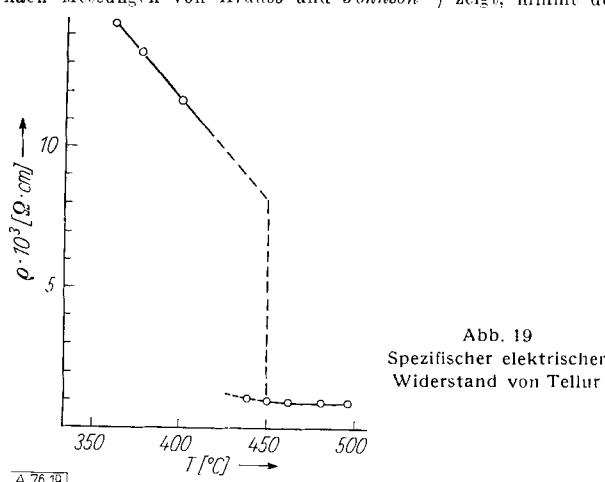


in der Schmelze mit steigender Temperatur der metallische Anteil größer wird.

Tellur leitet, namentlich bei höheren Temperaturen, den elektrischen Strom schon recht gut ($\rho_{350^\circ\text{C}} = 15 \cdot 10^{-3} \Omega\text{-cm}$). Wie Abb. 19 nach Messungen von Krauss und Johnson⁴⁷⁾ zeigt, nimmt der



Widerstand mit steigender Temperatur im festen Zustand ab und springt dann beim Schmelzpunkt von etwa $8 \cdot 10^{-3}$ auf $0,7 \cdot 10^{-3} \Omega\text{-cm}$, d.h. auf etwa $1/11$ (ähnlich wie Ge, vgl. S. 986). Er ist damit ähnlich wie der von geschmolzenem As beim Schmelzpunkt. Der Temperaturkoeffizient des Widerstandes in der Schmelze ist beim Te wie beim As negativ; es soll noch untersucht werden, wie er sich über einen größeren Temperaturbereich ändert. Wir haben überhaupt den Eindruck, daß zwischen dem Verhalten der As- und der Te-Schmelze eine gewisse innere Verwandtschaft besteht.

Aus dem vorstehenden ergibt sich, daß man auch bei sehr leicht zugänglichen Elementen durch Anwendung verhältnismäßig einfacher Untersuchungsmethoden Ergebnisse gewinnen kann, die neue Einblicke in ihren Aufbau gestatten. Für den Chemiker, der sich für die Bindungsverhältnisse zwischen den Atomen interessiert, liegen auch bei den Elementen noch interessante Probleme vor.

Dem Fonds der chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung auch dieser Untersuchungen.

Eingegangen am 18. August 1960 [A 76]

⁴⁷⁾ C. A. Kraus u. E. W. Johnson, J. physic. Chem. 32, 1289 [1928].

Neue Wege zur Herstellung von Natriumboranat und dessen Verwendung

Von Dr. FRIEDRICH SCHUBERT und Dr. KONRAD LANG

Anorganische Abteilung der Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen

Herrn Prof. Dr. Dr. E. h. Ulrich Haberland zum 60. Geburtstag gewidmet

Natriumboranat (Natriumborhydrid) gewinnt in zunehmendem Maße an technischer und wissenschaftlicher Bedeutung. Zu seiner Herstellung wurde ein von metallischem Natrium, Wasserstoff, entwässertem Borax und Quarzsand ausgehendes Verfahren entwickelt. Die Eigenschaften des Natriumboranats werden zusammenfassend beschrieben. Ferner wird über die Verwendung des Natriumboranates als selektiv wirkendes Reduktionsmittel sowie als Ausgangsprodukt für die Herstellung von Boranaten anderer Metalle und einer Vielzahl von Borverbindungen wie Borwasserstoffen, Borazanen, Bortrialkylen, Alkyldiboranen, Estern der Alkylborsäuren bzw. Alkylthioborsäuren und Aminoborazanen berichtet.

I. Einleitung

Boranate — besonders das technisch am einfachsten zugängliche Natriumboranat — gewinnen zunehmend an wissenschaftlicher wie technischer Bedeutung. Schon bald nach ihrer Entdeckung durch H. I. Schlesinger (1939) fanden sich erste Anwendungsbiete. So sollte Uran-IV-boranat als flüchtige Uranverbindung an Stelle von Uranhexafluorid zur Isotopen trennung herangezogen werden^{1,2)}; außerdem diente Natriumboranat als Ausgangsprodukt für die Herstellung der bis vor kurzem als Hochenergietreibstoffe aktuellen Alkypentaborane bzw. Alkyldekaborane³⁾.

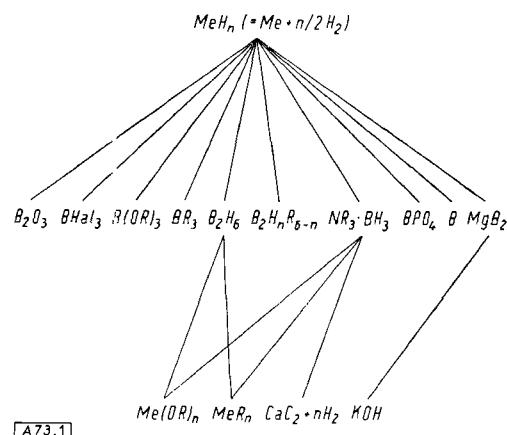
Natriumboranat ist weiterhin ein Reduktionsmittel hoher Reduktionskapazität; besonders wertvoll ist, daß es im Gegensatz zu den Alanaten gegen Wasser relativ beständig ist und seine Reduktionswirkung ausgesprochen selektiven Charakter besitzt. So können Carbonylgruppen neben Kohlenstoff-Mehrfachbindungen reduziert werden. Durch Zusätze bestimmter Aktivatoren läßt sich die Zahl der reduzierbaren Verbindungen um einige Verbindungsklassen erweitern.

Zusätzliche Bedeutung hat Natriumboranat als Ausgangsprodukt für die Herstellung einer Vielzahl von Bor-

verbindungen, wie Boranaten anderer Metalle, Borwasserstoffen, Borazanen, Bortrialkylen, Alkyldiboranen, Alkylborsäureestern und Folgeprodukten dieser Stoffe.

II. Herstellung

In der Literatur sind etwa 80 größtenteils durch Patente geschützte Prozesse zur Herstellung und Isolierung von Metallborhydriden, besonders Natriumboranat, beschrieben. Abb. 1 gibt eine schematische Übersicht über die wich-



A 73.1

Abb. 1. Schema der wichtigsten Boranat-Synthesen

¹⁾ H. I. Schlesinger u. H. C. Brown, J. Amer. chem. Soc. 75, 186 [1953]; AP. 2534533 [1945].

²⁾ H. I. Schlesinger u. H. C. Brown, J. Amer. chem. Soc. 75, 219 [1953].

³⁾ Chem. Engng. News 35, Nr. 39, 24 [1957].

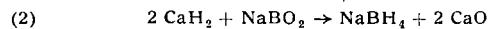
tigsten Kombinationen der als Ausgangsstoffe dienenden Metall- bzw. Borverbindungen.

Aus dieser großen Zahl von Verfahren fand nur die von *H. I. Schlesinger* und *H. C. Brown¹⁾* beschriebene Reaktion von Natriumhydrid mit Borsäuretrimethylester bei etwa



260 °C technische Anwendung. Die Umsetzung wird in hochsiedenden Mineralölen durchgeführt^{4,5)} und stellt das in den USA zur Zeit ausgeübte Verfahren dar⁶⁾.

Bei den Farbenfabriken Bayer hatten frühere Arbeiten über Metallhydride zu einem Herstellungsverfahren für Calciumhydrid durch Druckhydrierung von Calciumcarbid geführt⁷⁾. Eine während einiger Zeit auch technisch ausgeübte Boranat-Synthese beruht auf der Umsetzung des Calciumhydrids mit Natriummetaborat bei 450 bis 500 °C und 60 atm Wasserstoff-Überdruck⁸⁾.



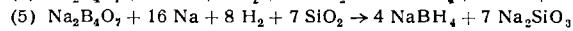
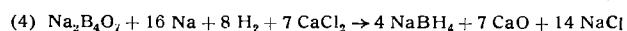
Dieser Prozeß ist eine Festkörperreaktion. Um die Reaktionspartner möglichst vollständig umzusetzen, mußten sie extrem fein vorgemahlen, sehr gut vermischt und anschließend briekettiert werden, um Substanzverluste durch Staubflug, der außerdem Verstopfungen in den Rohrleitungen hervorgerufen hätte, auszuschließen. Das Verfahren war bereits wirtschaftlicher als das amerikanische, doch wirkten sich die Aufbereitungsprozesse für die Ausgangsprodukte als Belastung aus.

Ein im Anschluß an diesen „Calciumhydrid-Metaborat-Prozeß“ entwickeltes Verfahren vermeidet diese Schwierigkeiten. Setzt man bei 450 bis 500 °C und 3 atü Wasserstoffdruck Natrium mit Borax um, dann erhält man Natriumboranat. Die Ausbeuten sind jedoch nicht befriedigend, da ähnlich wie bei der schon von *Schlesinger* beschriebenen Reaktion Gl. (3)¹⁾ ein Teil des eingesetzten Natriumtetraborat-



reagiert mit dem intermediär entstehenden Natriumoxyd zu Metaborat oder Orthoborat reagiert, das sich mit Natrium und Wasserstoff nicht mehr zu Boranat umsetzt.

Versetzt man jedoch das Reaktionsgemisch mit Calciumchlorid oder besser Siliciumdioxyd, dann reagiert das Natriumoxyd zu Natriumchlorid bzw. Natriumsilicat weiter, und das gesamte als entwässerter Borax eingesetzte Bor wird mit über 90% Ausbeute in Boranat übergeführt⁹⁾:



Eine weitere verfahrenstechnische Verbesserung erzielt man durch vorheriges Verschmelzen von Borax und Quarzsand zu einem Borosilikat¹⁰⁾. Dabei wird das Borat anscheinend aktiviert, da die Umsetzung rascher und ohne Auftreten von Nebenreaktionen verläuft.

Bei der Reaktionstemperatur von 450 bis 500 °C liegt das Natrium geschmolzen vor. Der Prozeß ist also keine Festkörperreaktion. Die Ausgangsprodukte brauchen daher nicht extrem fein vorgemahlen zu werden. Der relativ geringe Reaktionsdruck von 3 atü schließt eine Zersetzung des Boranates aus und ermöglicht die Verwendung vergleichsweise einfacher Apparaturen.

Bei der Wahl der Ausgangsstoffe ist man nicht an Natriumtetraborat gebunden, vielmehr können Borate beliebiger Zusammensetzung, beispielsweise Orthoborat oder

¹⁾ M. D. Banus u. R. W. Bragdon, AP. 2720444 [1954] (Metal Hydrides Incorp.).

²⁾ W. H. Schechter, DBP.-Anm. C 10649 und C 10650 [1955] (Cally Chemical Comp.).

³⁾ W. S. Fedor, M. D. Banus u. D. P. Ingalls, Ind. Engng. Chem. 49, 1664 [1957].

⁴⁾ D. Goerrig, DBP 944487 [1954].

⁵⁾ D. Goerrig, W. Schabacher u. F. Schubert, DBP. 1036222 [1956] (Farbenfabriken Bayer A.G.).

⁶⁾ F. Schubert, K. Lang u. W. Schabacher, DBP. 1067005 [1957] (Farbenfabriken Bayer A.G.).

⁷⁾ F. Schubert, K. Lang u. A. Bürger, DAS 1088930 [1957] (Farbenfabriken Bayer A.G.).

Triborat, mit ähnlich gutem Erfolg eingesetzt werden. Durch Zusatz bestimmter Mengen Quarzsand erhält man als Nebenprodukte Natriumsilicate definierter Zusammensetzung, die für besondere Anwendungsgebiete geeignet sind^{9,10)}.

Aus dem bei diesen Prozessen anfallenden Boranat-Silicat-Gemisch wird das NaBH₄ bei Raumtemperatur unter Druck mit flüssigem Ammoniak extrahiert¹¹⁾. Das Natriumboranat fällt hierbei in reiner Form an. Das Fließschema des gesamten Prozesses zeigt Abb. 2.

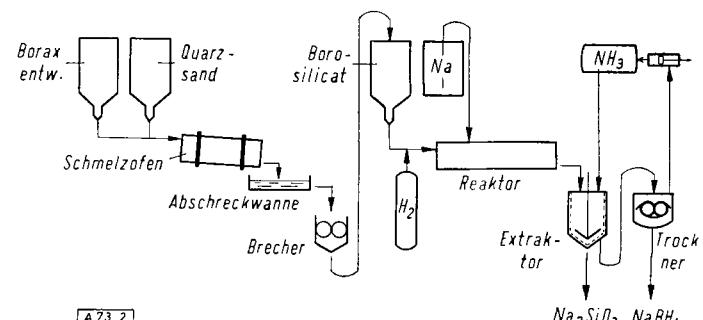
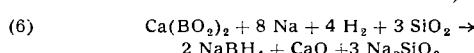
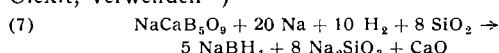


Abb. 2. Fließschema der Natriumboranat-Herstellung

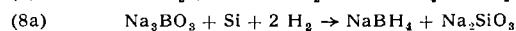
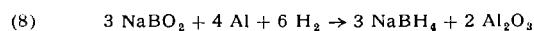
Erdalkaliborate, beispielsweise Calciummetaborat, reagieren mit Natrium, Wasserstoff und Siliciumdioxyd analog den Natriumboraten zu Natriumboranat¹²⁾. Man kann da-



her für die Synthese von Natriumboranat auch wasserfreie, erdalkalimetall-haltige Borat-Mineralien, z. B. geglühten Ulexit, verwenden¹²⁾



Die Untersuchung des Systems Natrium/Wasserstoff/Borat/Siliciumdioxyd/Natriumboranat/Natriumsilicat ergibt ein durch das Vorliegen mehrerer Phasen außerordentlich kompliziertes Bild. Doch führt die Beobachtung, daß die Boranat-Synthese auch außerhalb des durch Wasserstoffdruck und Temperatur gegebenen Existenzbereiches des Natriumhydrids mit gleich guten Ergebnissen abläuft, zu der Arbeitshypothese, daß die Boranatbildung mit einer Reduktion des Borates, die auch mit nichthydridischen Reduktionsmitteln erreicht werden kann, gekoppelt ist. Gestützt wird diese Ansicht durch die Darstellung von Natriumboranat durch Umsetzung von Natriummetaborat mit Aluminium und Wasserstoff¹³⁾ bzw. von Natriumorthoborat mit Silicium und Wasserstoff¹⁴⁾.



Diese Deutung des Reaktionsablaufes dürfte auch bei anderen Hydrierungsreaktionen mit Metallhydriden Gültigkeit besitzen.

III. Eigenschaften

Natriumboranat ist ein weißes, kubisch flächenzentriertes Kristallisierendes Salz ($a = 6,15 \text{ \AA}$). Mit Wasser bildet es ein Dihydrat, das bei 36,4 °C in die wasserfreie Verbindung übergeht. Seine thermische Beständigkeit ist für Doppelhydride beachtlich; so kann es an Luft ohne Veränderung auf 300 °C erwärmt werden, im Vacuum beginnt die Zersetzung bei 400 °C und wird oberhalb 550 °C lebhaft. Ent-

¹¹⁾ K. Lang u. F. Schubert, DBP. 1051254 [1958] (Farbenfabriken Bayer A.G.).

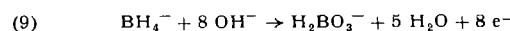
¹²⁾ K. Lang u. F. Schubert, DBP.-Anm. F 23992 [1957], Belg. P. 570256 [1958] (Farbenfabriken Bayer A.G.).

¹³⁾ F. Schubert, K. Lang u. W. Schabacher, DBP. 1053476 [1957] (D. Goerrig).

¹⁴⁾ D. Goerrig, DAS. 1078098 [1958].

zündet man Natriumboranat mit freier Flamme, so brennt es ruhig ab.

Die Dichte beträgt 1,074 g/cm³. Die Bildungsenthalpie berechnet sich zu $\Delta H_{298}^{\circ} = -46,15 \text{ kcal/Mol}$ ¹⁵⁾, die Reduktionsaffinität nach Gl. (9) zu $\Delta F_{298}^{\circ} = -228,9 \text{ kcal/Mol}$ und hieraus das Potential des Halbelements zu $E_{298}^{\circ} = -1,24 \text{ V}$ ¹⁶⁾.



Natriumboranat löst sich in polaren Lösungsmitteln. In protonenaktiven Solventien tritt je nach dem „sauren Charakter“ des Protons eine mehr oder weniger rasche Zersetzung unter Wasserstoffentwicklung ein. Eine Übersicht über die Löslichkeit gibt Tabelle 1.

Lösungsmittel	Temp. [°C]	Löslichkeit (g NaBH ₄ /100 g Lösgsmtl.)
Wasser	25	55
flüss. Ammoniak	25	104
Äthylendiamin	75	22
n-Propylamin	28	9,7
Isopropylamin	28	6
n-Butylamin	28	4,9
Pyridin	25	3,1
Morpholin	25	1,4
Methanol	20	16,4 (Zers.)
Äthanol	20	4,0 (Zers.)
Isopropanol	20	0,25
Tetrahydrofurfurylalkohol	20	14,0 (Zers.)
Tetrahydrofuran	20	0,1
Athylenglykoldimethyläther	0	2,6
	20	0,6
Diäthylenglykoldimethyläther	0	1,7
(„Diglym“)	25	5,5
	45	8,0
	75	0,0
Dimethylformamid	20	18

Tabelle 1. Löslichkeit von Natriumboranat

IV. Anwendung

a) Als Reduktionsmittel

Natriumboranat enthält 10,6 Gewichts-% Wasserstoff, dem nach Pauling negative Teilladungen zuzuordnen sind und der daher reduzierende Eigenschaften besitzt. Die Verwendung von Natriumboranat als Reduktionsmittel wird dadurch begünstigt, daß das Salz in Wasser gut löslich und bei Abwesenheit von Säuren oder Schwermetallsalzen gegen Wasser weitgehend beständig ist. Durch Zusatz von Alkalihydroxyd lassen sich die wässrigen Lösungen noch weiter stabilisieren. Jedoch ist beim Lagern größerer Mengen wässriger, auch alkalischer Boranat-Lösungen auf eine genügende Abführung der Hydrolysenwärme (ca. 64 kcal/Mol NaBH₄) zu achten. Außer Wasser werden für Reduktionen auch Alkohole oder bestimmte Äther als Lösungsmittel verwendet.

Da Natriumboranat bei Abwesenheit von Aluminium- oder Borhalogeniden die Kohlenstoff-Mehrfachbindung nicht angreift, können auch in ungesättigten Verbindungen Aldehyd-, Keton- und Säurechlorid-Gruppen selektiv reduziert werden¹⁷⁾. Der Reduktion durch Natriumboranat sind auch Peroxyde¹⁸⁾, Schiffssche Basen¹⁹⁾ sowie eine große Zahl von anorganischen Anionen und Kationen²⁰⁾ zugänglich.

Carbonsäureester, Carbonsäureanhydride, Nitrile und Carbonsäureamide werden durch Natriumboranat redu-

¹⁵⁾ S. R. Gunn u. L. R. G. Green, J. Amer. chem. Soc. 77, 6197 [1955].
¹⁶⁾ W. H. Stockmeyer, D. W. Rice u. C. C. Stephenson, J. Amer. chem. Soc. 77, 1980 [1955].

¹⁷⁾ H. I. Schlesinger u. H. C. Brown, AP. 2683721 [1952].

¹⁸⁾ E. H. Jensen: A Study on Sodium Borohydride, Nyt Nordisk Forlag Arnold Busck, Copenhagen 1954.

¹⁹⁾ J. H. Billman u. A. C. Diesing, J. org. Chemistry 22, 1068 [1957].

²⁰⁾ H. I. Schlesinger, H. C. Brown, A. E. Finholt, J. R. Gilbreath, H. R. Hoekstra u. E. K. Hyde, J. Amer. chem. Soc. 75, 215 [1953]; H. C. Brown, Analytic Chem. 27, 156 [1955]; G. W. Schaeffer u. S. M. Emilius O.S.F., J. Amer. chem. Soc. 76, 1203 [1954].

Ausgangsprodukt	Reduktion mit			
	NaBH ₄	NaBH ₄ + LiBr, CaJ ₂	NaBH ₄ + AlCl ₃	NaBH ₄ + BF ₃
RCHO	+	+	+	+
R ₂ C=O	+	+	+	+
RCOOH			+	+
RCOONa				
RCOOR'		-	-	
(RCO) ₂ O			-	
RCOCl	+	+	+	
RC≡N			+	
RCONR' ₂			+	
(RCO) ₂ NR'				
R-NO ₂	+			
R-CH=N-R'	+			
R-CH=CH ₂			+	+
R-N=N-R		-	-	-
R-O-OH	+			
R-S-S-R			+	
R-SO ₂ Cl			+	
R-CH-CH ₂				
\ O				
O=C=O		+		
RCH(OR) ₂				
R-CH-C=O				
CH ₂ O		+		+
\ CH ₂				

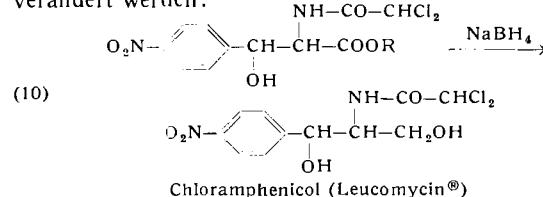
Tabelle 2. Reduktion mit NaBH₄

ziert, wenn man dem Reaktionsgemisch Aluminium-, Gallium-, Titan- oder Borhalogenide zusetzt; Olefine werden hierbei in Boralkyle übergeführt^{21, 22, 53, 54)}. Lithiumbromid und Calciumjodid steigern infolge intermediärer Lithium- bzw. Calciumboronatbildung ebenfalls die Reduktionswirkung des Natriumboranates.

Eine Übersicht über Reduktionen mit Natriumboranat gibt Tabelle 2, weitere Hinweise finden sich bei Gaylord²³⁾.

Anwendungstechnisches Interesse findet die Reduktionswirkung des Natriumboranates bei der Stabilisierung von Cellulose^{21, 25)}, die auf einer Hydrierung der Carbonylgruppen beruht, und bei der Bleiche von Holzschliff²⁶⁾. Ketosteroide^{21, 27)} und Streptomycin²⁸⁾ werden durch Natriumboranat stereospezifisch hydriert.

In den Elberfelder Laboratorien der Farbenfabriken Bayer wurde bei der Ausarbeitung einer neuen Chloramphenicol-Synthese gefunden, daß Natriumboranat die Estergruppe der N-halogenacetylierten bzw. N-azidoacetylierten p-Nitrophenylserinester zur Alkoholgruppe reduziert, wobei die Säureamid-Funktion erhalten bleibt²⁹⁾, wogegen einfache Carbonsäureester durch NaBH₄ nicht verändert werden:



²¹⁾ H. C. Brown u. B. C. Subba Rao, J. Amer. chem. Soc. 78, 2582 [1956]; H. C. Brown, AP. 2856428 [1955], 2925437 [1956].

²²⁾ H. C. Brown u. B. C. Subba Rao, J. org. Chemistry 22, 1135 [1957]; H. C. Brown, AP. 2925438 [1957].

²³⁾ N. G. Gaylord: Reductions with Complex Metal Hydrides, Interscience Publishers, New York 1956.

²⁴⁾ A. Metler, Aust. P. 165066 [1955] (Australian Paper Manuf. Lim.); Techn. Assoc. Pulp Paper Ind. (TAPPI) 36, 366 [1953], 38, 682 [1955], 39, 722 [1956].

²⁵⁾ E. I. Jullander, DAS. 1045386 [1957] (Mo och Domsjö Aktiebolag).

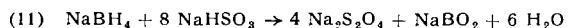
²⁶⁾ Chem. Engng. News 37, Nr. 21, 44 [1959].

²⁷⁾ W. G. Dauben u. J. F. Eastham, J. Amer. chem. Soc. 73, 4463 [1951].

²⁸⁾ M. A. Kaplan, AP. 2790792 [1953] (Bristol Laboratories Inc.).

²⁹⁾ W. Meiser, FP. 1179341 [1957] (Farbenfabriken Bayer A.G.), dtsch. Prior. 1956.

Bisulfit lässt sich nach Gl. (11) durch Natriumboranat in Dithionit überführen³⁰). Diese Reaktion kann zur Verküpfung von Küpenfarbstoffen benutzt werden³¹).



Bei der Reduktion organischer Verbindungen wie Küpenfarbstoffen, aromatischen Nitroverbindungen usw. mit Natriumboranat in wässriger Lösung kann die Reaktionsgeschwindigkeit durch Zusatz von Katalysatoren erheblich gesteigert werden. Hierfür eignen sich Metallsole, beispielsweise von Zinn, Arsen, Nickel oder Platin, komplexe Verbindungen von Kupfer-, Kobalt-, Nickel-, Chrom- oder Molybdänsalzen mit Glykol, Äthanolamin, Äthylendiamin bzw. Diketonen und anorganische oder organische Verbindungen, die Bestandteil eines Redoxsystems sind, das bei einem pH zwischen 8 und 15 ein Redoxpotential von $-1,5$ bis 0 V besitzt³²).

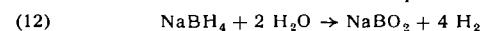
Beim Küpenfarbstoff-Druck wird Natriumboranat auch ohne Zusatz von Bisulfit oder Katalysatoren als Reduktionsmittel verwendet^{32a}.

Aus wässrigen Lösungen von Nickel-, Kobalt- oder Kupfersalzen lassen sich mit Hilfe von Natriumboranat bereits bei niederen Temperaturen auf der Oberfläche von Metallen oder Kunststoffen wie Polyacrylnitril, Polystyrol oder Polyterephthalsäure-glykolester borhaltige metallische Überzüge aufbringen, die ggf. durch Zementation oder galvanisch verstärkt werden können³³).

Schließlich kann Natriumboranat Metallreinigungsmitteln als reduzierender Bestandteil zugesetzt werden³⁴.

b) Erzeugung von Wasserstoff

Die wässrige Lösung von 1 kg Natriumboranat entwickelt beim Ansäuern oder bei Zusatz bestimmter Katalysatoren³⁵) entsprechend Gl. (12) rund 2400 l Wasserstoff. Natriumboranat stellt daher eine leicht transportierbare, ergiebige



Wasserstoffquelle dar und findet beispielsweise für die Erzeugung des zum Betrieb von Brennstoffelementen dienenden, sehr reinen Wasserstoffs Verwendung.

Natriumboranat eignet sich ferner für die Schäumung von Kautschuk, Kunstharzen³⁶), Polyvinylchlorid³⁷) oder Natriumsilicat.

c) Herstellung von Boranaten anderer Metalle

Natriumboranat ist das technisch am einfachsten zugängliche und somit wohlfeilste Boranat. Bei der Herstellung von Boranaten anderer Metalle geht man daher vorteilhaft von NaBH_4 aus, das durch doppelte Umsetzung mit Metallsalzen in Alkalimetallboranate^{38, 6}), Erdalkaliboranate³⁹) oder Aluminiumboranat⁴⁰) übergeführt werden kann.

³⁰) D. Goerrig u. F. Schubert, DAS. 1036228 [1957] (D. Goerrig).

³¹) F. Schubert, D. Goerrig u. M. Söll, DAS. 1041462 [1957] (D. Goerrig).

³²) D. Goerrig, F. Schubert, E. Weise, M. Söll u. K. Lang, Belg. P. 571960 [1958] (D. Goerrig), dtsh. Prior. 1957.

^{32a}) F. Gund, F. Schubert u. D. Goerrig, DAS. 1045974 [1957] (D. Goerrig).

³³) E. Zirngiebl, H. Jonas u. E. Müller, Belg. P. 581032 [1959] (Farbenfabriken Bayer A.G.), dtsh. Prior. 1958 und 1959.

³⁴) D. Goerrig, W. Schabacher u. F. Schubert, DAS. 1074356 [1957] (Farbenfabriken Bayer A.G.).

³⁵) H. I. Schlesinger, H. C. Brown, A. E. Finholt, J. R. Gilbreath, H. R. Hoekstra u. E. K. Hyde, J. Amer. chem. Soc. 75, 215 [1953].

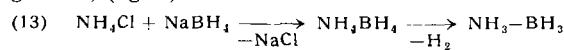
³⁶) L. Talalay, J. A. Talalay u. T. F. Bush, AP. 2758980 [1952] (B. F. Goodrich Comp.).

³⁷) Chem. Engng. News 37, Nr. 14, 38 [1959].

³⁸) R. E. Paul u. N. M. Joseph, DBP. 920068 [1952] (Société d. Usines Chimiques Rhône-Poulenc, franz. Prior. 1951; M. D. Banus, u. R. W. Bragdon, DBP-Anm. S 34849 [1953] (Société d. Usines Chimiques Rhône-Poulenc) amer. Prior. 1952; AP. 2741539, 2741540 [1952] (Metal Hydrides Incorp.); R. G. Berner u. W. G. Marancik, AP. 2928719 [1954] (Callery Chemical Comp.).

³⁹) J. Kollonitsch, O. Fuchs u. V. Gábor, DAS. 1045375 [1954] (Györgyseri pari Kutató Intézet); G. L. Cunningham, DAS. 1012591 [1955] (Callery Chemical Comp.), amerik. Prior. 1954; G. L. Cunningham, J. M. Bryant u. E. M. Gause, Amer. P. 2784053 [1954] (Callery Chemical Comp.); M. D. Taylor, L. R.

Parallel zu amerikanischen Arbeiten⁴¹) wurde bei den Farbenfabriken Bayer bei der Herstellung von Borazanen die neue Stoffklasse der (ggf. partiell organisch substituierten) Ammoniumboranate gefunden, die sehr unbeständig sind und unter Wasserstoffabspaltung in Borazane übergehen⁴²) (vgl. f):



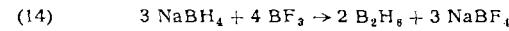
Im Verlaufe von Untersuchungen über die reduktive Aufarbeitung von Katalysator-Rückständen wurde eine neue Gruppe von Boranaten, die Schwermetallkomplexboranate^{43, 44}) dargestellt, aus der als charakteristische Vertreter genannt seien $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{BH}_4)_2$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6](\text{BH}_4)_2$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{BH}_4)_3$, $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{BH}_4)_2$.

d) Herstellung von Borwasserstoffen

Als Ausgangsprodukt für die Herstellung alkylierter Borane dient Diboran, das hauptsächlich durch Umsetzung von Natriumboranat mit Borhalogeniden, Säuren oder Metallsalzen unter Verwendung organischer Lösungsmittel⁴⁵) erzeugt wird. In neuerer Zeit wurden lösungsmittelfreie Prozesse^{46, 47}) entwickelt, die technisch leichter zu beherrschen sind.

e) Reaktionen mit „ BH_3 in statu nascendi“

Bei der Umsetzung von Natriumboranat mit Borhalogeniden entsteht Diboran⁴⁵):



Wir haben eine Reihe von Synthesen bororganischer Verbindungen gefunden, deren Reaktionsablauf auf die intermediäre Bildung einer besonders reaktionsfähigen Form des Borwasserstoffs hinweist, die wir analog zum naszierenden Wasserstoff als „ BH_3 in statu nascendi“ ($<\text{BH}_3>$) bezeichnen.

H. C. Brown hat das Auftreten dieser aktiven Zwischenverbindung ebenfalls beobachtet⁴⁸) und interpretiert sie als Natriumdiboranat $\text{NaBH}_4\text{-BH}_3$ bzw. als Borwasserstoff-Äther-Addukte. Einen ähnlichen Sachverhalt haben wir früher ebenfalls vermutet⁴⁹), sind aber inzwischen zu der ergänzenden Erkenntnis ge-

Grant, C. A. Sands u. M. B. Templeman: Preparation and Properties of Borohydrides of the Alkaline Earth Metals, Rep. Nr. CCC 1024, TR 140, US Departm. Comm.; R. G. Berner, W. G. Marancik, AP. 2928719 [1954] (Callery Chemical Comp.).

⁴⁰) H. I. Schlesinger, H. C. Brown u. E. K. Hyde, J. Amer. chem. Soc. 75, 209 [1953]; H. I. Schlesinger u. H. C. Brown, AP. 2599203 [1946] (US Atomic Energy Comm.); J. B. Hincamp, AP. 2657975, 2854312 [1952] (Ethyl Corpor.); W. H. Schechter, AP. 2913306 [1952] (Callery Chemical Comp.).

⁴¹) M. D. Banus u. R. W. Bragdon, J. Amer. chem. Soc. 74, 2346 [1952]; M. D. Banus, T. R. P. Gibb u. R. W. Bragdon, AP. 2738369 [1951] (US Atomic Energy Comm.); R. W. Bragdon, AP. 2756259 [1954], 2927133 [1957] (Metal Hydrides Incorp.); R. W. Parry, D. R. Schultz u. R. P. Girardot, J. Amer. chem. Soc. 80, 1 [1958]; R. G. Berner u. W. G. Marancik, AP. 2928719 [1954] (Callery Chemical Comp.); H. Nöth u. H. Beyer, Chem. Ber. 93, 930 [1960].

⁴²) K. Lang, F. Schubert u. D. Goerrig, DBP-Anm. F 23990 [1957], Belg. P. 571241 [1958] (Farbenfabriken Bayer A.G.) (Beisp. 4 nicht richtig wiedergegeben).

⁴³) E. Zirngiebl u. A. Bürger, DAS. 1070148 [1958] (Farbenfabriken Bayer A.G.).

⁴⁴) R. W. Parry, D. R. Schultz u. R. P. Girardot, J. Amer. chem. Soc. 80, 1 [1958]; P. W. Schenk u. W. Müller, Angew. Chem. 71, 457 [1959].

⁴⁵) H. I. Schlesinger, H. C. Brown, J. G. Gilbreath u. J. J. Katz, J. Amer. chem. Soc. 75, 195 [1953]; H. I. Schlesinger u. H. C. Brown, AP. 2543511 [1946] (US Atomic Energy Comm.); St. J. Chiras, AP. 2880068 [1954] (Olin Mathieson Chem. Corp.); N. M. Joseph, DAS 1068680 [1958] (Soc. d. Usines Chim. Rhône-Poulenc), franz. Prior. 1957; H. C. Brown u. P. A. Tierney, J. Amer. chem. Soc. 80, 1552 [1958].

⁴⁶) K. Lang u. F. Schubert, DAS. 1048267 [1957] (Farbenfabriken Bayer A.G.).

⁴⁷) W. H. Schechter u. R. H. Shakely, AP. 2888326 [1953] (Callery Chemical Comp.); R. M. Adams, AP. 2888327 [1954] (Callery Chem. Comp.).

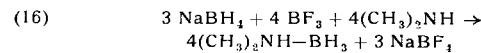
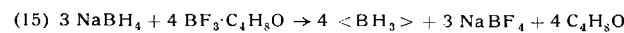
⁴⁸) H. C. Brown u. B. C. Subba Rao, J. Amer. chem. Soc. 81, 6428 [1959].

⁴⁹) F. Schubert, K. Lang u. K. Niitze, DAS. 1070384 [1958] (Farbenfabriken Bayer A.G.).

langt, daß auch im lösungsmittelfreien System eine gleichermaßen aktive Zwischenform auftritt. Die Formulierung als $\text{NaBH}_4 \cdot \text{BH}_3$ läßt sich hierauf wohl nicht anwenden, da Natriumboratan nur in Lösung bzw. in solvatisierter Form bekannt ist.

Reaktion mit Aminen

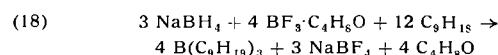
Beim Eintropfen von Bortrifluorid-Tetrahydrofuran in eine Suspension von Natriumboratan in einem Tetrahydrofuran-Amin-Gemisch läßt sich das nach Gl. (15) gebildete $\langle \text{BH}_3 \rangle$ als Borazan entsprechend Gl. (16) abfangen⁵⁰⁾.



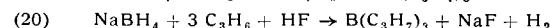
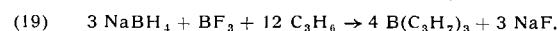
Da Diboran mit Aminen ähnlich glatt reagiert, kommt dieser Reaktion keine theoretische Bedeutung zu, doch besitzt sie präparatives Interesse: Die von R. Köster beschriebene Umsetzung von Trialkylamin-Bortrifluorid-Addukten mit Boranaten⁵¹⁾ verläuft bei Temperaturen um 150 bis 160 °C mit ausgezeichneten Ausbeuten. Da N-Dialkylborazane im allgemeinen nur bei Temperaturen unterhalb 120 °C beständig sind, ist das Verfahren gemäß Gl. (17) nur auf die Herstellung der auch bei höheren Temperaturen stabilen N-Trialkylborazane anwendbar. Die Umsetzung nach Gl. (16) hingegen wird bei Temperaturen zwischen 40 und 70 °C durchgeführt und ermöglicht damit auch die Herstellung von N-Dialkylborazanen⁵⁰⁾.

Reaktion mit Olefinen

H. C. Brown fand, daß sich Diboran nur bei Zusatz katalytisch wirksamer Äther mit befriedigender Geschwindigkeit an Olefine zu Bortrialkylen anlagert⁵²⁾. Das aus NaBH_4 und BF_3 intermediär entstehende $\langle \text{BH}_3 \rangle$ hingegen addiert Olefine auch bei Abwesenheit von Äthern mit großer Geschwindigkeit. Man erhält leicht Bortrialkyle, wenn man in eine Suspension von Natriumboratan in einer Mischung von Tetrahydrofuran bzw. „Diglym“ und einem Olefin bei Temperaturen zwischen 40 und 70 °C Bortrifluorid-Tetrahydrofuran eintropft^{53, 54)}.

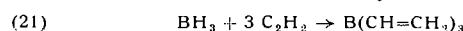


Die Umsetzung läßt sich auch ohne Lösungsmittel glatt durchführen. Man kann so Bortrialkyle, z. B. Bortripropyl, dadurch herstellen, daß man in einem Fließbett Natriumboratan im Propylen-Bortrifluorid-Strom erhitzt und die exotherme Reaktion mit der Zugabegeschwindigkeit des BF_3 steuert⁵⁵⁾. An Stelle von Borhalogeniden können auch Halogenwasserstoffe verwendet werden⁵⁵⁾.



Reaktion mit Acetylen

Läßt man nach Gl. (15) entstandenes $\langle \text{BH}_3 \rangle$ oder durch Einleiten von B_2H_6 in Tetrahydrofuran gebildetes $\text{C}_4\text{H}_8\text{O} \cdot \text{BH}_3$ mit Acetylen reagieren, dann bildet sich in erster Reaktionsstufe wohl Bortrивinyl, das durch Polymeri-



sation bzw. durch Addition von weiterem $\langle \text{BH}_3 \rangle$ in stark vernetzte Mischpolymerisate von $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und $\text{B}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ übergeführt wird⁴⁹⁾. Die anfallenden gummi- oder wachs-

⁵⁰⁾ K. Lang u. F. Schubert, DBP-Anm. F 26208 [1958], Belg. P. 580757 [1959] (Farbenfabriken Bayer A.G.).

⁵¹⁾ R. Köster, DAS. 1052406 [1957] (Studiengesellschaft Kohle m.b.H.).

⁵²⁾ H. C. Brown u. B. C. Subba Rao, J. organ. Chemistry 22, 1136 [1957].

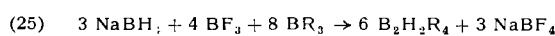
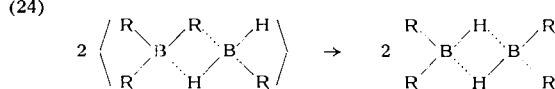
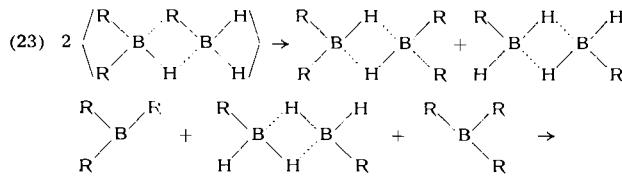
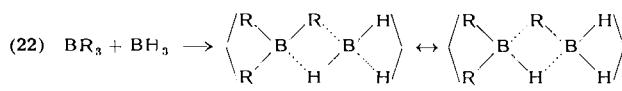
⁵³⁾ K. Lang, F. Schubert u. A. Bürger, DBP.-Anm. F 24735 [1958], FP. 1220901 [1958] (Farbenfabriken Bayer A.G.).

⁵⁴⁾ H. C. Brown u. B. C. Subba Rao, J. Amer. chem. Soc. 81, 6428 [1959]; H. C. Brown, AP 2925438 [1957].

artigen Hochmolekularen besitzen eine für Borkohlenwasserstoff-Derivate niederen Kohlenstoffgehaltes erstaunlich große Luftbeständigkeit. Sie können auch durch Einleiten von Acetylen in auf 120 °C erhitzte N-Trialkylborazane hergestellt werden⁴⁹⁾.

Reaktion mit Boralkylen

Die Umsetzung von Diboran mit Boralkylen zu Alkyldiboranen verläuft nur sehr langsam⁵⁵⁾, die Synproportionalierung von $\langle \text{BH}_3 \rangle$ mit Bortrialkylen hingegen bei Normaldruck und Temperaturen zwischen 40 und 70 °C mit großer Geschwindigkeit⁵⁶⁾. Besonders einfach ist die Herstellung von Tetraalkyldiboranen. Da bei dieser Synthese stets kleine Mengen an niedriger alkyliertem Diboran auftreten, nehmen wir für den Reaktionsmechanismus einen Ligandenaustrausch über Brückenbindungsreaktionen an, der sich schematisch in folgender Weise darstellen läßt:

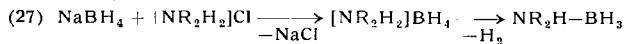


L. H. Long⁵⁷⁾ berichtete 1959 über ähnliche Beobachtungen.

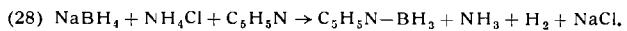
Die Reaktion nach Gl. (25) kann mit der Herstellung von Bortrialkylen nach Gl. (19) gekoppelt werden und liefert nach Gl. (26) Tetraalkyldiborane, wenn man z. B. in Tetrahydrofuran bei Normaldruck und Temperaturen zwischen 40 und 70 °C berechnete Mengen eines Oleins mit Natriumboratan und Bortrifluorid-Tetrahydrofuran umsetzt. Die Ausbeuten liegen bei 90 bis 98 %⁵⁸⁾.

f) Herstellung von Borazanen

Setzt man Lösungen von Natriumboratan in flüssigem Ammoniak (wie sie beispielsweise bei der Extraktion des Rohboranates anfallen) mit (ggf. organisch substituierten) Ammoniumhalogeniden um, dann erhält man nach Gl. (13) bzw. (27) bei tiefen Temperaturen die meist sehr unbeständigen Ammoniumboranate, die bei Temperaturerhöhung unter Wasserstoffabspaltung in Borazane übergehen^{41, 42)}:



Bei dieser Reaktion macht sich der hygrokopische Charakter vieler Aminhydrochloride störend bemerkbar. Da zudem die freien Amine häufig leicht zugänglich sind, ist es in vielen Fällen von Vorteil, an Stelle der Aminderivate eine Mischung von Amin und Ammoniumchlorid einzusetzen. Wie das Beispiel der Umsetzung mit Pyridin zeigt, sind dieser Reaktion auch Amine zugänglich, die schwächere Basen als NH_3 darstellen⁵⁸⁾:



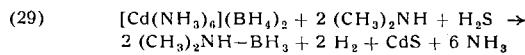
⁵⁵⁾ H. I. Schlesinger, L. Horvitz u. A. B. Burg, J. Amer. chem. Soc. 58, 407 [1936].

⁵⁶⁾ K. Lang u. F. Schubert, DAS. 1071703 [1958] (Farbenfabriken Bayer A.G.).

⁵⁷⁾ L. H. Long u. M. G. H. Wallbridge, Chem. and Ind. 1959, 295.

⁵⁸⁾ K. Lang u. F. Schubert, DBP.-Anm. F 25356 [1958], Belg. P. 571241 [1958] (Farbenfabriken Bayer A.G.).

Die Umsetzung von Trialkylammonium-Salzen mit Natriumboranat ist auch in Wasser möglich, wenn man das gebildete Borazan während der Reaktion mit einem organischen Lösungsmittel ausschüttelt⁵⁹⁾. Temperaturempfindliche Borazane lassen sich besonders glatt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Suspension von Schwermetallammin-boranat in einem Amin herstellen. Das Verfahren liefert auch bei Temperaturen unterhalb 0 °C quantitative Ausbeuten⁶⁰⁾.



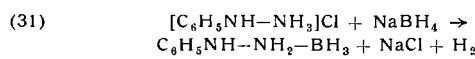
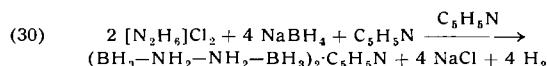
N-Alkylborazane werden als Zusätze zu Vergasertreibstoffen^{61, 62)} und Dieselkraftstoffen⁶³⁾ verwendet. Sie sind ferner geeignet als Polymerisationskatalysatoren⁶¹⁾ und als in organischen Solventien lösliche Reduktionsmittel für Aldehyde, Ketone, Säurechloride, Ester, Nitrile, Schiffssche Basen und Chinone⁶⁵⁾.

g) Bortrialkyle

Bortrialkyle beschleunigen bei Anwesenheit von Sauerstoff als Cokatalysator die Polymerisation von Olefinen⁶⁶⁾ und sind in USA für diesen Verwendungszweck bereits auf dem Markt. Sie katalysieren ferner nach Jenkner⁶⁷⁾, ähnlich wie Borsäureester oder Aluminiumalkyle, Umsetzungen von Halogenverbindungen mit Natriumhydrid, das nach Schlesinger mit Boralkylen Komplexe liefert⁶⁸⁾, die in organischen Lösungsmitteln löslich sind und gute Hydrierungsmittel⁶⁹⁾ darstellen. Sie werden außerdem als Ausgangsprodukte für die Herstellung von Alkyldiboranen, Alkylthioborsäureestern, Alkylborsäureestern, verwendet.

h) Herstellung von N-Aminoborazanen

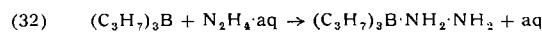
N-Aminoborazane sind Additionsverbindungen aus (ggf. organisch substituierten) Hydrazinen und Borwasserstoffen bzw. Boralkylen. Die von Borwasserstoffen abgeleiteten Derivate, deren Darstellung durch Anlagerung von Diboran an Hydrazin oder Dimethylhydrazin bereits beschrieben wurde⁶⁹⁾, können auch aus Natriumboranat und Hydraziniumchloriden hergestellt werden⁷⁰⁾:



B-alkylierte N-Aminoborazane erhält man sehr einfach aus Hydrazinhydrat oder substituierten Hydrazinen und

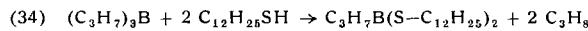
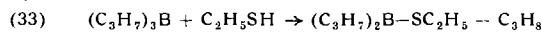
- ⁵⁹⁾ H. Haberland u. R. Stroh, DAS 1088971 [1957] (Farbenfabriken Bayer A.G.).
- ⁶⁰⁾ F. Schubert u. K. Lang, DBP.-Anm. F 25423 [1958], Belg. P. 577371 [1959] (Farbenfabriken Bayer A.G.).
- ⁶¹⁾ R. Stroh, H. Haberland u. W. Lohmar, DBP. 1037758 [1957] (Farbenfabriken Bayer A.G.).
- ⁶²⁾ W. H. Schechter, R. M. Adams u. G. F. Huff, EP. 826558 [1956] (Gallery Chemical Comp.).
- ⁶³⁾ Th. Hammerich u. H. Schildwächter, DAS. 1077480 [1957] (BV-Aral A.G.).
- ⁶⁴⁾ R. Stroh, W. Sutter, A. R. Heinz u. H. Haberland, DAS. 1053785 [1957] (Farbenfabriken Bayer A.G.).
- ⁶⁵⁾ D. L. Chaimberlain u. W. H. Schechter, AP. 2898379 [1957] (Gallery Chemical Comp.); H. Huber, Dissert., T. H. Aachen 1959; H. Nöth u. H. Beyer, Chem. Ber. 93, 1078 [1960].
- ⁶⁶⁾ R. Stroh, W. Sutter u. H. Haberland, DBP. 1056372 [1956] (Farbenfabriken Bayer A.G.); A. R. Heinz, H. Haberland u. D. Rosahl, DBP.-Anm. F 24734 [1958], Belg. P. 574365 [1958] (Farbenfabriken Bayer A.G.).
- ⁶⁷⁾ H. Jenkner, DAS. 1049835, 1055511, 1058478, 1061301 [1956]; 1038019 [1957]; 1056099 [1958] (Kali-Chemie A.G.).
- ⁶⁸⁾ H. I. Schlesinger u. H. C. Brown, J. Amer. chem. Soc. 75, 194 [1953]; AP. 2683721 [1952].
- ⁶⁹⁾ H. J. Emelius u. F. G. Stone, J. chem. Soc. [London] 1951, 840; M. J. Steinleiter u. H. I. Schlesinger, J. Amer. chem. Soc. 75, 756 [1953].
- ⁷⁰⁾ K. Lang, DBP. 1068231 [1957] (Farbenfabriken Bayer A.G.).

Boralkylen. Die Reaktion kann in wässriger Lösung durchgeführt werden⁷¹⁾.



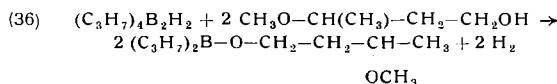
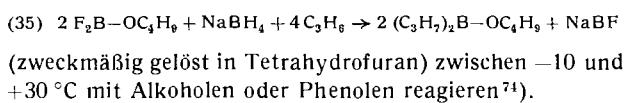
i) Herstellung von Alkylthioborsäureestern

Die bisher nur umständlich zugänglichen Ester der Alkylthioborsäuren lassen sich aus Mercaptanen und Bortrialkylen leicht herstellen⁷²⁾:



j) Herstellung von Alkylborsäureestern

Alkylborsäureester waren bisher in erster Linie durch Umsetzung von Borsäureestern mit metallorganischen Verbindungen oder Boralkylen zugänglich. In unseren Laboratorien wurden zwei Reaktionen gefunden, die sich dadurch auszeichnen, daß sie unter milden Bedingungen (Normaldruck, Temperaturen zwischen -10 und +70 °C) verlaufen und als Ausgangsverbindungen leicht zugängliche und bequem zu handhabende Stoffe verwendet werden. Man setzt entweder nach Gl. (35) Halogenborsäureester (z. B. aus Borhalogeniden und Borsäureestern hergestellt) bei 40 bis 70 °C in Tetrahydrofuran mit Natriumboranat und Olefinen um⁷³⁾, oder man läßt nach Gl. (36) Alkyldiborane



Alkylborsäureester werden, besonders in den USA, als Zusätze zu Vergasertreibstoffen („Boron“) verwendet⁷⁵⁾.

V. Schluß

Die beschriebenen Anwendungsmöglichkeiten für Natriumboranat sind in Abb. 3 schematisch zusammengefaßt.

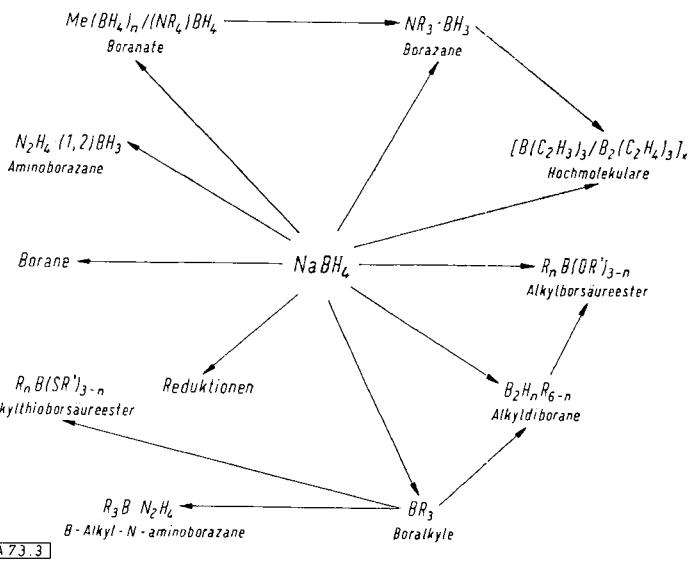


Abb. 3. Schematische Darstellung der Anwendungsmöglichkeiten von $NaBH_4$

- ⁷¹⁾ K. Lang, DAS. 1083263 [1958] (Farbenfabriken Bayer A.G.).
- ⁷²⁾ K. Lang, DBP. 1079634 [1959] (Farbenfabriken Bayer A.G.).
- ⁷³⁾ K. Lang, A. Bürger, E.-M. Horn u. K. Nützel, DBP.-Anm. F 29686 [1959] (Farbenfabriken Bayer A.G.).
- ⁷⁴⁾ K. Nützel u. K. Lang, DBP.-Anm. F 29783 [1959] (Farbenfabriken Bayer A.G.).
- ⁷⁵⁾ R. G. Jackson, DAS. 1079384 [1958] (Shell Research Lim.); The Refining Engineer, Juli 1956, Seite C10 bis C13; Oil Gas J. 1956, 121; Ind. Engng. Chem. 48, 1858 [1956].

Sie sind nur ein Ausschnitt unserer Arbeiten auf diesem Gebiet. Über weitere Fortschritte, besonders auf dem Gebiet der Herstellung neuer luft- und wasserbeständiger Boralkyl-Verbindungen sowie der Anwendung der bororganischen Verbindungen, wird zu einem späteren Zeitpunkt berichtet werden.

An der Bearbeitung der wissenschaftlichen und chemisch-technischen Probleme waren die Herren Dr. G. Broja, Dr. A. Bürger, Dr. D. Goerrig, Dr. F. Gund, Dr. E.-M. Horn, Dr.

W. Schabacher, Dr. M. Söll, Dr. D. Voigt, Dr. E. Weise und Dr. E. Zirngiebl, an der technisch-konstruktiven Entwicklung außerdem die Herren Dr.-Ing. R. Hilpert, Dipl.-Ing. A. Schöne, Dipl.-Ing. K. Schubert und Dipl.-Ing. H. Wiechert beteiligt. Mannigfache Anregungen durch Herrn Direktor Dr. L. Klebert trugen entscheidend zum Erfolg dieser Arbeiten, besonders der technischen Natriumboranat-Synthese, bei. Herrn Dr. H. Jonas danken wir auch an dieser Stelle für wiederholte Diskussionen.

Eingegangen am 28. Juli 1960 [A 73]

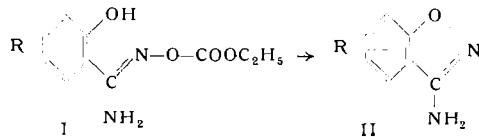
Zuschriften

Eine neue Synthese von 3-Amino-benzisoxazolen

Von Dr. H. BÖSHAGEN und Dr. E. SCHRAUFSTÄTTER
Pharmazeutisch-Wissenschaftliche Abteilung der Farbenfabriken
Bayer AG., Werk Elberfeld

Eine Synthese von 3-Amino-benzisoxazolen (II) war bisher nur in einem Spezialfall bekannt, nämlich durch Umsetzung von 2,4-Dinitrophenyl-essigsäure-methylester mit Isoamylnitrit und Natrium-methylat zu 6-Nitro-benzisoxazol-3-carbonsäure-methylester¹⁾, dessen Überführung in das Hydrazid, Umwandlung in das Azid, Umlagerung zu 3-Acetamino-6-nitro-benzisoxazol und Verseifung zum 3-Amino-6-nitro-benzisoxazol²⁾.

Wir haben nun in der thermischen Cyclisierung von Salicylamidoxim-kohlensäureestern (I) ein allgemein anwendbares und mit guten Ausbeuten verlaufendes Verfahren zur Herstellung von 3-Amino-benzisoxazolen (II) gefunden. Die Reaktion tritt je nach Art des Substituenten R zwischen 130 und 160 °C ein und wird am besten in einem inerten Verdünnungsmittel (z. B. Paraffinöl) durchgeführt.



So wurden z. B. erhalten: 3-Aminobenzisoxazol (Fp 111 °C³⁾) und dessen 5-Chlor- (Fp 142 °C), 5,7-Dichlor-, (Fp 161 °C), 5,7-Dibrom-, (Fp 185 °C), 5-Nitro-, (Fp 208 °C) und 5,7-Dinitro (Fp 226 °C) Derivat.

Versucht man Salicylamidoxim mit P₂O₅ direkt zu cyclisieren, so entsteht unter Beckmann-Umlagerung 2-Amino-benzoxazol. Letzteres entsteht auch bei der Behandlung von I mit Alkalien. Ebenso wenig gelang die Darstellung von II aus Salicylamid-(O-acetyloximen).

Eingegangen am 4. August 1960 [Z 952]

¹⁾ W. Borsche, Liebigs Ann. Chem. 390, 1 [1912]. — ²⁾ H. Lindemann u. H. Cissé, ebenda 499, 44 [1929]. — ³⁾ H. Lindemann u. H. Cissé, J. prakt. Chem. 122, 232 [1929]. Das Aminobenzisoxazol wurde dabei auf folgendem Weg hergestellt: 6-Nitrobenzisoxazol-3-carbonsäure-methylester → 6-Aminoverbindung → Entaminierung über Diazoverbindung → Hydrazid → Azid → 3-Aminobenzisoxazol.

Verbindungen des einwertigen Magnesiums als Polymerisationskatalysatoren

Von Dr. R. STROH und Dr. K. NÜTZEL
Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen

Verbindungen des einwertigen Magnesiums¹⁾ vermögen ungesättigte Verbindungen zu polymerisieren. MgBr lässt sich besonders einfach durch Pyrolyse von Phenylmagnesiumbromid in Anlehnung an die Vorschrift von E. Wiberg und R. Bauer²⁾ herstellen. Man schlämmt den Katalysator unter Luftschluss in einem inerten organischen Lösungsmittel auf und preßt es in einem Autoklaven bei Zimmertemperatur z. B. Propylen ein. Es tritt rasche Polymerisation ein. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und Zersetzen des Katalysators mit wäßriger Salzsäure hinterbleibt ein hochviscoses Polymerisat. Eine Beschleunigung der Polymerisation und eine Erhöhung des Molekulargewichtes der Polymerate gelingt durch Zusatz von Verbindungen der IV. bis VI. Untergruppe des Periodensystems. Die Leistungsfähigkeit des Katalysators wird weiter erhöht durch Zusatz geringer Mengen an Ketonen (z. B. Benzophenon). Aus Athylen erhält man Polymerisate mit einem Molekulargewicht zwischen 80000 und 500000 und einer Dichte zwischen 0,95 und 0,98.

Dieses Polymerisations-Verfahren ist interessant, weil es ähnliche Polymerivate liefert, wie sie bei der Polymerisation nach K. Ziegler erhalten werden, die Handhabung der Katalysatoren jedoch einfacher ist. Eingegangen am 4. August 1960 [Z 949]

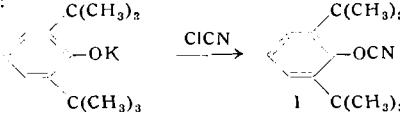
¹⁾ M. D. Rausch, W. E. McEwen u. J. Kleinberg, Chem. Rev. 57, 417 [1957]. — ²⁾ E. Wiberg u. R. Bauer, Chem. Ber. 85, 605 [1952].

Cyansäureester sterisch gehinderter Phenole

Von Dr. R. STROH und Dr. H. GERBER
Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen

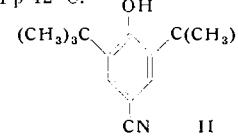
Bei dem Versuch, Ester der Cyansäure herzustellen, tritt meistens Trimerisation unter Bildung von Cyanursäureestern ein. So entsteht beispielsweise bei der Einwirkung von Halogencyanen auf Alkaliphenolat Triphenyleyanurat. In ortho-Stellung mono- oder disubstituierte Phenole, deren Substituenten die Hydroxygruppe sterisch nicht behindern, geben unter den gleichen Bedingungen linnikohlsäureester¹⁾.

Bei der Einwirkung von Halogencyanen auf die Alkalalisale sterisch gehinderter Phenole (z. B. 2,6-Di-tert.-butyl-phenol), wurden erstmals normale Cyansäureester erhalten. Die Trimerisation wird offenbar durch die abschirmende Wirkung der beiden tert.-Butylgruppen verhindert. Molare Mengen von Alkalihydroxyd und 2,6-Di-tert.-butyl-phenol werden mit Xylool azeotrop entwässert. Man kühlt die Suspension des Phenolates auf -5 °C ab und fügt langsam molare Mengen von Chlor- oder Bromcyan hinzu. Die Umsetzung erfolgt rasch. Man filtriert vom Alkalichlorid und erhält nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Fraktionierung des Rückstandes das schwach gelbstichige (2,6-Di-tert.-butyl-phenyl)-cyanat (I):



I läßt sich aus Alkohol, Aceton oder Benzinkohlenwasserstoffen umkristallisieren. Fp 52 °C, Kp₂₀ 142 °C; Ausbeute: 80 %.

Durch Einwirkung von Halogencyanen auf ortho-disubstituierte Phenole in Gegenwart von Friedel-Crafts-Katalysatoren entstehen Nitrile, z. B. aus 2,6-Di-tert.-butyl-phenol das 4-Cyan-2,6-di-tert.-butyl-phenol (II, Fp 42 °C).



Folgende weitere Cyansäureester wurden hergestellt:

	Kp ₁₀ [°C]	Fp [°C]
(4-Cyan-2,6-di-tert.-butyl-phenyl)-cyanat		80
(2,6-Di-tert.-butyl-4-allyl-phenyl)-cyanat	172	58
4,4'-Dicyanato-3,3',5'-tetra-tert.-butyl-diphenylmethan		206
(2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenyl)-cyanat		156,5
(4-Chlor-2,6-di-tert.-butyl-phenyl)-cyanat	158	67
(4-Methyl-2,6-di-tert.-butyl-phenyl)-cyanat		72
(2-Isopropyl-6-tert.-butyl-phenyl)-cyanat	139	

Der Beweis für die Cyanat-Struktur ergibt sich aus den chemischen Umsetzungen (Bildung der Phenylearbamate bei der Verseifung) und aus den Infrarotspektren, für deren Aufnahme und Deutung wir Priv.-Doz. Dr. Hoyer zu besonderem Dank verpflichtet sind.

Eingegangen am 4. August 1960 [Z 951]

¹⁾ A. Hantzsch u. L. Mai, Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 2467 [1895].