

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 Alkenylidendyclopropane mit Lewis-Säuren zugänglich sind, wobei die Art der gebildeten Kationen empfindlich vom Substitutionsmuster des Cyclopropanrings 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 /  $Zn J_2$ : 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.  $^1H$ -NMR-Daten (100 MHz,  $CCl_4$ , TMS int.): (3):  $\delta = 0.93$  (m, 1 H), 1.16 (d,  $CH_3$ ,  $J = 6$  Hz), 1.47 (m, 2 H), 1.68 (s, 2  $CH_3$ ); (9):  $\delta = 1.07$  (d,  $CH_3$ ,  $J = 7$  Hz), 1.55 (br. s, 2  $CH_3$ ), 1.77 (br. s,  $CH_3$ ), 2.88 (br. q, 1 H,  $J = 7$  Hz), 5.95 (q,  $=CH-$ ,  $J = 1.5$  Hz); (10):  $\delta = 1.47$  (d,  $CH_3$ ,  $J = 1.5$  Hz), 1.59 (d,  $CH_3$ ,  $J = 7.5$  Hz), 1.81 (d,  $CH_3$ ,  $J = 2.0$  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 Dialkylidendyclopropanen 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 Borazinring,

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

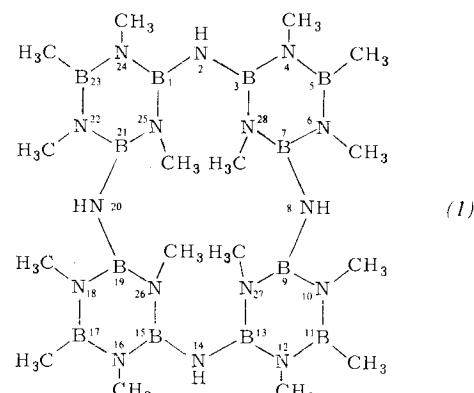
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[\*\*\*] 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-dodecabora-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>]oc-tacosan.

auch kondensierte Verbindungen mit biphenyl- und naphthalinartigem Aufbau sowie über dreibindigen Stickstoff verknüpfte Borazinkondensate bekannt<sup>[1]</sup>.

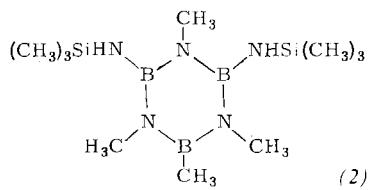
Durch Umsetzung von 1,2,3,5-Tetramethyl-4,6-dichlorborazin mit Hexamethyldisilazan konnten wir nun erstmals ein  $(BN)_{12}$ -Ringsystem darstellen. Das in ca. 60 % Ausbeute entstehende Hauptprodukt, eine farblose, kristalline Verbindung vom Fp (Zers.) 350 °C, die bei 250 °C/10<sup>-5</sup> Torr sublimiert 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– $CH_3$ : 583, 9 %; M–2 $CH_3$ : 568, 14 %; M–3 $CH_3$ : 553, 6 %; M–4 $CH_3$ : 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  $C_{16}H_{52}B_{12}N_{16}$ .

Im  $^1H$ -NMR-Spektrum (20proz. Lsg. in  $CH_2Cl_2$ , TMS intern) beobachtet man vier Singulets (rel. Intensität, Zuordnung) bei  $\delta = -2.86$  (6,  $NCH_3$ ),  $-2.58$  (3,  $NCH_3$ ),  $-2.32$  (1, NH) und  $-0.48$  ppm (3,  $BCH_3$ ). Das  $^{11}B$ -NMR-Spektrum (30proz. Lsg. in  $CH_2Cl_2$ ,  $F_3B \cdot OEt_2$  extern) zeigt eine breite Resonanz bei  $\delta = -30.5 (\pm 0.5)$  ppm, wobei wegen der großen Halbwertsbreite des Signals (500 Hz) keine Aufspaltung erkennbar ist. Diese Befunde passen auf das Cyclotetrakis(aminoborazin)derivat (1) [\*\*\*].

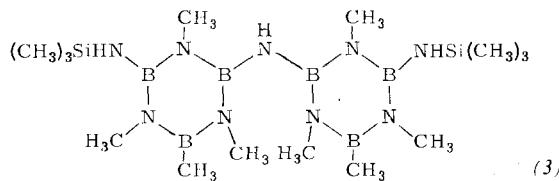


Das Schwingungsspektrum von (1) ist linienreich. Manche Banden lassen sich anhand der Spektren von Methylborazinen zuordnen<sup>[5]</sup>. Als stärkere Banden im IR-Spektrum findet man: 3410 m (vNH), 2950 st, 2900 st, 2825 m (vCH), 1443 sst + 1398 sst ( $\delta_{as}NCH_3$  und  $\nu_{as}BN$ , verkoppelt), 1300 m ( $\delta_{as}BCH_3$ ), 1270 m ( $\nu_{as}BN$ ), 1255 Sch (?), 1200 s, 1182 m (vBN), 1132 st ( $\rho NCH_3$ ), 1103 st (?), 925 s (?), 892 Sch, 880 s (pBCH<sub>3</sub>), 705 m + 693 st ( $\gamma BN$ ), 665 s (?)  $\text{cm}^{-1}$ . Außer bei 1103  $\text{cm}^{-1}$  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“  $NCH_3$ -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  $\pi$ -Bindungsanteile zwischen den Brücken-N-Atomen und Borazin-B-Atomen ausschließen. Aufgrund des  $^{11}B$ -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(trimethylsilylamo)borazin (2),  $K_p = 120^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr.



Mit ca. 25% Ausbeute läßt sich auch Bis(1,3,4,5-tetramethyl-6-trimethylsilylamino-2-borazinyl)amin (3) isolieren,  $K_p = 150^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr (Badtemperatur bei Molekulardestillation).



#### Arbeitsvorschrift:

Unter Ausschluß von Feuchtigkeit werden zur Lösung von 12.8 g 1,2,3,5-Tetramethyl-4,6-dichlorborazin<sup>[6]</sup> in trockenem Toluol unter Rühren 25 g Hexamethyldisilazan getropft. Nach 3 h Rückfluß und Abdestillieren des Toluols wird der Rückstand mit weiteren 100 ml Hexamethyldisilazan 2.5 h am Rückfluß erhitzt. Aus dem nach Abdestillieren des Hexamethyldisilazans verbleibenden farblosen Rückstand erhält man durch Molekulardestillation ( $10^{-3}$  Torr) bei  $120^\circ\text{C}$  Badtemperatur wenig (2) und bei  $150^\circ\text{C}$  (3). Beim Erhitzen im Luftbad auf über  $500^\circ\text{C}$  sublimiert (1).

Eingegangen am 16. Januar 1975 [Z 183]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 54750-92-4 / (2): 54750-93-5 / (3): 54750-94-6 / 1,2,3,5-Tetramethyl-4,6-dichlorborazin: 7387-21-5 / Hexamethyldisilazan: 999-97-3.

- [1] Vgl. H. Steinberg u. R. J. Brotherton: Organoboron Chemistry, Vol. 2. Wiley-Interscience, New York 1966.  
 [2] M. F. Lappert u. M. K. Majumdar, Proc. Chem. Soc. London 1963, 88.  
 [3] A. Stock u. E. Pohland, Chem. Ber. 59, 2215 (1926).  
 [4] H. S. Turner u. R. J. Warne, Proc. Chem. Soc. London 1962, 69.  
 [5] A. Meller u. M. Wechsberg, Monatsh. Chem. 98, 513 (1967).  
 [6] R. J. Wagner u. J. C. Bradford, Inorg. Chem. 1, 93 (1962); R. H. Toenniskoetter u. F. R. Hall, ibid. 2, 29 (1963).

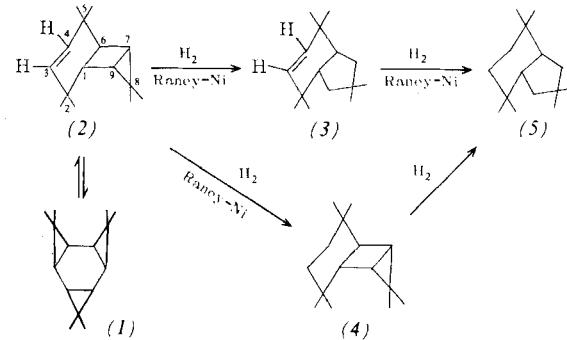
#### Valenzisomerisierung des Hexamethyl- $\sigma$ -trishomobenzols<sup>[1]</sup>

Von Paul Binger und John McMeeking<sup>[\*]</sup>

Das aus 3,3-Dimethylcyclopropen quantitativ zugängliche Hexamethyl- $\sigma$ -trishomobenzol (1)<sup>[2]</sup> unterliegt im Gegensatz zu den bisher bekannten Derivaten des  $\sigma$ -Trishomobenzols<sup>[3-5]</sup> bereits oberhalb  $120^\circ\text{C}$  einer reversiblen Valenzisomerisierung, die mit einer Gerüstumlagerung verbunden ist.

Aus dem tetracyclischen (1) erhält man nach ca. 2 Stunden bei  $200^\circ\text{C}$  ein Gleichgewichtsgemisch von 7% (1) und 93% Hexamethyl- $\sigma$ -tricyclo[4.3.0.0<sup>2,7</sup>]non-3-en (2) (GC/MS), bei dem die beiden größeren Ringe *trans*-verknüpft sind (<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum)<sup>[6]</sup>. Die *trans*-Anellierung des C<sub>4</sub>-Rings ergibt sich aus dem Aufspaltungsbild der beiden olefinischen Proto-

nen bei  $\tau = 4.80$  und  $4.87\text{ ppm}$  (AB-Problem,  $J = 11\text{ Hz}$ ) sowie aus der Lage ( $7.68\text{ ppm}$ ) und der dd-Aufspaltung ( $J_{1,6} \approx 9\text{ Hz}$ ,  $J_{1,9} \approx 5\text{ Hz}$ ) des an C<sup>1</sup> gebundenen Vierringprotons.



(2) nimmt in Gegenwart von Raney-Nickel bei Raumtemperatur schnell 1 mol H<sub>2</sub> auf. Die Spaltung der C<sup>7</sup>—C<sup>9</sup>-Bindung zu (3) ist dabei wesentlich rascher als die Hydrierung der C=C-Bindung zu (4). Nach langsamer Aufnahme eines zweiten mols H<sub>2</sub> bei Raumtemperatur (ca. 30 h) erhält man in hoher Ausbeute einheitliches Hexamethyl-*trans*-bicyclo[4.3.0]nonan (5).

Die Kohlenwasserstoffe (3) bis (5) wie auch (2) wurden durch Massen- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren<sup>[6]</sup> identifiziert. (3) (MS: M<sup>⊕</sup> = 206) besitzt im Gegensatz zu (4) (MS: M<sup>⊕</sup> = 206) noch eine *cis*-C=C-Bindung [<sup>1</sup>H-NMR:  $\tau = 4.92$  (s, 2 H)]. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von (5) (MS: M<sup>⊕</sup> = 208) sind nur noch  $\geq \text{CH}_2$ ,  $\geq \text{CH}$ - und CH<sub>3</sub>-Gruppen zu erkennen.

Die Gerüstumlagerung von (1) nach (2) erfolgt unter Spaltung von zwei Cyclopropanbindungen, die dem Cyclohexanring angehören. Sie wird durch eine zusätzliche Spannungsenergie erleichtert, die auf die räumliche Nähe der geminalen Methylgruppen an den *cis*-ständigen Cyclopropanringen zurückzuführen ist, und findet deshalb bei ca.  $400^\circ\text{C}$  niedrigeren Temperaturen statt als bei anderen sterisch nicht behinderten *trans*- $\sigma$ -Homobenzolderivaten<sup>[5]</sup>. Die einheitliche Bildung des *trans*-Isomers (2) läßt es möglich erscheinen, daß die Isomerisierung (1)  $\rightarrow$  (2) ein nach den Woodward-Hoffmann-Regeln erlaubter elektrocyclischer Prozeß ( $2\sigma_s + 2\sigma_a$ ) ist.

#### Arbeitsvorschrift:

14.6 g (1) werden 6 h auf  $200^\circ\text{C}$  erhitzt. Man erhält eine farblose Flüssigkeit aus (GC) 90.7% (2) und 6.9% (1), Rest drei unbekannte Verbindungen. Durch präparative Gaschromatographie wurden 11.2 g 98.5-proz. (GC) (2) vom Fp = 25–26°C gewonnen.

IR (unverdünnt):  $1600\text{ cm}^{-1}$  (C=C); MS (70 eV): m/e = 204 (M<sup>⊕</sup>; rel. Int. 5%), 189 (85), 161 (32), 147 (31), 133 (92), 119 (61), 110 (60), 105 (50), 95 (52), 91 (44), 83 (22), 79 (29), 77 (31), 69 (77), 55 (53), 43 (35), 41 (100); <sup>1</sup>H-NMR (unverdünnt, 100 MHz):  $\tau = 4.80$  (d, J = 11 Hz, 1 H), 4.87 (d, J = 11 Hz, 1 H), 7.68 (dd, J<sub>1,6</sub>  $\approx$  9 Hz und J<sub>1,9</sub>  $\approx$  5 Hz, 1 H), 8.47 (m, 2 H), 8.75 (s, 3 H), 8.83 (m, 1 H), 9.02 (s, 3 H), 9.11 (s, 3 H), 9.16 (s, 3 H), 9.18 (s, 3 H) und 9.21 ppm (s, 3 H).

0.8 g 98.5-proz. (GC) (2) ergeben beim Erhitzen (4 h,  $200^\circ\text{C}$ ) ein Gemisch aus (GC) 90.1% (2) und 6.6% (1), Rest vier unbekannte Verbindungen.

Eingegangen am 30. Januar 1975 [Z 194]

CAS-Registry-Nummern:  
 (1): 51898-92-1 / (2): 54832-80-3 / (3): 54832-81-4 / (4): 54832-82-5 / (5): 54832-83-6.

[1] Systematischer Name: 3,3,6,6,9,9-Hexamethyl-*cis*, *cis*-*trans*-tetracyclo[6.1.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,7</sup>]nonan.

[2] P. Binger, G. Schröth u. J. McMeeking, Angew. Chem. 86, 518 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 465 (1974).