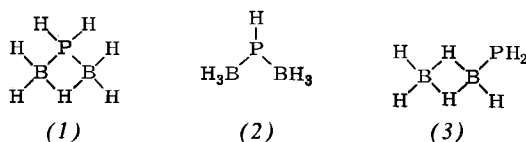


Nach der Stöchiometrie dieser Umsetzung sind neben  $\mu$ -Phosphinodiboran (1) noch zwei weitere Reaktionsprodukte mit der Summenformel  $B_2PH_7$  denkbar, und zwar Bisboranphosphan (2) und  $\tau$ -Phosphinodiboran (3).



Aus dem  $^{11}B$ -NMR-Spektrum einer Diäthyläther-Lösung schließen wir jedoch, daß nur Verbindung (1) entsteht (Abb. 1). Die vier Dubletts haben eine Spin-Spin-Kopplungskonstante von 36 Hz, die typisch ist für Systeme mit B—H—B-Brücken<sup>[3]</sup>. Das Spektrum kann für  $\mu$ -Phosphinodiboran interpretiert werden als ein Triplett, das durch das Brücken-H- und durch das P-Atom weiter in Dubletts 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<sup>[2]</sup>.  $\tau$ -Phosphinodiboran (3) kann ebenfalls als Reaktionsprodukt ausgeschlossen werden, da aufgrund seiner geringeren Symmetrie ein wesentlich komplizierteres  $^{11}B$ -NMR-Spektrum zu erwarten wäre.

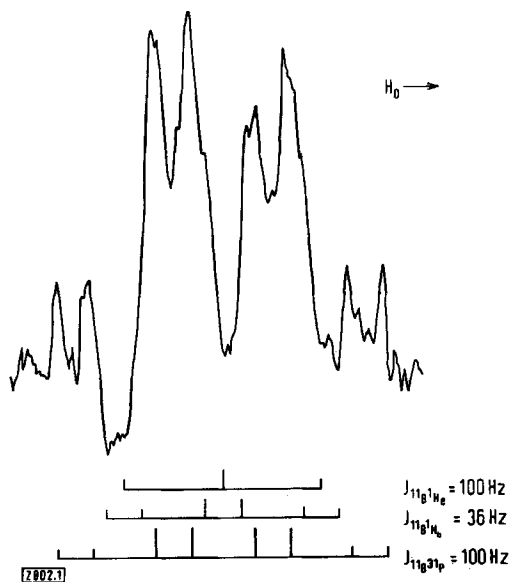
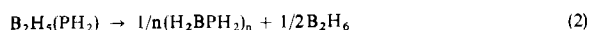


Abb. 1.  $^{11}B$ -NMR-Spektrum (28.8 MHz) von  $\mu$ -Phosphinodiboran (1) in Diäthyläther bei Raumtemperatur [6].

Verdünnte Lösungen von (1) in Diäthyläther sind unterhalb  $-20^\circ C$  beständig. Die Verbindung ist jedoch thermisch wesentlich weniger stabil als  $\mu$ -Aminodiboran<sup>[4]</sup> und kann nicht ohne Zersetzung umkondensiert oder isoliert werden. Bei Abpumpen des Lösungsmittels oder bei längerem Aufbewahren bei Raumtemperatur bilden sich Diboran(6) und ein weißer, amorpher Rückstand, dessen IR-Spektrum bei  $2400\text{ cm}^{-1}$  die charakteristischen Absorptionen 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  $NaBH_4$ <sup>[5]</sup>) in 20 ml Diäthyläther werden 90% der stöchiometrischen Menge an HCl (0.73 mmol) bei  $-196^\circ C$  zukondensiert. Die bei  $-96^\circ C$  beginnende  $H_2$ -Entwicklung ist nach ca. 3 Std. beendet (0.68 mmol = 93%, bezogen auf HCl). Der dabei gebildete Niederschlag wurde bei  $-96^\circ C$  abfiltriert und durch Debye-Scherrer-Diagramm als NaCl charakterisiert; sein IR-Spektrum enthielt eine schwache Bande bei  $2400\text{ cm}^{-1}$ , 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  $0^\circ C$  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. Misha 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).

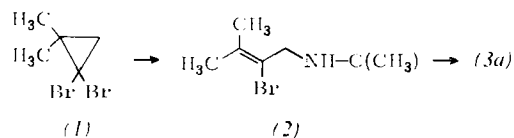
[6] Wir danken Herrn Dr. M. N. S. Hill, University of Newcastle upon Tyne, für die Aufnahme des  $^{11}B$ -NMR-Spektrums.

#### Die Methylenaziridin-Cyclopropanimin-Valenzisomerisierung<sup>[\*\*]</sup>

Von Helmut Quast und Wolfgang Risler<sup>[\*]</sup>

Im Rahmen unserer Untersuchung der thermischen Reorganisation der Stickstoffanaloge des Methylen cyclopropan<sup>[1,2]</sup> berichten wir hier über die Synthese eines an der Doppelbindung substituierten Methylenaziridins und über den ersten Nachweis der wiederholt postulierten<sup>[3]</sup> thermischen Methylenaziridin-Cyclopropanimin-Valenzisomerisierung.

C-unsubstituierte Methylenaziridine kennt man schon lange; höher substituierte Vertreter dieser Verbindungsklasse sind noch nicht beschrieben worden<sup>[4]</sup>. Aus dem durch längeres Erhitzen von (1) mit tert.-Butylamin auf  $150^\circ C$ <sup>[5]</sup> leicht zugänglichen Bromallylamin (2) (Ausbeute 67–69%,  $K_p = 89\text{--}89.5^\circ C/15\text{ Torr}$ ) erhielten wir mit  $NaNH_2$  in flüssigem  $NH_3$  das Isopropylidenaziridin (3a) (Ausbeute 50–60%,  $K_p = 48^\circ C/14\text{ Torr}$ ), dessen Struktur aus Elementaranalyse und spektroskopischen Daten hervorgeht. IR ( $CCl_4$ ):  $3025\text{ (CH}_2\text{)}$ ,  $1792\text{ cm}^{-1}\text{ (C=C)}$ . NMR ( $CCl_4$ ,

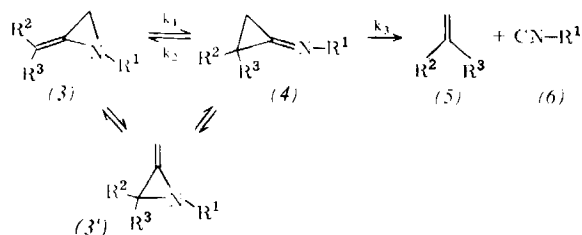


[\*] Doz. Dr. H. Quast und Dipl.-Chem. W. Risler  
Institut für Organische Chemie der Universität  
87 Würzburg, Landwehr

[\*\*] 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–CH<sub>3</sub>, 11%), 83 (M–C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, 55%), 82 (M–C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, 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<sup>[2,6]</sup>. Bei der NMR-spektroskopischen Verfolgung der Thermolyse von (3a) tauchen vorübergehend Signale auf, die dem Isomeren (3'a) (3.84, 4.06 ppm, >C=CH<sub>2</sub>) und (sehr wahrscheinlich) dem Cyclopropanimin (4a) (bei 1.1 bis 1.3 ppm) zukommen.



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
(a)	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
(b)	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH] <sub>2</sub> CH	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H
(c)	CH <sub>3</sub>	H	H
(d)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
(e)	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	H

Während bei (3a) prinzipiell ein Dreikomponentensystem vorliegt [(3a), (3'a), (4a)], ist eine einfachere Kinetik der Thermolyse der C-unsubstituierten Methyleneaziridine (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)<sup>[7]</sup>. Die Intensität der Olefinprotonensignale von (3c)–(3e) nahm über mehrere Halbwertszeiten nach erster Ordnung ab, wobei [(3)] = [(3)]<sub>0</sub>exp[–k<sub>1</sub>t] (Tabelle 1).

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten k<sub>1</sub> und Aktivierungsparameter (für 150 °C) der Valenzisomerisierung (3) → (4).

	150.0 °C	10 <sup>5</sup> · k <sub>1</sub> [s <sup>–1</sup> ] 170.0 °C	190.0 °C	ΔH* [kcal mol <sup>–1</sup> ]	ΔS* [cal mol <sup>–1</sup> grad <sup>–1</sup> ]
(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<sup>[8]</sup>. 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'X<sub>3</sub>-Spektrum (AA'BB'-Teil bei 1.2 ppm, X<sub>3</sub>-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)<sup>[2,6]</sup>, auch hier k<sub>1</sub> ≫ k<sub>2</sub><sup>[9]</sup>.

In Anbetracht der notorischen Instabilität des Cyclopropanons<sup>[10]</sup> 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 Methyleneaziridine 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 k<sub>1</sub> > 100 k<sub>2</sub> und/oder k<sub>3</sub> ≫ k<sub>2</sub> [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 Neutralzuckern an einem dihydroxyboryl-substituierten Polymeren<sup>[\*\*]</sup>

Von Konrad Reske und Herbert Schott<sup>[\*]</sup>

Vor kurzem wurde über die Trennung von Ribo- und Desoxyribonucleinsäurebausteinen an dihydroxyboryl-substituierten Polymeren („Borsäuregelen“) berichtet<sup>[1]</sup>. 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, Schänzlestraße 9–11

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