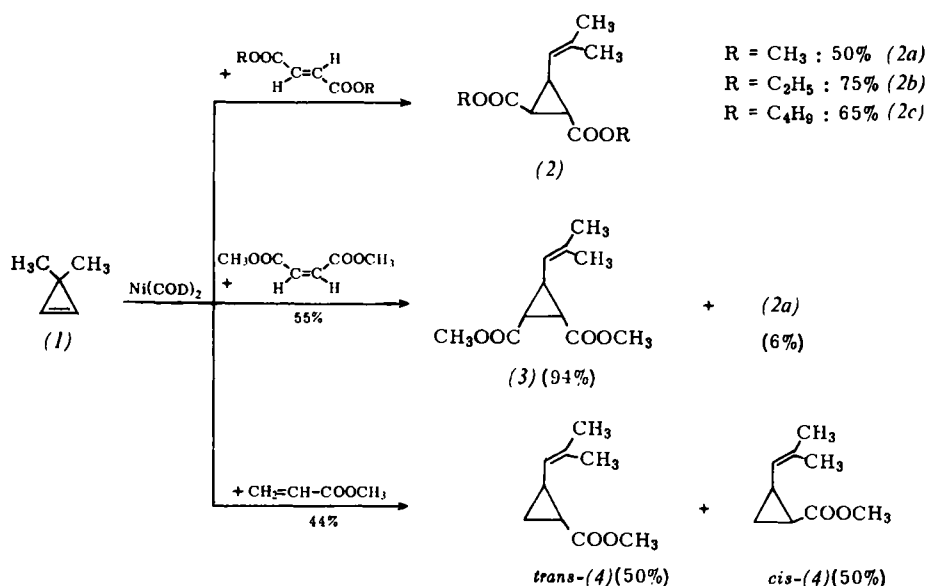


bestehen ( $^1\text{H-NMR}$ ). Triphenylphosphan-modifizierte Nickel(0)-Verbindungen wandeln (1) bevorzugt in Cyclodimere um<sup>[4]</sup>. Andererseits wird (1) mit Fumarsäuredialkylestern im Überschuß an Nickel(0)-Katalysatoren in bis zu 75 % Ausbeute zu den reinen 3-(2-Methyl-1-propenyl)cyclopropan-*trans*-1,2-dicarbonsäuredialkylestern (2) codimerisiert. Aus Maleinsäuredimethylester und (1) entsteht hingegen nur in 55 % Ausbeute ca. 94proz. *trans*-3-(2-Methyl-1-propenyl)cyclopropan-*cis*-1,2-dicarbonsäuredimethylester (3) mit 6 % (2a), das infolge der an Nickel(0)-Katalysatoren leicht eintretenden  $\text{C}=\text{C}$ -Isomerisierung gebildet wird.

Acrylsäuremethylester und (1) reagieren am Nickel(0)-Katalysator in ca. 44 % Ausbeute zu einem äquimolaren Gemisch von *cis*- und *trans*-2-(2-Methyl-1-propenyl)cyclopropan-carbonsäuremethylester (4) neben ca. 10 % Mischtrimer [gef. Mol.-Gew. = 240 (MS)] aus Acrylsäureester und (1) im Verhältnis 2 : 1. Außerdem bilden sich höhermolekulare Produkte.



Zusammensetzung und Struktur der substituierten Cyclopropan-carbonsäurealkylester (2) bis (4) wurden anhand ihrer IR-, Massen- und vor allem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bestimmt. Dabei ergaben sich *cis*- oder *trans*-Stellung der Substituenten in (3) sowie (4) aus der Signallage des Vinylprotons<sup>[6]</sup> (z. B. *trans*-(4):  $\tau = 5.40$  ppm; *cis*-(4):  $\tau = 4.92$  ppm) und aufgrund der Kopplungskonstanten der Ringprotonen<sup>[7]</sup> (z. B. (3):  $J_{\text{cis}} = 8.5$  Hz;  $J_{\text{trans}} = 6.2$  Hz).

Die substituierten Cyclopropan-Derivate (2) bis (4) bilden sich vermutlich aus dem an Nickel(0)  $\pi$ -gebundenen (1) unter Öffnung der  $\text{C}^1-\text{C}^3$ -Bindung des Cyclopropens – möglicherweise über eine intermediär auftretende, komplexgebundene Carbenspezies.

#### 3-(2-Methyl-1-propenyl)cyclopropan-*trans*-1,2-dicarbonsäurediäthylester (2b):

Zur roten Lösung von 1.1 g (4.2 mmol)  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  in 59.8 g (347 mmol) Fumarsäurediäthylester werden in 1.5 h bei Raumtemperatur 6.4 g (94 mmol) (1) getropft. Während der Reaktion wird durch Wasserkühlung die Innentemperatur auf 35–40 °C gehalten. Nach weiterem Rühren (1 h) werden alle bis 115 °C/0.1 Torr flüchtigen Anteile abdestilliert; 2.1 g schwarzer, zäher Rückstand. Fraktionierende Destillation liefert 42.7 g 96proz. (GC) Fumarsäurediäthylester und 17.5 g 93.8proz. (GC) (2b).  $K_p = 63\text{--}65$  °C/0.001 Torr, das noch

Fumarsäurediäthylester (1.6 %) sowie sechs unbekannte Verbindungen (4.6 %) enthält.

Eingegangen am 10. Dezember 1973 [Z 2b]

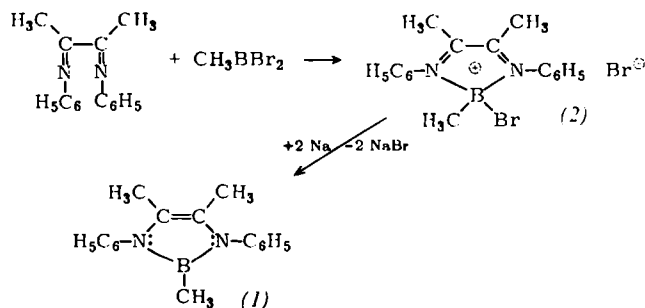
- [1] P. Binger, Angew. Chem. 84, 352 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 309 (1972); Synthesis 1973, 427; P. Binger u. J. McMeeking, Angew. Chem. 85, 1053 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 995 (1973).  
 [2] P. Binger, Synthesis 1974, 190.  
 [3] F. J. Weigert, R. L. Baird u. J. R. Shapley, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6630 (1970).  
 [4] P. Binger, G. Schroth u. J. McMeeking, Angew. Chem. 86, 518 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 7 (1974).  
 [5] COD = 1,5-Cyclooctadien. B. Bogdanovic, M. Kröner u. G. Wilke, Liebigs Ann. Chem. 699, 1 (1966).  
 [6] P. H. Mazzochi u. H. J. Tamburin, J. Org. Chem. 38, 2221 (1973).  
 [7] H. Günther u. D. Wendisch, Chem. Ber. 104, 3914 (1971); A. F. Brumwell, L. Crombie, P. Hemesley, G. Pattenden, M. Elliot u. N. F. Jones, Tetrahedron 25, 1727 (1969).

### 1,3-Diphenyl-2,4,5-trimethyl-1,3,2-diazaborolin

Von Lothar Weber und Günter Schmid<sup>[\*]</sup>

Diazaboroline leiten sich formal von den Pyrrolen ab (isosterer Ersatz einer  $\text{C}=\text{C}$ - durch eine  $\text{BN}$ -Gruppierung) und sind isoelektronisch mit dem Cyclopentadienid-Ion. Sie erscheinen daher als potentielle Komplexliganden von Interesse. Als bisher einziges Beispiel wurde kürzlich 1,3-Dimethyl-2-phenyl-diazaborolin beschrieben<sup>[1]</sup>. Wir haben nun mit der Synthese des 1,3-Diphenyl-2-methyl-diazaborolins (1) einen neuen, präparativ einfachen Weg zu diesen Heterocyclen gefunden.

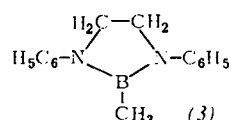
Durch Reduktion des Boroniumsalzes (2) mit Natriumamalgam in Diäthyläther entsteht (1) in etwa 50 % Ausbeute.



[\*] Prof. Dr. G. Schmid und Dr. L. Weber  
 Fachbereich Chemie der Universität  
 355 Marburg, Lahnberge

(2) erhält man durch Umsetzung von *N,N'*-Diphenylbiacetyldiimin mit Methylidibromboran in Äther als rotbraunen Feststoff.  $F_p \geq 152^\circ\text{C}$  (Zers.). Das Salz ist in polaren Lösungsmitteln gut löslich; eine  $1.71 \cdot 10^{-3}\text{ M}$  Lösung in  $\text{CH}_3\text{CN}$  zeigt eine spezifische Leitfähigkeit von  $2.03 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ , was auf weitgehende Dissoziation schließen läßt. Die Struktur des Kations wird durch sein  $^1\text{H}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum sowie die Reduktion zu (1) bewiesen.

Das Diazaborolin (1) läßt sich als gelbe, honigzähe Flüssigkeit isolieren,  $K_p = 112\text{--}115^\circ\text{C}/0.05\text{ Torr}$ . Sie löst sich in allen inerten organischen Solventien, zeigt deutliche Tendenz zur Kristallisation, jedoch war diese bisher immer unvollständig. Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ergibt 244 (ber. 262.11). Gegen Luftereinwirkung ist (1) äußerst empfindlich (Zers. unter Dunkelfärbung).



Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS intern) weist drei scharfe Signale im Intensitätsverhältnis 3:6:10 bei  $-0.57$  ( $\text{B}-\text{CH}_3$ ),  $-1.92$  ( $\text{C}-\text{CH}_3$ ) und  $-7.20\text{ ppm}$  ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ) auf. Die chemische Verschiebung  $\delta^{11}\text{B}$  beträgt  $-28.0\text{ ppm}$  (gegen  $\text{BF}_3$ -Ätherat). Vergleicht man diesen Wert mit dem der „nichtaromatischen“ Verbindung (3)<sup>[1]</sup>,  $-33.4\text{ ppm}$ , so ergibt sich für das Ringsystem (1) eine deutlich stärkere Abschirmung des Boratoms.

#### Boroniumsalz (2):

1.95 g (10.0 mmol)  $\text{CH}_3\text{BBr}_2$  werden unter Kühlung in 100 ml wasserfreiem Äther gelöst und gleichzeitig mit einer Lösung von 2.48 g (10.0 mmol) Biacetyldianil in 100 ml Äther bei Raumtemperatur in 500 ml stark gerührten Äther getropft. Das schwerlösliche rotbraune Produkt wird nach Filtration mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet: 4.13 g (2) (93.3 %).

#### 1,3-Diphenyl-2,4,5-trimethyl-1,3,2-diazaborolin (1):

Zur Suspension von 9.49 g (22.5 mmol) (2) in 150 ml Äther werden 180 g 1proz. Natriumamalgam gegeben. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wird die orangegelbe Lösung von Quecksilber und NaBr abgetrennt und der Äther im Vakuum abgezogen. Aus dem öligen Rückstand erhält man durch Destillation bei  $112\text{--}115^\circ\text{C}/0.05\text{ Torr}$  3.03 g (1) (51.3 %).

Eingegangen am 27. Dezember 1973 [Z 9]

[1] J. S. Merriam u. K. Niedenzu, J. Organometal. Chem. 51, C1 (1973).

[2] Farblose Kristalle,  $F_p = 97\text{--}98^\circ\text{C}$ , dargestellt aus *N,N'*-Diphenyl-äthylendiamin und Methylidibromboran nach K. Niedenzu u. C. D. Miller, Fortsch. Chem. Forsch. 15, 191 (1970).

## Dynamische Stereochemie der entarteten Diaza-Cope-Umlagerung<sup>[\*\*]</sup>

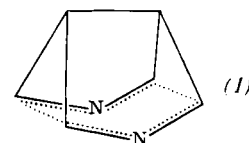
Von Fritz Vögtle und Ernst Goldschmitt<sup>[\*]</sup>

Die Theorie der Valenzisomerisierungen erreichte 1971 einen weiteren Höhepunkt, als Dewar<sup>[1]</sup> postulierte, daß 3,7-Diazasc-

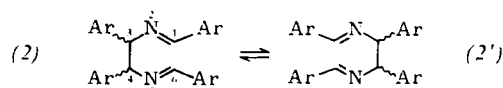
[\*] Prof. Dr. F. Vögtle und Dipl.-Chem. E. Goldschmitt  
Institut für Organische Chemie der Universität  
87 Würzburg, Am Hubland

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

mibullvalen im Grundzustand als nichtklassisches Molekül [Bishomopyrazin (1)] formuliert werden muß.



Der experimentelle Beweis für diese Voraussage steht noch aus, doch ermöglicht die kürzlich beschriebene thermische Valenzisomerisierung der 1,3,4,6-Tetraaryl-2,5-diazahehexadiene<sup>[2]</sup>, über deren entartete Variante (2)  $\rightleftharpoons$  (2') wir hier berichten, analoge Untersuchungen von Heteroatom- und Substituenteneinflüssen in einem nicht verbrückten Modellsystem.



(a). Ar = Phenyl

(b). Ar = 4-Methylphenyl

(c). Ar = 4-Methoxyphenyl

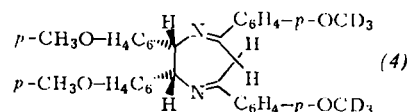
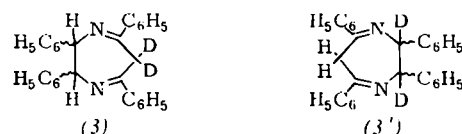
(d). Ar = 4-Cyanophenyl

(e). Ar = 4-Pyridyl

(f). Ar = 2-Pyridyl

Die Diaza-Cope-Umlagerung (2)  $\rightleftharpoons$  (2') des *N,N'*-Dibenzyliden-1,2-diphenyläthylendiamins führt bei höheren Temperaturen (ab  $120^\circ\text{C}$  in  $\text{D}_6$ -DMSO) zu einem Gleichgewicht zwischen *meso*- und *d,l*-Valenzisomeren im Verhältnis 1:1, gleichgültig, ob von *meso*-(2a) ( $F_p = 171\text{--}173^\circ\text{C}$ ; <sup>[3]</sup>:  $164\text{--}165^\circ\text{C}$ ) oder *d,l*-(2a) ( $F_p = 159\text{--}160^\circ\text{C}$ ) ausgegangen wird. Der Nachweis wurde durch Protonenresonanz-Vergleiche mit den authentischen *meso*- und *d,l*-Verbindungen erbracht (Abb. 1).

Aus dem durch Umsetzung von *meso*-1,2-Diphenyläthylendiamin mit [Formyl-D]-Benzaldehyd gewonnenen Deuteriummarkierten Azomethin *meso*-(3) entsteht so ein vollständig äquilibriertes 1:1:1-Valenzisomerengemisch von *meso*- und *d,l*-(3) und -(3'), dessen Komponenten durch ihre Protonenresonanz unterschieden werden können. Analoge Gleichgewichtseinstellung wird ausgehend von *meso*-(4) beobachtet.



Für die Freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$  der *d,l*  $\rightarrow$  *meso*-Umwandlung von (2a), die als konstitutionell, aber nicht konfigurativer entartet anzusehen ist, wird durch Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Signalintensitäten der Azomethinprotonen bei  $139$ ,  $146$  und  $152^\circ\text{C}$  in Abhängigkeit von der Zeit näherungsweise ein Wert von  $31\text{ kcal/mol}$  erhalten.

Es ist besonders reizvoll, daß die entartete Diaza-Cope-Umlagerung direkt durch dynamische  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie beobachtet werden kann (Abb. 1): Beim Erwärmen einer in  $\text{D}_6$ -DMSO gelösten Probe von *d,l*-(2a) tritt zunächst die oben beschriebene *d,l*  $\rightleftharpoons$  *meso*-Isomerisierung ein, leicht erkennbar am Auftauchen der entsprechenden  $\text{CH}=\text{N}-\text{CH}$ -Protonenresonanzen der *meso*-Verbindung. Weitere Temperaturerhöhung bewirkt zunehmende Verbreiterung der  $\text{H}^1$ ,  $\text{H}^3$ - und  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^6$ -Signale der *d,l*-Form; beim Abkühlen der Probenlösung erscheinen sie wieder als scharfe Singulets. *d,l*-(2a) ist dem-