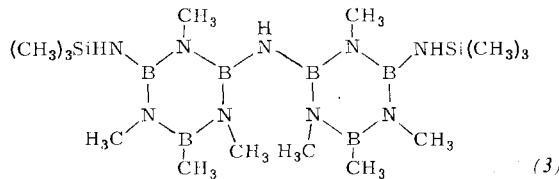


Mit ca. 25% Ausbeute läßt sich auch Bis(1,3,4,5-tetramethyl-6-trimethylsilylamino-2-borazinyl)amin (3) isolieren, $K_p = 150^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr (Badtemperatur bei Molekulardestillation).



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).

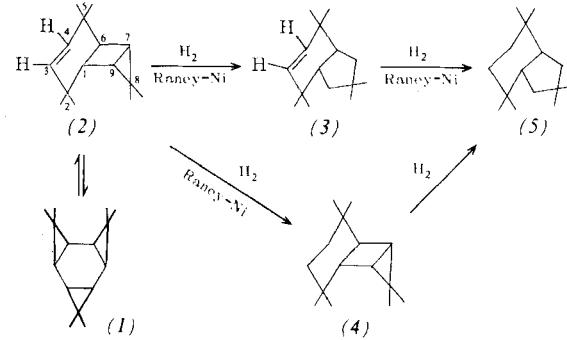
Valenzisomerisierung des Hexamethyl- σ -trishomobenzols^[1]

Von Paul Binger und John McMeeking^[*]

Das aus 3,3-Dimethylcyclopropen quantitativ zugängliche Hexamethyl- σ -trishomobenzol (1)^[2] unterliegt im Gegensatz zu den bisher bekannten Derivaten des 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- σ -tricyclo[4.3.0.0^{2,7}]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-

nen bei $\tau = 4.80$ und 4.87 ppm (AB-Problem, $J = 11\text{ Hz}$) sowie aus der Lage (7.68 ppm) und der dd-Aufspaltung ($J_{1,6} \approx 9\text{ Hz}$, $J_{1,9} \approx 5\text{ Hz}$) 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, 2 H)]. 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°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, $J = 11\text{ Hz}$, 1 H), 4.87 (d, $J = 11\text{ Hz}$, 1 H), 7.68 (dd, $J_{1,6} \approx 9\text{ Hz}$ und $J_{1,9} \approx 5\text{ Hz}$, 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°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^{2,4}.0^{5,7}]nonan.

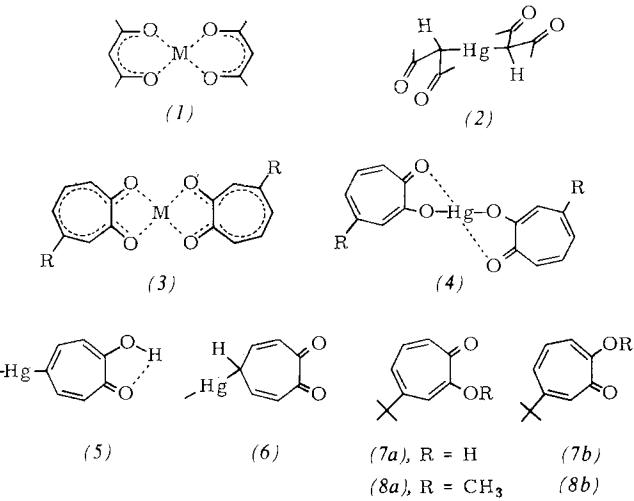
[2] P. Binger, G. Schröth u. J. McMeeking, Angew. Chem. 86, 518 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 465 (1974).

- [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. Kauffmann u. O. Schallner, Tetrahedron Lett. 1974, 3835.
[6] Die Interpretation des ^1H -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^[1]

Von Klaus Dietrich und Hans Musso^[*]

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



(7) wurde nach der üblichen Tropolonsynthese^[11] 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. ^1H -NMR-Signale der tert.-Butyltropolonderivate (CDCl_3 , δ 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
Pd(tBtr) ₂	—	7.55	7.15–7.35	1.33	271 (Zers.)
Zn(tBtr) ₂	—	7.81	6.94–7.37	1.27	346–347
Hg(tBtr) ₂	—	7.78	6.98–7.40	1.31	180–181

[a] J_{HH} ca. 1.5–3.0 Hz, J_{HHS} und J_{HSH} ca. 11 Hz.

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

$\text{Zn}(\text{tr})_2$	$\text{Hg}(\text{tr})_2$	$\Delta \frac{\mu}{\mu_0}$	$\text{Zn}(\text{tBtr})_2$	$\text{Hg}(\text{tBtr})_2$	$\Delta \frac{\mu}{\mu_0}$	Zuordnung [9]
1592 (8)	1591 (9)	— 1	1583 (9)	1583 (8)	0	vC=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	vC=C
1470 (5)	1470 (4)	0	1461 (8)	1445 (10)	— 16	+ C=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	vC=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 Muettteries et al.^[10] 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 Hg—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^[12].

Das ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Hg}(\text{tBtr})_2$ entspricht ganz dem Komplex mit Pd und Zn (Tabelle 1). Es enthält Signale für vier Protonen am Tropolonring und keine für OH- oder Hg—CH-Protonen, so daß Strukturen wie (5) und (6) ausgeschlossen sind, wie bereits früher vermutet^[10]. Die IR-Spektren der Tropolonate und tert.-Butyltropolonate von Cu, Pd, Zn und Cd stimmen in den stark gekoppelten $\text{C}=\text{O}$ - und $\text{C}=\text{C}$ -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