

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 Natriumborant-Synthese, bei. Herrn Dr. H. Jonas danken wir auch an dieser Stelle für wiederholte Diskussionen.

Eingegangen am 28. Juli 1960 [A 73]

Zuschriften

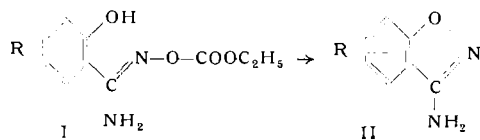
Eine neue Synthese von 3-Amino-benzisoxazolen

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-acetyloximin).

Eingegangen am 4. August 1960 [Z 952]

¹⁾ W. Borsche, Liebigs Ann. Chem. 390, 1 [1912]. — ²⁾ H. Lindemann u. H. Cissé, ebenda 469, 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 Luftausschluß in einem inerten organischen Lösungsmittel auf und preßt 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 Polymerisate 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 Äthylen 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 Polymerisate 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].

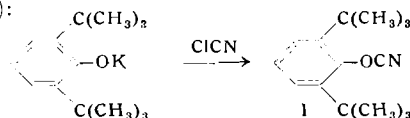
Cyansäureester sterisch gehinderter Phenole

Von Dr. R. STROH und Dr. H. GERBER

Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen

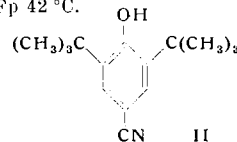
Bei dem Versuch, Ester der Cyansäure herzustellen, tritt meistens Trimerisation unter Bildung von Cyanursäureestern ein. So entsteht beispielsweise bei der Einwirkung von Halogencyanen auf Alkaliphenolat Triphenylecyanurat. In ortho-Stellung mono- oder disubstituierte Phenole, deren Substituenten die Hydroxygruppe sterisch nicht behindern, geben unter den gleichen Bedingungen Iminokohlensäureester¹⁾.

Bei der Einwirkung von Halogencyanen auf die Alkalisalze sterisch gehinderter Phenole (z. B. 2,6-Di-tert.-butyl-phenol), wurden erstmalig 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 Xylol 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 Halogencyan 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'-Dicyano-3,3',5',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 Phenylcarbamate 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].