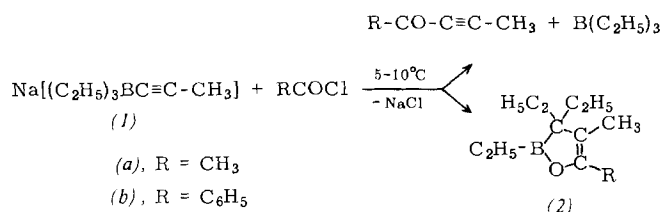


Substituierte Oxaborole aus Natrium-1-alkinyl-trialkylboranaten und Acylchloriden

Von P. Binger^[*]

Mit Acetylchlorid erhält man aus Natrium-triäthyl-1-propinylboranat (1) mit nur ca. 35% Ausbeute Methyl-propinylketon und Triäthylboran, da ca. 50% des Boranats in das Alkylderivat (2a) der bisher unbekannten 3H-1,2-Oxaborole umgewandelt werden. Andere mögliche Reaktionsprodukte, z.B. Äthylmethylketon und Diäthyl-propinylboran, lassen sich nicht nachweisen.

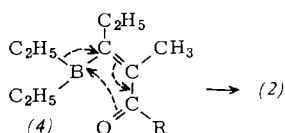
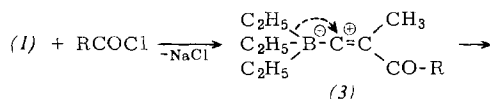


Zu 15,6 g (0,2 mol) Acetylchlorid wird unter Kühlung mit Eiswasser bei 5–10 °C eine Lösung von 32 g (0,2 mol) (1) in 60 ml Dichlormethan getropft. Unter Gelbfärbung des Gemisches scheidet sich NaCl ab. Von diesem wird abfiltriert und das Filtrat destilliert. Nach dem Lösungsmittel erhält man unter vermindertem Druck zwei Fraktionen: Fraktion 1 (8,4 g, K_p = 32–33 °C/12 Torr) besteht zu 71% aus Propinyl-methylketon (gaschromatographische Analyse), Fraktion 2 (17,5 g, K_p = 68–69 °C/12 Torr) ist praktisch reines (2a). Aus Benzoylchlorid und (1) bildet sich unter den gleichen Bedingungen neben wenig Phenyl-propinylketon (6%) und Äthyl-phenylketon (7%) mit bis zu 30% Ausbeute das 2,3,3,4-tetraalkylierte 5-Phenyl-3H-1,2-oxaborol (2b) (K_p = 68–70 °C/10⁻³ Torr). Fast der gesamte Rest besteht aus dunkelfarbigem, teerartigen Produkten.

Die Struktur der Verbindung (2a) wird durch das Massenspektrum (gefundenes Molekulargewicht = 180, ein Boratom), das IR-Spektrum ($\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1690 \text{ cm}^{-1}$) und das ¹H-NMR-Spektrum [1 C₂H₅ (am B): $\tau = 8,99$; 2 C₂H₅ (an C-3): $\tau_{\text{CH}} = 8,6$ (Quartett), $\tau_{\text{CH}_3} = 9,44$ (Triplet); 1 CH₃ (an C-4): $\tau = 8,59$ und 1 CH₃ (an C-5): $\tau = 8,07$] bewiesen. Die Reaktion läßt sich auf andere Natrium-alkinyl-trialkylboranate übertragen; z.B. ergeben Na[(C₃H₇)₃BC≡C–CH₃] und Acetylchlorid 4,5-Dimethyl-2,3,3-tripropyl-3H-1,2-oxaborol neben Methyl-propinylketon.

Die sauerstoffempfindlichen substituierten Oxaborole werden von protonenaktiven Stoffen (Wasser, Äthanol, Äthylenglykol) bis ca. 100 °C nicht angegriffen. Mit tert. Aminen bilden sich keine stabilen Additionsverbindungen.

Die Verbindungen (2) dürften sich ähnlich wie die 1,2-bisborylierten Alkene über „Borenylide“ (3) bilden^[1]. Die primär entstehenden Alkenyl-diäthylborylketone (4) lassen sich z.B. mit Pyridin als Addukte abfangen. Die freien Verbindungen sind nicht faßbar. Offensichtlich lagern sie sich sehr leicht in (2) um.



Eingegangen am 12. Oktober 1966, ergänzt am 4. November 1966 [Z 360]

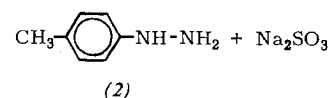
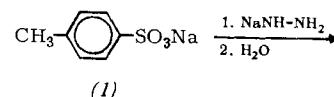
[*] Dr. P. Binger
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr
433 Mülheim/Ruhr
Kaiser-Wilhelm-Platz 1

[1] P. Binger u. R. Köster, Tetrahedron Letters 1965, 1901.

Zwei neue Arylhydrazin-Synthesen

Von W. Burkhardt und Th. Kauffmann^[*]

Da bei der Synthese von Phenolen und Arylaminen aus Arylsulfonaten und Alkalihydroxiden bzw. Alkaliäminen hoch erhitzt werden muß^[1], schien eine analoge Arylhydrazin-Synthese mit Natriumhydrazid^[2] wegen der Thermolabilität des Hydrazids wenig aussichtsreich. Überraschenderweise reagiert aber Natriumhydrazid in einem Hydrazin/Äther-Gemisch (ca. 1:10 v/v)^[3] bereits bei 35 °C mit Natrium-arylsulfonaten rasch und in der Regel praktisch quantitativ zum entsprechenden Hydrazin-Derivat. Da keine Di- und Triarylhydrazine oder – etwa bei der Reaktion des Natriumsalzes der p-Toluolsulfonsäure (1) – keine stellungsisomeren Arylhydrazine entstehen, verlaufen die Reaktionen nicht nach



dem Arin-Mechanismus, sondern nach dem Additions-Eliminierungs-Mechanismus der nucleophilen aromatischen Substitution.

Wie am Beispiel des Natriumsalzes der Benzolsulfonsäure gezeigt wurde, reagieren Arylsulfonate ebenfalls zu Arylhydrazinen (2).

Na-Salz der	Reaktionszeit [Std.]	Produkte	Ausb. [%]
Benzolsulfonsäure	1 [a]	Phenylhydrazin	97
Benzolsulfinsäure	1 [a]	Phenylhydrazin	93,5
2- oder 4-Methylbenzolsulfonsäure	1 [a]	2- bzw. 4-Methylphenylhydrazin	92 bzw. 98
2,4- oder 2,5- oder 3,4-Dimethylbenzolsulfonsäure	1	2,4- bzw. 2,5- bzw. 3,4-Dimethylphenylhydrazin	90 bzw. 89 bzw. 94
2,4,6-Trimethylbenzolsulfonsäure	2	2,4,6-Trimethylphenylhydrazin (+ 73% Mesitylen)	15
Biphenyl-4-sulfonsäure	3	4-Biphenylhydrazin	75
Naphthalin-7-sulfonsäure	1	2-Naphthylhydrazin	98
Benzol-1,3-disulfonsäure	1,5	3-Hydrazino-benzolsulfonsäure	91

[a] Molverhältnis Sulfonat (oder Sulfinat): NaNH–NH₂ · H₂N–NH₂ = 1:5:5; in den übrigen Fällen 1:5:25

Eingegangen am 15. November 1966 [Z 375]

[*] Dipl.-Chem. W. Burkhardt
Prof. Dr. Th. Kauffmann
Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule Darmstadt
jetzt: Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster
44 Münster
Hindenburgplatz 55

[1] Vgl. A. Wurtz, Liebigs Ann. Chem. 144, 121 (1867); F. Sachs, Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 3006 (1906).

[2] Vgl. Th. Kauffmann, Angew. Chem. 76, 206 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 342 (1964).

[3] Die Reaktion dürfte in der Hydrazin-Phase ablaufen.