

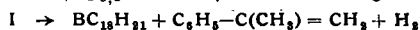
Synthesen neuartiger Bor-Heterocyklen

Von Dr. R. KÖSTER und Dr. K. REINERT

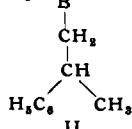
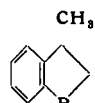
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Vor kurzem¹⁾ wurde berichtet, daß Bor-tri-(2-phenyl-propyl)^{2,3)} (I), im Gegensatz zu höhermolekularen Bortrialkylen bei der Destillation trotz Olefin-Abspaltung keine Borwasserstoff-Verbindungen bildet. Die Vermutung, daß beim Erhitzen derartiger Boralkyle Verbindungen entstehen, in denen das Bor an aromatische Kohlenstoff-Atome gebunden ist, hat sich bestätigt.

Aus I erhält man z. B. bei 180–200 °C und 10⁻¹ bis 10⁻³ Torr in hoher Ausbeute neben α -Methylstyrol und Wasserstoff eine einheitlich siedende (K_{p0,5} = 126 °C) Bor-Verbindung BC₁₈H₂₁:

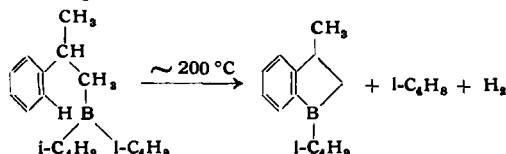


Analytisch und durch Umwandlungsreaktionen, über die später berichtet wird, konnte sichergestellt werden, daß es sich bei der luftempfindlichen Flüssigkeit um den Vertreter einer neuen Verbindungsklasse, das B-(2-Phenyl-propyl)-3-methyl-boro-indan (II) handelt.



Die dehydrierende Ringschlußreaktion ist ziemlich allgemein für Boralkyle anwendbar, wenn man bei Temperaturen bis etwa 250 °C arbeitet. Z. B. wird aus Bor-tri-(2-phenyl-äthyl) das entsprechende B-(2-Phenyl-äthyl)-boro-indan gebildet; neben Styrol und Wasserstoff entsteht hierbei auch Äthylbenzol. Auch die entsprechenden Sechsring-Verbindungen (Boro-tetraline) sind so darstellbar, z. B. aus Bor-tri-(3-phenyl-propyl).

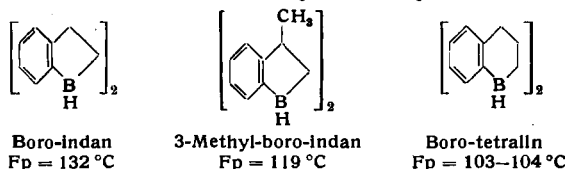
Die Umsetzungen verlaufen besonders glatt und übersichtlich, wenn man anstelle von Bor-trialkarylen gemischte Bor-dialkylmonoalkaryle bzw. Mischungen von Bor-trialkarylen und Bortrialkarylen (im Verhältnis 2:1) oder auch Alkaryl-diborane der thermischen Ringschlußreaktion unterwirft. So bildet sich beispielsweise das B-Isobutyl-3-methyl-boro-indan in bis zu 90-proz. Ausbeute beim Erhitzen von 2 Mol Bor-triisobutyl und 1 Mol Bortri-(2-phenyl-propyl) auf etwa 200 °C. Da das sich hierbei abspaltende Olefin (Isobutylen) leicht flüchtig ist, kann unter Atmosphärendruck gearbeitet werden.



Bisher wurden folgende Verbindungen (farblose Flüssigkeiten) synthetisiert:

B-(2-Phenyl-äthyl)-boro-indan	K _{p11} = 175 °C
B-(2-Phenyl-propyl)-3-methyl-boro-indan	K _{p0,5} = 126 °C
B-Isobutyl-3-methyl-boro-indan	K _{p11} = 109 °C
B-Äthyl-3-methyl-boro-indan	K _{p11} = 98 °C
B-Isobutyl-boro-tetralin	K _{p11} = 119 °C

Die entsprechenden Grundkörper (Borwasserstoff-Verbindungen) der Bor-Heterocyklen konnten durch Einwirkung von Wasserstoff unter Druck bei 160 °C²⁾ erhalten werden. Die festen, gut kristallisierten Stoffe sind in Lösung wie die Alkyldiborane dimer.



Boro-indan
Fp = 132 °C

3-Methyl-boro-indan
Fp = 119 °C

Boro-tetralin
Fp = 103–104 °C

Eingegangen am 14. Mai 1959 [Z 779]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

¹⁾ R. Köster, Liebigs Ann. Chem. 618, 31, 42 [1958]. — ²⁾ R. Köster, diese Ztschr. 68, 383 [1956]; 70, 413 [1958]. — ³⁾ R. Köster, diese Ztschr. 69, 684 [1957].

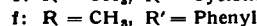
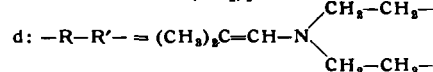
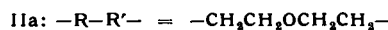
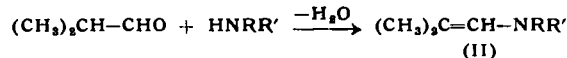
Einfache Darstellung von Enaminen aus Isobutyraldehyd

Von Dr. E. BENZING*)

Monsanto Research SA., Zürich

Zur Darstellung von Enaminen aus Aldehyden setzt man 1 Mol Aldehyd mit 2 Mol sekundärem Amin zu Alkyliden-bisaminen (I) um und bindet das Reaktionswasser mit K₂CO₃¹⁾. Aus I entstehen bei der Destillation unter Abspaltung von sekundärem Amin Enamine (II). Isobutyraldehyd bildet mit Wasser ein Azeotrop, was sich zur Entfernung des Reaktionswassers bei der

Darstellung von Enaminen dieses Aldehyds ausnutzen läßt. Bei dieser Arbeitsweise können Aldehyd und Amin im Molverhältnis 1:1 eingesetzt werden.



1-Morpholino-isobuten-(1) (IIa). In einem Kolben mit aufgesetztem Wasserabscheider nach Dean Stark und Rückflußkühler werden 43,6 ml Morpholin (0,5 Mol) und 46 ml Isobutyraldehyd (0,5 Mol) langsam vermischt. Nach Zugabe von so viel überschüssigem Aldehyd, wie dem Totvolumen des Wasserabscheiders entspricht, wird unter Rückfluß gekocht. In 3 h scheiden sich 9 ml H₂O ab. Die anschließende Vakuumdestillation liefert 66,0 g = 93,5 % farbloses Öl vom K_{p11} 56–57 °C. n_D²⁰ = 1,4670. UV-Spektrum in Cyclohexan: $\lambda_{\max} = 226 \text{ m}\mu$, $\epsilon_{\max} = 4690$.

Analogue wurden dargestellt: 1-Piperidino-isobuten-(1) (IIb)²⁾ 94 %, farbloses Öl vom K_{p14} 52 °C. n_D²⁰ = 1,4679. UV-Spektrum in Cyclohexan: $\lambda_{\max} = 226 \text{ m}\mu$, $\epsilon_{\max} = 5180$.

1-Pyrrolidino-isobuten-(1) (IIc)³⁾ 89 %, farbloses Öl vom K_{p38} 70–71 °C. n_D²⁰ = 1,4740. UV-Spektrum in Cyclohexan: $\lambda_{\max} = 235 \text{ m}\mu$, $\epsilon_{\max} = 4690$.

N,N'-Di-isobuten-(1)-yl-piperazin (IId) 89 %, farbloses Öl vom K_p 66–67 °C, das kristallin erstarrt, Fp 35–37 °C. UV-Spektrum in Cyclohexan: $\lambda_{\max} = 229 \text{ m}\mu$, $\epsilon_{\max} = 13500$.

N-Isobuten-(1)-yl-N-methyl-cyclohexylamin (IIe) 75 %, farbloses Öl vom K_{p18} 96 °C. n_D²⁰ = 1,4740. UV-Spektrum in Cyclohexan: $\lambda_{\max} = 230-231 \text{ m}\mu$, $\epsilon_{\max} = 2600$.

N-Isobuten-(1)-yl-N-methylanilin (IIIf) 87 %, farbloses Öl vom K_{p0,1}: 50–53 °C. n_D²⁰ = 1,5578. UV-Spektrum in Cyclohexan: $\lambda_{\max} = 263-265 \text{ m}\mu$, $\epsilon_{\max} = 13750$; $\lambda_{\min} = 226 \text{ m}\mu$, $\epsilon_{\min} = 5020$.

Wie das letzte Beispiel zeigt, sind so auch Enamine aus aromatischen Aminen gut zugänglich, während ihre Darstellung nach Mannich schlecht oder gar nicht gelingt. Weitere Vorzüge des neuen Verfahrens sind: bessere Ausbeuten, geringerer Aufwand an Ausgangsprodukten und Arbeitsvereinfachung. Das Verfahren versagte mit Diäthyl- und Dimethylamin wegen deren niedrigem Siedepunkt, und mit Diäthylamin vermutlich wegen sterischer Hinderung.

Eingegangen am 18. Juni 1959 [Z 798]

*) Kurze Originalmitteilung, die anderenorts nicht mehr veröffentlicht wird. — ¹⁾ C. Mannich u. H. Davidsen, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 2106 [1936]. — ²⁾ Von C. Mannich u. H. Davidsen¹⁾ dargestellt ohne Angabe der Ausbeute. — ³⁾ Von G. Opitz, H. Hellmann u. H. W. Schubert, Liebigs Ann. Chem. 623, 112 [1959] in 73 % Ausbeute nach¹⁾ dargestellt.

Über das Tris-(trimethylsilyl-methyl)-amin

Von Dr. A. ZAPPEL

Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen

In der Reihe der (Trimethylsilyl-methyl)-amine sind bisher nur das prim. und sek. Amin bekannt^{1,2)}.

Bei der Darstellung größerer Mengen des prim. und sek. Amins aus Trimethyl-chlormethyl-silan bzw. dem entspr. Brom-Derivat und Ammoniak wurden aus den Destillations-Rückständen geringe Mengen einer Substanz isoliert, deren Analyse der Formel des tert. Amins entspricht.

	Kp [°C]	Zündpunkt [°C]	d ₄ ²⁰ [g/cm ³]	n _D ²⁰
prim.	93	235	0,7697 ³⁾	1,4168 ³⁾
sek.	57 (12 Torr)	165	0,780	1,4268
tert.	55 (0,4 Torr)	100	0,807	1,4419

Die Zündpunkte der drei Amine wurden nach einer etwas abgewandelten Methode in Anlehnung an die ASTM-Vorschrift D 286–30 gemessen. In feiner Verteilung, z. B. beim Filtrieren durch ein Filter, kann sich das tert. Amin auch bei Zimmertemperatur entzündend. Der Entzündung geht eine auffallende Nebelbildung voraus.

Eingegangen am 29. Juni 1959 [Z 801]

¹⁾ J. E. Noll, J. L. Speier u. B. F. Daubert, J. Amer. chem. Soc. 73, 3867 [1951]. — ²⁾ L. H. Sommer u. J. Rockett, J. Amer. chem. Soc. 73, 5130 [1951].