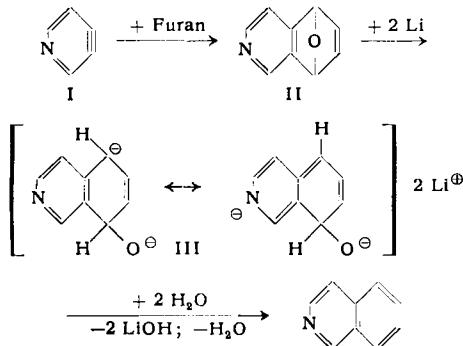


Um die Existenz von I überzeugender darzutun, setzten wir — analog zu Versuchen von G. Wittig und L. Pohmer<sup>2)</sup> — 3-Brom-4-chlorpyridin<sup>3)</sup> mit Lithiumamalgam in Furan um (7 Tage; 25 °C). Nach Abtrennung des Amalgams wurde aus dem mit gesättigter  $K_2CO_3$ -Lösung gewaschenen Reaktionsgemisch in 14-proz. Ausbeute Isochinolin isoliert (Mischchromatogramme, UV-Spektrum; Analyse, Misch-Fp und IR-Spektrum des Pikrates). Die Bildung des Isochinolins läßt darauf schließen, daß 3,4-Dehydropyridin entstand, dessen Furan-Addukt (II) unter der Einwirkung des Lithiumamalgams durch Aufspaltung der Sauerstoffbrücke in das mesomere Dianion III überging<sup>4)</sup>. Die Aromatisierung des aus III bei der Hydrolyse entstehenden Hydroxy-dihydro-isochinolins zum Isochinolin ist ohne weiteres verständlich.



Weiter wurde 3-Chlorpyridin mit Lithium-piperidid und Piperidin in siedendem Äther umgesetzt. Es entstand ein durch Gegenstromverteilung trennbares Gemisch, das im wesentlichen aus 3-Piperidino<sup>5)</sup> und 4-Piperidinopyridin<sup>6)</sup> (Gesamtausbeute 90%; Molverhältnis 44:56) bestand, was sich wiederum zwanglos mit dem Auftreten von 3,4-Dehydropyridin erklären läßt. 2-Piperidinopyridin, das auf die Bildung von 2,3-Dehydropyridin hingedeutet hätte, konnte nicht nachgewiesen werden. Entspr. Umsetzungen mit 2-Fluor- bzw. 4-Chlorpyridin ergaben praktisch quantitativ 2-Piperidino<sup>7)</sup> bzw. 4-Piperidinopyridin; sie verlaufen wohl ausschließlich nach dem Additions-Eliminierungs-Mechanismus.

Eingegangen am 8. Dezember 1960 [Z 20]

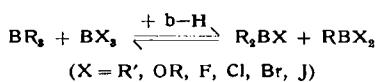
<sup>1)</sup> R. Levine u. W. W. Leake, Science (Washington) 127, 780 [1955]. — <sup>2)</sup> G. Wittig u. L. Pohmer, Chem. Ber. 89, 1334 [1956]. — <sup>3)</sup> Vgl. H. J. den Hertog u. N. A. I. M. Boelrijk, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 70, 578 [1951]. — <sup>4)</sup> Ätherspaltungen mit Lithium-Metall: H. Gilman, H. A. McNinch u. D. Wittenberg, J. org. Chemistry 23, 2044 [1958]; H. Gilman u. J. J. Dietrich, J. org. Chemistry 22, 851 [1957]. — <sup>5)</sup> Vergleichspräparat aus 3-Brompyridin u. Piperidin (140 °C, Autoklav;  $K_{p,02} = 77-79$  °C). — <sup>6)</sup> Vgl. R. Graf, J. prakt. Chem. 138, 239 [1933]. — <sup>7)</sup> Vgl. J. P. Wibaut u. G. Tilman, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 52, 987 [1933].

### Alkylborhalogenide und Alkylborsäureester durch katalytische Austauschreaktionen

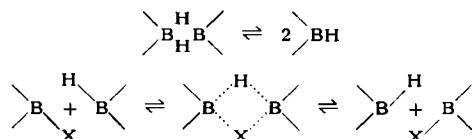
Von Dr. R. KÖSTER

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

In Anwesenheit bestimmter Borwasserstoff-Verbindungen tauschen Bortrialkyle ihre Kohlenwasserstoff-Reste nicht nur untereinander<sup>1,2)</sup>, sondern auch mit  $BX_3$  ( $X = OR, F, Cl$ ) glatt aus. Belebt unterhalb Raumtemperatur erhält man aus Borsäureestern (z. B.  $B(OR)_3$ ) oder Bortrihalogeniden (z. B.  $BF_3 \cdot BCls$ ) mit Bortrialkylen  $BR_3$  nach Zugabe kleinstcr Mengen an Diboran oder Alkyldiboranen infolge Gleichgewichtseinstellung die Komproportionierungsprodukte  $R_{3-n} BX_n$ .



Die Geschwindigkeit der im allgem. raschen Gleichgewichtseinstellung ist von der Art der Reste am Bor abhängig. Da die Träger des katalytischen Austauschs dimere Verbindungen mit einem Hydrid-H und einem Rest X zwischen zwei Boratomen sind, muß man BH-Verbindungen verwenden, die zumindestens kleine Mengen monomerer Borhydride im Gleichgewicht enthalten:



In Gegenwart nicht dissoziierter Borwasserstoff-Verbindungen (z. B. cyclischen Alkyldiboranen<sup>3)</sup>) bzw. bei Zusatz von Donator-Verbindungen (z. B. tert. Aminen) treten die Austauschreaktionen zwischen  $BR_3/BX_3$  nicht ein, da Assoziationen der BH-Verbindungen über Brückenbindungen zwischen zwei Boratomen dann nicht mehr möglich sind.

Austauschreaktionen der Bortrialkyle mit Verbindungen  $BX_3$  waren bisher nur bei erhöhten Temperaturen bekannt, da sich erst dabei durch Olefinspaltung BH-Verbindungen bilden, die die Austauschvorgänge katalysieren. Dagegen katalysieren Borhalogenide<sup>4)</sup> diese Reaktionen nicht.

Die Darstellung von Alkylborsäureestern und Alkylborhalogeniden bei tiefen Temperaturen besitzt den Vorzug, daß man thermische Isomerisationen von Alkylgruppen am Bor vermeidet. So kann man z. B. aus Bor-tri-sek-alkylen die reinen sek-Alkylborsäureester oder -halogenide darstellen, da Wanderungen des Boratoms in der Kohlenwasserstoff-Kette bei tiefen Temperaturen nicht eintreten.

Die Komproportionierungsprodukte können aus den Gleichgewichtsmischungen durch Destillation rein isoliert werden, wenn man vorher den Katalysator zerstört. Dies gelingt z. B. durch Zugebung von Olefin (Hydroborierung) bei Raumtemperatur.

Eingegangen am 12. Dezember 1960 [Z 26]

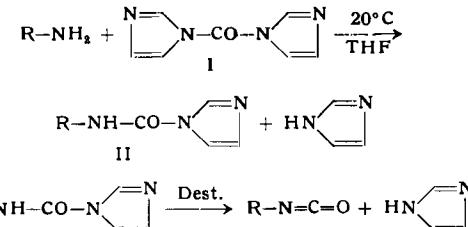
<sup>1)</sup> R. Köster u. G. Bruno, Liebigs Ann. Chem. 629, 89 [1960]; G. Schomburg, R. Köster u. D. Henneberg, Mitteilungsblatt der Chem. Ges. DDR, Sonderheft 1960 (Analytische Chemie). — <sup>2)</sup> R. Köster u. G. Schomburg, Angew. Chem. 72, 567 [1960]. — <sup>3)</sup> R. Köster, ebenda 72, 626 [1960]. — <sup>4)</sup> V. W. Buls u. R. I. Thomas, AP 2835693 [20. 5. 1958] (Shell Development Comp.); Chem. Abstr. 52, 18216 [1958].

### Darstellung von Isocyanaten

Von Doz. Dr. H. A. STAAB und Dipl.-Chem. W. BENZ

Organisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

Einem neuen allgemein anwendbaren Laborverfahren zur Darstellung von Isocyanaten  $R-N=C=O$  aus prim. Aminen  $R-NH_2$  liegt die halbseitige Aminolyse des N,N'-Carbonyl-di-imidazols (I)<sup>1)</sup> zugrunde. Wir fanden, daß Amine bei Raumtemperatur im Molverhältnis 1:1 mit I in sehr guten Ausbeuten zu 1-Carbonsäureamiden des Imidazols (II) reagieren (z. B. mit Diäthylamin zu N,N-Diäthyl-imidazol-1-carbonsäureamid, Fp 48–49, 5 °C; mit N-Methylanilin zu N-Phenyl-N-methyl-imidazol-1-carbonsäureamid, Fp 72,5–73,5 °C). Sofern sich II von prim. Aminen ableiten, sind sie schon bei Raumtemperatur in Lösung beträchtlich in Isocyanat und Imidazol dissoziiert<sup>2,3)</sup>. Da sich das Dissoziationsgleichgewicht hinreichend schnell einstellt, läßt sich die bei der Umsetzung von I mit Aminen erhaltenen Reaktionslösung unmittelbar zu Isocyanat-Umsetzungen verwenden. Auch zur Reindarstellung der Isocyanate ist eine Isolierung der intermediär gebildeten Imidazol-1-carbonsäureamide nicht erforderlich, sondern man destilliert einfach den Reaktionsansatz, nachdem I und das betr. Amin bei Raumtemperatur zusammengegeben wurden. Bei höhersiedenden Isocyanaten, bei denen die Abtrennung von Imidazol (Kp 260 °C) schwierig wird, kann an Stelle von I das N,N'-Carbonyl-di-benzimidazol<sup>4)</sup> verwendet werden.



Das Verfahren ist zur Darstellung von Isocyanaten aus aliphatischen, alicyclischen und aromatischen Aminen geeignet. Z. B. erhielten wir Cyclohexylisocyanat aus Cyclohexylamin in 80 % Reinausb., als wir 6,15 g Cyclohexylamin bei Raumtemperatur in eine Lösung von 10,06 g I in trockenem Tetrahydrofuran zutropfen ließen und nach Entfernung des Lösungsmittels den Rückstand im Vakuum destillierten.

Eingegangen am 12. Dezember 1960 [Z 25]

<sup>1)</sup> H. A. Staab, Liebigs Ann. Chem. 609, 75 [1957]. — <sup>2)</sup> Vgl. J. Dersch, K. Schlögl u. H. Woidich, Mh. Chem. 88, 35 [1957]; H. A. Staab, Liebigs Ann. Chem. 609, 83 [1957]; W. Otting u. H. A. Staab, ebenda 622, 23 [1959]. — <sup>3)</sup> H. A. Staab u. G. Seel, Liebigs Ann. Chem. 612, 187 [1958].