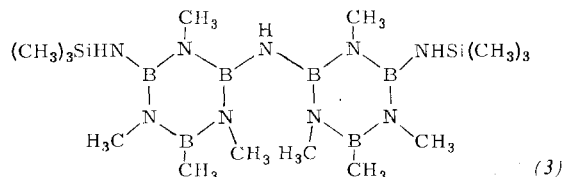


Mit ca. 25% Ausbeute läßt sich auch Bis(1,3,4,5-tetramethyl-6-trimethylsilylamino-2-borazinyl)amin (3) isolieren,  $K_P = 150^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr (Badtemperatur bei Molekulardestillation).



#### 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-trans-σ-trishomobenzols<sup>[1]</sup>

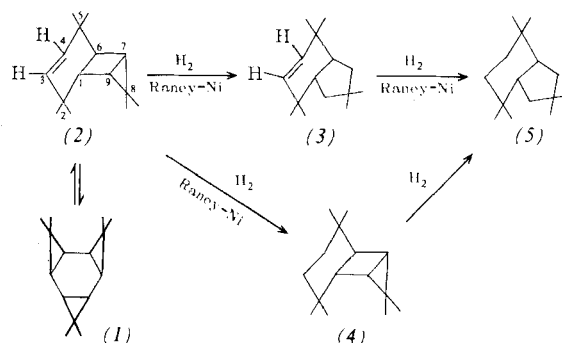
Von Paul Binger und John McMeeking<sup>[\*]</sup>

Das aus 3,3-Dimethylcyclopropan quantitativ zugängliche Hexamethyl-trans-σ-trishomobenzol (1)<sup>[2]</sup> unterliegt im Gegensatz zu den bisher bekannten Derivaten des trans-σ-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-trans-tricyclo[4.3.0.0<sup>7,9</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-

[\*] 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 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:  $M^+ = 206$ ) besitzt im Gegensatz zu (4) (MS:  $M^+ = 206$ ) noch eine cis-C=C-Bindung [<sup>1</sup>H-NMR:  $\tau = 4.92$  (s, 2H)]. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von (5) (MS:  $M^+ = 208$ ) sind nur noch >CH<sub>2</sub>-, >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-σ-Homobenzolderivaten<sup>[5]</sup>. 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  $200^\circ\text{C}$  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 =  $25-26^\circ\text{C}$  gewonnen.

IR (unverdünnt):  $1600\text{ cm}^{-1}$  (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); <sup>1</sup>H-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,  $200^\circ\text{C}$ ) 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[6.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,7</sup>]nonan.

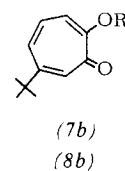
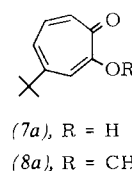
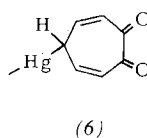
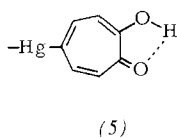
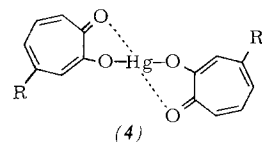
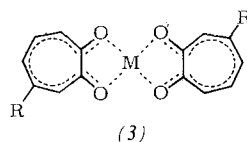
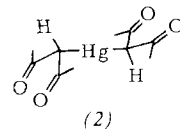
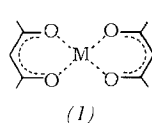
[2] P. Binger, G. Schroth u. J. McMeeking, Angew. Chem. 86, 518 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 465 (1974).

- [3] H. Prinzbach u. R. Schwesinger, *Angew. Chem.* 84, 988 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 940 (1972).  
 [4] E. Vogel, H. J. Altenbach u. E. Schmidbauer, *Angew. Chem.* 85, 862 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 838 (1973).  
 [5] A. de Meijere, D. Kaufmann u. O. Schallner, *Tetrahedron Lett.* 1974, 3835.  
 [6] Die Interpretation des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von (2) wurde durch dessen 270-MHz-Spektrum sehr erleichtert. Wir danken Herrn Dr. G. Fritz in Firma Ciba-Geigy für die Aufnahme dieses Spektrums.

## Zur Struktur des Quecksilber(II)-tropolonats<sup>[1]</sup>

Von Klaus Dietrich und Hans Musso<sup>[\*]</sup>

Fast alle leichten und schweren Metalle lagern Acetylaceton und andere  $\beta$ -Diketone wie Dipivaloylmethan als zweizählige Liganden symmetrisch über beide Sauerstoffatome wie in (1) an<sup>[2]</sup>. Es sind nur wenige Ausnahmen bekannt<sup>[3]</sup>; besonders Quecksilber bindet zwei  $\beta$ -Diketone annähernd linear über die mittleren C-Atome zur Struktur (2)<sup>[4, 5]</sup>. Vinylloge Alternativen bietet Tropolon<sup>[6]</sup>. Die Röntgen-Strukturanalyse an einigen Metallkomplexen (Al, Fe)<sup>[7, 8]</sup> sowie der Vergleich ihrer Schwingungsspektren<sup>[9]</sup> zeigen ebenfalls symmetrische Chelierung über die Sauerstoffatome, wie in Formel (3) ( $R = \text{H}$ ), an.



(7) wurde nach der üblichen Tropolonsynthese<sup>[11]</sup> durch Hydrolyse des [2+2]-Adduktes von Dichlorketen an tert.-Butylcyclopentadien erhalten und über den Kupferkomplex gereinigt. Mit Diazomethan erhält man daraus die isomeren

Tabelle 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der tert.-Butyltropolonderivate ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  in ppm (integrierte H-Zahl).

|                                | s OR    | d [a] 2-H(1)                     | m [a] 4-H, 5-H, 6-H | s $\text{C}(\text{CH}_3)_3(9)$ | Fp [°C]     |
|--------------------------------|---------|----------------------------------|---------------------|--------------------------------|-------------|
| (7a) $\rightleftharpoons$ (7b) | 8.84(1) | 7.56                             | 7.12–7.32           | 1.36                           | 33–34       |
| (8a)                           | 3.92(3) | 7.38                             | 6.98–7.15, 6.71     | 1.30                           | 63–64       |
| (8b)                           | 3.98(3) | m 6.97–7.22 (4, max. 7.03, 7.16) |                     | 1.37                           | 71–73       |
| $\text{Pd}(\text{tBtr})_2$     | —       | 7.55                             | 7.15–7.35           | 1.33                           | 271 (Zers.) |
| $\text{Zn}(\text{tBtr})_2$     | —       | 7.81                             | 6.94–7.37           | 1.27                           | 346–347     |
| $\text{Hg}(\text{tBtr})_2$     | —       | 7.78                             | 6.98–7.40           | 1.31                           | 180–181     |

[a]  $J_{\text{H}2\text{H}4}$  ca. 1.5–3.0 Hz,  $J_{\text{H}4\text{H}5}$  und  $J_{\text{H}5\text{H}6}$  ca. 11 Hz

Tabelle 2. IR-Frequenzen (KBr) in  $\text{cm}^{-1}$  (geschätzte Intensitäten 1–10) [a].

| $\text{Zn}(\text{tr})_2$ | $\text{Hg}(\text{tr})_2$ | $\Delta\nu_{\text{tr}}$ | $\text{Zn}(\text{tBtr})_2$ | $\text{Hg}(\text{tBtr})_2$ | $\Delta\nu_{\text{tr}}$ | Zuordnung [9]               |
|--------------------------|--------------------------|-------------------------|----------------------------|----------------------------|-------------------------|-----------------------------|
| 1592 (8)                 | 1591 (9)                 | – 1                     | 1583 (9)                   | 1583 (8)                   | 0                       | $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ |
| 1572 (5)                 | Sch 1576 (3)             | + 4                     | 1570 (9)                   | 1565 (8)                   | – 5                     |                             |
|                          |                          |                         | 1555 (6)                   | Sch 1559 (7)               | + 4                     |                             |
| 1507 (9)                 | 1496 (9)                 | – 11                    | 1500 (9)                   | 1497 (9)                   | – 3                     | $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ |
| 1470 (5)                 | 1470 (4)                 | 0                       | 1461 (8)                   | 1445(10)                   | – 16                    | $+\text{C}\equiv\text{O}$   |
| Sch 1438 (8)             |                          |                         |                            |                            |                         |                             |
| 1427 (9)                 | 1420(10)                 | – 7                     | 1421(10)                   | 1416(10)                   | – 5                     |                             |
| 1410(10)                 | 1403 (9)                 | – 7                     | 1409(10)                   | 1397 (9)                   | – 12                    |                             |
| 1383 (6)                 |                          |                         |                            | Sch 1390 (9)               |                         |                             |
|                          |                          |                         | 1370 (8)                   | 1367 (6)                   | – 3                     |                             |
| 1348 (9)                 | 1358 (6)                 | + 10                    | 1353(10)                   | 1346(10)                   | – 7                     | $\nu\text{C}\equiv\text{O}$ |
| 1332(10)                 | 1322 (8)                 | – 10                    | 1326 (8)                   | 1322 (9)                   | – 4                     |                             |
|                          |                          |                         | Sch 1269 (4)               | 1267 (3)                   | – 2                     |                             |
| 1250 (7)                 | 1252 (5)                 | + 2                     | 1245 (9)                   | 1235(10)                   | – 10                    |                             |
| 1221 (9)                 | 1232 (8)                 | + 11                    |                            |                            |                         |                             |
|                          | 1216 (9)                 |                         |                            |                            |                         |                             |
|                          |                          |                         | 1199 (2)                   | 1199 (2)                   | 0                       |                             |

[a] Die IR-Spektren von  $\text{M}(\text{tr})_2$ ,  $\text{M} = \text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ , und  $\text{M}(\text{tBtr})_2$ ,  $\text{M} = \text{Cu}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ , sind untereinander so ähnlich, daß nur die der Zn- und Hg-Komplexe aufgeführt sind.

Das wenig lösliche Quecksilbertropolonat ( $\text{Hg}(\text{tr})_2$ ) wurde bereits von Muetterties et al.<sup>[10]</sup> hergestellt, aber nicht näher charakterisiert. Für die Struktur gibt es mehrere Möglichkeiten: symmetrisches Chelat (3), unsymmetrisches Chelat oder offenes Enolat (4) sowie in Analogie zu (2) die Formeln mit  $\text{Hg}-\text{C}$ -Bindungen (5) und (6). Diese Frage wird nun an den besser löslichen Derivaten des tert.-Butyltropolons (tBtr) (7a)  $\rightleftharpoons$  (7b) mit Cu, Pd, Zn, Cd und Hg zugunsten der Struktur (4) ( $R = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) entschieden.

Methyläther (8a) und (8b), die gaschromatographisch getrennt und anhand der mit  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$  auseinandergezogenen NMR-Spektren zugeordnet wurden<sup>[12]</sup>.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Hg}(\text{tBtr})_2$  entspricht ganz dem der Komplexe mit Pd und Zn (Tabelle 1). Es enthält Signale für vier Protonen am Tropolonring und keine für OH- oder  $\text{Hg}-\text{CH}$ -Protonen, so daß Strukturen wie (5) und (6) ausgeschlossen sind, wie bereits früher vermutet<sup>[10]</sup>. Die IR-Spektren der Tropolonate und tert.-Butyltropolonate von Cu, Pd, Zn und Cd stimmen in den stark gekoppelten  $\text{C}=\text{O}$ - und  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Frequenzen des Liganden überein, die vom schwer löslichen  $\text{Hg}(\text{tr})_2$  und gut löslichen  $\text{Hg}(\text{tBtr})_2$  sind ähnlich, zeigen aber

[\*] Prof. Dr. H. Musso und Dr. K. Dietrich  
 Institut für Organische Chemie der Universität  
 75 Karlsruhe 1, Richard-Willstätter-Allee