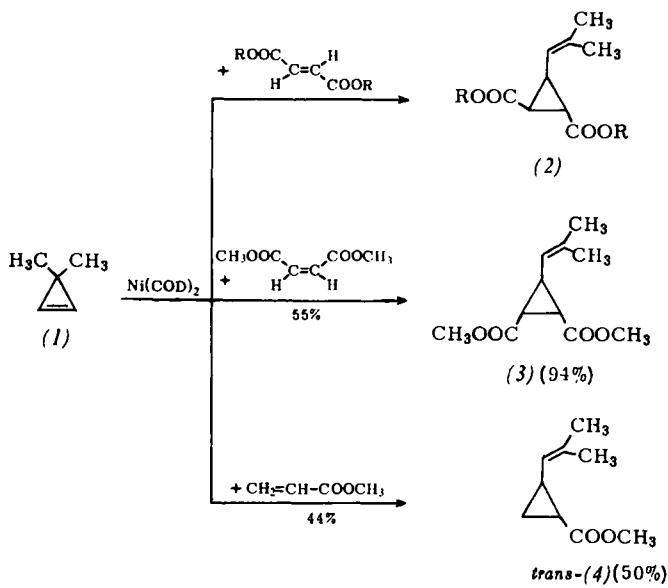


bestehen (¹H-NMR). Triphenylphosphoran-modifizierte Nickel(0)-Verbindungen wandeln (1) bevorzugt in Cyclodimere um^[4]. Andererseits wird (1) mit Fumarsäuredialkylestern im Überschuß an Nickel(0)-Katalysatoren in bis zu 75% Ausbeute zu den reinen 3-(2-Methyl-1-propenyl)cyclopropan-*trans*-1,2-dicarbonsäuredialkylestern (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 C=C-Iso-merisierung 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)cyclopropancarbonsäuremethylester (4) neben ca. 10% Mischtrimer [gef. Mol.-Gew. = 240 (MS)] aus Acrylsäureester und (1) im Verhältnis 2:1. Außerdem bilden sich höhermolekulare Produkte.



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

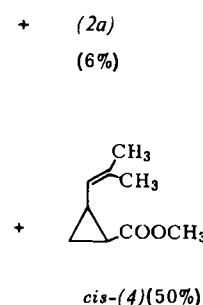
Eingegangen am 10. Dezember 1973 [Z. 2b]

- [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. Bogdanović, 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. Bramwell, L. Crombie, P. Hemesley, G. Pattenden, M. Elliot u. N. F. Jones, Tetrahedron 25, 1727 (1969).

R = CH₃ : 50% (2a)

R = C₂H₅ : 75% (2b)

R = C₄H₉ : 65% (2c)



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

Die substituierten Cyclopropan-Derivate (2) bis (4) bilden sich vermutlich aus dem an Nickel(0) π -gebundenen (1) unter Öffnung der C¹—C³-Bindung des Cyclopropens – möglicherweise über eine intermedial auftretende, komplexgebundene Carbenspezies.

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

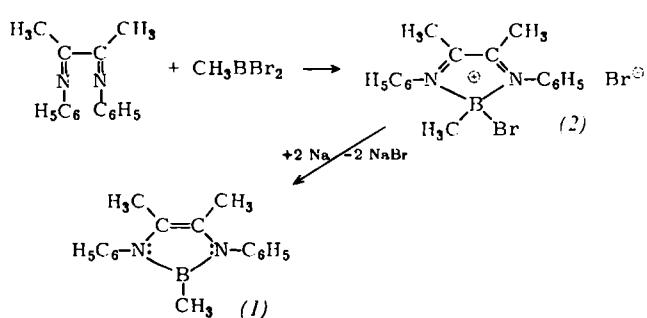
Zur roten Lösung von 1.1 g (4.2 mmol) Ni(COD)₂ in 59.8 g (347 mmol) Fumarsäurediäthylester werden in 1.5 h bei Raumtemperatur 6.4 g (94 mmol) (1) getropft. Während der Reaktion wird durch Wasserkühlung die Innentemperatur auf 35–40 °C gehalten. Nach weiterem Rühren (1 h) werden alle bis 115 °C/0.1 Torr 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), Kp = 63–65 °C/0.001 Torr, das noch

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

Von Lothar Weber und Günter Schmid^[*]

Diazaboroline leiten sich formal von den Pyrrolen ab (isosterer Ersatz einer C=C- durch eine 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^[1]. Wir haben nun mit der Synthese des 1,3-Diphenyl-2-methyl-diazaborolins (1) einen neuen, präparativ einfachen Weg zu diesen Heterocyclen gefunden.

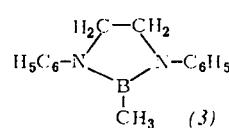
Durch Reduktion des Boroniumsalzes (2) mit Natriumamalgam in Diäthyläther entsteht (1) in etwa 50% Ausbeute.



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

(2) erhält man durch Umsetzung von *N,N'*-Diphenylbiacetyl-diimin mit Methyldibromboran in Äther als rotbrauen Feststoff. $F_p \geq 152$ C (Zers.). Das Salz ist in polaren Lösungsmitteln gut löslich; eine $1.71 \cdot 10^{-3}$ M Lösung in CH_3CN 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 ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektrum sowie die Reduktion zu (1) bewiesen.

Das Diazaborolin (1) lässt sich als gelbe, honigzähne Flüssigkeit isolieren, $K_p = 112-115$ C/0.05 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 Lufteinwirkung ist (1) äußerst empfindlich (Zers. unter Dunkelfärbung).



Das ^1H -NMR-Spektrum (C_6D_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 ppm (C_6H_5) auf. Die chemische Verschiebung $\delta^{11}\text{B}$ beträgt -28.0 ppm (gegen BF_3 -Ätherat). Vergleicht man diesen Wert mit dem der „nichtaromatischen“ Verbindung (3)^[2], -33.4 ppm, so ergibt sich für das Ringsystem (1) eine deutlich stärkere Abschirmung des Boratoms.

Boroniumsalz (2):

1.95 g (10.0 mmol) CH_3BBr_2 werden unter Kühlung in 100 ml wasserfreiem Äther gelöst und gleichzeitig mit einer Lösung von 2.48 g (10.0 mmol) Biacetylidianil 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. Natriummangan gegeben. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wird die orangefarbene Lösung von Quecksilber und NaBr abgetrennt und der Äther im Vakuum abgezogen. Aus dem ölichen Rückstand erhält man durch Destillation bei $112-115$ C/0.05 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, $F_p = 97-98$ C, dargestellt aus *N,N'*-Diphenyl-äthylen-diamin und Methyldibromboran nach K. Niedenzu u. C. D. Miller, Fortschr. Chem. Forsch. 15, 191 (1970).

Dynamische Stereochemie der entarteten Diaza-Cope-Umlagerung^[**]

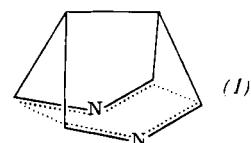
Von *Fritz Vögtle* und *Ernst Goldschmitt*^[*]

Die Theorie der Valenzisomerisierungen erreichte 1971 einen weiteren Höhepunkt, als *Dewar*^[1] postulierte, daß 3,7-Diazase-

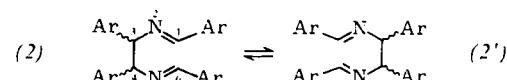
[*] Prof. Dr. F. Vögtle und Dipl.-Chem. E. Goldschmitt
Institut für Organische Chemie der Universität
87 Würzburg, Am Hubland

[**] 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.



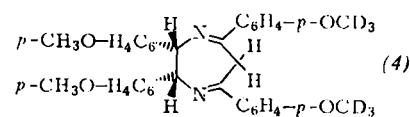
Der experimentelle Beweis für diese Voraussage steht noch aus, doch ermöglicht die kürzlich beschriebene thermische Valenzisomerisierung der 1,3,4,6-Tetraaryl-2,5-diazahexadiene^[2], über deren entartete Variante (2) \rightleftharpoons (2') wir hier berichten, analoge Untersuchungen von Heteroatom- und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



- | | |
|---------------------------|------------------------|
| (a). Ar = Phenyl | (d). Ar = 4-Cyanphenyl |
| (b). Ar = 4-Methylphenyl | (e). Ar = 4-Pyridyl |
| (c). Ar = 4-Methoxyphenyl | (f). Ar = 2-Pyridyl |

Die Diaza-Cope-Umlagerung (2a) \rightleftharpoons (2a') des *N,N'*-Diphenyliden-1,2-diphenyläthyldiamins führt bei höheren Temperaturen (ab 120 C in $\text{D}_6\text{-DMSO}$) zu einem Gleichgewicht zwischen *meso*- und *d,l*-Valenzisomeren im Verhältnis 1:1, gleichgültig, ob von *meso*-(2a) ($F_p = 171-173$ C; ^{11}B : 164-165 C) oder *d,l*-(2a) ($F_p = 159-160$ 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-Diphenyläthyldiamin mit [Formyl-D]-Benzaldehyd gewonnenen Deuterium-markierten Azomethin *meso*-(3) entsteht so ein vollständig äquilibriertes 1:1:1:1:1-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 ΔG^* der *d,l* \rightarrow *meso*-Umwandlung von (2a), die als konstitutionell, aber nicht konfigurativ entartet anzusehen ist, wird durch Vergleich der ^1H -NMR-Signalintensitäten der Azomethinprotonen bei 139, 146 und 152 C in Abhängigkeit von der Zeit näherungsweise ein Wert von 31 kcal/mol erhalten.

Es ist besonders reizvoll, daß die entartete Diaza-Cope-Umlagerung direkt durch dynamische ^1H -NMR-Spektroskopie beobachtet werden kann (Abb. 1): Beim Erwärmen einer in $\text{D}_6\text{-DMSO}$ 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 H^1 , H^3 - und H^4 - H^6 -Signale der *d,l*-Form; beim Abkühlen der Probenlösung erscheinen sie wieder als scharfe Singulets. *d,l*-(2a) ist dem-