

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 J₂: 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, CCl₄, TMS int.): (3): δ = 0.93 (m, 1 H), 1.16 (d, CH₃, J = 6 Hz), 1.47 (m, 2 H), 1.68 (s, 2 CH₃); (9): δ = 1.07 (d, CH₃, J = 7 Hz), 1.55 (br. s, 2 CH₃), 1.77 (br. s, CH₃), 2.88 (br. q, 1 H, J = 7 Hz), 5.95 (q, =CH—, J = 1.5 Hz); (10): δ = 1.47 (d, CH₃, J = 1.5 Hz), 1.59 (d, CH₃, J = 7.5 Hz), 1.81 (d, CH₃, 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^[*]

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

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

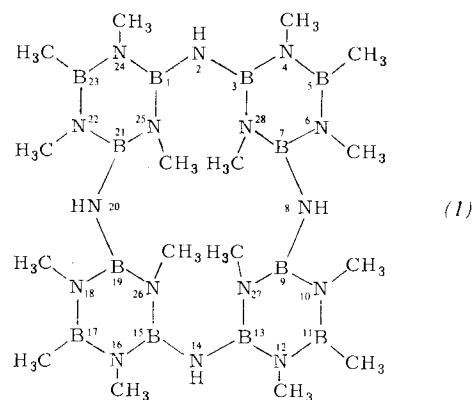
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[***] 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^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]octacosan.

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

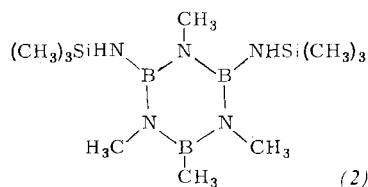
Durch Umsetzung von 1,2,3,5-Tetramethyl-4,6-dichlorborazin mit Hexamethyldisilazan konnten wir nun erstmals ein (BN)₁₂-Ringsystem darstellen. Das in ca. 60 % Ausbeute entstehende Hauptprodukt, eine farblose, kristalline Verbindung vom Fp (Zers.) 350°C, die bei 250°C/10^{−5} Torr sublimiert und durch 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−CH₃: 583, 9%; M−2CH₃: 568, 14%; M−3CH₃: 553, 6%; M−4CH₃: 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 C₁₆H₅₂B₁₂N₁₆.

Im ¹H-NMR-Spektrum (20proz. Lsg. in CH₂Cl₂, TMS intern) beobachtet man vier Singulets (rel. Intensität, Zuordnung) bei δ = −2.86 (6, NCH₃), −2.58 (3, NCH₃), −2.32 (1, NH) und −0.48 ppm (3, BCH₃). Das ¹¹B-NMR-Spektrum (30proz. Lsg. in CH₂Cl₂, F₃B·OEt₂ 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)^[***].

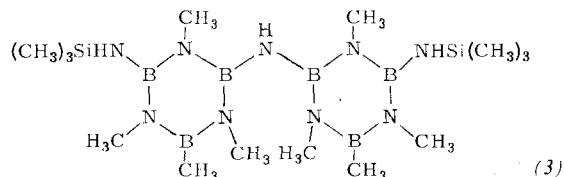


Das Schwingungsspektrum von (1) ist linienreich. Manche Banden lassen sich anhand der Spektren von Methylborazinen zuordnen^[15]. Als stärkere Banden im IR-Spektrum findet man: 3410 m (νNH), 2950 st, 2900 st, 2825 m (νCH), 1443 sst + 1398 sst (δ_sNCH₃ und ν_{as}BN, verkoppelt), 1300 m (δ_sBCH₃), 1270 m (ν_{as}BN), 1255 Sch (?), 1200 s, 1182 m (νBN), 1132 st (ρNCH₃), 1103 st (?), 925 s (?), 892 Sch, 880 s (ρBCH₃), 705 m + 693 st (γBN), 665 s (?) cm^{−1}. Außer bei 1103 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“ NCH₃-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 ¹¹B-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^{−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^[6] 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°C Badtemperatur wenig (2) und bei 150°C (3). Beim Erhitzen im Luftbad auf über 500°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-trans-σ-trishomobenzols^[1]

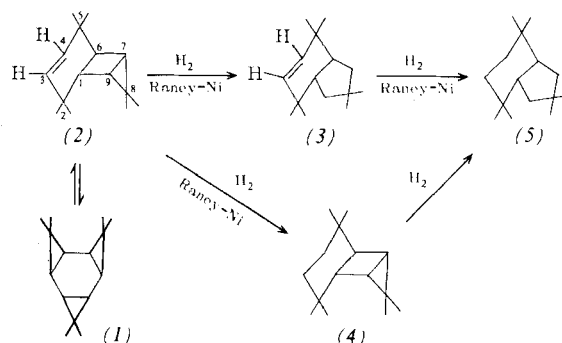
Von Paul Binger und John McMeeking^[*]

Das aus 3,3-Dimethylcyclopropan quantitativ zugängliche Hexamethyl-trans-σ-trishomobenzol (1)^[2] unterliegt im Gegensatz zu den bisher bekannten Derivaten des trans-σ-Trishomobenzols^[3-5] bereits oberhalb 120°C einer reversiblen Valenzisomerisierung, die mit einer Gerüstumlagerung verbunden ist.

Aus dem tetracyclischen (1) erhält man nach ca. 2 Stunden bei 200°C ein Gleichgewichtsgemisch von 7% (1) und 93% Hexamethyl-trans-tricyclo[4.3.0.0^{7,9}]non-3-en (2) (GC/MS), bei dem die beiden größeren Ringe trans-verknüpft sind (¹H-NMR-Spektrum)^[6]. Die trans-Anellierung des C₄-Rings ergibt sich aus dem Aufspaltungsbild der beiden olefinischen Proto-

[*] Dr. P. Binger und Dr. J. McMeeking
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim/Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

nen bei $\tau = 4.80$ und 4.87 ppm (AB-Problem, $J = 11$ Hz) sowie aus der Lage (7.68 ppm) und der dd-Aufspaltung ($J_{1,6} \approx 9$ Hz, $J_{1,9} \approx 5$ Hz) des an C¹ gebundenen Vierringprotons.



(2) nimmt in Gegenwart von Raney-Nickel bei Raumtemperatur schnell 1 mol H₂ auf. Die Spaltung der C⁷—C⁹-Bindung zu (3) ist dabei wesentlich rascher als die Hydrierung der C=C-Bindung zu (4). Nach langsamer Aufnahme eines zweiten mols H₂ 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 ¹H-NMR-Spektren^[6] identifiziert. (3) (MS: $M^+ = 206$) besitzt im Gegensatz zu (4) (MS: $M^+ = 206$) noch eine cis-C=C-Bindung [¹H-NMR: $\tau = 4.92$ (s, 2H)]. Im ¹H-NMR-Spektrum von (5) (MS: $M^+ = 208$) sind nur noch >CH₂-, >CH- und CH₃-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°C niedrigeren Temperaturen statt als bei anderen sterisch nicht behinderten trans-σ-Homobenzolderivaten^[5]. Die einheitliche Bildung des trans-Isomers (2) läßt es möglich erscheinen, daß die Isomerisierung (1) → (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°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 = $25-26^\circ\text{C}$ gewonnen.

IR (unverdünnt): 1600 cm^{-1} (C=C); MS (70 eV): $m/e = 204$ (M^+ ; 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); ¹H-NMR (unverdünnt, 100 MHz): $\tau = 4.80$ (d, $J = 11$ Hz, 1H), 4.87 (d, $J = 11$ Hz, 1H), 7.68 (dd, $J_{1,6} \approx 9$ Hz und $J_{1,9} \approx 5$ Hz, 1H), 8.47 (m, 2H), 8.75 (s, 3H), 8.83 (m, 1H), 9.02 (s, 3H), 9.11 (s, 3H), 9.16 (s, 3H), 9.18 (s, 3H) und 9.21 ppm (s, 3H).

0.8 g 98.5-proz. (GC) (2) ergeben beim Erhitzen (4 h, 200°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[6.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]nonan.

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