

Ligand (Lewis-Base)	Zunahme der Acceptor-eigenschaften				
	Triphenyl-phosphit	Triphenyl-phosphin	Isonitrile	α -Phenanthrolin	Pyridin
	Zunahme der Donator-eigenschaften				
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	Subst.	Subst.	Subst.	Subst.	Subst.
$[\text{Mn}(\text{CO})_6]_2$	Subst.	Subst.	Basenreakt.	Subst. u. Basenreakt.	Basenreakt. (120 °C)
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	Subst.	Subst.	Subst.	Basenreakt. (80 °C)	Basenreakt. (80 °C)
$[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$	Subst.	Subst. u. Basenreakt.	Basenreakt.	Basenreakt. (20 °C)	Basenreakt. (20 °C)
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	Subst.	Subst.	Subst.	Basenreakt. (20 °C)	Basenreakt. (20 °C)

Tabelle 3. Umsetzungen der Carbonyle der 3d-Elemente mit charakteristischen Lewis-Basen

bonyle der 3d-Elemente mit charakteristischen Liganden abgestufter Fähigkeit zur Ausbildung von Metall-Ligand-Doppelbindungsstrukturen aufgeführt^{17).}

Es zeigt sich deutlich die mit der Elektronegativität des 3d-Metall-Zentralatoms zunehmende Tendenz zur Valenzdisproportionierung von oben nach unten, fortschreitend mit der Ordnungszahl; sie ist besonders ausgeprägt bei den dimeren Carbonylen der Metalle ungerader Ordnungszahl (Mn, Co).

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die laufende Unterstützung unserer Arbeiten, der Direktion der Ethyl Corporation für die Überlassung wertvollen Ausgangsmaterials.

Eingegangen am 23. März 1961 [A 134]

¹⁷⁾ Zur Abstufung bei Liganden mit dreibindigem Phosphor vgl. M. Bigorgne, Bull. Soc. chim. France 1960, 1986.

1.3-Dipolare Additionen der Ketocarbene

Von Prof. Dr. R. HUISGEN, Dr. H. KÖNIG, cand. chem. G. BINSCH und Dr. H. J. STURM

Institut für Organische Chemie der Universität München

Bei der Thermolyse und Photolyse von Diazocarbonyl-Verbindungen treten die Ketocarbene als echte Zwischenstufen auf, die sich mit geeigneten Mehrfachbindungssystemen in 1.3-Dipolarer Addition abfangen lassen. Ketocarbene sind normalerweise „heiß“ Zwischenstufen, die sich rasch in Ketene umlagern. Es bedarf spezieller Diazocarbonyl-Verbindungen und besonderer Reaktionsbedingungen, um mit der Wolff-Umlagerung erfolgreich zu konkurrieren.

Die Wolff-Umlagerung¹⁾ der Diazoketone führt zu Carbonsäuren oder deren funktionellen Derivaten, wobei Ketene als Zwischenstufen in günstigen Fällen faßbar sind²⁻⁴⁾. Im Keten ist die molekulare Umlagerung bereits abgeschlossen. Schon L. Wolff⁵⁾ sowie G. Schroeter⁶⁾ nahmen als erste Zwischenstufe ein Molekülfragment an, das aus dem Diazoketon durch Stickstoff-Abspaltung hervorgeht; die damalige Formulierung der Zwischenstufe mit einem C-Atom, das zwei normale und zwei „potentielle“ Valenzen betätigt, ist der modernen gemäß II äquivalent. Unter der

lehrt, daß diese Verbindung mit nucleophilem und elektrophilem Zentrum in 1.3-Stellung dem Schema eines 1.3-Dipols⁷⁾ entspricht. Ketocarbene sollten sich daher mit geeigneten Mehrfachbindungssystemen (Dipolarophilen) in „1.3-Dipolarer Addition“⁷⁾ zu 5-gliedrigen, ladungsfreien Heteroringen gemäß IV vereinigen. Ketocarbene gehören zur Klasse der energiereichen 1.3-Dipole ohne Oktettstabilisierung; jede der mesomeren Grenzformeln besitzt ein Elektronensextett.

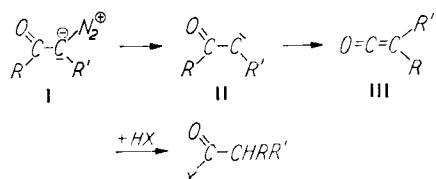
Unsere Bemühungen, das Diphenyl-ketocarben (II, $R = R' = \text{C}_6\text{H}_5$) als mögliche Zwischenstufe der Thermolyse des Azibenzils (I, $R = R' = \text{C}_6\text{H}_5$) mit Dipolarophilen abzufangen, waren bisher erfolglos. Wenn das Diphenyl-ketocarben überhaupt als definierte Zwischenstufe auftritt, dann vollzieht sich anscheinend die Wolff-Umlagerung so rasch, daß eine intermolekulare Reaktion nicht damit konkurriert kann.

Um 1.3-Dipolare Additionen mit Ketocarbenen auszuführen, muß man also Systeme wählen, in denen die Wolff-Umlagerung verlangsamt ist oder gar nicht stattfindet. Wir haben dieses Ziel auf drei Wegen erreicht: 1. Verwendung von aromatischen Ketocarbenen aus α -Chinondiaziden; 2. mit Carbäthoxycarben als nicht umlagerungsfähigem Typ; 3. Verlangsamung der intramolekularen Umlagerung durch Komplexbildung des Ketocarbens mit Kupfer.

A. Thermolyse und Photolyse von α -Chinondiaziden

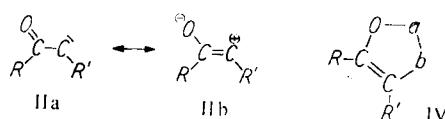
Den Diazoxyden oder Chinondiaziden kommt eine interessante Sonderstellung zwischen aromatischen und aliphatischen Diazo-Verbindungen zu. Einerseits treten sie wie aromatische Diazoniumsalze in die Azokupplung ein, wenn auch in abgeschwächtem Maß. Zum anderen schließen sie sich in ihrer Befähigung zur Wolff-Umlagerung den Diazoketonen an. Die Lichtreaktion der α -Chinondiazide,

¹⁾ L. Wolff, Liebigs Ann. Chem. 325, 144 [1902].
²⁾ G. Schroeter, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 2346 [1909].
³⁾ H. Staudinger u. H. Hirzel, Ber. dtsch. chem. Ges. 49, 2522 [1916].
⁴⁾ L. Horner u. E. Spietschka, Chem. Ber. 85, 225 [1952].
⁵⁾ L. Wolff, Liebigs Ann. Chem. 394, 23 [1912].
⁶⁾ Vgl. Diskussion bei R. Huisgen, Angew. Chem. 67, 439, 458 [1955].



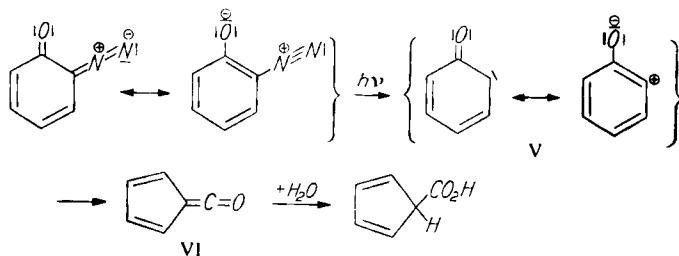
Annahme eines gewinkelten Baues des Ketocarbens mit sp^2 -Zentrum sehen wir heute in den potentiellen Valenzen ein elektrophiles und ein nucleophiles Zentrum. Das Ketocarben ist hypothetische Zwischenstufe⁸⁾; sie beansprucht nicht einmal Zwangsläufigkeit, da als Alternative eine mit der Ablösung der Stickstoff-Moleköl synchrone Wanderung des Restes R möglich erscheint.

Die Betrachtung der Grenzformeln des Ketocarbens – die Neutralformel IIa dürfte in höherem Maß am Grundzustand beteiligt sein als die zwitterionische Struktur IIb –



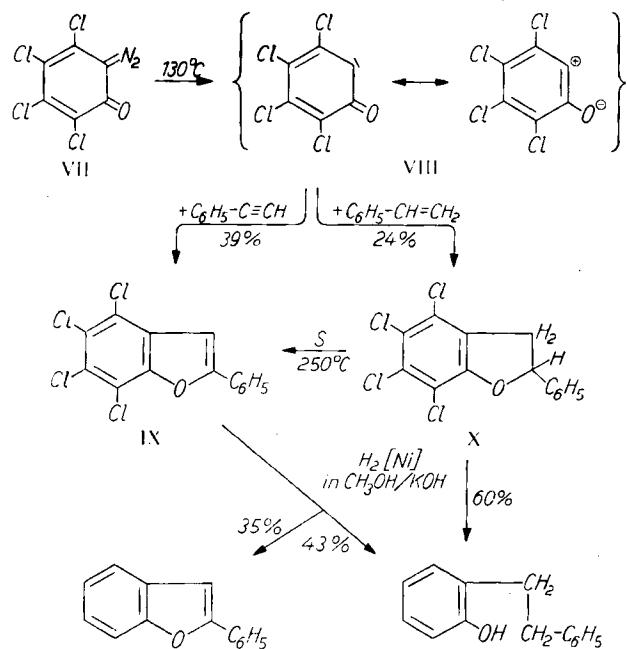
⁸⁾ a) R. Huisgen, Theoretische Chemie und Organische Synthese, Zehnjahresfeier des Fonds der Chemischen Industrie, Düsseldorf 1960, S. 73; b) R. Huisgen, Proc. chem. Soc. [London], im Druck.

die der bedeutsamen Diazotypie zugrundeliegt, wurde von O. Süs im Sinne einer Stickstoff-Abgabe und Ringkontraktion zum Cyclopentadieno-keten (VI) und seinen Derivaten geklärt⁸⁾.

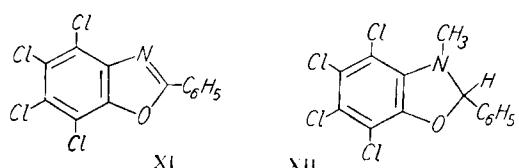


Es ist zu erwarten, daß die Geschwindigkeit der *Wolff*-Umlagerung beim Ketocarben V mit seiner aromatischen zwitterionischen Grenzformel geringer ist als beim offenkettigen Vertreter II; die aromatische Mesomerie fällt nämlich der Umlagerung zum Opfer. Die vergleichsweise größere Stabilität von V sollte zu erhöhter Lebensdauer dieses Ketocarbens und der Möglichkeit, intermolekulare Umsetzungen einzugehen, führen.

Das leuchtendgelbe Tetrachlor-o-chinondiazid (VII)⁹⁾ spaltet gegen 130 °C mit bequem meßbarer Geschwindigkeit Stickstoff ab. Die Thermolyse in Phenylacetylen als Lösungsmittel gestattet die Isolierung von 39% d. Th. eines kristallinen 1:1-Addukts, während aus dem Zerfall in Styrol die um zwei H reichere Verbindung C₁₄H₈Cl₄O hervorgeht. Daß es sich um die Abkömmlinge IX und X des Benzo[b]furans handelt, beweist vor allem die Hydrierung, deren Endprodukte mit unabhängig synthetisierten Präparaten übereinstimmen.



Auch die Wechselwirkung mit Benzonitril folgt dem Schema der 1.3-Dipolaren Addition. Das thermisch bei 130 °C oder photochemisch bei 20 °C freigesetzte Ketocarben VIII vereinigt sich mit der Nitril-Gruppe zum 4.5.6.7-

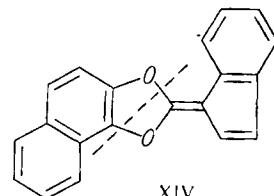
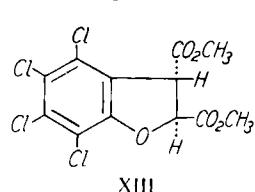


⁸⁾ O. Süs, Liebigs Ann. Chem. 556, 65, 85 [1944] und spätere Arbeiten; 10. Mittel.: O. Süs, H. Steppan u. R. Dietrich, ebenda 617, 20 [1958].

⁹⁾ R. Huisgen u. R. Fleischmann, Liebigs Ann. Chem. 623, 47 [1959].

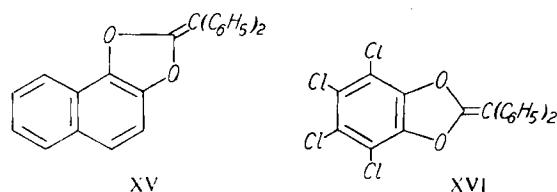
Tetrachlor-2-phenyl-benzoxazol (XI). Überraschenderweise geht aus dem Zerfall in Benzal-methylamin die gleiche Verbindung hervor. Ob dabei das Benz-oxazolin XII Methan abgibt oder ob ein komplizierterer Ablauf zugrundeliegt, ist noch offen.

Wie bei der Dien-Synthese werden auch bei der echten 1.3-Dipolaren Addition die beiden neuen Bindungen synchron geschlossen; die zu erwartende *cis*-Anlagerung würde an vielen Beispielen nachgewiesen^{7b)}. Der Zerfall des Chinondiazids VII führt dagegen in Maleinsäure- oder Fumarsäure-dimethylester in 60-proz. Ausbeute zum gleichen Addukt XIII. Weitere Versuche müssen lehren, ob die thermische Isomerisierung des Maleinesters — Fumar-ester ist als Dipolarophil aktiv — bereits stört, ob sich das primäre *cis*-Addukt in das Diastereomere umwandelt oder ob wirklich die Ketocarben-Additionen der Stereoselektivität ermangeln.



Die Zerfallsgeschwindigkeit des Chinondiazids VII ist von der Natur des Dipolarophilen bzw. des Lösungsmittels in erster Näherung unabhängig. Der zwingende Schluß, daß nicht schon VII, sondern erst das Ketocarben VIII mit dem Partner in Reaktion tritt, wird durch die Übereinstimmung der Produkte von Thermolyse und Photolyse unterstrichen.

Schon E. Bamberger¹⁰⁾ erhielt beim Erhitzen von 1.2- oder 2.1-Naphthochinondiazid eine Verbindung, deren Ketenacetal-Struktur XIV von P. Yates und E. W. Robb¹¹⁾ erkannt wurde. Die Vermutung, daß das Inden-keten als Produkt der *Wolff*-Umlagerung mit dem noch nicht umgelagerten Ketocarben (die gestrichelte Linie in XIV kennzeichnet die beiden Bausteine) zusammentritt¹²⁾, wurde scheinbar bestätigt mit der Bildung des „gemischten“ Dioxols XV beim Zerfall des Naphthalin-2.1-diazoxyds in Gegenwart von Diphenylketen in siedendem Xylool¹¹⁾.



Bei der Einwirkung von Diphenylketen auf Tetrachlor-o-chinondiazid, die 50% des Dioxols XVI liefert, beobachteten wir schon in der Kälte eine exotherme Reaktion; die Gasentwicklung bereits unterhalb 100 °C läßt keinen Zweifel daran, daß das Keten aktiv am Zerfall beteiligt ist. W. Ried und R. Dietrich¹³⁾ isolierten sogar jüngst empfindliche 1:2-Addukte unbekannter Konstitution aus o-Chinondiaziden und Diphenylketen. Mit hoher Wahrscheinlichkeit vermeidet dieser induzierte Zerfall der Chinondiazide die energiereiche Zwischenstufe des Ketocarbens. Man kann zum Beispiel an eine primäre O-Acylierung des o-Chinondiazids mit dem Keten denken. Die Dioxole XIV—XVI gehen daher u. E. nicht auf 1.3-Dipolare Additionen zurück.

Die aromatischen Ketocarbene entfalten anscheinend eine besondere Affinität zur dipolarophilen CS-Doppelbindung. Während Phenylsenföl 1.3-Dipole vom Typ der

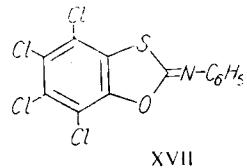
¹⁰⁾ E. Bamberger, M. Baum u. L. Schlein, J. prakt. Chem. 105, 266 [1922].

¹¹⁾ P. Yates u. E. W. Robb, J. Amer. chem. Soc. 79, 5760 [1957].

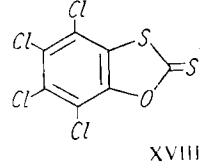
¹²⁾ Dieser Auffassung schlossen sich auch W. Ried u. R. Dietrich (Liebigs Ann. Chem. 639, 32 [1961]) an, die analoge Produkte aus zahlreichen weiteren o-Chinondiaziden isolierten.

¹³⁾ W. Ried u. R. Dietrich, Naturwissenschaften 47, 445 [1960].

Nitrilimine, Azomethinimine¹⁴⁾ oder Nitronen an der CN-Doppelbindung aufnimmt, erhalten wir bei der Thermolyse oder Photolyse von VII — letztere liefert 46% d. Th. — das Addukt XVII, dessen Hydrolyse 2-Hydroxy-3,4,5,6-tetrachlor-thiophenol neben Anilin und CO₂ ergibt. Mit 80% XVIII ist die Thermolyse des Tetrachlor-o-chinondiazids in Schwefelkohlenstoff die ergiebigste der Reihe. Auch die Anlagerung von VIII an Thiobenzoesäure-O-äthylester vollzieht sich mit 58-proz. Ausbeute.



XVII



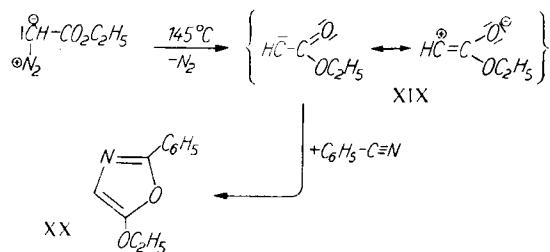
XVIII

Selbstverständlich erhält man nicht nur aus VII ein additionsbereites Ketocarben. Die Thermolysen des 4,6-Dichlorbenzo-chinon-(1,2)-diazids-(2) und des Naphthochinon-(1,2)-diazids-(2) in Schwefelkohlenstoff führen zu cyclischen Dithiocarbonaten analog XVIII. Auch Phenylacetylen-Addukte weiterer Chinondiazide liegen vor.

B. Thermolyse des Diazoessigesters in Nitrilen

Beim Zerfall des Diazoessigsäureesters wurden nie Produkte einer Wolff-Umlagerung isoliert. Im Einklang mit Erfahrungen bei analogen Sextettumlagerungen kommt der Alkoxy-Gruppe keine Wanderungsneigung zu. Die Aussicht, daß das aus Diazoessigerster hervorgehende Carbäthoxy-carben (XIX) als Ketocarben in 1,3-Additionen eintritt, war gering, da die Ester-Mesomerie dabei verloren geht. Schon der Carben-Kohlenstoff allein verfügt über ein elektrophiles und ein nucleophiles Zentrum. Carbäthoxycarben vereinigt sich daher mit Olefinen und Aromaten zu Cyclopropan-Derivaten.

Die Reaktion des Carbäthoxy-carbens mit Nitrilen bedeutet daher eine Überraschung. Der Zerfall des Diazoessigesters in Benzonitril bei 145 °C liefert 42% 2-Phenyl-5-äthoxy-oxazol (XX); die leichte Hydrolyse zu Hippursäure sowie die Identität mit einem Vergleichspräparat beweisen die Konstitution. In Gegenwart von Kupfersulfat



bzw. Kupferpulver gibt Diazoessigerster den Stickstoff bereits bei 20 °C bzw. 80 °C ab. Mit 20% bzw. 29% XX war die Ausbeute etwas geringer.

Eine 1,3-Dipolare Addition des Carbäthoxycarbens an die CN-Dreifachbindung bietet eine plausible Erklärung. Die Reaktion ist verallgemeinerbar; die Anlagerung an Acetonitril sowie an Benzylcyanid ergibt analoge 2-substituierte 5-Äthoxy-oxazole.

Die notorisch geringe Wanderungsneigung der Trifluormethyl-Gruppe macht auch das Trifluoracetetyl-carbäthoxy-carben zu einem relativ stabilen Ketocarben¹⁵⁾. Jüngst berichtete F. Weygand¹⁶⁾ über die Bildung von 1:1-Addukten mit Acetonitril sowie mit Aceton (zu XXI).

In Gegenwart von Kupferpulver tritt zerfallender Diazoessigerster mit Diphenylacetylen zum Cyclopropen-Derivat XXII zusammen¹⁷⁾. Aus den gleichen Komponenten, aber mit Kupfersul-

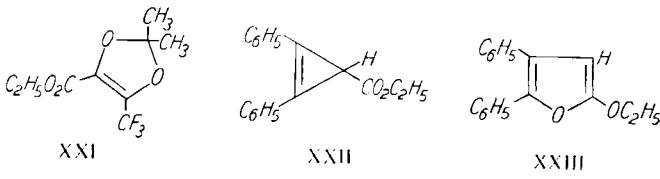
¹⁴⁾ R. Huisgen, R. Grashey, P. Laur u. H. Leitermann, Angew. Chem. 72, 416 [1960].

¹⁵⁾ F. Weygand, W. Schwenke u. H. J. Bestmann, Angew. Chem. 70, 506 [1958].

¹⁶⁾ F. Weygand, ebenda 73, 70 [1961].

¹⁷⁾ R. Breslow, R. Winter u. M. Battiste, J. org. Chemistry 24, 415 [1959].

fat als einem schon bei Raumtemperatur den Zerfall des Diazoessigesters auslösenden Katalysator, erhielt I. A. D'Yakonov¹⁸⁾ ein isomeres Produkt, in dem R. Breslow und D. Chipman¹⁹⁾ das 2-Äthoxy-4,5-diphenyl-furan (XXXIII) vermuten. Kupfer und Cu(II)-Salz scheinen also nicht nur die Stickstoff-Abspaltung aus dem Diazoester einzuleiten, sondern auch das weitere Geschehen unterschiedlich zu beeinflussen.



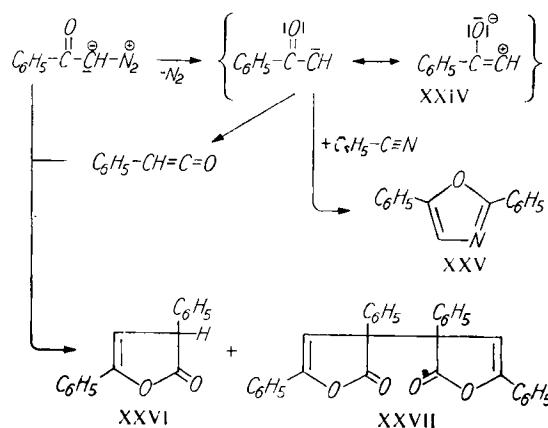
C. Zum Zerfall von Diazoketonen in Benzonitril

Dieses Phänomen einer einzigartigen Doppelfunktion des Kupfers wird durch Erfahrungen in der Reihe der Diazoketone unterstrichen. Schon L. Wolff katalysierte die Stickstoff-Abgabe aus Diazoketonen mit Silber-Ion⁶⁾; das ist auch heute noch die bewährte Ausführungsform der Wolff-Umlagerung. Da die Produkte denen der Thermolyse oder Photolyse entsprechen, muß man wohl annehmen, daß das Silber-Ion im Anschluß an den Stickstoff-Austritt das Ketocarben freigibt. Auch Kupfer oder Kupfer(II)-oxyd induzieren den Zerfall der Diazoketone; hier wird die Wolff-Umlagerung aber zurückgedrängt oder ganz unterbunden zugunsten einer Dimerisation der Ketocarbene zu 1,2-Diacyl-äthylenen²⁰⁾. Zugesetzte Olefine werden unter diesen Bedingungen in Acyl-cyclopropane übergeführt²¹⁾.

Eine Senkung des Energieniveaus des Ketocarbens durch Komplexbildung mit Kupfer oder Kupfer(II)-Ion oder beiden bietet eine plausible Arbeitshypothese. Die Zwischenstufe hat jetzt Zeit, um auf ihresgleichen oder geeignete Reaktionspartner zu warten.

Auch beim Carbäthoxy-carben ist eine steigende Selektivität in Gegenwart von Kupfer nachweisbar. Unter diesen Bedingungen bleibt nämlich die Attacke auf die aromatische CC-Bindung aus. Die Anlagerung an die Doppelbindung des Cyclohexens wird stereospezifisch und die begleitende Einschiebung in CH-Bindungen des Olefins bleibt aus²²⁾.

Bei der Thermolyse des Diazoacetophenons in Benzonitril bei 150 °C gelingt es, das 2,5-Diphenyl-oxazol (XXV) in 0,4-proz. Ausbeute zu fassen; die Butenolide XXVI und



XXVII werden zu 32% und 19% erhalten. Obwohl das Nitril als Lösungsmittel verwendet wird, gelingt das Abfangen des Benzoylmethylen XXIV nur in sehr geringem

¹⁸⁾ I. A. D'Yakonov u. M. I. Komendantov, J. allgem. Chem. (russ.) 29, 1749 [1959]; I. A. D'Yakonov, ebenda 29, 3848 [1959].

¹⁹⁾ R. Breslow u. D. Chipman, Chem. and Ind. 1960, 1105.

²⁰⁾ C. Grundmann, Liebigs Ann. Chem. 536, 29 [1938]; J. L. E. Erickson, J. M. Decharay u. M. R. Kesting, J. Amer. chem. Soc. 73, 5301 [1951]; P. Yates, ebenda 74, 5376 [1952]; I. Ernest, Coll. Czechosl. Chem. Commun. 19, 1179 [1954] und spätere Arbeiten.

²¹⁾ J. Novák, J. Rátsky, V. Sněžek u. F. Šorm, Coll. Czechoslov. Chem. Commun. 22, 1836 [1957].

²²⁾ P. S. Skell, Privatmitteilung.

Ausmaß. Die Butenolide gehen wohl aus der Umsetzung des Diazoketons mit dem Produkt der Wolff-Umlagerung, dem Phenyl-keten, hervor^{23).}

Die Daten der Tabelle 1 lehren, daß in Gegenwart von Kupfer oder Kupfer-Verbindungen die Ausbeute am 1.3-Addukt XXV erheblich ansteigt. Im Einklang mit der oben skizzierten Rolle des Kupfers kommt mit der Verlangsamung der Wolff-Umlagerung die Addition des Ketocarbens

Katalysator	Zerfalls-temperatur °C	% 2,5-Diphenyloxazol
ohne	150	0,4
Kupferschliff	95	16
Kupfer(1)-chlorid	50	3,6
Kupfer(1)-cyanid	90	17
Kupfer(1)-oxyd	140	13
Kupfer(II)-sulfat	100	12
Kupfer(II)-acetylacetonat	105	16

Tabelle 1. Einfluß von Katalysatoren auf die Umsetzung von Diazoacetophenon mit Benzonitril

²³⁾ Das Butenolid XXVII wurde schon von K. B. Wiberg u. T. W. Hutton, J. Amer. chem. Soc. 76, 5367 [1954], bei der Photolyse des Diazoacetophenons erhalten.

bzw. seiner Kupfer-Verbindung an die Nitril-Gruppe zum Zug. Analog vereinigt sich Diazoaceton mit Benzonitril in Gegenwart von Kupferbronze bei 85 °C zu 2-Phenyl-5-methyl-oxazol in 12% Ausbeute.

o-Chinondiazide sind wie Diazoketone der Wolff-Umlagerung zugänglich. Das erfolgreiche Auffangen mittels geeigneten Dipolarophilen im Anschluß an die thermische Ablösung des Stickstoffs beweist, daß die Ketocarbene echte Zwischenstufen (Delle im Energieprofil) sind. Daß auch beim Zerfall der Diazoketone Ketocarbene als Zwischenstufe auftreten, die Wolff-Umlagerung also nicht synchron mit der Stickstoff-Abgabe stattfindet, schließt wohl keine gewagte Extrapolation ein. Die Fortsetzung der Untersuchung muß lehren, wie weit die 1.3-Dipolaren Additionen der Ketocarbene von präparativ-synthetischer Bedeutung sind.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir aufrichtig für die Unterstützung des Arbeitsprogramms.

Eingegangen am 4. April 1961 [A 136]

Anorganische Reaktionen der Alkaliboranate

Von Dr. H. NÖTH

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

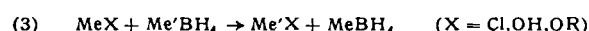
Die Alkaliboranate, $\text{Me}(\text{BH}_4)$, besitzen für die präparative anorganische Chemie große Bedeutung für die Darstellung von Wasserstoffverbindungen, Boranaten und Boranato-metallaten sowie von Borwasserstoff-Derivaten. Über die in den vergangenen 10 Jahren erzielten Fortschritte auf diesem Gebiet wird zusammenfassend berichtet.

Als H. I. Schlesinger und H. C. Brown 1940 erstmals über eine Verbindung LiBH_4 berichteten¹⁾, ließ sich noch nicht ahnen, daß damit der anorganischen und der organischen Chemie eine Substanz von großer präparativer Bedeutung geschenkt wurde. Ihr traten innerhalb weniger Jahre die Verbindungen NaBH_4 ²⁾, KBH_4 ²⁾, RbBH_4 ³⁾ und CsBH_4 ³⁾ zur Seite. Die Alkaliboranate⁴⁾, insbesondere das LiBH_4 und NaBH_4 , eroberten sich rasch einen Platz in der Skala der Reduktionsmittel für organische Verbindungen⁵⁾. Aber auch in der anorganischen Chemie haben sie heute eine zentrale Bedeutung für die Darstellung von Borwasserstoffen und deren Derivaten, von anderen Hydriden und Komplexhydriden erlangt, wie eingehende Untersuchungen der Arbeitskreise um E. Wiberg, H. I. Schlesinger, A. B. Burg und H. C. Brown zeigen.

I. Darstellung der Alkaliboranate

Zur Darstellung der Alkaliboranate steht eine große Zahl von Verfahren zur Verfügung, von denen sich jedoch nur einige für das Laboratorium bzw. die Technik eignen. Als Hydrierungsmittel dienen Diboran, die Alkalihydride oder die Alkaliboranate selbst, so daß man zwischen 3 Synthesen-

prinzipien unterscheiden kann, die in allgemeinsten Formulierung durch die Gleichungen (1) bis (3) wiedergegeben werden.



1. Darstellung aus Diboran und dessen Derivaten

Die Alkaliboranate bestehen formal aus einem Alkalihydrid und dem Borwasserstoff BH_3 ($\text{MeBH}_4 = \text{MeH}\cdot\text{BH}_3$). Die einfachste Synthese beruht demnach auf der Vereinigung dieser Komponenten, wobei BH_3 in Form von Diboran (BH_3)₂ angewandt werden muß. Die Umsetzung (4)



verläuft jedoch nur in Gegenwart eines Lösungsmittels für Diboran und Alkaliboranat mit genügender Geschwindigkeit^{2, 6-10}; ein hoher Verteilungsgrad des Hydrids und gute Löslichkeit des Diborans in den als Lösungsmitteln verwendeten Äthern begünstigen die Reaktion.

Sehr gute Ausbeuten an Alkaliboranaten erhält man auch bei der Einwirkung von Diboran auf Alkalialkoholate², -trimethoxyboranate²) und -tetramethylborate²). Hier reagiert Diboran bereits ohne Lösungsmittel quantitativ, da offensichtlich der nach Gl. (5) bis (7) ent-

¹⁾ H. I. Schlesinger u. H. C. Brown, J. Amer. chem. Soc. 62, 3429 [1940].

²⁾ H. I. Schlesinger, H. C. Brown, H. R. Hoekstra u. L. R. Rapp, ebenda 75, 199 [1953].

³⁾ M. D. Banus, R. W. Bragdon u. A. A. Hinckley, ebenda 76, 3848 [1954].

⁴⁾ Auf Grund der Richtsätze für die Nomenklatur der Anorganischen Chemie ist das BH_4^- -Ion als Tetrahydridoborat zu bezeichnen. Der von E. Wiberg vorgeschlagene Name „Boranat“ ist dem anderen bei der Nomenklatur der Tripel-hydride überlegen, weshalb die Bezeichnung „Boranat“ vorzuziehen ist.

⁵⁾ N. G. Gaylord: Reduction with Complex Metal Hydrides, Interscience Publ., Inc., New York 1956.

⁶⁾ H. Nöth u. H. Beyer, Chem. Ber. 93, 928 [1960].

⁷⁾ H. C. Brown u. P. A. Tierney, J. Amer. chem. Soc. 79, 5400 [1957]; 80, 1552 [1958].

⁸⁾ Olin Mathieson Chem. Corp., DAS 1072597 (1958).

⁹⁾ Callery Chem. Co., AP 2796328, 2796329 (1957).

¹⁰⁾ E. Wiberg u. O. Klejnot, unveröff.; O. Klejnot, Diplomarbeit, München 1953.