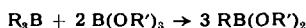
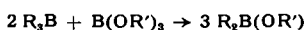


Erhitzt man eine Mischung aus einem Bortrialkyl und einem Borsäureester — bei tief siedenden Reaktionspartnern arbeitet man in geschlossenen Gefäßen unter Druck — auf etwa 200 °C und höher, so erhält man die im Gegensatz zu einer Mitteilung von P. A. McCusker²⁾ thermisch außerordentlich stabilen Monoalkyl-borsäureester.



Außerdem bilden sich bei den Umsetzungen Dialkyl-borsäureester.

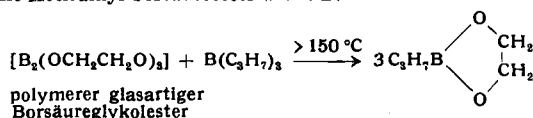


Diese Verbindungen zerfallen im allgem. in Bortrialkyle und Monoalkyl-borsäureester.



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. —

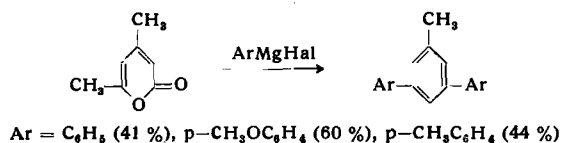
⁴⁾ R. Köster, Liebigs Ann. Chem. 618, 31 [1958].

Neue Synthese aromatischer Kohlenwasserstoffe

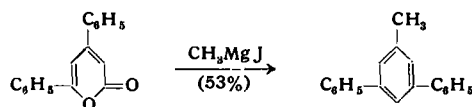
Von Doz. Dr. R. GOMPPER
und Dipl.-Chem. O. CHRISTMANN

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 -Pyrane 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

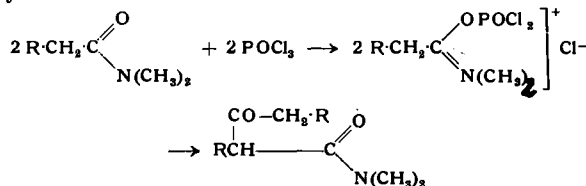
Von Prof. Dr. H. BREDERECK,

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

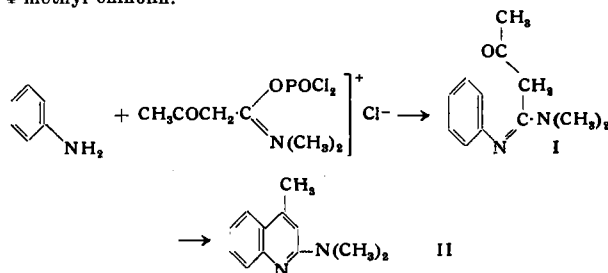
Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische
Technologie der T. H. Stuttgart

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 -