

destillation 13 g (31 % d. Th.) *Diacetat von IX* als viskoses Öl vom Sdp. 3 146–148°, welches beim Stehenlassen zu farblosen Kristallen erstarrte. Schmp. 78–79° (aus Petroläther).

$C_{16}H_{22}O_4$ (278.4) Ber. C 69.04 H 7.97 Gef. C 68.75 H 8.16

Mol.-Gew. 275.8 (aus Verseifung), 270.0 (RAST)

Aus 28 g *Diacetat* wurden durch Verseifung 9.8 g (50 % d. Th.) *IX* vom Schmp. 103–106° (aus Cyclohexan) erhalten.

Dicyclohexenofuran X: 11 g *Diacetat von IX* wurden mit 80 ccm 25-proz. wäßriger Salzsäure 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das entstandene rotgefärbte Öl wurde mit Wasserdampf destilliert. Aus 2 l Destillat durch Ausschütteln mit 300 ccm Äther 3.2 g (45 % d. Th.) *X* vom Sdp.₁₀ 121–123°, n_D^{20} 1.5246.

Maleinsäureanhydrid-Addukt vom Schmp. 167–168° (aus Cyclohexan).

$C_{16}H_{18}O_4$ (274.3) Ber. C 70.07 H 6.57 Gef. C 69.52 H 6.55

JOSEF GOUBEAU und HUGO GRÄBNER¹⁾

Dimethylborisocyanat

Aus dem Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 12. Januar 1960)

Durch Überleiten von gasförmigem Dimethylborbromid über Silbercyanat wurde Dimethylborisocyanat in guter Ausbeute erhalten. Die physikalischen Eigenschaften einschließlich des Infrarot-Spektrums werden mitgeteilt. Besonders auffällig ist die Polymerisationsfähigkeit der Substanz, die sich bereits bei –80° bemerkbar macht. Neben der Polymerisationsreaktion wurde auch die Umsetzung mit Wasser, mit Alkoholen, Aminen und Sauerstoff untersucht.

Bor-Stickstoff-Verbindungen sind von besonderem Interesse, da B—N-Bindungen manche Ähnlichkeit mit C—C-Bindungen zeigen. Nun hatte sich bei Isocyanaten und auch Isothiocyanaten des Siliciums eine gewisse Tendenz zur Einbeziehung des freien Elektronenpaares am Stickstoff in die Si—N-Bindung ergeben²⁾. Es lag daher nahe, zu untersuchen, wie weit solche Effekte auch bei den Cyanaten des Bors zu beobachten sind. Von diesen ist bisher nur das Bortricyanat $B(OCN)_3$ ³⁾ beschrieben worden. Da dessen Eigenschaften starke Polymerisation wahrscheinlich machen, so galt unsere Aufmerksamkeit zunächst einer Verbindung mit nur einer NCO-Gruppe, dem Dimethylborisocyanat.

DARSTELLUNG VON DIMETHYLBORISOCYANAT

In Anlehnung an die Darstellung ähnlicher Verbindungen nach FORBES und ANDERSSON³⁾ setzten wir Dimethylborbrömid mit Silberisocyanat um. Während die Isolierung

¹⁾ Vgl. H. GRÄBNER, Diplomarbeit, Techn. Hochschule Stuttgart 1956, und Dissert., Techn. Hochschule Stuttgart 1959.

²⁾ J. GOUBEAU, E. HEUBACH, D. PAULIN und J. WIDMAIER, Z. anorg. allg. Chem. 300, 194 [1959].

³⁾ G. S. FORBES und H. H. ANDERSSON, J. Amer. chem. Soc. 62, 761 [1940].

des Reaktionsproduktes beim Arbeiten in Lösungsmitteln Schwierigkeiten machte, erzielten wir bei der Einwirkung von gasförmigem Dimethylborbromid (10–20 Torr) auf feingepulvertes, aufgelockertes Silbercyanat bei Raumtemperatur gute Ausbeuten. Das schon ziemlich reine Produkt wurde bei -80° kondensiert und durch Abdestillieren des überschüssigen $(CH_3)_2BBr$ bei dieser Temperatur mit einer Ausbeute von 90% bromidfrei gewonnen.

EIGENSCHAFTEN VON DIMETHYLBORISOCYANAT

Dimethylborisocyanat ist eine wasserklare Flüssigkeit vom Schmp. -118 bis -119° und dem aus der Dampfdruckkurve extrapolierten Sdp. von 41.3° . Die Dichte bei -78° wurde zu 1.146 g/ccm bestimmt. Aus der Dampfdruckkurve errechnet sich die molare Verdampfungsenthalpie zu $\Delta H_{41.3^\circ} = 7.3$ kcal/Mol, die Troutonsche Konstante zu 23.2 Cl. Die Bestimmung von Stoffkonstanten ist allerdings mit Schwierigkeiten verbunden, da meist während der Messung Polymerisation auftritt; dies gilt auch für die Löslichkeit, die mit zunehmendem Polymerisationsgrad rasch absinkt. Die monomere Verbindung ist in Äther, Aceton, Toluol, Xylol und auch Dimethylborbromid gut löslich. Die Polymerisationsfreudigkeit, schon bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen, ist die auffälligste Eigenschaft des Dimethylborisocyanates.

Trotz Kühlung auf -80° wird oft schon nach 2–3 Tagen eine erhebliche Zunahme der Viskosität als Beginn der Polymerisation festgestellt. Wird das Produkt hochviskos, so ist es bei -80° nicht mehr flüchtig. Schon bei kurzeitigem Entfernen des Kühlbades und Erwärmen auf Raumtemperatur tritt Polymerisation zu einem hochmolekularen festen Produkt ein. Hierbei wirken feste Polymerteilchen, die oft von der Darstellung her im Präparat enthalten sind, autokatalytisch. Eine gewisse Stabilisierung der Flüssigkeit kann durch Zugabe von Äther erreicht werden. Im Gaszustand dagegen ist die Substanz einige Stunden stabil; an den Gefäßwänden tritt jedoch auch dann Polymerisation ein. Dieses Verhalten steht im Widerspruch zu der großen thermischen Stabilität des Trimethylsiliciumisocyanates, die bis ungefähr 500° reicht. Es besteht Ähnlichkeit mit dem Verhalten der freien Cyansäure; die Polymerisation ist hier wie dort auf das Vorhandensein von sauren Eigenschaften (Acceptorwirkung) zurückzuführen; bei der Cyansäure das Proton, beim Dimethylborisocyanat die Elektronenlücke am Bor. Genauere Aussagen über die Art der Polymerisation ermöglichen die Infrarot-Spektren (vgl. dort).

Vergleicht man die Gruppe $>B\ddot{N}=C=O$ im Dimethylborisocyanat mit der Gruppe $>C=C=C=O$ in istosteren Kohlenstoffverbindungen wie dem Allenketen das nach H. STAUDINGER und E. OTT⁴⁾ nicht synthetisierbar ist, da schon das Isopropylketen nur dimer gewonnen werden kann⁵⁾, so ergibt sich eine interessante Parallelie.

Wie alle Boralkylverbindungen reagiert auch das Dimethylborisocyanat sehr leicht mit Sauerstoff; das gasförmige Produkt detoniert an der Luft mit pfeifendem Knall. Diese Selbstentzündlichkeit ist auf einen Angriff der B–C-Bindung zurückzuführen⁶⁾. Interessanterweise zeigen auch Ketoketene direkte Luftoxydation, die gleichfalls zu Explosionen führen kann.

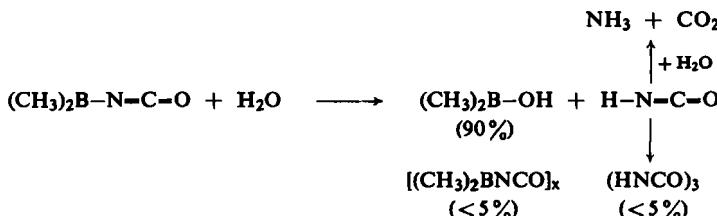
Gegenüber Wasser ist Dimethylborisocyanat sehr empfindlich. Selbst schon etwas über -80° bildet sich mit Luftfeuchtigkeit Cyansäure. In Acetonlösung setzt die

⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 1633 [1911].

⁵⁾ J. C. SAUER, J. Amer. chem. Soc. 69, 2444 [1947].

⁶⁾ Vgl. u. a. H. MEERWEIN und H. SÖHNKE, J. prakt. Chem. 147, 251 [1936].

Reaktion dagegen erst bei -20° unter merklicher Wärmeentwicklung ein. Der Reaktionsablauf wird durch folgende Gleichung wiedergegeben:



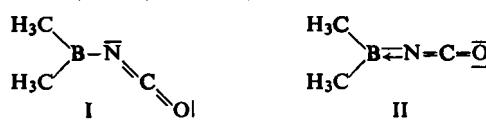
Damit verhält sich das Borisocyanat wie die Isocyanate des Siliciums, Phosphors und Arsens und es darf daraus gefolgert werden, daß der Angriff des Wassers an der B—N-Bindung erfolgt, im Gegensatz zu organischen Isocyanaten, die an der N=C-Bindung angegriffen werden. Völlig analog verlaufen die Reaktionen mit Alkoholen, wobei die Ester der Dimethylborsäure und Carbamidsäure entstehen. Der Anteil an polymerem Dimethylborcyanat (20–30%) sowie an Cyanursäure (20–40%) liegt jedoch wesentlich höher als bei der Reaktion mit Wasser. Mit primären und sekundären Aminen bilden sich schon bei -80° in fast quantitativer Reaktion Borazane und unsymmetrische Harnstoffe.



Polymerisate entstehen hierbei nur in geringen Mengen ($\sim 2\%$). Die primären Additionsprodukte konnten in allen diesen Fällen nicht gefaßt werden. Dagegen wurde mit tertiären Aminen durch Zusammenkondensation ein 1:1-Additionsprodukt erhalten; das Trimethylamin-Addukt besitzt bei 22° bereits einen Zersetzungsdruk von 53 Torr. Beim Triäthylamin liegen die Zersetzungsdruke wesentlich höher⁷⁾. Die Spaltungsreaktion ist irreversibel, da das Dimethylborisocyanat bei diesen Temperaturen sehr rasch in die polymere Form übergeht. Aus der Dampfdruckkurve des Trimethylamin-Anlagerungsproduktes errechnet sich eine Dissoziationswärme von 10.44 kcal/Mol; für $B(CH_3)_3 \cdot N(CH_3)_3$ werden 17.62 kcal/Mol⁷⁾ angegeben. Der Nachweis dieses Anlagerungsproduktes mit tertiärem Amin darf als Hinweis angesehen werden, daß alle übrigen Reaktionen mit Wasser, Alkoholen und Aminen nach einem S_N -Mechanismus ablaufen, unter Lockerung und Spaltung der B—N-Bindung sowie der Bindungen des Wasserstoffs der Donatoren.

INFRAROTSPEKTREN DES DIMETHYLBORISOCYANATES UND SEINER POLYMERISATE

Zur Strukturaufklärung wurden die Infrarot-Spektren des gasförmig monomeren, des festen, des flüssigen Dimethylborisocyanates und zweier verschiedener, polymerisierter Proben aufgenommen. Für die monomere Verbindung lassen sich u. a. folgende kanonische Strukturen aufstellen:



⁷⁾ Vgl. H. C. BROWN, J. Amer. chem. Soc. 66, 431 [1941].

Infrarot-Spektren des Dimethylborisocyanates

	gasförmig	fest	flüssig	Polym. I	Polym. II
$\omega_5 \delta_s BC_2$	278 m 298/302 s				
$\omega_9 \delta_{as} BC_2$	324/327 s				
$\omega_{12} \gamma C_2 BN$	351 s				
$\omega_{8,11} \delta, \gamma BNC$	376/388 m				
$\omega_{7,10} \delta, \gamma NCO$	580 m				
$\omega_4 v_s C_2 BN$	630 st				665 m sch
		703 s		719 s	
				770 m	765 st
ρCH_3	832 m	826 m	875 s	860 s	835 m sch
	925 m	915/930 s sch	915/940 m	935 m	950 m
			1035 m		
			1060 m-s		1062 st sch
			1095 m	1095 st	
$\omega_3 v^{11} BN$	1111 st	1107 s	1115 s-m		
$\omega_3 v^{10} BN$	1130 m st	1132 m	1130 m		
$\omega_6 v_{as}^{11} BC_2$	1140 m sch				
$\omega_6 v_{as}^{10} BC_2$	1175 s sch	1174 s	1170 m		
			1208 m	1200 st	1208 st
		1242 m		1252 st br	
$\delta_s CH_3$	1307 st	1295/1300 st	1300 st	1310 st	1310 m
$\delta_{as} CH_3$	1410 s br	1417 s br	1420 s br	1435 sst br	1435 st br
$\omega_2 v_s NCO$	1505 st	1510 st	1500 m		
			1640 st	1630 st	
				1700 st br	1710 sst br
				1765 m sch	1765 st br
	2180 ss sch			2195 s	
$\omega_1 v_{as} NCO$	2285 sst	2285 sst	2230 m		
	2337 st sch	2355 m sch	2280 st	2265 m	
	2590 ss				
$v_s CH_3$	2938 m sch	2930 m	2880 s sch	2860 m sch	2800 s sch
$v_{as} CH_3$	2982 m	2965 m sch	2915 m	2930 st	2880 m
	3100 ss				
	3380 s				
	3740 s				

Vorweg sei festgestellt, daß spektroskopisch kein sicherer Nachweis über die Winkelung erbracht werden kann. Am ehesten ist dies durch eine Berechnung der BN-Kraftkonstante möglich⁸⁾. Deshalb wird der Diskussion die höhersymmetrische Form (II) ohne wesentliche Vorwegnahme zugrundegelegt. Das Gerüst besitzt die Symmetrie C_{2v} ; die 12 Gerüstschwingungen (5 in A_1 , 4 in B_1 und 3 in B_2) sind sämtlich IR-aktiv. Demnach besteht in der Zahl der beobachtbaren Schwingungen kein Unterschied gegenüber der niedersymmetrischen Form C_s (I). Zu den Gerüstschwingungen

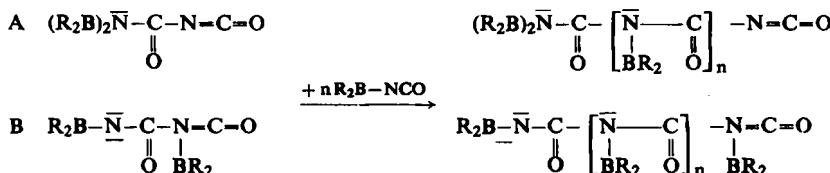
⁸⁾ Eine von H. WEISS und A. FADINI begonnene Berechnung der Kraftkonstanten, über die an anderer Stelle berichtet werden soll, ergab, daß die Gerüstschwingungen nur mit einer Kraftkonstanten $k_{BN} \sim 6 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ wiedergegeben werden können, d. h. es liegt mindestens eine Bindungsordnung von 1.5 vor.

kommen noch die inneren Schwingungen der CH_3 -Gruppen. Die in der Tabelle gegebene Zuordnung (linker Rand) erfolgte in Anlehnung an die Analyse der Spektren von $(\text{CH}_3)_2\text{BF}$, $(\text{CH}_3)_2\text{BCl}$, $(\text{CH}_3)_2\text{BNH}_2$ ⁹⁾ und einigen Isocyanaten²⁾. Unsicher ist die spezielle Zuordnung für die sieben Deformationsschwingungen (δ , γ). Weiterhin bereitet auch die Zuordnung von ω_3 und ω_6 Schwierigkeiten. Die in der Tabelle vorgeschlagene halten wir für am wahrscheinlichsten. Die beiden inneren Schwingungen der NCO-Gruppe (1505, 2285/cm) entsprechen denen von Siliciumcyanaten und sprechen für Isocyanatstruktur. Die symmetrische NCO-Frequenz liegt verhältnismäßig hoch, was für einen höheren Doppelbindungsanteil nach $>\text{B}\rightleftharpoons\text{N}=\text{C}=\text{O}$ spricht. Die Schwingungen der CH_3 -Gruppen besitzen die erwarteten Frequenzen. Die wenigen verbleibenden und meist schwachen Banden lassen sich als Kombinations töne deuten.

Das Spektrum der bei $\sim -130^\circ$ an einer Kochsalzplatte niedergeschlagenen festen Verbindung ist weitgehend identisch mit dem Spektrum der monomeren gasförmigen Substanz. Lediglich die Bande der BN-Schwingung zeigt für beide Isotope eine Erniedrigung um 26/cm; außerdem treten bei 703 und 1242/cm neue Linien auf. Daraus ist zu schließen, daß in den untersuchten Proben monomeres $(\text{CH}_3)_2\text{BNCO}$ vorhanden ist, das durch schwache koordinative Bindungen der B—N-Bindungen assoziiert ist, ähnlich wie die Borazene.



Im Spektrum der Flüssigkeit sind auch die meisten Banden des assoziierten Monomeren zu erkennen, allerdings zum Teil mit deutlichen Intensitätsunterschieden. Lediglich 826, eine ρCH_3 wurde nicht mehr beobachtet. Daneben treten im Bereich von 1035–1208/cm und bei 1640/cm neue mittlere und starke Banden auf. Hinzuweisen ist noch auf die starke Erniedrigung der νCH um $\sim 50/\text{cm}$. Am aufschlußreichsten für die in der Flüssigkeit erfolgte Umwandlung ist die Doppelbindungs linie bei 1640/cm. Da im vollständig polymerisierten Produkt Banden bei 1710 und 1765/cm auftreten, die nur C=O-Doppelbindungen angehören können, so darf auch für die niedrigsten Glieder die Bildung von C=O-Bindungen angenommen werden. Diese besitzen jedoch nur dann so stark erniedrigte Frequenzen bei 1640/cm, wenn die $>\text{C}=\text{O}$ -Gruppe mit einem resonanzfähigen System in Konjugation treten kann. Als Dimere kämen folgende Typen in Frage:



Beides sind resonanzfähige Systeme, welche die gleichzeitige Anwesenheit der inneren Schwingungen von —NCO und einer erniedrigten C=O-Frequenz erklären.

⁹⁾ J. GOUBEAU und H. J. BECHER, Z. anorg. allg. Chem. 268, 133 [1952]; H. J. BECHER, ebenda 271, 243 [1953]; 291, 151 [1957].

Sie unterscheiden sich nur durch die Stellung der Bordialkylgruppen; die erste entspricht den Dimeren, wie sie von C. BIRCKENBACH und M. LINHARD¹⁰⁾ bei den Halogenoxycyanen aufgefunden wurden. Von beiden Formen lassen sich polymerhomologe Reihen ableiten mit derselben Baugruppe. Eine derartige Polymerisation folgt aus den Spektren der polymeren Verbindungen (I und II). In diesen verlieren die inneren Schwingungen der NCO-Gruppe und auch die Bande bei 1640/cm an Intensität. Dafür treten in steigendem Maße Banden bei 1710 bzw. 1765/cm auf, welche dann im vollständig durchpolymerisierten Produkt (II) noch allein vorhanden sind. Parallel geht auch eine starke Änderung aller anderen Frequenzen. Selbst die inneren Schwingungen der CH₃-Gruppen, vor allem νCH_3 und $\delta_{as}\text{CH}_3$, zeigen deutliche Frequenzverschiebungen. Im Polymerisat I sind demnach noch —NCO-Gruppen vorhanden, die in II vollständig verschwunden sind, so daß dort ketten- oder ringförmige Polymere

mit der Baugruppe $\begin{array}{c} -\text{N}-\text{C}- \\ | \quad || \\ \text{BR}_2 \quad \text{O} \end{array}$ vorliegen. Die freien Isocyanatgruppen in I äußern sich

auch im chemischen Verhalten: sie sind Feuchtigkeitsempfindlich und riechen an feuchter Luft deutlich nach Cyansäure, Effekte, die bei den vollständig durchpolymerisierten Produkten nicht mehr zu beobachten sind. Die angegebenen Polymerisations-schemata lassen das Auftreten von 1670 und 1710/cm nebeneinander verstehen. Auf Grund der Änderungen der νCH_3 im Verlauf der Polymerisation ziehen wir das Schema B vor, da eine R₂B—N=C=O-Gruppe Frequenzen bei 2930 und 2970/cm

und eine $\begin{array}{c} -\text{N}-\text{C}- \\ | \quad || \\ \text{BR}_2 \quad \text{O} \end{array}$ -Gruppe 2800 und 2880/cm (II) besitzt. Die Mittelwerte 2880 und

2920/cm, wie sie in der Flüssigkeit beobachtet wurden, lassen sich als Überlagerung beider Frequenzen deuten. Die Frage einer Ketten- oder Ring-Polymerisation möchten wir zugunsten der ersten beantworten, da wir aus den Polymerisaten keine niedrigmolekularen Produkte isolieren konnten. Der spektroskopische Befund beweist eindeutig eine Polymerisation über die Cyanatgruppe, ähnlich wie im Cyamelid. Dazu kommt noch die Acceptorwirkung des dreibindigen Bors, die sich gegenüber den Stickstoffatomen auswirken kann.

Nicht aufgenommen in die Tabelle wurde das Spektrum der Anlagerungsverbindung von Trimethylamin an das Dimethylborisocyanat, da eine gesicherte Zuordnung für diese komplizierte Substanz nicht gegeben werden kann. Während die Schwingungen der CH₃-Gruppe hier praktisch unverändert bleiben, nehmen die Schwingungen der NCO-Gruppe um 20–30/cm ab. Unserer Auffassung nach spricht dies für eine Abnahme der Konjugation zum Bor hin, die zu erwarten ist. Die stärksten Änderungen müssen bei den Schwingungen der Gruppe C₂BN (ω_3 und ω_6) wegen des Überganges von der Koordinationszahl drei zu vier auftreten. Diese Bandengruppe wird im Aminat-Spektrum rund 150 bzw. 100/cm tiefer beobachtet. Eine derartige Frequenzerniedrigung kann nur mit einer starken Verringerung der Kraftkonstanten, hauptsächlich von k_{BN} erklärt werden.

Aus diesen Befunden ergibt sich, daß die Startreaktion an der B—N-Bindung als Folge ihrer Acceptorwirkung einsetzt, ähnlich wie bei allen anderen untersuchten Reaktionen. Die Polymerisation erfolgt jedoch über die Cyanatgruppe.

¹⁰⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 2261 [1929]; 63, 2528 [1930].

Für die Bereitstellung von Apparaten, Geräten und Chemikalien danken wir der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sowie dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Wegen der Sauerstoff- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit aller Substanzen wurde eine für solche Arbeiten gebräuchliche Hochvakuumapparatur benutzt. *Bortrimethyl* wurde nach H. C. BROWN¹¹⁾ dargestellt und gereinigt¹²⁾; *Dimethylborbromid* wurde nach E. WIBERG und B. BOLTZ¹³⁾ aus Bortrimethyl und HBr bei 150–180° im Bombenrohr erhalten. Nach Öffnen des Bombenrohres an der Apparatur wurde zunächst Methan 4–5 Stdn. bei –180° i. Hochvak. abgesaugt, dann ungefähr dieselbe Zeit bei –120° HBr und B(CH₃)₃ solange, bis die Tension weniger als 0.5 Torr betrug. Zur endgültigen Reinigung wurde das Rohprodukt bei laufender Pumpe aus einer Falle von –78° in eine erste Vorlage von –120° und in eine zweite von –180° destilliert. Das in der ersten Vorlage gesammelte Bromid wurde derselben Fraktionierung nochmals unterworfen und erwies sich dann als spektroskopisch rein.

Alle anderen angewandten Substanzen wurden nach den in der Literatur angegebenen Vorschriften sorgfältig gereinigt und getrocknet.

Die Darstellung des *Dimethylborisocyanates* wurde in einem besonderen Teil der Hochvakuumapparatur durchgeführt. Das Reaktionsgefäß wurde mit 875 g staubtrockenem und durch Glaswolle aufgelockertem Silbercyanat gefüllt, abgeschmolzen und gegen Lichteinwirkung geschützt. Diese Füllung reicht für 5 bis 6 Umsetzungen mit je ~0.1 Mol Dimethylborbromid, das in eine Falle einkondensiert wurde. Zur Umsetzung wurde es aus dieser Falle bei –50° bis –60° (Tension 10–15 Torr) durch das Silbercyanat in zwei Fallen destilliert, die auf –78° bzw. –180° gekühlt wurden. Ausgangssubstanz und Reaktionsprodukt kondensierten zum größten Teil in der ersten Falle. Das noch vorhandene Ausgangsmaterial wurde bei –90° und laufenden Pumpen in die letzte Falle abgezogen, die mit flüssiger Luft gekühlt war. Um den Fortschritt der Reinigung laufend zu kontrollieren, war zwischen den beiden Fallen ein Rechen mit Analysenkirschen angeschlossen. Eine kleine Probe wurde in eine Kirsche destilliert und durch Wegnahme des Kältebades polymerisiert. Danach wurde die Kirsche abgenommen, zertrümmert und auf Bromid analysiert.

Die Dauer der Umsetzung betrug bei 0.1 Mol ungefähr 10–12 Stunden. Die Entfernung des nicht umgesetzten Dimethylborbromides erfordert die gleiche Zeit. Da die Ausbeute bei fast allen Umsetzungen bei 90% lag, ist der Wiedereinsatz des nicht umgesetzten Ausgangsmaterials nicht lohnend. Die Umsetzung gelingt jedoch nie, wenn die gesamte Apparatur nicht auf das sorgfältigste von der letzten Spur Feuchtigkeit befreit worden war. Zu diesem Zweck wurde die gesamte Apparatur bei laufender Pumpe mit einem Fön ausgeheizt, dann unter gelegentlichem Evakuieren mit einer P₂O₅-Falle verbunden und das Vakuum auf seine Güte über 48 Stdn. kontrolliert. Diese Behandlung erwies sich als notwendig, weil schon geringste Mengen an Hydrolyseprodukten die Polymerisation auslösen.

Zur Bestimmung der Konstanten sowie zur Durchführung der Analyse wurden die Proben aus der Falle in die dafür vorgesehenen Gefäße destilliert. Die Analysenkirschen wurden in einem Bombenrohr mit einem Überschuß an konz. Schwefelsäure bei 500–600° 5–6 Stdn.

¹¹⁾ J. Amer. chem. Soc. **76**, 375 [1954].

¹²⁾ H. C. BROWN und M. D. TAYLOR, J. Amer. chem. Soc. **69**, 435 [1947].

¹³⁾ Naturforsch. u. Medizin in Deutschland 1939–1946 (Fiat Review Germany), Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., Bd. **23**, S. 235.

aufgeschlossen. Der Stickstoff wurde nach KJELDAHL und Bor nach H. SCHÄFER und A. SIEVERT¹⁴⁾ bestimmt.

$(CH_3)_2BNCO$ (82.9) Ber. B 13.03 N 16.87 Gef. B 12.94, 13.17, 13.07 N 16.77, 16.73, 16.86

Die Dichtebestimmungen (bei -78°) erfolgten durch Einkondensation der Substanz in Glaskapillaren mit bekanntem Volumen. Die drei Werte: 1.174, 1.128 und 1.135 g/cm³ schwanken erheblich, wohl wegen der bereits eingetretenen Polymerisation.

Die Dampfdruckkurve konnte der Polymerisation wegen nur bei tiefen Temperaturen aufgenommen werden.

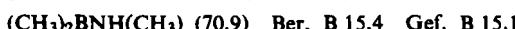
C°	-74.0	-57.5	-55.0	-52.5	-50.0	-44.0	-35.5	-31.0
Torr	~ 0.7	3.0	3.5	4.3	5.4	8.4	14.6	21.0

Zu den Umsetzungen mit Methyl- und Isopropylalkohol, Methyl-, Diäthyl- und Trimethylamin wurden diese mit Dimethylborisocyanat in Mengen von 1–5 g in Gegenwart von Lösungsmitteln bei -180° zusammenkondensiert und das Gemisch langsam zunächst auf -80° und später auf Raumtemperatur erwärmt. Die flüchtigen Reaktionsprodukte wurden i. Hochvak. wegkondensiert, fraktioniert und durch Analysen, Schmp. und IR-Spektrum identifiziert.

Methylalkohol: 750 mMol + 50 mMol Isocyanat ergaben 35 mMol $(CH_3)_2BOH$ (Schmp. -37.5° , -38° ; Sdp. 22.5°), *Carbaminsäure-methylester* (Schmp. 50.5°), *Isocyanursäure* und *Dimethylborisocyanat-Polymerisat*.

Isopropylalkohol: 13.8 mMol Isocyanat, 39.3 mMol Isopropylalkohol in 5 ccm Aceton ergaben *Carbaminsäure-isopropylester* (Schmp. 92°), *Isocyanursäure* und *Dimethylborisocyanat-Polymerisat*.

Methylamin: 24 mMol Isocyanat, 107 mMol Methylamin in 10 ccm Xylool ergaben *N-Methyl-harnstoff* (Schmp. 101°) und *B.B-Dimethyl-N-methyl-borazan*.



Diäthylamin: 54 mMol Isocyanat, 384 mMol Diäthylamin in 25 ccm Äther ergaben *Diäthylharnstoff* (Schmp. 72°) und *B.B-Dimethyl-N,N-diäthyl-borazan*.



Trimethylamin: Isocyanat und Trimethylamin wurden bei -180° im Verhältnis 1:1 kondensiert. Es hinterblieb eine weiße, grobkristalline Substanz, die bei -78° in Aceton sehr leicht und in Äther nur sehr wenig löslich ist.



Der um ~5% zu niedrige Wert ist auf den verhältnismäßig hohen Zersetzungssdruck bei 20° (~50 Torr) zurückzuführen.

Alle *Infrarot-Spektren* wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 21, aufgenommen. Die Festkörperaufnahmen erfolgten in KBr-Preßlingen bzw. in Nujol- und Fluorolube-Suspension. Die Aufnahmen des Dimethylborisocyanat-Triethylaminats wurden wegen des verhältnismäßig hohen Zersetzungssdruckes in einer Kühlzelle bei -80° vorgenommen. Wir kondensierten hierzu beide Substanzen nacheinander auf den mit flüssiger Luft auf -130° gekühlten NaCl-Kristall. Sehr dünne Schichten ließen sich erhalten, wenn auf das feste Aminat bei -100° etwas Trimethylamin im Überschuß kondensiert wurde, in dem es sich auflöst, so daß der Kristall gleichmäßig von einem Flüssigkeitsfilm überzogen

¹⁴⁾ Z. analyt. Chem. 121, 161 [1941].

ist. Beim Abpumpen des überschüssigen Amins erstarrt das Aminat nach kurzer Zeit zu weißen strahlförmigen, für die IR-Aufnahme gut geeigneten Kriställchen. Die jeweils günstigste Konzentration muß durch Versuche festgestellt werden.

Infrarot-Spektrum von Dimethylborisocyanat-Trimethylaminat: 789 m sch, 820 st, 955 st, 982 st, 1017 sst, 1045 m st, 1072 st, 1110 m, 1239 m, 1300 st, 1398 s-m, 1449 s sch, 1467 m, 1483 m, 2150 m sch, 2263 st, 2870 s sch, 2910 m, 2970 s sch.

ROMAN FISCHER¹⁾ und THEODOR WIELAND

Verbesserung der α -Oxosäure-Synthese von Bouveault-Locquin

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 24. März 1960)

α -Oximinocarbonsäuren und ihre Ester, die nach Bouveault-Locquin mit Nitrosylschwefelsäure in konzentrierter Ameisensäure in α -Oxosäuren übergeführt werden, können besser mit Formaldehyd in Salzsäure desoximiert werden. Man erhält so die empfindliche Phenylbrenztraubensäure mit 30%, α -Oxovaleriansäureester mit 84% und den Cyclohexylbrenztraubensäureester mit 75% Ausbeute.

Alkyl acetessigsäureester oder Alkylmalonester geben mit Alkylnitrat in Schwefelsäure²⁾, besser in alkoholischer Na-äthylatlösung^{3,4)} in guten Ausbeuten α -Oximinocarbonsäureester (I), die sich nach L. BOUVEAULT und R. LOCQUIN⁵⁾ mit Nitrosylschwefelsäure unter Wasserabspaltung in α -Oxosäureester (II) umwandeln lassen.



a: R = CH₂·C₆H₅, freie Säuren; b: R = CH(CH₃)₂; c: R = Cyclohexyl

Die Spaltungsreaktion verläuft zumeist nur sehr unbefriedigend. So kann z. B. aus α -Oximino- β -phenyl-propionsäure (Ia) keine Phenylbrenztraubensäure (IIa) erhalten werden⁶⁾. Die Erfahrungen anderer Autoren⁷⁾ sowie des eigenen Laboratoriums bestätigen diese Schwierigkeiten. Wir haben deshalb nach einer besseren Methode für den entscheidenden Schritt der Reaktionsfolge gesucht und ihn in einer

1) Teil der Dissertation an der Universität Frankfurt a. M. 1960; D 30.

2) K. E. HAMLIN JR. und W. H. HARTUNG, J. biol. Chemistry 145, 349 [1942]; R. H. BURRY und W. H. HARTUNG, ebenda 12, 460 [1947].

3) H. K. SEN, Biochem. Z. 143, 197 [1923].

4) J. C. SHIVERS und CH. R. HAUSER, J. Amer. chem. Soc. 69, 1264 [1947].

5) C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 135, 179 [1902].

6) N. HALL, J. E. HYNES und A. LAPWORTH, J. chem. Soc. [London] 1915, 107, 132.

7) F. ADICKES und G. ANDRESEN, Liebigs Ann. Chem. 555, 41 [1943].