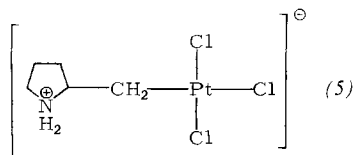


und (3) von neuem aus; es entstehen zusätzliche Mengen des Produktes (4). Bis zu drei solcher Zyklen wurden durchlaufen. Die Bildung von (4) aus (1) und (2) kann daher als „katalytisch“ angesehen werden.

3. Reaktion (3) wird durch Erhöhung des pH-Wertes beschleunigt. Bei pH=2 dauert ein Zyklus nur ca. sechs Tage.

Wir nehmen an, daß sich 2-Methyl-pyrrolidiniumchlorid (4) wie folgt bildet: Durch Deprotonierung von (3) wird die nucleophile NH<sub>2</sub>-Gruppe freigesetzt, welche die koordinierte Doppelbindung intramolekular angreift. Dabei entsteht das Zwischenprodukt (5), dessen Pt—C-Bindung durch die anwesende Säure gespalten wird<sup>[6]</sup>.



Während [PtCl<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)] auch nach 6 Wochen beim Gleichgewicht der Reaktion (1) stehen bleibt, setzt sich [PtCl<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>)] unter den gleichen Bedingungen sehr langsam um.

Schließlich wurde beobachtet, daß das Ion (6) nur zum Gleichgewicht der Reaktion (1) führt, daß jedoch das Ion (7) wie (2) reagiert. Das Produkt wird noch untersucht.



Im Zusammenhang mit den obigen Resultaten wird darauf hingewiesen, daß die früher veröffentlichte<sup>[7]</sup> Gleichgewichtskonstante für Reaktion (2) ungenau sein könnte.

Eingegangen am 23. Dezember 1974 [Z 164]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 13965-91-8 / (2): 54677-52-0 / (3): 12144-82-0 / (4): 54677-53-1 / (5): 54688-81-2.

[1] R. M. Milburn u. L. M. Venanzi, Inorg. Chim. Acta 2, 97 (1968), und dort zit. Lit.

[2] G. Dolcetti, L. M. Venanzi u. L. Zambonelli, unveröffentlichte Beobachtungen.

[3] Wenn nicht anders angegeben, fanden die Reaktionen bei 60°C in wäßriger Lösung statt, welche Cl<sup>−</sup> (2 mol/l) und H<sup>+</sup> (0.1 mol/l) enthielt, und wurden spektrophotometrisch verfolgt [1].

[4] Die Elektronenspektren solcher Lösungen in H<sub>2</sub>O zeigten, daß der Komplex (3) unter diesen Bedingungen nach zwei Wochen quantitativ in [PtCl<sub>4</sub>]<sup>2−</sup> (1) übergegangen war.

[5] R. Bonnett, V. M. Clark, A. Giddey u. A. Todd, J. Chem. Soc. 1959, 2087.

[6] a) A. Panunzi, A. DeRenzi u. G. Paiaro, J. Amer. Chem. Soc. 92, 3488 (1970); b) die Autoren sind Prof. R. F. Heck für seinen Hinweis auf die Ähnlichkeit von Reaktion (3) und den Arbeiten von Panunzi et al. zu Dank verpflichtet.

[7] F. R. Hartley u. L. M. Venanzi, J. Chem. Soc. A 1967, 330.

## Durch Lewis-Säuren katalysierte Isomerisierungen von Alkenylidencyclopropanen

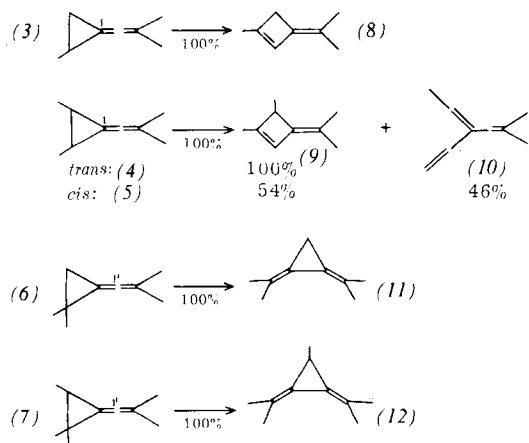
Von Lutz Fitjer<sup>[\*]</sup>

Cyclopropyl- und Cyclopropylmethyl-Kationen werden in der Regel in Gegenwart eines Nucleophils erzeugt, das in das Endprodukt inkorporiert wird<sup>[1]</sup>. Sie sollten jedoch, in Form der Komplexe (1) und (2), auch in Abwesenheit von Nucleo-

philen durch Reaktion geeignet substituierter Methylen-cyclopropane mit Lewis-Säuren zugänglich sein und so bei Cyclopropyl-Allyl- oder Cyclopropylmethyl-Cyclobutyl-Umlagerungen reine Isomerisierungen ermöglichen. Dies ist tatsächlich der Fall.

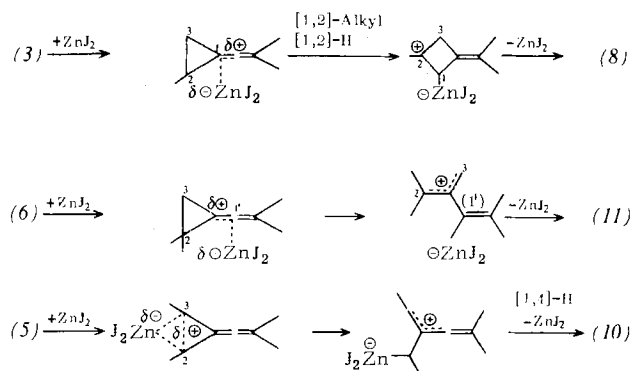


Behandelte man 2-Methyl(2-methyl-1-propenyliden)cyclopropan (3)<sup>[2]</sup> und *trans*-2,3-Dimethyl(2-methyl-1-propenyliden)cyclopropan (4)<sup>[2]</sup> mit siedender, ätherischer Zinkjodidlösung<sup>[5]</sup>, so erhielt man 3-Isopropyliden-1-methyl-1-cyclobuten (8)<sup>[6]</sup> bzw. 3-Isopropyliden-1,4-dimethyl-1-cyclobuten (9)<sup>[3]</sup> als jeweils alleiniges Reaktionsprodukt. 2,2-Dimethyl(2-methyl-1-propenyliden)cyclopropan (6)<sup>[2]</sup> und 2,2,3-Trimethyl(2-methyl-1-propenyliden)cyclopropan (7)<sup>[2]</sup> isomerisierten dagegen quantitativ zu Diisopropyliden-cyclopropan (11)<sup>[7]</sup> bzw. 1,2-Diisopropyliden-3-methyl-cyclopropan (12)<sup>[8]</sup>. *cis*-2,3-Dimethyl(2-methyl-1-propenyliden)cyclopropan (5)<sup>[2]</sup> ergab ein Gemisch aus (9) und 3-Athyliden-5-methyl-1,4-hexadien (10)<sup>[3]</sup>.



Wie am Beispiel von (3) gezeigt, lassen sich die Isomerisierungen von (3)–(5) nur durch Komplexierung über C<sup>1</sup> mit folgender [1,2]-Alkyl- und [1,2]-Hydridverschiebung erklären<sup>[9]</sup>. Den Isomerisierungen von (6) und (7) muß dagegen eine Komplexierung über C<sup>1'</sup> vorausgegangen sein. Cyclopropyl-Allyl-Umlagerung und *trans*-1,3-Eliminierung führen hier zur Bildung von (11) bzw. (12). Die Bildung von (10) ist vermutlich auf eine direkte Öffnung der C<sup>2</sup>—C<sup>3</sup>-Bindung von (5) mit anschließender Allenylmethyl-Butadienylumlagerung und [1,4]-Hydridverschiebung<sup>[10]</sup> zurückzuführen.

Bemerkenswert ist, daß bei allen Isomerisierungen ausschließlich das Kohlenstoffatom mit dem jeweils geringsten Substitu-



[\*] Dr. L. Fitjer  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
34 Göttingen, Tammannstraße 2

tionsgrad ( $C^3$ ) Alkylverschiebung und 1,3-Eliminierung ein-  
geht. Hierdurch kommt es in allen Fällen zu eindeutigen  
Reaktionsabläufen.

Die angeführten Beispiele zeigen, daß Cyclopropyl-, Cyclopropylmethyl- (oder 1-Cyclopropylvinyl-) und möglicherweise auch Allenylmethyl-Kationen durch Komplexierung geeignet substituierter Alkenylidencyclopropane mit Lewis-Säuren zugänglich sind, wobei die Art der gebildeten Kationen empfindlich vom Substitutionsmuster des Cyclopropanringes abhängt.

Eingegangen am 15. Januar 1975 [Z 187]

CAS-Registry-Nummern:

(3): 54724-63-9 / (4): 37817-46-2 / (5): 37817-36-0 / (6): 28438-32-6 /  
(7): 14803-30-6 / (8): 10412-56-3 / (9): 54677-56-4 /  
(10): 54677-57-5 / (11): 3761-85-1 / (12): 13303-32-7 /  
Zn J<sub>2</sub>: 10139-47-6.

[1] C. D. Gutsche u. D. Redmore, *Advan. Alicyclic Chem. Suppl.* 1, S. 1 (1968).

[2] (3) [3], (4) [4a], (5) [4a], (6) [4b, 4c] und (7) [4c, 4d] wurden nach Crandall [4d] durch Reaktion von 1-Brom-3-methyl-1,2-butadien mit Kalium-tert.-butanolat in einem Überschuß der entsprechenden Alkene dargestellt.

[3] Die neuen Verbindungen (3), (9) und (10) ergaben korrekte Analysenwerte; IR-, UV- und massenspektroskopische Daten stehen mit den angegebenen Strukturen in Einklang. Die Konfiguration von (10) wurde nicht bestimmt. <sup>1</sup>H-NMR-Daten (100 MHz, CCl<sub>4</sub>, TMS int.): (3): δ = 0.93 (m, 1 H), 1.16 (d, CH<sub>3</sub>, J = 6 Hz), 1.47 (m, 2 H), 1.68 (s, 2 CH<sub>3</sub>); (9): δ = 1.07 (d, CH<sub>3</sub>, J = 7 Hz), 1.55 (br. s, 2 CH<sub>3</sub>), 1.77 (br. s, CH<sub>3</sub>), 2.88 (br. q, 1 H, J = 7 Hz), 5.95 (q, =CH—, J = 1.5 Hz); (10): δ = 1.47 (d, CH<sub>3</sub>, J = 1.5 Hz), 1.59 (d, CH<sub>3</sub>, J = 7.5 Hz), 1.81 (d, CH<sub>3</sub>, J = 2.0 Hz), 4.80 (br. d, 1 H, J = 10 Hz), 4.89 (br. d, 1 H, J = 17 Hz), 5.50 (br. q, 1 H, J = 7.5 Hz), 5.53 (br. s, 1 H), 6.20 (dd, 1 H, J = 10 und 17 Hz).

[4] a) H. D. Hartzler, *J. Amer. Chem. Soc.* 83, 4997 (1961); b) *ibid.* 83, 4990 (1961); c) G. Leandri u. C. Santelli-Rouvier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1970, 1515; d) D. R. Paulson, J. K. Crandall u. C. A. Bunell, *J. Org. Chem.* 35, 3708 (1970).

[5] Zur Isomerisierung wurden Lösungen von jeweils 5 mmol (3)–(7) in 12.5 ml 2.0 M ätherischer Zinkjodidlösung 2–4 h unter Rückfluß erhitzt. Die Isomerisierungen sind auch in präparativem Maßstab durchführbar: 10 ml 3.5 M ätherische Zinkjodidlösung isomerisierten bis zu 70 mmol (6).

[6] (8) war bisher nur durch Quaternierung von 1-Aminomethyl-3-isopropyliden-cyclobutan unter anschließendem Hofmann-Abbau zugänglich (J. K. Williams u. W. H. Sharkey, *J. Amer. Chem. Soc.* 81, 4269 (1959)).

[7] (11) kann auch durch Reaktion von 1,1-Dibrom-2-methyl-1-propen mit Methylolithium in Gegenwart von 3-Methyl-1,2-butadien erhalten werden (R. F. Bleiholder u. H. Shechter, *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 5032 (1964)).

[8] Neben isomeren Dialkylidencyclopropanen wird (12) auch bei der thermischen Isomerisierung von (7) erhalten [4d].

[9] Vgl. hierzu die bei der Solvolyse substituierter 1-Cyclopropylvinyl-Kationen erhaltenen Ergebnisse (D. R. Kelsey u. R. G. Bergmann, *J. C. S. Chem. Comm.* 1973, 589).

[10] Alternativ sind aufeinanderfolgende [1,3]- und [1,2]-Hydridverschiebungen denkbar; eine Klärung ist durch spezifische Deuterierung von (5) zu erwarten.

## Ein pentacyclisches Derivat von Cyclododecaborazan

Von Anton Meller und Hans-Jürgen Füllgrabe<sup>[\*]</sup>

Als Ringsysteme mit alternierender Anordnung von dreibindigem Bor und Stickstoff<sup>[1]</sup> sind bisher s-Diazadiboretidine<sup>[2]</sup>, s-Triazatriborine (Borazine)<sup>[3]</sup> und s-Tetraazatetraborocine<sup>[4]</sup> beschrieben worden. Weiter sind, ausgehend vom Borazining,

[\*] Prof. Dr. A. Meller und H. J. Füllgrabe  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
34 Göttingen, Tammannstraße 4

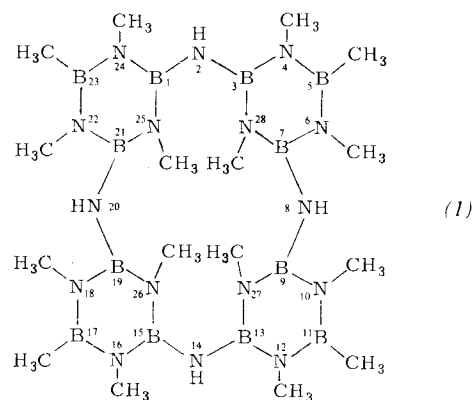
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[\*\*\*] Systematische Bezeichnung: 4,5,6,10,11,12,16,17,18,22,23,24,25,26,27,28-Hexadecamethyl-1,3,5,7,9,11,13,15,17,19,21,23-dodecaboro-2,4,6,8,10,12,14,16,18,20,22,24,25,26,27,28-hexadecaaza-pentacyclo[19.3.1.1<sup>3,7</sup>.1<sup>9,13</sup>.1<sup>15,19</sup>]octacosan.

auch kondensierte Verbindungen mit biphenyl- und naphthalinartigem Aufbau sowie über dreibindigen Stickstoff verknüpfte Borazinkondensate bekannt<sup>[11]</sup>.

Durch Umsetzung von 1,2,3,5-Tetramethyl-4,6-dichlorborazin mit Hexamethyldisilazan konnten wir nun erstmals ein (BN)<sub>12</sub>-Ringsystem darstellen. Das in ca. 60 % Ausbeute entstehende Hauptprodukt, eine farblose, kristalline Verbindung vom Fp (Zers.) 350°C, die bei 250°C/10<sup>−5</sup> Torr sublimiert und durch Wasser allmählich hydrolysiert wird, hat aufgrund des Massenspektrums (250°C, 70 eV) die relative Molekülmasse 598. m/e-Werte (intensivste Spitzen der einzelnen Liniengruppen): M: 598, 100%; M−CH<sub>3</sub>: 583, 9%; M−2CH<sub>3</sub>: 568, 14%; M−3CH<sub>3</sub>: 553, 6%; M−4CH<sub>3</sub>: 538, 6%; doppelt geladene Ionen: 299, 15%; 291.5, 2%; 284, 4%; 276.5, 2%; 269, 4%. Oberhalb m/e = 80 treten keine Bruchstücke des B−N-Gerüsts in auswertbaren Intensitäten auf, die Fragmentierung beschränkt sich in diesem Bereich auf die Abspaltung von Methylgruppen. Elementaranalyse und Hochauflösungsmassenspektrum bestätigen die Summenformel C<sub>16</sub>H<sub>52</sub>B<sub>12</sub>N<sub>16</sub>.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (20proz. Lsg. in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, TMS intern) beobachtet man vier Singulets (rel. Intensität, Zuordnung) bei δ = −2.86 (6, NCH<sub>3</sub>), −2.58 (3, NCH<sub>3</sub>), −2.32 (1, NH) und −0.48 ppm (3, BCH<sub>3</sub>). Das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum (30proz. Lsg. in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, F<sub>3</sub>B·OEt<sub>2</sub> extern) zeigt eine breite Resonanz bei δ = −30.5 (±0.5) ppm, wobei wegen der großen Halbwertsbreite des Signals (500 Hz) keine Aufspaltung erkennbar ist. Diese Befunde passen auf das Cyclotetrakis(aminoborazin)derivat (1)<sup>[\*\*\*]</sup>.



Das Schwingungsspektrum von (1) ist linienreich. Manche Banden lassen sich anhand der Spektren von Methylborazinen zuordnen<sup>[15]</sup>. Als stärkere Banden im IR-Spektrum findet man: 3410 m (νNH), 2950 st, 2900 st, 2825 m (νCH), 1443 sst + 1398 sst (δ<sub>s</sub>NCH<sub>3</sub> und ν<sub>as</sub>BN, verkoppelt), 1300 m (δ<sub>s</sub>BCH<sub>3</sub>), 1270 m (ν<sub>as</sub>BN), 1255 Sch (?), 1200 s, 1182 m (νBN), 1132 st (ρNCH<sub>3</sub>), 1103 st (?), 925 s (?), 892 Sch, 880 s (ρBCH<sub>3</sub>), 705 m + 693 st (γBN), 665 s (?) cm<sup>−1</sup>. Außer bei 1103 cm<sup>−1</sup> zeigen alle diese Banden Koinzidenzen mit Raman-Linien, so daß die Struktur von (1) nicht eben sein dürfte, wohl durch die starke sterische Hinderung der vier „endocyclischen“ NCH<sub>3</sub>-Gruppen. Ob die sterisch erzwungene Ordnung bis zu jenem Extrem führt, bei welchem sich die Borazin-Ringe auf den Seiten und die Brücken-NH-Gruppen an den Kanten eines quadratischen Prismas befinden, ist noch ungeklärt. Eine solche Struktur würde π-Bindungsanteile zwischen den Brücken-N-Atomen und Borazin-B-Atomen ausschließen. Aufgrund des <sup>11</sup>B-NMR-Spektrums können diese nur gering sein. Eine Röntgen-Strukturanalyse ist in Arbeit.

Als Nebenprodukt entsteht bei der Synthese von (1) in geringem Anteil 1,2,3,5-Tetramethyl-4,6-bis(trimethylsilylamino)-borazin (2), Kp = 120°C/10<sup>−3</sup> Torr.