

Sättigung (ca. 1 g/20 ml); 2, 2,3-Dimethyl-2-buten in äquimolarer Menge, 3. Äthylaluminiumdichlorid (gewöhnlich 4 M in n-Hexan) im Verhältnis 1: 50 zum Alken. Die leicht exotherme Reaktion wird unter 40°C gehalten. Nach 10 min wird die Reaktionslösung mit wenig Wasser geschüttelt, um den Kata-

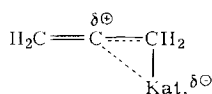
Tabelle 1. Beispiele für die [2+2]-Cycloaddition von Allenen (2) an Alkene oder Cycloalkene (1) zu Methylencyclobutanen (3). Alle Produkte wurden durch Elementaranalyse, Massenspektren, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren identifiziert. Äthylen, Propylen, Cyclohexen und 4,4-Dimethyl-2-penten reagierten nicht.

Verb.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	t [min]	Ausb. [%]
<i>cis</i> -(3a) [a]	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	15	40
<i>trans</i> -(3a) [b]	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	15	15
(3b)	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	H	15	45
(3c)	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	H	15	55
(3d)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	10	> 90
(3e)	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	< 10	> 90
(3f)	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	H	H		
(3g)	-(CH ₂) ₃ -		H	H	H	H	15	50
(3h)	-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -		H	H	H	H	10	45
(3i)	CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃	20	90
(3j)	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	15	5

[a] Dargestellt aus *cis*-2-Buten.

[b] Dargestellt aus *trans*-2-Buten.

Die katalytische Wirkung der Lewis-Säuren beruht wahrscheinlich auf einer Komplexierung des Allens, die zur Polarisierung einer seiner Doppelbindungen in Richtung auf ein Vinylkation führt:



Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, lassen sich auf diese Weise Methylencyclobutane einfach darstellen. Zu den Faktoren, die die Wahl des Alkens einschränken, gehören:

1. Eine ausreichende Elektronendichte an der Doppelbindung; 1-Alkene reagieren nicht, während die Reaktionsgeschwindigkeit in der Reihenfolge 1,2-Dialkyl- < 1,1,2-Trialkyl- < 1,1,2,2-Tetraalkyläthylen zunimmt (Cyclohexen reagiert nicht!).

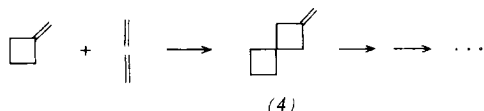
2. Sterische Hinderung; 4,4-Dimethyl-2-penten reagiert nicht.

3. Die Tendenz des Alkens zur kationischen Polymerisation.

Butadiene ergaben nur polymere Produkte, wie überhaupt die wichtigste Konkurrenzreaktion die Polymerisation des Alkens ist, die schließlich auch zur Inaktivierung des Katalysators führt. Während Methylallen noch mit Allen vergleichbar reagiert, erniedrigt weitere Alkylsubstitution die Ausbeuten.

Als Katalysatoren eignen sich die folgenden Lewis-Säuren: C₂H₅AlCl₂ (40), GaCl₃ (20), AlBr₃ (15), AlCl₃ (unbekannt), FeCl₃ (unbekannt). (In Klammern ist der Umsatz pro Katalysatormolekül für die Reaktion von Allen mit 2,3-Dimethyl-2-buten angegeben.)

Als Folgereaktion treten weitere Cycloadditionen auf, bei denen Spiroverbindungen (4) gebildet werden.



1,1,2,2-Tetramethyl-3-methylencyclobutan (3d)

In der nachstehenden Reihenfolge werden in Chlorbenzol unter Inertgas bei Raumtemperatur gelöst: 1. Allen bis zur

lysator zu zerstören, und vom Niederschlag abdekantiert. Die Lösung wird über Magnesiumsulfat getrocknet und (3d) durch fraktionierende Destillation isoliert; K_p = 118°C, Ausbeute: 90%.

Eingegangen am 20. Juni 1975 [Z 289]

CAS-Registry-Nummern:

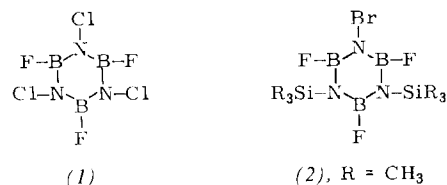
cis-(1a): 590-18-1 / *trans*-(1a): 624-64-6 / (1b): 109-68-2 / (1d): 563-79-1 / (1e): 565-77-5 / (1g): 142-29-0 / (1h): 628-41-1 / (2), (R⁵=R⁶=H): 463-49-0 / (2), (R⁵=H, R⁶=CH₃): 590-19-2 / (2), (R⁵=R⁶=CH₃): 59-96-8 / *cis*-(3a): 56391-07-2 / *trans*-(3a): 56391-68-3 / (3b): 54562-50-4 / (3c): 54562-51-5 / (3d): 54562-54-8 / (3e): 54562-57-1 / (3f): 54562-56-0 / (3g): 3642-22-6 / (3h): 36168-39-5 / (3i): 54562-53-7 / (3j): 56391-09-4.

- [1] R. B. Woodward u. R. Hoffmann: Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie. Verlag Chemie, Weinheim 1970.
- [2] R. Criegee u. A. Moschel, Chem. Ber. 92, 2181 (1959).
- [3] K. Griesbaum u. M. El-Abed, Chem. Ber. 106, 2001 (1973).
- [4] K. Griesbaum, J. Am. Chem. Soc. 86, 2301 (1964).
- [5] J. B. Koster, G. J. Timmermans u. H. van Bekkum, Synthesis 1972, 139.

N-Halogenborazine^[**]

Von Gernot Elter, Heinz-Jürgen Külps und Oskar Glemser^[*]

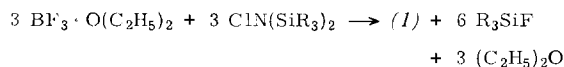
Bortrichlorid reagiert mit N-Chlor-bis(trimethylsilyl)amin unter Abspaltung von Trimethylchlorsilan zu Hexachlorborazin^[1], dem einzigen bisher bekannten N-Halogenderivat des Borazins^[2]. Während entsprechende Umsetzungen von BCl₃ oder BBr₃ mit N-Brom-bis(trimethylsilyl)amin nicht zum Borazinsystem führten^[1,3], konnten wir nun als Produkte der Reaktion von Bortrifluorid mit N-Halogensilylaminen zwei neue N-Halogenborazine isolieren:



[*] Prof. Dr. O. Glemser, Dr. G. Elter und Dipl.-Chem. H.-J. Külps
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Tammannstraße 4

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

Durch tropfenweise Vereinigung von $\text{ClN}(\text{SiR}_3)_2$ und $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ im Molverhältnis 1:1 bei -10°C , Abziehen der leichter flüchtigen Umsetzungsprodukte und Sublimation des Rückstandes bei $70^\circ\text{C}/50$ Torr erhält man 1,3,5-Trichlor-2,4,6-trifluorborazin (1) in 50% Ausbeute, $\text{Fp}=97^\circ\text{C}$ (nach Umkristallisieren aus Pentan).



Bei dieser Reaktion wird in geringem Maße auch die Stickstoff-Halogen-Bindung des Silylamins gespalten, denn als Nebenprodukte ließen sich die am Stickstoff teilweise silylierten Borazine $\text{B}_3\text{F}_3\text{N}_3\text{Cl}_2\text{SiR}_3$ und $\text{B}_3\text{F}_3\text{N}_3\text{Cl}(\text{SiR}_3)_2$ massenspektroskopisch nachweisen.

Leitet man gasförmiges BF_3 bei Raumtemperatur in eine 25proz. Lösung von $\text{BrN}(\text{SiR}_3)_2$ in CCl_4 , so wird nach analoger Aufarbeitung des Reaktionsgemisches (mehrmalige Sublimation bei $50^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr) 1-Brom-3,5-bis(trimethylsilyl)-2,4,6-trifluorborazin (2) in 16% Ausbeute erhalten, $\text{Fp}=50^\circ\text{C}$. Die Bildung eines *N*-Tribrom- oder -Dibromderivates konnte nicht beobachtet werden; als Nebenprodukt ließ sich lediglich $\text{B}_3\text{F}_3\text{N}_3(\text{SiR}_3)_3$ ^[4] abtrennen.

(1) und (2) bilden farblose Kristalle, die mit Wasser heftig reagieren; im Falle von (1) verläuft die Hydrolyse explosionsartig. Bei Feuchtigkeitsausschluß sind beide Verbindungen hingegen unbegrenzt haltbar. Ihre Zusammensetzung und Struktur wurden durch Elementaranalyse, Massen-, IR-, Raman- und NMR (^{11}B , ^{19}F , ^1H)-Spektren gesichert. Das IR-Gaspektrum von (1) zeigt die vBN-Hauptbande (1466 cm^{-1}) in dem für *B*-Trifluorborazine üblichen Bereich^[5].

Eingegangen am 4. Juli 1975 [Z 287]

- [1] N. Wiberg, F. Raschig u. K. H. Schmid, J. Organometal. Chem. 10, 29 (1967).
 [2] P. I. Paetzold, Z. Anorg. Allg. Chem. 326, 47 (1963); J. G. Haasnoot u. W. L. Groeneveld, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 3, 597 (1967).
 [3] R. E. Bailey u. R. West, J. Organometal. Chem. 4, 430 (1965).
 [4] G. Elter, O. Glemser u. W. Herzog, Chem. Ber. 105, 115 (1972).
 [5] A. Meller, Organometal. Chem. Rev. 2, 1 (1967).

Darstellung von $[\text{SiCl}_2\text{bipy}_2](\text{ClO}_4)_2$ durch Oxidation von $\text{SiCl}_2\text{bipy}_2$ ^[1]

Von Dieter Kummer und Tarimala Seshadri[*]

Durch Umsetzung von $\text{SiCl}_2\text{bipy}_2$ mit Methanol erhielten wir den ersten kationischen Bis(2,2'-bipyridyl)-Komplex des Siliciums $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2\text{bipy}_2]\text{Cl}_2$ ^[2]. Seine Eigenschaften, vor allem seine solvolytische Beständigkeit, machten die Kenntnis weiterer Vertreter dieser Verbindungsklasse wünschenswert.

Durch Umsetzung von $\text{SiCl}_2\text{bipy}_2$ (grünes Isomer^[3]) mit Chlor ist uns jetzt die Darstellung von $[\text{SiCl}_2\text{bipy}_2]\text{Cl}_2$ gelungen. Diese ebenfalls ungewöhnlich solvolysebeständige Verbindung läßt sich in methanolischer Lösung durch Ionenaustausch in das wenig lösliche $[\text{SiCl}_2\text{bipy}_2](\text{ClO}_4)_2$ (1) überführen, das in Form farbloser Kristalle isoliert wird. Die Elementaranalyse stimmt mit den berechneten Werten überein. Leitfähigkeits- und Molekulargewichtsmessungen (kryoskopisch) weisen den ionischen Aufbau und das Vorliegen eines 1:2-Elektrolyten in Methanol und Wasser nach^[4]. In frischen Lösungen ist kein Chlorid, wohl aber Perchlorat in der erwarteten Menge nachweisbar. ClO_4^- -Ionen liegen auch in der Festsubstanz vor (IR-Spektrum). Die Verbindung ist daher aus dem

$[\text{SiCl}_2\text{bipy}_2]^{2+}$ -Kation und ClO_4^- -Anionen aufgebaut. Aus dem ^1H -NMR-Spektrum geht die oktaedrische Struktur des Kations mit *cis*-Konfiguration der beiden Chloratome hervor (vgl. ^[2]).

Die Struktur des Komplexes ist von Bedeutung im Hinblick auf die bis vor kurzem unbekannte Struktur des grünen $\text{SiCl}_2\text{bipy}_2$. Da dessen Chlorierung als einfache Elektronenübertragungsreaktion ohne Veränderung der Atomanordnung ablaufen sollte, läßt die Struktur von $[\text{SiCl}_2\text{bipy}_2]^{2+}$ den Schluß zu, daß auch $\text{SiCl}_2\text{bipy}_2$ ein *cis*-oktaedrischer Komplex ist. Dies konnte inzwischen durch Röntgen-Strukturanalyse des grünen $\text{SiCl}_2\text{bipy}_2$ bestätigt werden^[5].

Bemerkenswert ist die solvolytische Stabilität des Kations von (1), in die auch die SiCl -Gruppen eingeschlossen sind. Lösungen in Methanol sind bei 25°C über Wochen beständig. Erst innerhalb von Monaten entsteht $[\text{Si}(\text{OMe})_2\text{bipy}_2]^{2+}$ (vgl. ^[2]). Temperaturerhöhung beschleunigt den Vorgang.

In wäßriger Lösung bildet sich erst innerhalb einiger Stunden merkbar $[\text{Si}(\text{OH})_2\text{bipy}_2]^{2+}$ ^[2]; die vollständige Umsetzung erfordert mehrere Tage.

In saurer Lösung verhält sich (1) ebenso, während OH^- -Ionen im Überschuß (>2 Äquivalente) sofort bipy freisetzen. Mit äquivalenten Mengen Base, z. B. NaOCH_3 , läßt sich eine Substitution der SiCl -Gruppen unter Erhaltung des Komplexations erreichen.

Arbeitsvorschrift:

Zur Aufschlammung von 1.54 g (3.74 mmol) grünem $\text{SiCl}_2\text{bipy}_2$ (aus $\text{Si}_2\text{Cl}_6 + 3 \text{bipy}$ ^[6]) in CH_2Cl_2 werden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit 0.5 g (6.6 mmol) Chlor kondensiert. Beim Auftauen unter Rühren tritt langsam Entfärbung unter Bildung eines gelblichen Produktes ein. Nach mehrstündigem Rühren wird das CH_2Cl_2 abgezogen, das Reaktionsprodukt ($[\text{SiCl}_2\text{bipy}_2]\text{Cl}_2$) in Methanol gelöst und auf eine Perchlorat-Ionenaustauschersäule (Merck Lewatit MP 5080) gegeben. Anschließend werden aus der Methanol-Lösung mit Äther feine farblose Kristalle von (1) gefällt. Zersetzungspunkt 184°C . Löslichkeit in Methanol ca. 3 g/l.

Eingegangen am 14. Mai 1975 [Z 258]

CAS-Registry-Nummern:

$\text{SiCl}_2\text{bipy}_2$: 55853-11-7 / $[\text{SiCl}_2\text{bipy}_2]\text{Cl}_2$: 55923-77-8 / $[\text{SiCl}_2\text{bipy}_2](\text{ClO}_4)_2$: 55925-19-4 / $[\text{Si}(\text{OMe})_2\text{bipy}_2]^{2+}$: 55853-12-8 / $[\text{Si}(\text{OH})_2\text{bipy}_2]^{2+}$: 55853-13-9.

- [1] 6. Mitteilung zur Chemie der Halogensilan-Addukte. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 5. Mitteilung: D. Kummer u. H. Köster, Z. Anorg. Allg. Chem. 402, 297 (1973).
 [2] D. Kummer u. H. Köster, Z. Anorg. Allg. Chem. 398, 279 (1973).
 [3] S. Herzog u. F. Krebs, Z. Chem. 8, 149 (1968).
 [4] M_r (in H_2O): gef. 221, ber. 610.27; $\Lambda_c = 117.8 \text{ cm}^2/\Omega \cdot \text{mol}$ (20°C), $c = 2.93 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ in Methanol.
 [5] A. G. MacDiarmid, persönliche Mitteilung.
 [6] D. Kummer u. H. Köster, Angew. Chem. 81, 897 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 878 (1969).

Bildung und Abfangen von 4,5-Didehydrotropon

Von Tomoo Nakazawa und Ichiro Murata[*]

Arinen wie Dehydrobenzol kommt als wichtigen synthetischen Zwischenstufen besonderes Interesse zu^[1]. An Dehydrotropon-Derivaten sind bisher Didehydrotropolon^[2] und Didehydrodibenzotropon^[3] bekannt. Wir berichten nun über das

[*] Prof. Dr. D. Kummer und Dr. T. Seshadri
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 75 Karlsruhe 1, Englerstraße 11

[*] Doz. Dr. T. Nakazawa und Prof. Dr. I. Murata
 Department of Chemistry, Faculty of Science
 Osaka University, Toyonaka, Osaka 560 (Japan)