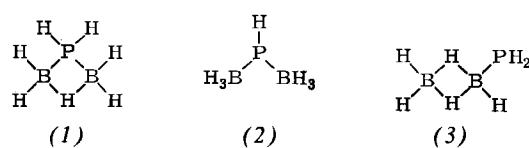


Nach der Stöchiometrie dieser Umsetzung sind neben μ -Phosphinodiboran (1) noch zwei weitere Reaktionsprodukte mit der Summenformel B_2PH_7 denkbar, und zwar Bisboranphosphan (2) und τ -Phosphinodiboran (3).



Aus dem ^{11}B -NMR-Spektrum einer Diäthyläther-Lösung schließen wir jedoch, daß nur Verbindung (1) entsteht (Abb. 1). Die vier Doublets haben eine Spin-Spin-Kopplungskonstante von 36 Hz, die typisch ist für Systeme mit $B—H—B$ -Brücken^[3]. Das Spektrum kann für μ -Phosphinodiboran interpretiert werden als ein Triplett, das durch das Brücken-H- und durch das P-Atom weiter in Doublets aufgespalten wird. Die daraus resultierenden, sehr ähnlichen Kopplungskonstanten für die Kopplung von ^{11}B mit dem endständigen Wasserstoff und mit Phosphor erscheinen überraschend, wurden aber auch von Burg et al. bei verschiedenen Phosphinopentaboranen gefunden^[2]. τ -Phosphinodiboran (3) kann ebenfalls als Reaktionsprodukt ausgeschlossen werden, da aufgrund seiner geringeren Symmetrie ein wesentlich komplizierteres ^{11}B -NMR-Spektrum zu erwarten wäre.

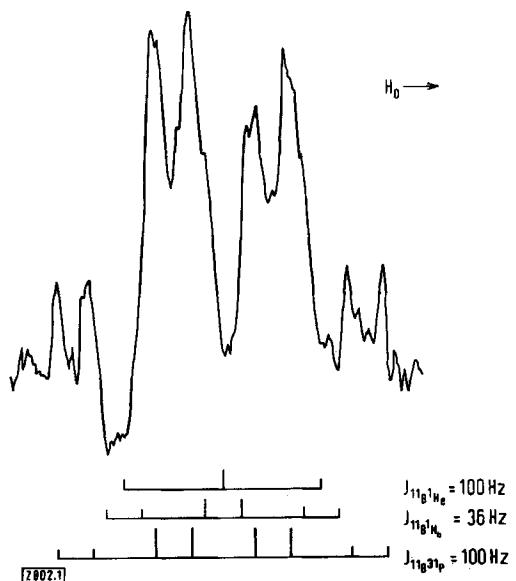
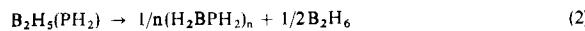


Abb. 1. ^{11}B -NMR-Spektrum (28.8 MHz) von μ -Phosphinodiboran (1) in Diäthyläther bei Raumtemperatur [6].

Verdünnnte Lösungen von (1) in Diäthyläther sind unterhalb -20°C beständig. Die Verbindung ist jedoch thermisch wesentlich weniger stabil als μ -Aminodiboran^[4] und kann nicht ohne Zersetzung umkondensiert oder isoliert werden. Bei Abpumpen des Lösungsmittels oder bei langerem Aufbewahren bei Raumtemperatur bilden sich Diboran(6) und ein weißer, amorpher Rückstand, dessen IR-Spektrum bei 2400 cm^{-1} die charakteristischen Absorptions von $B—H$ - und $P—H$ -Valenzschwingungen zeigt. Nach der Menge an entstehendem Diboran verläuft die Zersetzung vermutlich unter Bildung von polymerem Phosphinoboran:



Arbeitsvorschrift:

Alle Reaktionen sind im Vakuum oder unter Stickstoff durchzuführen. Auf 68 mg $H_2P(BH_3)_2Na$ (0.81 mmol; aus H_3BPH_3 und $NaBH_4$ ^[5]) in 20 ml Diäthyläther werden 90% der stöchiometrischen Menge an HCl (0.73 mmol) bei -196°C zukondensiert. Die bei -96°C beginnende H_2 -Entwicklung ist nach ca. 3 Std. beendet (0.68 mmol = 93%, bezogen auf HCl). Der dabei gebildete Niederschlag wurde bei -96°C abfiltriert und durch Debye-Scherrer-Diagramm als NaCl charakterisiert; sein IR-Spektrum enthielt eine schwache Bande bei 2400 cm^{-1} , was auf einen geringen Anteil an $B—H$ - oder $P—H$ -haltiger Substanz zurückzuführen ist. Aus der Ätherlösung des Borwasserstoff-Produkts (1) spaltet sich oberhalb 0°C langsam B_2H_6 ab; nach 100 Std. bei Raumtemperatur ist die Bildung von B_2H_6 beendet (0.32 mmol = 87%, bezogen auf Gl. (2) sowie HCl). Bei der Zersetzung wurden weder PH_3 noch H_2 gefunden.

Eingegangen am 2. Februar 1973 [Z 802]

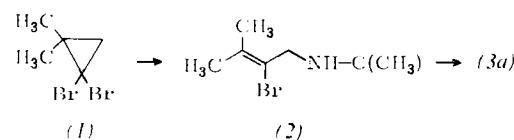
- [1] H. I. Schlesinger, D. M. Ritter u. A. B. Burg, J. Amer. Chem. Soc. 60, 1296 (1938).
- [2] A. B. Burg u. H. Heinen, Inorg. Chem. 7, 1021 (1968); I. B. Mishra u. A. B. Burg, ibid. 11, 664 (1972).
- [3] G. R. Eaton u. W. N. Lipscomb: NMR Studies of Boron Hydrides and Related Compounds. W. A. Benjamin, Reading, Ma. 1969.
- [4] H. I. Schlesinger, D. M. Ritter u. A. B. Burg, J. Amer. Chem. Soc. 60, 2297 (1938).
- [5] E. Mayer u. A. W. Laubengayer, Monatsh. Chem. 101, 1138 (1970).
- [6] Wir danken Herrn Dr. M. N. S. Hill, University of Newcastle upon Tyne, für die Aufnahme des ^{11}B -NMR-Spektrums.

Die Methylenaziridin-Cyclopropanimin-Valenzisomerisierung^[**]

Von Helmut Quast und Wolfgang Risler^[*]

Im Rahmen unserer Untersuchung der thermischen Reorganisation der Stickstoffanaloga des Methylenecyclopropan^[1, 2] berichten wir hier über die Synthese eines an der Doppelbindung substituierten Methylenaziridins und über den ersten Nachweis der wiederholt postulierten^[3] thermischen Methylenaziridin-Cyclopropanimin-Valenzisomerisierung.

C-unsubstituierte Methylenaziridine kennt man schon lange; höher substituierte Vertreter dieser Verbindungsklasse sind noch nicht beschrieben worden^[4]. Aus dem durch längeres Erhitzen von (1) mit tert.-Butylamin auf 150°C ^[5], leicht zugänglichen Bromallylamin (2) (Ausbeute 67–69%, $K_p = 89–89.5^{\circ}\text{C}/15$ Torr) erhielten wir mit NaNH_2 in flüssigem NH_3 das Isopropylidenaziridin (3a) (Ausbeute 50–60%, $K_p = 48^{\circ}\text{C}/14$ Torr), dessen Struktur aus Elementaranalyse und spektroskopischen Daten hervorgeht. IR (CCl_4): 3025 (CH_2), 1792 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). NMR (CCl_4),

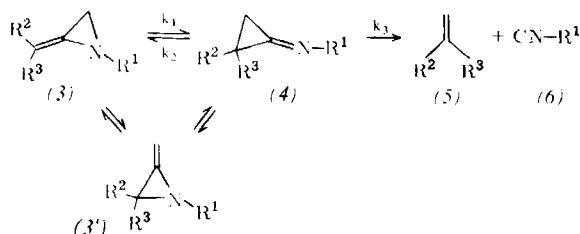


[*] Doz. Dr. H. Quast und Dipl.-Chem. W. Risler
Institut für Organische Chemie der Universität
87 Würzburg, Landwehr

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Die Ergebnisse sind der Diplomarbeit von W. Risler, Universität Würzburg 1973, entnommen.

90 MHz): 1.00 (9 H/s), 1.70–1.77 ppm (8 H/m). MS: 139 (M, 40%), 124 (M–CH₃, 11%), 83 (M–C₄H₈, 55%), 82 (M–C₄H₉, 100%).

(3a) zerfällt langsam oberhalb 120°C, rasch bei 190°C, wobei quantitativ (5a) und (6a) gebildet werden. Diese können aber nur durch cheletropen Zerfall der Cyclopropaniminzwischenstufe (4a) entstehen. Dafür spricht insbesondere, daß auch das Cyclopropanimin (4b) ab 140°C quantitativ in diesem Sinne thermolysiert^[2,6]. Bei der NMR-spektroskopischen Verfolgung der Thermolyse von (3a) tauchen vorübergehend Signale auf, die dem Isomeren (3'a) (3.84, 4.06 ppm, >C=CH₂) und (sehr wahrscheinlich) dem Cyclopropanimin (4a) (bei 1.1 bis 1.3 ppm) zukommen.



	R ¹	R ²	R ³
(a)	C(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃
(b)	[(CH ₃) ₂ CH] ₂ CH	C(CH ₃) ₃	H
(c)	CH ₃	H	H
(d)	C ₂ H ₅	H	H
(e)	C(CH ₃) ₃	H	H

Während bei (3a) prinzipiell ein Dreikomponentensystem vorliegt [(3a), (3'a), (4a)], ist eine einfachere Kinetik der Thermolyse der C-unsubstituierten Methylenaziridine (3c)–(3e) zu erwarten, da hier die mögliche Umwandlung (3)↔(3') zu einer Valenztopomerisierung degeneriert. Wir untersuchten daher NMR-spektroskopisch die Thermolyse von (3c)–(3e)^[7]. Die Intensität der Olefinprotonensignale von (3c)–(3e) nahm über mehrere Halbwertszeiten nach erster Ordnung ab, wobei [(3)] = [(3')]exp[−k₁t] (Tabelle 1).

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten k₁ und Aktivierungsparameter (für 150°C) der Valenzisomerisierung (3)→(4).

	150.0°C	10 ⁵ ·k ₁ [s ⁻¹]	170.0°C	190.0°C	ΔH [*] [kcal mol ⁻¹]	ΔS [*] [cal mol ⁻¹ grad ⁻¹]
(3c)	3.50 ± 0.03	21.4 ± 0.1	127.5 ± 0.8	34.1 ± 0.8	1.0 ± 1.7	
(3d)	1.561 ± 0.008					
(3e)	0.085 ± 0.002	0.510 ± 0.006	3.29 ± 0.04	34.8 ± 0.2	−4.8 ± 0.5	

Primär entstanden stets die Cyclopropanimine (4c)–(4e), die langsam in Äthylen (Ausbeute maximal 20–25%) und die Isocyanide (6c)–(6e) und im weiteren Verlauf der Thermolyse noch in nicht identifizierte Folgeprodukte übergingen^[8]. So erhielten wir aus (3c) nach 5.5 min bei 190°C (Halbwertszeit 9 min) eine Mischung aus 71% (3c), 28% (4c), 1% Äthylen und 1% (6c), die bei Raumtemperatur unverändert blieb. Die Struktur des Cyclopropanimins (4c) ist durch das AA'BB'X₃-Spektrum (AA'BB'-Teil bei 1.2 ppm, X₃-Teil bei 3.24 ppm) und Entkopplungsversuche gesichert. Diese Ergebnisse zeigen, daß die experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten der Isomeri-

sierung (3)→(4) zuzuordnen sind und, wie bei (4b)^[2,6], auch hier k₁ ≫ k₂^[9].

In Anbetracht der notorischen Instabilität des Cyclopropanons^[10] überrascht die Stabilität der entsprechenden Imine (4c)–(4e), die jetzt leicht zugänglich sind.

Eingegangen am 12. Februar 1973 [Z 803]

- [1] H. Quast u. E. Schmitt, Chem. Ber. 103, 1234 (1970); Angew. Chem. 82, 395 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 381 (1970).
- [2] H. Quast, E. Schmitt u. R. Frank, Angew. Chem. 83, 728 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 651 (1971).
- [3] J. A. Deyrup u. R. B. Greenwald, Tetrahedron Lett. 1966, 5091; J. C. Sheehan u. M. M. Nafissi-V., J. Amer. Chem. Soc. 91, 4596 (1969); vgl. jedoch E. R. Talaty, A. E. Dupuy, Jr., C. K. Johnson, T. P. Pirotte, W. A. Fletcher u. R. E. Thompson, Tetrahedron Lett. 1970, 4435, und [2].
- [4] O. C. Dermer u. G. E. Ham: Ethylenimine and Other Aziridines. Academic Press, New York 1969; J. E. Den Besten u. R. C. Wenger, J. Amer. Chem. Soc. 87, 5500 (1965), erhielten jedoch aus Kohlenstoffdampf und Iminen Produktgemische mit Komponenten, die aufgrund von IR- und Massenspektren als höher substituierte Methylenaziridine angesprochen wurden.
- [5] In Anlehnung an S. R. Sandler, J. Org. Chem. 33, 4537 (1968).
- [6] Dabei sind die Isomeren (3b), (3'b) nicht nachweisbar, hier ist also k₁ > 100 k₂ und/oder k₃ ≫ k₂ [2].
- [7] 0.16–0.18 mol Benzol/mol (3) dienten als interner Intensitätsstandard.
- [8] Bei (3e) traten gegen Ende der Thermolyse noch (5a) und, als Folgeprodukt von (6e), Pivalonitril auf.
- [9] Weder eine Steady-State-Näherung noch eine Gleichgewichtsnäherung beschreibt die Befunde; vgl. C. W. Pyun, J. Chem. Educ. 48, 194 (1971).
- [10] N. J. Turro, Accounts Chem. Res. 2, 25 (1969).

Säulenchromatographische Trennung von Neutral-Zuckern an einem dihydroxyboryl-substituierten Polymeren^[**]

Von Konrad Reske und Herbert Schott^[*]

Vor kurzem wurde über die Trennung von Ribo- und Desoxyribonucleinsäurebausteinen an dihydroxyboryl-substituierten Polymeren („Borsäuregelen“) berichtet^[11]. Inzwischen konnten wir mit diesem Gel Gemische von

Mono- und von Oligosacchariden trennen (Abb. 1 und 2).

Wie wir fanden, entsprechen die Komplexe der Zucker mit der Gelmatrix den Zucker-Borat-Komplexen in Lö-

[*] Dipl.-Chem. K. Reske
Max-Planck-Institut für Immunbiologie
78 Freiburg, Stübeweg 51
Dr. H. Schott
Institut für Biologie III der Universität
78 Freiburg, Schänzelstraße 9–11

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.