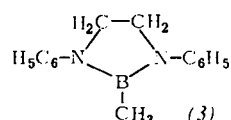


(2) erhält man durch Umsetzung von *N,N'*-Diphenylbiacetyldiimin mit Methylidibromboran in Äther als rotbraunen Feststoff. $F_p \geq 152^\circ\text{C}$ (Zers.). Das Salz ist in polaren Lösungsmitteln gut löslich; eine $1.71 \cdot 10^{-3}\text{ M}$ Lösung in CH_3CN zeigt eine spezifische Leitfähigkeit 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, 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 ^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)^[1], -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) 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^[**]

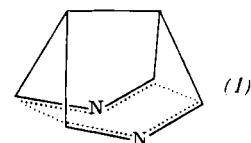
Von Fritz Vögtle und Ernst Goldschmitt^[*]

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

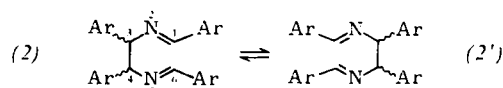
[*] Prof. Dr. F. Vögtle und Dipl.-Chem. E. Goldschmitt
Institut für Organische Chemie der Universität
87 Würzburg, Am Hubland

[**] 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^[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

(b). Ar = 4-Methylphenyl

(c). Ar = 4-Methoxyphenyl

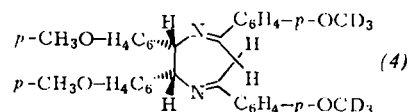
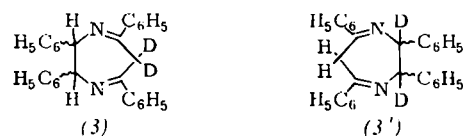
(d). Ar = 4-Cyanophenyl

(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°C in D_6 -DMSO) zu einem Gleichgewicht zwischen *meso*- und *d,l*-Valenzisomeren im Verhältnis 1:1, gleichgültig, ob von *meso*-(2a) ($F_p = 171\text{--}173^\circ\text{C}$; [3]: $164\text{--}165^\circ\text{C}$) 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 ΔG^\ddagger der *d,l* \rightarrow *meso*-Umwandlung von (2a), die als konstitutionell, aber nicht konfigurativer 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 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 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-

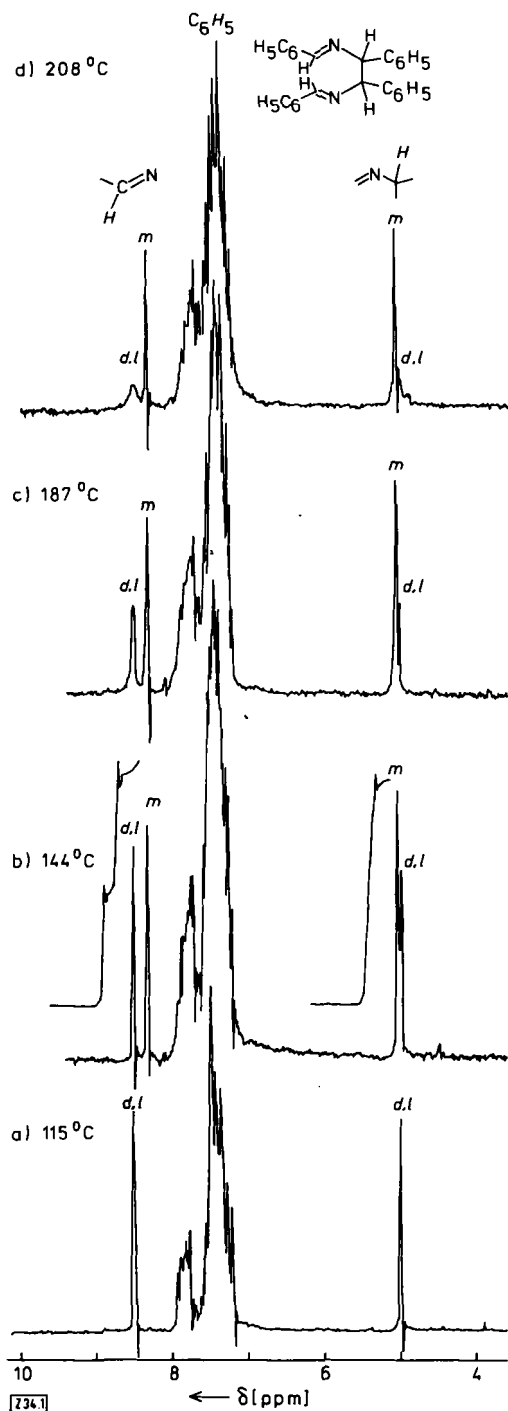


Abb. 1. Temperaturabhängige Protonenresonanz (Ausschnitte) von *d,l*-(2a) (60 MHz, n D₂O-DMSO). *d,l*: Signale der *d,l*-Verbindung; *m*: Signale der *meso*-Form.

nach – bei höheren Temperaturen – ein Molekül mit fluktuierender Struktur.

Die Freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger bei der extrapolierten Koaleszenztemperatur ($T_C \approx 220$ – 230 °C; $\Delta\nu = 209$ Hz) liegt mit 23–24 kcal/mol niedriger als bei den offenkettigen Cope-Systemen (1,5-Hexadienen)^[4]. Die Signale von *meso*-(2a) bleiben in diesem Temperaturbereich bemerkenswerterweise als scharfe Singulets erhalten (Abb. 1). Dieser Befund steht im Einklang mit Berechnungen^[1,4] und experimentellen Ergebnissen^[5], wonach der wannenartige Sechszentren-Übergangszustand – der im Falle der Valenzisomerisierung *meso*-(2a) \rightleftharpoons *meso*-(2a') durchlaufen werden müßte^[2] – eine höhere Aktivierungsenergie erfordert als der sesselförmige Vierzentren-Übergangszustand, der für die *d,l* \rightleftharpoons *d,l*-Umwandlung anzunehmen ist^[6].

Ein weiteres Argument für die größere Umlagerungstendenz der *d,l*- gegenüber der *meso*-Form könnte in der für den Sessel-Übergangszustand sterisch günstigeren Konformation der *d,l*-Verbindung liegen, verglichen mit der für den Wannen-Übergangszustand ungünstigen Konformation der *meso*-Verbindung. Molekülmodelle zeigen dies deutlich.

Zur kinetischen Bestimmung der Aktivierungsparameter der *d,l* \rightleftharpoons *d,l*-Valenzisomerisierung trennten wir racemisches 1,2-Diphenyläthylendiamin mit optisch aktiver Weinsäure in die Antipoden^[7]. Die durch [3,3]-sigmatrope Verschiebung bedingte Racemisierung der kristallin erhaltenen Edukte (+)-(2a) und (–)-(2a) wurde bei mehreren Temperaturen polarimetrisch verfolgt. Bei Temperaturen um 70 °C ist die Valenzisomerisierungs-Geschwindigkeit für polarimetrische Messungen bereits zu hoch. Die Racemisierung der optischen Antipoden im Verlaufe der Diaza-Cope-Umlagerung ist durch die spiegelbildliche Geometrie der Substituenten im Übergangszustand (Abb. 2) leicht verständlich. Die Umlagerung verläuft bei allen Temperaturen nach 1. Ordnung ($k_{31.8^\circ\text{C}} = 5.23 \cdot 10^{-5}$, $k_{41.4^\circ\text{C}} = 1.50 \cdot 10^{-4}$, $k_{45.0^\circ\text{C}} = 2.39 \cdot 10^{-4}$, $k_{48.6^\circ\text{C}} = 3.53 \cdot 10^{-4}$). Die Aktivierungsenergie E_A für die entartete Diaza-Cope-Umlagerung ergibt sich zu 21.8 kcal/mol. Es ist interessant, daß für ΔG^\ddagger ein Wert (23.9 kcal/mol) gefunden wird, der mit dem durch die Koaleszenzmethode ermittelten übereinstimmt. Die Aktivierungsentropie ist erwartungsgemäß stark negativ: $\Delta S^\ddagger = -7.5$ cal/grad mol.

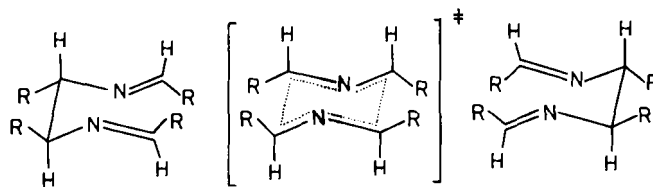


Abb. 2. Zur Racemisierung (S,S)-(2) \rightarrow (R,R)-(2') oder (R,R)-(2) \rightarrow (S,S)-(2'). Die Spiegelebene im Übergangszustand ist grau markiert.

Die entartete Diaza-Cope-Umlagerung scheint sogar im festen Zustand abzulaufen: (–)-(2a)-Kristalle verlieren innerhalb von 24 Stunden ihr optisches Drehvermögen.

Die Substitution der vier aromatischen Kerne von (2) in *o*-, *m*- oder *p*-Stellung führt zu weiteren entarteten Diaza-Cope-Systemen. Die bisher untersuchten Verbindungen bestätigen die am unsubstituierten System (2a) erzielten Ergebnisse; für (2b) und (2c) werden nur geringe Änderungen der Aktivierungsparameter gefunden. Bei Vorhandensein elektronenziehender Substituenten wie in (2d)–(2f) finden Ausweichreaktionen statt, die möglicherweise auf eine irreversible Spaltung der geschwächten Allyl- σ -Bindung zurückzuführen sind. Der beachtliche Einfluß der Phenylsubstituenten in 3,4-Stellung von (2a) wird dadurch deutlich, daß *N,N'*-Dibenzylidenäthylendiamin selbst bei 210 °C keinerlei Umlagerungstendenz zeigt.

Eingegangen am 30. April 1974 [Z 34]

- [1] M. J. S. Dewar u. D. H. Lo, J. Amer. Chem. Soc. 93, 7201 (1971); M. J. S. Dewar, Z. Nahlorska u. D. Nahlorska, Chem. Commun. 1971, 1373; vgl. auch R. Hoffmann u. W. D. Stohrer, J. Amer. Chem. Soc. 93, 6941 (1971).
- [2] F. Vögtle u. E. Goldschmitt, Angew. Chem. 85, 824 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 767 (1973); Nachr. Chem. Techn. 21, 282 (1973); Chem. Ind. (London) 1973, 1072.
- [3] G. Grossmann, Ber. Deut. Chem. Ges. 22, 2298 (1889).
- [4] H. M. Frey u. R. Walsh, Chem. Rev. 69, 103 (1969).
- [5] W. v. E. Doering u. W. R. Roth, Tetrahedron 18, 67 (1962).
- [6] In dem durch H-Brückeneffekte und Keto-Enol-Tautomerie ausgezeichneten Salicyl-substituierten System ist dagegen eine *meso* \rightarrow *meso*-Valenzisomerisierung unter milden Bedingungen möglich [2].
- [7] I. Lifschitz u. J. G. Bos, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 59, 173 (1940).