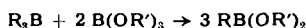
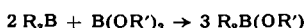


Erhitzt man eine Mischung aus einem Bortrialkyl und einem Borsäureester — bei tief siedenden Reaktionspartnern arbeitet man in geschlossenen Gefäßen unter Druck — auf etwa 200 °C und höher, so erhält man die im Gegensatz zu einer Mitteilung von P. A. McCusker²⁾ thermisch außerordentlich stabilen Monoalkyl-borsäureester.



Außerdem bilden sich bei den Umsetzungen Dialkyl-borsäureester.

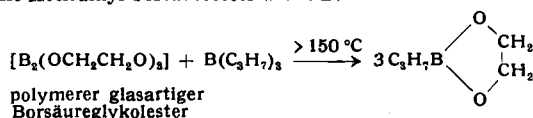


Diese Verbindungen zerfallen im allgem. in Bortrialkyle und Monoalkyl-borsäureester.



In einigen Fällen gelingt es allerdings, auch reine Dialkyl-borsäureester durch Umsetzung von Bortrialkylen mit Borsäureestern zu gewinnen. Insbesondere die Ester der Diäthyl-borsäure erhält man in guten Ausbeuten unmittelbar aus Bortriäthyl und einem Borsäureester bei höherer Temperatur.

Auch aus Estern der Borsäure mit mehrwertigen Alkoholen (z. B. Glykol) entstehen mit Bortrialkylen beim Erhitzen quantitativ die Monoalkyl-borsäureester wie z. B.



Nach der neuen Methode konnten bisher eine größere Zahl reiner Mono- und Dialkyl-borsäureester sowie durch anschließende Hydrolyse mehrere Alkylborsäuren hergestellt werden. Hierüber sowie über die entspr. Herstellung von Arylborsäureestern aus Bortriarylen und Borsäureestern durch Komproportionierung wird demnächst im einzelnen berichtet.

Im Vergleich mit bekannten Darstellungsmethoden für Alkylborsäureester aus Bortrialkylen³⁾ (Oxydation, Alkoholyse u. a.) bietet die neue Methode den großen Vorteil, daß keine an Bor gebundenen Alkyl-Gruppen verloren gehen. Gegenüber den bekannten Darstellungsmethoden aus Borsäureestern³⁾ (Alkylierung mit Metallalkylen usw.) besteht der Vorzug, daß bei den Komproportionierungsreaktionen die Aufarbeitung (Destillation) der Reaktionsprodukte außerordentlich einfach ist. Es werden keinerlei Hilfsstoffe benötigt, wie dies beispielsweise auch bei der Darstellung von Alkylborsäureestern aus den entspr. Alkylborhalogeniden durch Alkoholyse der Fall ist.

Alkylborsäureester sind u. a. als Zwischenstoffe für die Herstellung von Bortrialkylen interessant. Mit Aluminiumtrialkylen reagieren sie unter Austausch der Ester-Gruppen gegen Alkyl-Gruppen.



Dadurch wird mit Hilfe der Komproportionierungsreaktion die unmittelbare Umsetzung von Borsäureestern $B(OR')_3$ mit Aluminiumtrialkylen zu Bortrialkylen⁴⁾ in zwei glatt verlaufende Teilreaktionen zerlegt. Dies kann aus bestimmten Gründen sehr vorteilhaft sein.

Eingegangen am 26. November 1958 [Z 707]

¹⁾ H. Meerwein u. H. Sönke, J. prakt. Chem. 147, 252 [1936]. —

²⁾ P. A. McCusker, XVI. Int. Kongreß für reine und angewandte Chemie (Paris, Juli 1957); ref. diese Ztschr. 69, 677 [1957]. — ³⁾ M. F. Lappert, Chem. Reviews 56, 985 ff. [1956] bringt eine Zusammenfassung bis 1955; die spätere Literatur enthält keine grundsätzlich neuen Darstellungsmethoden für Alkylborsäuren oder deren Ester. —

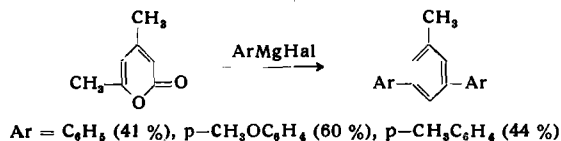
⁴⁾ R. Köster, Liebigs Ann. Chem. 618, 31 [1958].

Neue Synthese aromatischer Kohlenwasserstoffe

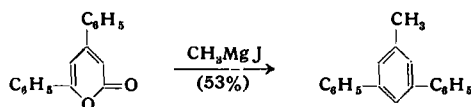
Von Doz. Dr. R. GOMPPER
und Dipl.-Chem. O. CHRISTMANN

Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische
Technologie der T. H. Stuttgart

Sorgt man bei den Umsetzungen des 4,6-Dimethyl-cumalins mit Arylmagnesiumhalogeniden dafür, daß stets mehr Cumalin als Grignard-Verbindung vorhanden ist, so wird die Bildung der α -Pyrene zurückgedrängt und es läuft folgende Reaktion ab (Ausbeuten in Klammern):



Sie läßt sich z. B. noch dadurch abwandeln, daß man 4,6-Di-phenyleumalin mit Methylmagnesiumjodid umsetzt:



Es können so einfach einheitliche 1,3,5-Tri-alkylaryl-benzole hergestellt werden, deren Struktur durch den Syntheseverlauf eindeutig festgelegt ist.

Eingegangen am 26. November 1958 [Z 711]

Eine neue Synthese von β -Ketocarbonsäure-amiden und substituierten Chinolinen

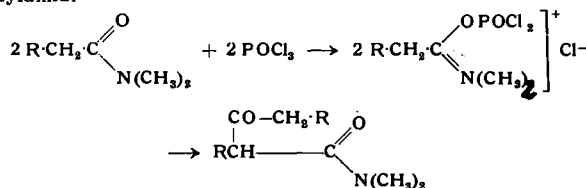
Von Prof. Dr. H. BREDERECK,

Doz. Dr. R. GOMPPER und Dr. K. KLEMM

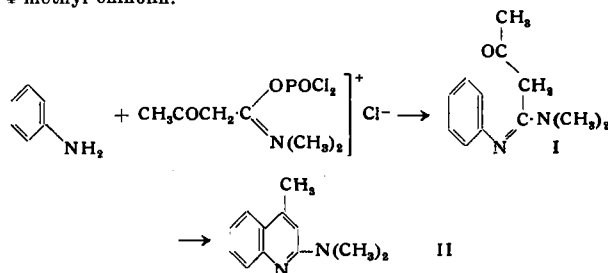
Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische
Technologie der T. H. Stuttgart

Das Addukt aus N,N-disubstituiertem Formamid und Phosphoroxychlorid spielt eine Rolle bei der Synthese von Aldehyden nach Vielsmeier/Haack. Die Beschäftigung mit einem solchen Komplex führte uns u. a. zu einer neuen Synthese von N,N-disubstituierten β -Ketoamiden sowie von substituierten Chinolinen.

N,N-Dimethyl-carbonsäureamide erleiden unter dem Einfluß der molaren Menge Phosphoroxychlorid Eigenkondensation zu β -Keto-N,N-dimethylamiden. Diese mit guten Ausbeuten verlaufende Synthese ist insbesondere für die Darstellung der auf anderem Wege schwer zugänglichen α -substituierten β -Ketoamide von Bedeutung. So entsteht aus N,N-Dimethyl-propionamid das α -Propionyl-propionsäure-N,N-dimethylamid und aus N,N-Dimethyl-buttersäureamid das α -Butyryl-buttersäure-N,N-dimethylamid.



Das Acetylacet-N,N-dimethylamid gibt mit Anilin in Gegenwart von Phosphoroxychlorid über das Amidin I das 2-Dimethylamino-4-methyl-chinolin.



Wegen der gleichzeitigen Entstehung des Anilino-crotonsäure-N,N-dimethylamids (aus dem β -Ketoamid und Anilin) ist die Chinolin-Ausbeute nur mäßig. Geht man jedoch von dem leicht zugänglichen β -Dimethylamino-crotonsäure-N,N-dimethylamid aus, so erhält man unter Abspaltung von Dimethylamin II in guter Ausbeute.

Die vorstehende Chinolin-Synthese ist allgemein auf aromatische Amine anwendbar. Wir haben sie durchgeführt mit substituierten Anilinen sowie mit Naphthylaminen.

Eingegangen am 26. November 1958 [Z 708]

Synthese von α - und γ -Pyranen

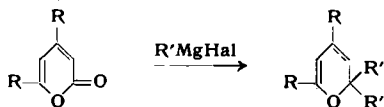
Von Doz. Dr. R. GOMPPER

und Dipl.-Chem. O. CHRISTMANN

Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische
Technologie der T. H. Stuttgart

Im Gegensatz zu den Benzopyranen (α - und γ -Chromene, Xanthene) sind die einfachen α - und γ -Pyrane noch unbekannt (eine Ausnahme bildet die γ -Pyrane-2,6-dicarbonsäure). Wir haben gefunden, daß α -Pyrane einfach und in guten Ausbeuten aus α -

Pyronen (Cumalinen) und metallorganischen Verbindungen (insbes. Grignard-Verbindungen) hergestellt werden können (Ausbeuten in Klammern):



R = CH₃, R' = C₆H₅ (52 %), p-CH₃C₆H₄ (83 %), o-CH₃C₆H₄ (86 %), p-(CH₃)₂CHC₆H₄ (90 %), C₆H₅CH₂ (R=HO; 83 %), CH₃ (65 %), C₂H₅ (51 %), n-C₃H₇ (87 %), n-C₄H₉ (85 %), n-C₈H₁₇ (99 %).

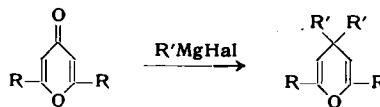
R = C₆H₅, R' = CH₃ (38 %), n-C₃H₇ (63 %).

Bei den Umsetzungen mit Arylmagnesiumhalogeniden hat man darauf zu achten, daß die Grignard-Verbindung stets im Überschuß vorhanden ist.

Die Struktur der α-Pyrane geht aus den Elementaranalysen, den UV- und IR-Spektren sowie aus der Tatsache hervor, daß sie mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin nicht reagieren. Die Möglichkeit,

daß es sich um valenztautomere α,β-ungesättigte Ketone handelt, wird auch durch die Hydrierung ausgeschlossen, die z. B. beim 4,6-Dimethyl-2,2-di-n-butyl-α-pyran zum entspr. Tetrahydropyran führt.

Ersetzt man die α-Pyrone durch γ-Pyrone, so entstehen bei analoger Arbeitsweise γ-Pyrane:



R = CH₃, R' = CH₃ (16 %), n-C₃H₇ (46 %), n-C₄H₉ (50 %), n-C₈H₁₇ (51 %), C₆H₅ (23 %), p-CH₃C₆H₄ (28 %).

(Die Bildung der Pyriliumsalze¹⁾ läßt sich durch richtige Wahl der Reaktionsbedingungen verhindern bzw. zurückdrängen). Die γ-Pyrane sind weniger beständig als die α-Pyrane, zeigen jedoch in ihren UV- und IR-Spektren große Ähnlichkeit mit diesen.

Eingegangen am 28. November 1958 [Z 710]

¹⁾ A. Baeyer u. J. Piccard, Liebigs Ann. Chem. 384, 208 [1911].

Versammlungsberichte

Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte und Gesellschaft Deutscher Chemiker

Vom 29. September bis 2. Oktober 1958 in Wiesbaden

Eine Festsitzung und Vortragsagung der GDCh fand im Rahmen der 100. Versammlung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte am 29. 9. statt. Aus Anlaß dieser Tagung wurden Prof. Dr. phil. Dr. rer. nat. h. c. Dr. med. h. c. Dr.-Ing. E. h. H. Meerwein (Marburg/L.) und Prof. Dr. rer. nat. Dr. phil. h. c. Dr. med. h. c. Dr. rer. nat. h. c. A. Kühn (Tübingen) die Ehrenmitgliedschaft der Gesellschaft verliehen; Prof. Dr. phil. G. Schramm (Tübingen) erhielt die Liebig-Denkmedaille der GDCh (vgl. Nachr. Chem. u. Techn. 6, 287 [1958]).

Aus den wissenschaftlichen Vorträgen:

E. SEGRE, Berkeley (USA): *Neue Atomarten und Antimaterie*¹⁾.

Die Kernphysik hat in den letzten Jahren viel Prinzipielles zur Chemie beigetragen, insbes. die Füllung der Lücken im Periodensystem und dessen Ausdehnung in der Richtung wachsender Atomnummern durch die Entdeckung künstlicher Elemente und der Transurane.

In neuester Zeit ist es möglich geworden, neuartige Atome zu erzeugen. Man hat z. B. Elektronen durch Mesonen ersetzt, und zwar nicht nur in Atomen, sondern auch in Wasserstoff-Molekeln. Im Innern des Kernes findet man, wenn man tiefer geht, daß in den sog. Hyperfragmenten die Kernneutronen durch Λ-Teilchen ersetzt werden können.

Seit kurzem hat sich sogar die Möglichkeit, negative Atomnummern zu erzeugen, verwirklicht. Dirac hatte schon vor vielen Jahren das positive Elektron vorausgesagt und Anderson hat es in der kosmischen Strahlung gefunden. Die erweiterte Anwendung der Idee der charge conjugation auf alle anderen Teilchen hat zu Voraussage und Nachweis des Antiprotons und Antineutrons²⁾ geführt.

Die ungeheure Reaktionsfähigkeit der Antimaterie, sobald sie mit Materie in Berührung kommt, ist eine besondere Eigenschaft, die das natürliche Vorkommen der Antimaterie auf Erden, ja sogar in unserem galaktischen System, verhindert. Einzelne Kerne (Antiprotonen, Antineutronen) dagegen sind beobachtbar und ihr Studium hat manche interessanten neuen Fragen wachgerufen.

W. GROTH, Bonn: *Deutsche Versuche zur Anreicherung der Uran-Isotope*³⁾.

Das zuerst von G. Hertz angegebene Gasdiffusionsverfahren ist während des Krieges in den USA für die Anreicherung der Uran-Isotope zu einem technischen Großbetrieb entwickelt worden.

In den letzten Jahren wurden in Deutschland zwei weitere Methoden laboratoriumsmäßig ausgearbeitet: Erstens die Trenndüse von E. W. Becker und Mitarbeitern, bei der das Isotopenmisch unter geeigneten Druckbedingungen aus einer Düse austritt und dabei teilweise räumlich entmischt wird, so daß man es trennen kann.

¹⁾ Erscheint demnächst ausführlich in dieser Ztschr.

²⁾ Vgl. diese Ztschr. 69, 171, 449 [1957].

³⁾ Erscheint ausführlich in Chemie-Ing.-Techn.

Zweitens die thermisch gesteuerte Gegenstrom-Gaszentrifuge, deren Theorie 1941 von H. Martin und W. Kuhn entwickelt wurde, während die konstruktiven und experimentellen Arbeiten seit 1942 von K. Beyerle, W. Groth, P. Harbeck und Mitarbeitern ausgeführt wurden. Bei diesem Verfahren wird der in einem vertikalen Zentrifugenrotor erzielte radiale Einzeltrennschritt, der im Gegensatz zu allen anderen Trennverfahren nur von der absoluten und nicht von der relativen Massendifferenz abhängt, durch eine geeignete Gegenstromkonvektion des Gases innerhalb des Rotors um einen Faktor vervielfacht, der von der Länge und dem Durchmesser des Rotors und vom Strömungsprofil der Gegenstromkonvektion abhängt.

O. BAYER, Leverkusen: *Das organische Makromolekül*¹⁾.

Nach einer historischen Einleitung über die geistige Verwirrung, die bis in die zwanziger Jahre hinein über den chemischen Aufbau der makromolekularen Substanzen noch herrschte, wurde über die neuesten Möglichkeiten zur Herstellung von Makromolekülen berichtet. Die Morphologie des Makromoleküls wurde besonders beleuchtet und die Eigenschaften der Makromoleküle in Beziehung zu dem Verhältnis kristalliner und amorpher Bereiche gesetzt. Die heutige Problematik wurde herausgestellt und die synthetischen Makromoleküle mit den biologischen verglichen.

TH. WIELAND, Frankfurt/M.: *Aus der Chemie der Polypeptide*¹⁾.

G. SCHRAMM, Tübingen: *Viren und Nucleinsäuren*¹⁾.

Aus den wissenschaftlichen Vorträgen der Versammlung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte:

A. BUTENANDT, München: *Wirkstoffe des Insektenreiches*.

Vortr. zeigte die gegenwärtigen Probleme an mehreren Beispielen, u. a. an der gen-abhängigen Augenpigmentbildung und den Ommochromen. Diese Farbstoffe leiten sich aus dem Tryptophan-Stoffwechsel ab. Während die Ommatine zu den Phenoxazon-Farbstoffen gehören, konnte für die schwefelhaltigen Ommine eine Phenthiazon-Struktur wahrscheinlich gemacht werden. Der Weiselzellenfuttersaft (Gelée royale) der Honigbiene, der ein befruchtetes Bienenei zur Königin determiniert, enthält als spezifischen Inhaltsstoff Biopterin, das sich auch bei Königinnenlarven nachweisen läßt, jedoch im Arbeiterinnenfutter und in Arbeiterinnenlarven nicht vorkommt. Es tritt schon in der Futterdrüse der Arbeiterinnen auf, die die Königinnenlarven füttern. Die physiologische Bedeutung des Biopterins für die Entwicklung der Biene ist noch nicht bekannt; dieses Problem wird derzeit bearbeitet.

Die Metamorphose der Insekten wird durch drei Hormone gesteuert, von denen das Häutungshormon Ecdyson bisher als einziges Insektenhormon kristallisiert dargestellt werden konnte. Es ist ein stickstoff-freies Hormon C₁₈H₃₀O₄, das zwei Kohlenstoffringe, eine Carbonyl-Gruppe, mindestens 2 Hydroxyl-Gruppen