

carbonsäuredimethylester zu 6'-Benzyl-2',3',5'-tris(methoxycarbonyl)-*p*-terphenyl; Reduktion^[4] von (5a) mit Zn/Eisessig zu 5-Benzyl-3-oxo-2,4-diphenyl-5-cyclopenten-1-carbonsäuremethylester] gesichert werden.

Eingegangen am 2. Januar 1969,
in veränderter Form am 24. Januar 1969 [Z 945]

[3] M. A. Oglaruso, M. G. Romanelli u. E. I. Becker, Chem. Reviews 65, 261 (1965).

[4] D. A. Brown, J. P. Hargaden, C. M. McMullin, N. Gogan u. H. Sloan, J. chem. Soc. (London) 1963, 4914; N. O. V. Sonntag, S. Linder, E. I. Becker u. P. E. Spoerri, J. Amer. chem. Soc. 75, 2283 (1953).

Alkalimetall-tetraorganylborate aus Triorganylboranen

Von M. A. Grassberger und R. Köster^[*]

Tetraorganylborate haben Bedeutung zur Darstellung organischer und metallorganischer Verbindungen sowie als analytische Reagentien^[1]. Wir haben gefunden, daß sich Alkalimetall-tetraorganylborate (2)–(9) bei 130–180 °C aus Alkalimetall-tetraäthylboraten (1) und Triorganylboranen nach Reaktion (a) darstellen lassen (vgl. Tabelle 1). Lösungsmittel sind meist nicht erforderlich.

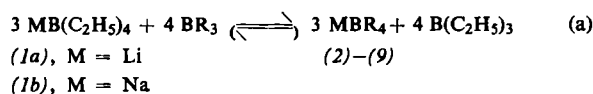


Tabelle 1. Alkalimetall-tetraorganylborate MBR₄.

	M	R	Temp. (°C)	Ausb. (%)	Fp (°C) [c]
(2b)	Na	Butyloxy	140	100	>350
(3b)	Na	Allyloxy	130	77	>350
(4b)	Na	Crotyl	140	86	130
(5b)	Na	Methallyl	135	85	166
(6b)	Na	[a]	140	91	30
(7a)	Li	Phenyl	180	92 [b]	>350
(8a)	Li	Benzyl	160	70	198
(8b)	Na	Benzyl	140	95	200
(9b)	Na	Pyrryloxy	145	81	>350

[a] *cis-trans*-Isomerengemisch, Formel s. Gl. (c).

[b] Erhalten mit 50-proz. Überschuß an BR₃.

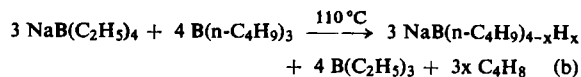
[c] Alle Verbindungen außer (6b) schmelzen unter Zersetzung.

In Lösung stellt sich stets ein Gleichgewicht ein. Beispielsweise setzt sich (5b) mit der äquimolaren Menge Triäthylboran in Dimethylsulfoxid bei Raumtemperatur zu Trimethylallylboran und Natrium-triäthyl-methallylborat um.

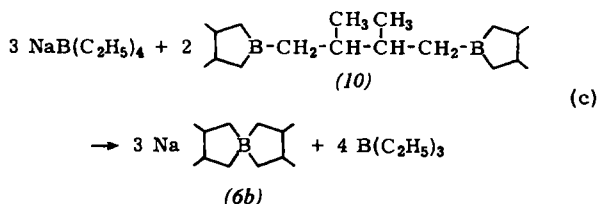
Besonders die noch nicht beschriebenen Natrium-tetraallylborate (4b) und (5b) sowie Natrium-tetrabenzylborat (8b) erhält man in guter Ausbeute aus dem leicht zugänglichen^[2] Natrium-tetraäthylborat (1b) (Fp = 144 °C). Aus dem nach Reaktion (a) gleichzeitig gebildeten Triäthylboran kann durch Umsetzung mit Alkalimetallhydrid und Äthylen das Alkalimetall-tetraäthylborat wiedergewonnen werden^[2].

Lithium-tetraäthylborat (1a) reagiert rascher als das Natriumsalz (1b). Während man z. B. Lithium-tetraphenylborat (7a) aus (1a) und überschüssigem Triphenylboran bei 180 °C in guter Ausbeute erhält, ergibt (1b) unter diesen Bedingungen praktisch reines Natriumäthyl-triphenylborat. In siedendem Xylol gelingt jedoch auch beim Natriumsalz der Austausch der letzten Äthylgruppe gegen den Phenylrest.

Bei Trialkylboranen BR₃ mit R > C₂H₅ lassen sich Dehydroborierungen nicht ganz vermeiden. Beispielsweise bilden sich bei der Darstellung von Natrium-tetrabutylborat bereits in siedendem Toluol Verbindungen mit B–H-Bindungen.



Beim Tricyclohexylboran wird die Dehydroborierung zur Hauptreaktion. Das Borolanderivat (10) bildet dagegen mit (1b) glatt 2,3,7,8-Tetramethyl-5-boraspiro[4.4]nonan (6b)^[3].



(5b) wird in Wasser quantitativ hydrolysiert. Natrium-tetrabenzylborat ist gegen Luft und Wasser stabil; mit K⁺-Ionen fällt aus wäßrigen Lösungen das schwerlösliche Kalium-tetrabenzylborat aus.

Natrium-tetrabenzylborat (8b)

Beim Erhitzen von 14,2 g (50 mmol) Tribenzylboran und 5,68 g (37,8 mmol) (1b) auf 140 °C destillieren langsam 3,6 g Triäthylboran ab. Der Rückstand wird mit 30 ml wasserfreiem Benzol aufgeköcht, von 13,65 g (8b) abfiltriert und das Filtrat bis auf ca. 5 ml eingengt, wobei nochmals 0,6 g (8b) ausfallen. Man erhält 14,25 g (95%) reines (8b). ¹H-NMR-Spektrum (Dimethylsulfoxid, ca. 30-proz.): τ = 2,95 ppm (S), 8,49 ppm (Q, J_{11B,H} = 5,5 Hz), im Verhältnis 5:2.

Eingegangen am 17. Januar 1969 [Z 946]

[*] Dr. M. A. Grassberger und Dr. R. Köster
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim/Ruhr
Kaiser-Wilhelm-Platz 1

[1] M. F. Lappert in E. L. Muetterties: The Chemistry of Boron and its Compounds. Wiley, New York 1967, S. 451 ff; dort weitere Lit.

[2] R. Köster, US-Pat. 3163 679 (15. Nov. 1960), Inh. K. Ziegler; Chem. Abstr. 58, 10236e (1963); J. B. Honeycutt jr. u. J. M. Riddle, J. Amer. chem. Soc. 83, 369 (1961).

[3] R. Köster, Advances in Organometallic Chemistry 2, 302 (1964); vgl. L. Weber, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1967.

Zum Mechanismus der oxidativen Dimerisierung von Aminobenzolen^[1]

Von F. Effenberger, W. D. Stohrer und A. Steinbach^[*]

Als Zwischenstufe der oxidativen Dimerisierung *N,N*-disubstituierter Aniline werden Verbindungen des Typs (3) postuliert, die bisher jedoch noch nicht isoliert werden konnten^[2].

Bei der Oxidation symmetrischer Triaminobenzole (1)^[3] gelang uns jetzt die Darstellung der in kristallinem Zustand rotlen σ-Komplexe (3) [UV-Absorption von (3a) in C₂H₅OH: λ_{max} = 431 nm, ε = 12 800; λ_{max} = 346 nm, ε = 41 000], die erst bei Einwirkung von Basen die Hexaamino-biphenyle (4) ergeben.

Wir haben die Oxidation mit Silbersalzen in Dimethylformamid und mit Tetrahalogenmethanen, Halogencyanen oder Halogenen in Dichlormethan bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Salze (3), deren Struktur durch Analysenwerte, Molekulargewichte und ¹H-NMR-Spektren [(3b) in flüssigem SO₂: H_α = Singulett bei τ = 5,03, H_β = Singulett bei τ = 5,67] gesichert ist, fallen dabei in guten Ausbeuten an.

Bemerkenswert ist das Auftreten eines stabilen CBr₃-Anions bei der Umsetzung von 1,3,5-Tripyrrolidinobenzol mit CBr₄ in Dichlormethan. Selbst durch tagelange Extraktion mit Äther wird aus (3a) kein CBr₄ freigesetzt. Bei Behandlung mit alkoholischer Natriumperchloratlösung entsteht aus (3a) glatt (3b). Die Struktur von CBr₃[−] wird gegenwärtig untersucht.