

Eine einfache Synthese von N-Trialkyl-borazanen

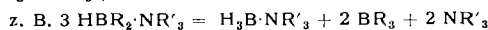
Von Dr. R. KÖSTER

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

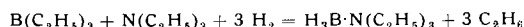
Die Hydrierung der Bor-Kohlenstoffbindung¹⁾ in Bortrialkylen mit Wasserstoff unter Druck führt zu Verbindungen der allgemeinen Formel:



Führt man diese Reaktion in Anwesenheit eines tertiären Amins aus, so erhält man infolge Disproportionierung von Zwischenverbindungen der Formel $HBR_2 \cdot NR'_3$ die in dieser Reihe stabilsten Additionsverbindungen der Amine²⁾, die N-trisubstituierten Borazane $H_3B \cdot NR'_3$ ³⁾:



Aus einem äquimolekularen Gemisch von Bortriäthyl und Triäthylamin wird beispielsweise zwischen 200 und 220 °C durch Einwirkung von Wasserstoff — die Höhe des Drucks ist für die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung maßgebend — neben Äthan das N-Triäthylborazan quantitativ gebildet.



Bei der Herstellung von Borazanen mit aliphatischen Aminen verläuft die Reaktion trotz der hohen Temperatur von etwa 200 °C ohne irgendwelche Komplikation, da die entstehenden Verbindungen thermisch sehr stabil sind. Man kann die Hydrierung auch durch Katalysatoren beschleunigen bzw. die Hydrierungstemperatur herabsetzen. Nötig ist dies jedoch nicht.

Bisher wurden so außer dem bereits bekannten, festen N-Trimethylborazan⁴⁾ folgende Verbindungen mit aliphatischen Resten am Stickstoff neu hergestellt:

N-Trialkylborazan	Fp	Kp
$H_3B \cdot N(C_2H_5)_3$	-4 °C	100–101 °C/12 mm
$H_3B \cdot N(C_2H_5)_2(n-C_4H_9)$	-33 bis -32 °C	125 °C/14 mm
$H_3B \cdot N(n-C_4H_9)_3$	—	87 °C/10–3 mm

Im Gegensatz zu dem sublimierbaren, festen N-Trimethylborazan sind die N-Trialkylborazane mit höheren Trialkylaminen destillierbare Flüssigkeiten. Beispielsweise ist das N-Triäthylborazan eine sehr bequem zu handhabende farblose, in den meisten organischen Solventien lösliche Flüssigkeit von Campher-ähnlichem Geruch. Sie ist bei Raumtemperatur nicht besonders luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

Die N-trisubstituierten Borazane eignen sich für vielerlei Umsetzungen. Hierüber wird später ausführlich berichtet werden.

Eingegangen am 10. Dezember 1956 [Z 422]

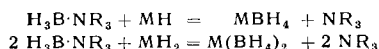
Neue Herstellungsmethoden für Metallborhydride

Von Dr. R. KÖSTER

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

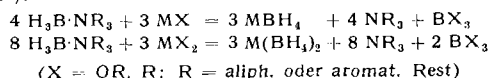
Obwohl N-Trialkylborazane⁵⁾ $H_3B \cdot NR_3$ thermisch sehr stabil sind, gelingt es leicht, aus ihnen sowohl Alkali- als auch Erdalkaliborhydride herzustellen.

Durch Einwirkung der N-Trialkylborazane auf die Suspension eines fein verteilten Metallhydrids MH bzw. MH_2 in einem geeigneten inerten Lösungsmittel (z. B. Kohlenwasserstoff oder Äther) erhält man beim Erhitzen auf über 100 °C nach folgenden Gleichungen die entsprechenden Metallborhydride in quantitativer Ausbeute⁶⁾:



Dabei wird das tert. Amin frei, und nach Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt als Rückstand das Alkali- bzw. Erdalkaliborhydrid in reiner Form. Es ist also, was nicht ohne weiteres vorausgesehen werden konnte, die komplexe Bindung von BH_3 an das tert. Amin schwächer als die an das Metallhydrid.

Statt der Metallhydride können auch die Alkoholate MOR bzw. $M(OR)_2$ oder die Metallverbindungen mit Kohlenwasserstoffresten MR bzw. MR_2 für die Herstellung der Borhydride verwendet werden⁶⁾:



¹⁾ R. Köster, diese Ztschr. 68, 383 [1956].

²⁾ H. I. Schlesinger, N. W. Flodin u. A. B. Burg, J. Amer. chem. Soc. 61, 1078 [1939].

³⁾ Zum Patent angemeldet.

⁴⁾ A. B. Burg u. H. I. Schlesinger, J. Amer. chem. Soc. 59, 780 [1937].

⁵⁾ Vgl. vorstehende Zuschrift.

⁶⁾ Zum Patent angemeldet.

Die bei der Umsetzung entstehenden Borsäureester oder Boralkyle bzw. -aryle werden entweder durch Destillation (bei leichtflüchtigen Bor-Verbindungen) oder durch Extraktion mit Hilfe eines Kohlenwasserstoffs von den komplexen Metallborhydriden abgetrennt. Diese Verfahren bieten dann Vorteile, wenn die betreffenden Metallhydride, wie z. B. das Magnesiumhydrid, nicht besonders leicht zugänglich sind.

Nach den angegebenen Methoden konnten bisher die Borhydride des Lithiums, Natriums, Kaliums, Magnesiums und Calciums hergestellt werden.

Soweit der Verf. feststellen kann, scheinen bei allen bisher für die technische Herstellung von Metallborhydriden in Frage kommenden Verfahren diese Hydride zunächst stets in Mischung mit anderen festen Metallverbindungen anzufallen, deren Abtrennung meist mehr oder weniger schwierig ist. Nach dem hier angegebenen Arbeitsprinzip ist es möglich, unmittelbar die reinen komplexen Metallborhydride in technisch leicht ausführbaren Arbeitsgängen zu erhalten.

Während diese Untersuchung lief, wurde ein Patent der Firma DuPont⁷⁾ bekannt, nach dem Metallborhydride aus Boralkylen, Alkali- bzw. Erdalkalihydriden (oder den Metallen selbst) und Wasserstoff hergestellt werden. Bei glattem Verlauf würde für diesen Prozeß das gleiche gelten. Die Angaben der Patentschrift entsprechen aber keinem glatten Verlauf⁸⁾. Zur Zeit der Anmeldung dieses Patents waren Boralkyle keine technisch zugänglichen Ausgangsstoffe.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Eingegangen am 10. Dezember 1956 [Z 423]

Über die Herstellung von Diboran

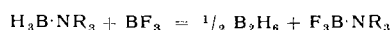
Von Dr. R. KÖSTER und Prof. Dr. K. ZIEGLER

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

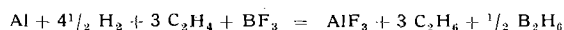
Die in den beiden voranstehenden Zuschriften erwähnten Verfahren eröffnen durch geeignete Kombinationen verschiedener jeweils sehr glatt verlaufender Reaktionen Möglichkeiten zur Herstellung von Diboran B_2H_6 . Die meisten der hierbei verwendeten Stoffe werden wiedergewonnen und sind im Kreislauf erneut einzusetzen.

Zwei vielleicht bedeutungsvolle Reaktionswege dieser Art sind die folgenden:

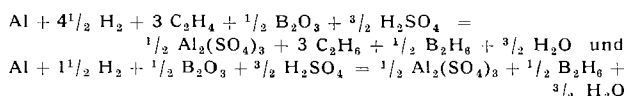
1.) Die N-Trialkylborazane reagieren bei der Einwirkung von Borfluorid unter Entstehung von reinem Diboran B_2H_6 ⁹⁾:



Da man die Borfluorid-Trialkylamin-Verbindung mit Aluminiumtrialkyl ohne weiteres wieder in die für die Hydrierung notwendige Mischung von Bortrialkyl und Trialkylamin zurückverwandeln kann und die Aluminiumtrialkyle¹⁰⁾ aus Aluminium, Olefin (z. B. Äthylen) und Wasserstoff zugänglich sind, gilt folgende Bruttogleichung für die Herstellung des Diborans:

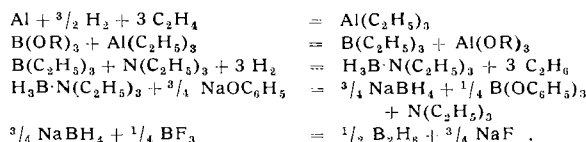


Bei einer Fabrikation im Großen würde auch das Fluor im Kreislauf geführt und auf Aluminiumsulfat als Endprodukt hingearbeitet werden können, auch ließe sich das Äthan in bekannter Weise in die Äthylen-Erzeugung zurückführen. Die Stoffbilanz würde dann in den Grenzen der folgenden zwei Bruttogleichungen liegen:



2.) Eine weitere ähnliche Kombination mehrerer Teilreaktionen¹⁾, bei denen andere Nebenprodukte entstehen, führt ebenfalls zum Diboran.

In ihren wesentlichen Teilstufen wird diese Möglichkeit durch folgende Vorgänge beschrieben:



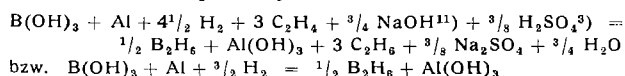
⁷⁾ A.P. 2729540 (DuPont), Erf. N. G. Fisher, angemeldet am 24. 9. 1945, erteilt am 3. 1. 1956.

⁸⁾ Vgl. auch R. Köster, diese Ztschr. 68, 383 [1956].

⁹⁾ Zum Patent angemeldet.

¹⁰⁾ K. Ziegler, H. G. Gellert, K. Zosel, H. Lehmkuhl u. W. Pfohl, diese Ztschr. 67, 424 [1955].

Im Zuge von Kreislaufverfahren führt dies, wie sich leicht zeigen läßt, zur Bruttogleichung:



bei Rückführung des Äthans und unter Verzicht auf die Erwähnung der wirtschaftlich bedeutungslosen Natriumsulfat-Bildung im Zuge des Gesamtprozesses.

Der Vorteil dieser Kombination würde in der leichten Regenerierbarkeit der Hilfsstoffe Alkohol (aus Aluminiumalkoholat) und Borfluorid (aus Natriumfluorid) sowie Phenol (aus $\text{B(OC}_2\text{H}_5)_3$) bestehen, ferner in der Gewinnung einer aktiven Tonerde Al(OH)_3 bzw. Al_2O_3 als Nebenprodukt. Die Menge des im Prozeß umlaufenden Fluors wäre $\frac{1}{4}$ von der in der unter 1.) angegebenen Reaktionsfolge.

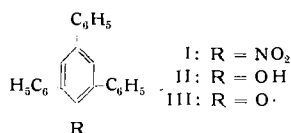
Eingegangen am 10. Dezember 1956 [Z 424]

2,4,6-Triphenyl-phenoxy, ein neues, durch Mesomerie stabilisiertes Sauerstoff-Radikal

Von Prof. Dr. K. DIMROTH und Dr. G. NEUBAUER

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

Aus 2,4,6-Triphenyl-nitrobenzol¹²⁾ (I) entsteht durch Reduktion, Diazotierung und Verkothen das 2,4,6-Triphenyl-phenol vom Fp 149–151 °C (II). Durch Oxydation seiner benzolischen Lösung mit Hexacyanoferrat-(III) liefert es in ausgezeichneter Ausbeute das Radikal III, das sich in Benzol rotorange, in Tetrachlorkohlentstoff tiefer rot, in Alkohol violettrot löst. Beim Einengen der benzolischen Lösung erhält man fast farblose Kristalle, die bei 140 °C in eine rotorange Schmelze übergehen.



Das Radikal ist ungewöhnlich stabil und verträgt in Benzol-Lösung selbst längeres Erwärmen auf 60 °C. Das Gleichgewicht $2 \text{RO} \rightleftharpoons \text{RO} - \text{OR}$ läßt sich sowohl durch Erwärmen als auch durch Verdünnen nach links verschieben (Erhöhung der Farbintensität). Durch die sehr große Geschwindigkeit dieser reversiblen Reaktion unterscheidet sich unser Radikal grundsätzlich von den ersten stabilen Sauerstoffradikalen, die St. Goldschmidt¹³⁾ darstellen konnte. Trotz dieser Stabilität ist das neue Sauerstoff-Radikal III ein starkes Oxydationsmittel: Tetramethyl-p-phenyldiamin-Salz wird momentan zum Wursterschen Blau oxydiert; mit Alkoholen und zahlreichen anderen, aktive H-Atome enthaltenden Verbindungen, auch katalytisch erregtem Wasserstoff, tritt Entfärbung ein. Beim Zusammengeben von farbigen Benzol-Lösungen des O-Radikals III und des Triphenylmethyls entsteht sofort eine farblose Lösung.

Interessant ist das Verhalten des Triphenyl-phenol-Radikals gegenüber Tri-t-butyl-phenol: Mit der farblosen Benzol-Lösung des Phenols tritt augenblicklich die tiefblaue Farbe des von Cl. D. Cook zuerst entdeckten und beschriebenen tiefblauen Tri-t-butyl-phenol-Radikals auf. Die Farbe bleicht allmählich wieder aus, weil dieses Radikal wegen der Möglichkeit auch als C-Radikal zu reagieren, weitere Umsetzungen, z. B. auch mit dem Luftsauerstoff, erfahren kann.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen den von Cl. D. Cook¹⁴⁾ und von E. Müller¹⁵⁾ in den letzten Jahren untersuchten Phenol-Radikalen, bei denen die Radikalstabilisierung durch raumerfüllende aliphatische Reste in o- und p-Stellung erfolgt, und unserem aryl-substituierten Radikal, bei dem sowohl Raumerfüllung als auch Mesomerie die Stabilisierung bewirkt, ist u. a. auch der, daß die Cook-Müllerschen Radikale nur monomer vorkommen.

Das IR-Spektrum des Radikals III unterscheidet sich wesentlich von dem des Phenols II durch Fehlen der Phenol-Bande bei 3530 cm^{-1} und einem Auftreten einer neuen Bande bei 1668 und 1645 cm^{-1} , sowie im Bereich um 1090 und 1010 cm^{-1} ¹⁶⁾.

Eingegangen am 11. Dezember 1956 [Z 419]

¹¹⁾ Diese Stoffe werden zur Phenolat-Bildung bzw. zur Rückumwandlung von NaF in $\frac{1}{2} \text{BF}_3$ gebraucht.

¹²⁾ K. Dimroth u. G. Bräuniger, diese Ztschr. 68, 519 [1956].

¹³⁾ St. Goldschmidt u. Mitarb., Ber. dtsh. Chem. Ges. 55, 3194 [1924]; Liebigs Ann. Chem. 438, 202 [1924]; 445, 123 [1925]; 478, 1 [1930].

¹⁴⁾ Cl. D. Cook u. Mitarb., J. org. Chemistry 18, 261 [1953]; J. Amer. chem. Soc. 75, 6245 [1953]; 77, 1783 [1955]; 78, 2002, 3797 [1956].

¹⁵⁾ E. Müller u. Mitarb., Z. Naturforsch. 8b, 694 [1953]; Chem. Ber. 87, 922, 1605 [1954]; 88, 601, 1819 [1955]; 89, 1402, 1738 [1956].

¹⁶⁾ Wir danken Dr. P. Hartmann u. Prof. W. Siedel, Farbwerke Hoechst, für Aufnahmen und Diskussion der IR-Spektren.

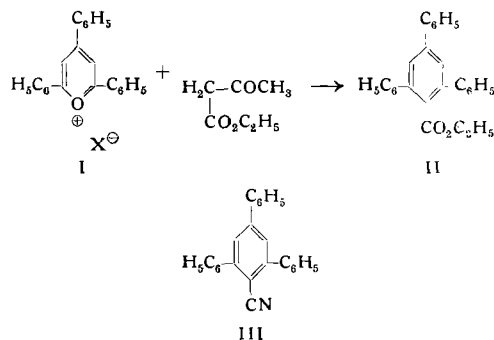
Darstellung aromatischer Verbindungen aus Pyrylium-Salzen

Von Prof. Dr. K. DIMROTH

und Dr. G. NEUBAUER

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

2,4,6-Triphenyl-pyrylium-salze (I) lassen sich mit Nitromethan in 2,4,6-Triphenyl-nitrobenzol überführen¹⁷⁾. Setzt man unter sehr ähnlichen Reaktionsbedingungen mit Acetessigester um, so erfolgt bei etwa 2 molarem Alkaliüberschuß unter Abspaltung der Acetyl-Gruppe Ringschluß zum 2,4,6-Triphenyl-benzoesäure-äthylester (Fp 93 °C) (II):



Die freie Säure von II, durch Behandeln des Esters mit methanol. KOH erhalten, kristallisiert in weißen Nadeln vom Fp 256 °C. Setzt man das Pyryliumsalz mit Cyanessigester um, so erhält man in guter Ausbeute das 2,4,6-Triphenyl-benzonitril (III) vom Fp 167 °C, das wie II den Ausgangspunkt für viele interessante Stoffe bildet, die sich sämtlich durch eine große Mesomeriestabilisierung auszeichnen.

Durch derartige Umsetzungen sind triarylsubstituierte aromatische Verbindungen aller möglichen Stoffklassen zugänglich geworden. Geht man von 2-Methyl-4,6-diaryl-substituierten Pyryliumsalzen aus und kondensiert mit CH-aktiven Systemen, dann erhält man 3,5-arylierte Benzol-Derivate¹⁸⁾.

Eingegangen am 11. Dezember 1956 [Z 420]

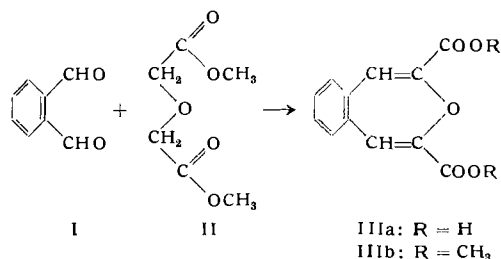
Ein Sauerstoff-haltiges ungesättigtes 7-Ring-System

Von Prof. Dr. K. DIMROTH

und Dipl.-Chem. H. FREYSCHLAG

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

Die von uns dargestellten dreifach ungesättigten Siebenringe mit einem Stickstoff¹⁹⁾ oder mit einem Schwefel²⁰⁾ als Heteroatom besitzen Eigenschaften, die aromatischen Systemen nahekommen. Es gelang jetzt nach dem gleichen Verfahren, durch Kondensation von o-Phthalaldehyd (I) mit Diglykolsäure-dimethylester (II), die homologe Sauerstoff-Verbindung, die 4,5-Benzo-oxa-cycloheptatrien-dicarbonsäure-(2,7) (IIIa) kristallisiert und analysenrein (Fp 258–260 °C) zu isolieren. Reaktionsmedium ist Methanol-Natriummethylat oder tert. Butanol/Kalium-t-butylat.



¹⁷⁾ K. Dimroth u. G. Bräuniger, diese Ztschr. 68, 519 [1956]; K. Dimroth, G. Neubauer u. Möllenkamp, unveröffentl.

¹⁸⁾ Vgl. dazu O. Diels u. K. Alder, Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 718 [1927].

¹⁹⁾ K. Dimroth u. H. Freyschlag, diese Ztschr. 68, 518 [1956]; Ber. dtsh. chem. Ges. 89, 2602 [1956]. Dargestellt wurden die Azacycloheptatrien-Derivate mit N-Br, N-CH₃ und N-C₆H₅; letzteres erweist sich als besonders stabil und für weitere Untersuchungen geeignet. Fp der Säure 205–207 °C, des Dimethylesters 183 °C, des Diäthylesters 136–137 °C.

²⁰⁾ K. Dimroth u. G. Lenke, diese Ztschr. 68, 519 [1956]; Ber. dtsh. chem. Ges. 89, 2608 [1956].