
 NOTES

Organoborverbindungen. Über die Synthese der höheren Bortrialkyle und ihre Stabilität gegen die Oxydation

Von Seiji KATO, Moriyasu WADA
und Yojiro TSUZUKI

(Eingegangen am 25. December, 1962)

Im Anschluss an die Untersuchungen über die Synthese der hochmolekularen borhaltigen Verbindungen haben die Verfasser seit einigen Jahren versucht, die bisher noch nicht beschriebenen Bortrialkyle mit längeren Ketten herzustellen.

Höhere Homologe als die Hexyl-Verbindungen sind noch nicht beschrieben, obwohl eine grosse Anzahl von Bor-Verbindungen mit der Zusammensetzung BR_3 schon bekannt ist¹⁾.

Für die Synthese von Bortrialkylen sind einige Reaktionen recht bekannt, von denen Folgendes am besten verwendet wird.



In der letzten Zeit ist das Bortrifluorid-Ätherat leicht zugänglich geworden und daher sind das daraus zu bekommende Triäthyl-, Tripropyl- und Tributyl-bor als Katalysatoren verwendet worden²⁾.

Nun haben die Verfasser nach der obenerwähnten Reaktion die folgenden Bortrialkyle synthetisiert. Die Ergebnisse sind in der Tabelle I zusammengestellt.

Aus den Infrarotspektren von Bortrialkylen, die im NaCl-Bereich mittels Hitachi-EPI-II aufgenommen wurden, zeigten sich die folgenden Wellenzahlen der B-C Bindung. Die Wellenzahlen des Trimethyl-, Triäthyl- und Tributylbors, die ebenfalls im NaCl-Bereich aufgenommen wurden, sind auch in der Tabelle II gezeigt.

1) M. F. Lappert, *Chem. Revs.*, **56**, 1028 (1956); N. Ashikari, *J. Soc. Org. Synth. Chem. Japan*, **17**, 320 (1959).

2) J. Furukawa und Mitarb., *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec. (Kogyo Kagaku Zasshi)*, **61**, 728 (1958); J. Furukawa und T. Tsututa, *J. Polymer Sci.*, **40**, 237 (1959).

TABELLE I. BORTRIALKYLE UND ELEMENTARANALYSE

R_3B	Sdp., °C	Schmp. °C	Ausbeute %	Mol. Gew. Gef.	Elementaranalyse Gef.	Elementaranalyse Ber.		
						C	H	B
$(C_5H_{11})_3B$	160~162/30.5 mmHg		60					
$(C_9H_{17})_3B$	189~192/12 mmHg		64	369.8	350.5	82.75	14.89	2.36
$(C_{12}H_{25})_3B$		50.0	74	562.3	518.8	85.13	15.11	1.85
$(C_{18}H_{37})_3B$		66.4~70.0	50	803.1	771.3	84.21	14.61	1.18

TABELLE II. WELLENZAHL DER B-C BINDUNG

	R	B-C, cm ⁻¹	R	B-C, cm ⁻¹
Methyl		1150~1180	n-Octyl	1065
Äthyl		1130	Dodecyl	1065
n-Butyl		1080	Stearyl	1065
n-Hexyl		1075		

Die Zuordnung der B-C Bindung im Spektrum wurde schon von einigen Forschern studiert. Lehmann und seine Mitarbeiter³⁾ beobachteten mit Hilfe vom Deuterium die Bände 1130 und 1180 cm⁻¹ als die Wellenzahlen der B-C Bindung des Trimethyl- und Triäthylbors, während Catz⁴⁾ für p-Vinylphenylborsäure die Wellenzahl 1086 cm⁻¹ angab.

Unsere Daten liegen auch im Bereich der Wellenzahl 1060~1080 cm⁻¹, und daraus ersieht man von den Bortrialkylen, dass sich die Wellenzahl der Schwingung der B-C Bindung etwa umso mehr nach dem kleineren Bereich verschiebt, je nachdem die Alkylkette verlängert wird.

Die Stabilität der Bortrialkyle gegen die Oxydation.—Im allgemeinen werden die Bortrialkylen mit den kleineren Alkylgruppen als C_4H_9 leicht oxydiert und sind explosiv in der Luft. Aus dieser Eigenschaft geht hervor, dass die Bortrialkyle, besonders das Triäthyl- und Tributyl-bor als Katalysatoren zur Polymerisation der Vinylmonomeren verwendet werden können, wobei der molekulare Sauerstoff zu dieser Radikalketten-polymerisation eine wichtige Rolle spielt.

Der Mechanismus der Oxydation dieser Bortrialkyle wurde bereits von Johnson⁵⁾ beschrieben. Er zeigte, dass die Bortrialkyle dabei zwei Mole molekularen Sauerstoffs, aber in Gegenwart von Wasser nur ein Mole desselben aufnehmen. Später wurde der Reaktion-mechanismus auch von Parsons⁶⁾ mit der Annahme von Peroxyd-Bildung elektronen-theoretisch erklärt.

Ausserdem hat Abraham⁷⁾ durch die ausführliche Untersuchung gezeigt, dass die Auf-

nahme des Sauerstoffs von Bortrialkylen außerordentlich gross ist, wenn man sie mit organischen Lösungsmitteln verdünnt.

In der letzten Zeit hat Mirviss⁸⁾ an einem kinetischen Versuch gezeigt, dass die erste Bindung zwischen Bor- und Kohlenstoffatomen durch Oxydation leicht gespalten wird, aber die zweite sowie die letzte Bindung etwa beständig ist. Er hat aber sowohl die Geschwindigkeit der Reaktion als auch den Einfluss der Alkylkettenlänge nicht studiert.

Die Verfasser haben nun die Oxydation der Bortrialkyle nach der Methode von Abraham untersucht und beobachtet, dass die Reaktion mit einer monomolekularen Geschwindigkeit verläuft, und dass das Volumen des von diesen Bortrialkylen aufgenommenen Sauerstoffs umso kleiner wird, je länger die Alkylkette wird. Die Versuchsdaten von dem Oxydationsverlauf werden in der Abbildung 1 und 2, und in der Tabelle III gezeigt.

TABELLE III. VERSUCHSDATEN ÜBER DEN OXYDATIONSVERLAUF

R (im R_3B)	Aufgenommener Sauerstoff in Hexan*	Hergestelltes Peroxyd**	k^{***} 10^{-3} Sek^{-1}
C_2H_5	1.32	0.65	8.54
C_4H_9	1.28	0.42	9.26
C_6H_{13}	0.78	0.26	9.78
C_8H_{17}	0.76	0.06	9.00

* Im Falle der Abwesenheit von Lösungsmitteln ergab es keine günstigeren Resultate.

** Diese Werte wurden als Peroxyd R_2BOOR jodometrisch bestimmt.

*** Bestimmt aus folgender Gleichung

$$k = 2.5/t_n \{\log V - \log(V - V_n)\}$$

Hier; k : Geschwindigkeitskonstante
 V_n : Das Volumen des aufgenommenen Sauerstoffs am t_n

V : Das Maximalvolumen des aufgenommenen Sauerstoffs

Aus diesen Resultaten kann man sagen, dass die Reaktionsfähigkeit der Bortrialkyle gegenüber Sauerstoff je nach der Länge der Alkylkette abnimmt. So versteht man auch dass,

3) W. J. Lehmann und Mitarb., *J. Chem. Phys.*, **28**, 770 (1958).

4) Jöe Catz, *Compt. rend.*, **247**, 2019 (1958).

5) J. R. Johnson und Mitarb., *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 106 (1938).

6) T. D. Parsons und Mitarb., *ebenda*, **79**, 5091 (1957).

7) M. H. Abraham und Mitarb., *J. Chem. Soc.*, **1959**, 429.

8) S. B. Mirviss, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3051 (1961).

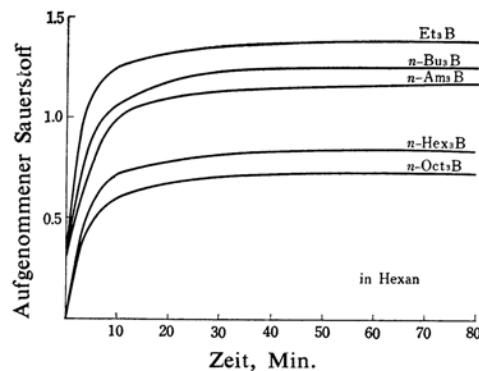


Abb. 1. Oxydationsverlauf.

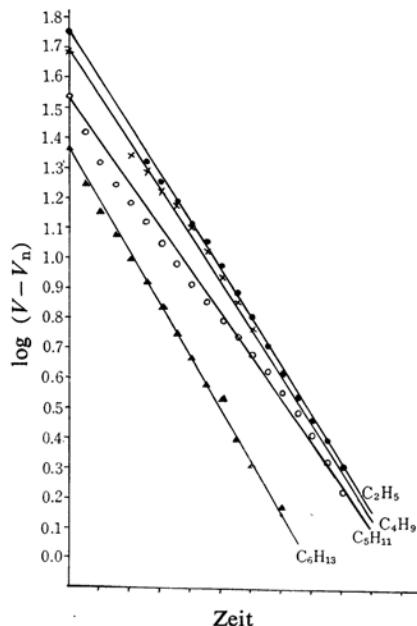


Abb. 2. Verhältnis zwischen der Zeit und Verlauf.

die niedrigen Bortrialkyle tatsächlich als Katalysatoren besser wirken.

Diese Eigenschaften der Bortrialkyle als Polymerisationskatalysator beruhen angeblich auf der Elektronrlücke im Boratom, also auf seiner Lewis-Acidität. Daher bilden sie leicht unter Absorption von molekularem Sauerstoff immer Peroxyde, die auch bekanntlich einen Radikal-Charakter zeigen:



Die Fähigkeit der Peroxydbildung ist umso merklicher, je niedriger die Kettenlänge der Alkylgruppe ist, also hängt die Wirkung der Bortrialkyle als Polymerisationskatalysator namentlich mit der räumlichen Grösse der Alkylgruppe zusammen.

*Die wissenschaftliche Hochschule zu Tokyo
(Tokyo Rika Daigaku)
Shinjuku-ku, Tokyo*