

dodecan-carbonsäure-(1) erhielten, dessen Methoxyl-Gehalt mit einer Monocarbonsäure in guter Übereinstimmung war. Als wir die Oxydation außer bei Zimmertemperatur auch unter Eiskühlung vornahmen, gelangten wir zu dem gleichen Ergebnis.

Durch diesen Befund, den wir durch Titration der freien Säure, durch Elementaranalyse der freien Säure, des Methyl- und *p*-Bromphenacylesters, durch Methoxyl-Bestimmung des Methylesters sowie durch Titration und Elementaranalyse des  $C_{16}$ -Lactons<sup>4)</sup> hinreichend gestützt zu haben glauben, erscheint der Späthschen Hypothese jegliche sachliche Grundlage entzogen.

Ammoresinol stellt bekanntlich ein 4-Oxy-cumarin-(Benzotetronsäure)-Derivat dar. Was den Charakter der 4-Oxygruppe anlangt, so sei darauf verwiesen, daß der Benzotetroncarbonsäure-ester (4-Oxycumarin-3-carbonsäure-ester) so stark sauer ist, daß er dem zu seiner Synthese verwendeten überschüssigen Natriummalonester das Natrium entzieht, um seinerseits die Natriumverbindung einzugehen<sup>5)</sup>.

Hinsichtlich der Ausführung der Oxydationen verweisen wir auf den experimentellen Teil unserer letzten Veröffentlichung<sup>3)</sup>.

Wir hoffen, daß nach dieser deutlichen Klarstellung an der Richtigkeit unserer  $C_{16}$ -Säure nicht mehr gezweifelt werden kann und möchten zusammenfassend hervorheben, daß nur unsere Abbausäure mit 16 C-Atomen mit der Späthschen Ammoresinolformel in Einklang zu bringen ist.

## 276. Egon Wiberg und Wilhelm Ruschmann: Zur Darstellung von Boralkylen des Typus $B_2R_4$ .

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 17. Juni 1937.)

Das Bor besitzt sowohl im dreiwertigen wie im fünfwertigen<sup>1)</sup> — koordinativ vierwertigen — Zustand die Fähigkeit zur Bildung mehrgliedriger Atomketten. Allerdings unterscheiden sich hierbei nach unseren heutigen Kenntnissen die beiden Wertigkeitsstufen charakteristisch voneinander.

Das fünfwertige Bor gleicht in seinem Kettenbildungsvermögen weitgehend dem Kohlenstoff. So bildet es Wasserstoffverbindungen, in denen bis 25 Boratome und darüber<sup>2)</sup> miteinander verknüpft sind, und zahlreiche Halogen-, Oxy-, Amino- und Alkyl-Derivate solcher Borwasserstoffe und ihrer Salze lassen den Verbindungsreichtum dieses Teilgebietes der Bor-Chemie erkennen.

Angeführt seien als Beispiel die bis heute bekannten einfachsten — zweigliedrige — Verbindungen des fünfwertigen Bors, vom Typus  $\overline{BR}_2-\overline{BR}_2$  (I) bzw.  $\overline{BR}_2=\overline{BR}_2$  (II): I)  $Na_2[B_2H_6]$ <sup>3)</sup>,  $K_2[B_2H_6]$ <sup>4)</sup>,  $Ca[B_2H_6]$ <sup>3)</sup>,  $K_2[B_2H_2Br_4]$ <sup>4)</sup>,  $Na_2[B_2H_4(OH)_2]$ <sup>5)</sup>,  $K_2[B_2H_4(OH)_2]$ <sup>4)</sup>,  $Ba[B_2H_4(OH)_2]$ <sup>6)</sup>; II)  $H_2[B_2H_4]^{2)}$ ,  $(NH_4)_2[B_2H_4]^{6)}$ ,  $H_2[B_2H_3Cl]^{7)}$ ,

<sup>1)</sup> B. 69, 1956 [1936]. <sup>5)</sup> Anschütz, A. 367, 174 [1909].

<sup>1)</sup> Zur Fünfwertigkeit des Bors vergl. E. Wiberg, B. 69, 2816 [1936].

<sup>2)</sup> A. Stock u. E. Kuß, B. 56, 789 [1923].

<sup>3)</sup> A. Stock u. H. Laudenklos, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 228, 178 [1936].

<sup>4)</sup> A. Stock, W. Sütterlin u. F. Kurzen, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 225, 225 [1935]. <sup>5)</sup> A. Stock u. E. Kuß, B. 47, 810 [1914].

<sup>6)</sup> A. Stock u. E. Pohland, B. 59, 2210 [1926].

<sup>7)</sup> A. B. Burg, Journ. Amer. chem. Soc. 56, 499 [1934].

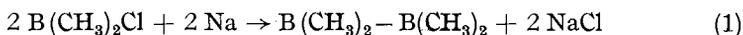
$(\text{NH}_4)_2[\text{B}_2\text{H}_2\text{Cl}_2]^{10}$ ,  $\text{H}_2[\text{B}_2\text{H}_3\text{Br}]^8$ ,  $\text{H}_2[\text{B}_2\text{H}_3\text{J}]^9$ ,  $\text{K}_2[\text{B}_2\text{H}_2(\text{OH})_2]^{10}$ ,  $\text{H}_2[\text{B}_2\text{H}_2(\text{NH}_2)_2]^{11}$ ,  $\text{H}_2[\text{B}_2\text{H}(\text{NH}_2)_3]^{11}$ ,  $\text{H}_2[\text{B}_2\text{H}_3(\text{CH}_3)]^{12}$ ,  $\text{H}_2[\text{B}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2]^{12}$ ,  $\text{H}_2[\text{B}_2\text{H}(\text{CH}_3)_3]^{12}$ ,  $\text{H}_2[\text{B}_2(\text{CH}_3)_4]^{12}$ ,  $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_2\text{H}_3(\text{CH}_3)]^{13}$ ,  $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_2\text{H}_3(\text{CH}_3)_2]^{13}$ ,  $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_2\text{H}(\text{CH}_3)_3]^{13}$ ,  $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_2(\text{CH}_3)_4]^{13}$ ,  $\text{H}_2[\text{B}_2\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)]^{14}$ ,  $\text{H}_2[\text{B}_2\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2]^{14}$ ,  $\text{H}_2[\text{B}_2\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]^{14}$ ,  $\text{H}_2[\text{B}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^{14}$ ,  $\text{H}_2[\text{B}_2\text{H}_3(\text{C}_3\text{H}_7)]^{14}$ ,  $\text{H}_2[\text{B}_2\text{H}_2(\text{C}_3\text{H}_7)_2]^{14}$ .

Demgegenüber beschränkt sich die Chemie der Kettenmoleküle des dreiwertigen Bors bis heute auf ein Chlorid der Formel  $\text{BCl}_2\text{---BCl}_2^{15}$  und auf die kürzlich von uns aufgefundene Unterborsäure  $\text{B}(\text{OH})_2\text{---B}(\text{OH})_2$  und ihre Ester<sup>16</sup>, Verbindungen, die nur zwei Kettenglieder enthalten und leicht unter Lösung der B—B-Bindung wieder zerfallen.

Es erschien daher wünschenswert, das Kettenbildungsvermögen des dreiwertigen Bors etwas eingehender zu studieren. Die vorliegende Arbeit führt die mit der Darstellung der Verbindungsklasse  $\text{B}(\text{OR})_2\text{---B}(\text{OR})_2$  begonnene diesbezügliche Untersuchungsreihe fort und berichtet über Versuche zur Darstellung eines Bormethyls der Formel  $\text{B}(\text{CH}_3)_2\text{---B}(\text{CH}_3)_2$ .

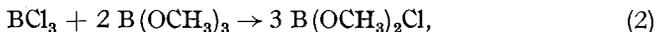
### Ergebnisse.

Zur Gewinnung des gesuchten Bormethyls  $\text{B}_2(\text{CH}_3)_4$  wurde in Anlehnung an die Darstellung von  $\text{B}_2(\text{OCH}_3)_4^{16}$  der Weg einer „Würtzschens Synthese“ nach dem Schema



gewählt.

Das hierfür notwendige Chlor-bor-methyl  $\text{B}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$  war bis jetzt noch nicht bekannt. Da das entsprechende Chlor-bor-methoxyl  $\text{B}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}$  nach E. Wiberg und H. Smedsrud<sup>17</sup> durch Einwirkung von Borchlorid auf Bormethoxyl gewinnbar ist:



suchten wir zunächst in gleicher Weise Borchlorid und Bormethyl zu  $\text{B}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$  umzusetzen:



Es zeigte sich aber, daß weder bei gewöhnlicher noch bei erhöhter Temperatur eine Reaktion nach (3) erfolgte. Ebenso wenig fand eine Bildung von  $\text{B}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$  nach



statt. Stets konnten die beiden Komponenten des Reaktionsgemisches nach beendetem Versuch durch fraktionierte Kondensation im Vakuum quantitativ

<sup>8)</sup> A. Stock, E. Kuß u. O. Prieß, B. **47**, 3115 [1914].

<sup>9)</sup> A. Stock u. E. Pohland, B. **59**, 2223 [1926].

<sup>10)</sup> R. C. Ray, Journ. chem. Soc. London **121**, 1088 [1922].

<sup>11)</sup> A. Stock, E. Wiberg, H. Martini u. A. Nicklas, B. **65**, 1711 [1932].

<sup>12)</sup> H. I. Schlesinger u. A. O. Walker, Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 621 [1935].

<sup>13)</sup> H. I. Schlesinger, L. Horvitz u. A. B. Burg, Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 409 [1936].

<sup>14)</sup> H. I. Schlesinger, L. Horvitz u. A. B. Burg, Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 407 [1936].

<sup>15)</sup> A. Stock, A. Brandt u. H. Fischer, B. **58**, 643 [1925].

<sup>16)</sup> E. Wiberg u. W. Ruschmann, B. **70**, 1393 [1937].

<sup>17)</sup> Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **225**, 204 [1935].

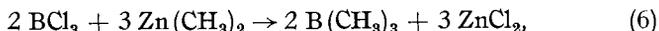
zurück erhalten werden. Auch bei Ersatz von Borchlorid durch Borbromid entstand kein Halogen-bor-methyl.

Die Darstellung des zur Umsetzung (3) und (4) benötigten Bormethyls erfolgte — in Anlehnung an eine von E. Krause und R. Nitsche<sup>18)</sup> angegebene Methode zur Gewinnung höherer Boralkyle aus Borfluorid und Grignard-Verbindungen — durch Einwirkung von Borchlorid auf Methyl-magnesiumbromid in ätherischer Lösung:

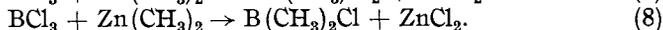


Bei Anwendung des theoret. Molverhältnisses  $BCl_3 : CH_3MgBr = 1 : 3$  gingen nahezu 90 % des Borchlorids in Bormethyl über; der Rest ließ sich bei der fraktionierten Kondensation des Reaktionsproduktes als unverändertes Borchlorid zurück gewinnen. Die neue Darstellungsmethode bedeutet gegenüber den bisherigen Verfahren — Umsetzung von Zinkmethyl mit Borsäure-methylester<sup>19)</sup> oder Borchlorid<sup>20)</sup> — eine wesentliche Vereinfachung.

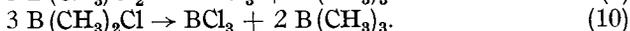
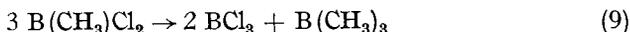
Für die weiteren Versuche zur Darstellung eines Chlor-bor-methyls durch Methylierung von Borchlorid wurde nunmehr Zinkmethyl an Stelle von Bormethyl als Methylierungsmittel angewandt. In diesem Falle erfolgte die erwünschte Umsetzung; und zwar entstand bei Anwendung eines Molverhältnisses  $BCl_3 : Zn(CH_3)_2 = 2 : 3$  in quantitativer Ausbeute Bormethyl<sup>21)</sup>:



während Mischungen von Borchlorid und Zinkmethyl im Molverhältnis 2 : 1 bzw. 1 : 1 zu den teilweise methylierten Borchloriden  $B(CH_3)Cl_2$  und  $B(CH_3)_2Cl$  führten:



Die erhaltenen gemischt-substituierten Verbindungen  $B(CH_3)Cl_2$  und  $B(CH_3)_2Cl$  waren sehr unbeständig und disproportionierten sich beim Versuch der Reinigung durch fraktionierte Kondensation im Vak. fortschreitend nach



Die Reaktionen (9) und (10) stellen die Umkehrungen der Gleichungen (3) und (4) dar und lassen verstehen, daß aus Borchlorid und Bormethyl kein  $B(CH_3)Cl_2$  oder  $B(CH_3)_2Cl$  zu erhalten war. Die entsprechenden Methoxyverbindungen  $B(OCH_3)Cl_2$  und  $B(OCH_3)_2Cl$  zeigen keine Neigung zu einer analogen Disproportionierung und sind dementsprechend aus Borchlorid und Bormethoxy darstellbar<sup>17)</sup>.

Daß die nach (7) und (8) erhaltenen Reaktionsprodukte wirklich die Verbindungen  $B(CH_3)Cl_2$  und  $B(CH_3)_2Cl$  darstellten und nicht etwa nur Gemische von  $2 BCl_3 + B(CH_3)_3$  bzw.  $BCl_3 + 2 B(CH_3)_3$ <sup>22)</sup> waren, ging aus einer Reihe von Beobachtungen hervor: Die in beiden Fällen entstandene Flüssigkeit sammelte sich bei der anschließenden ersten fraktionierten Kondensation quantitativ in einer Vorlage; die zum Zurückhalten von Borchlorid und Bormethyl bestimmten Kondensationsgefäße blieben leer. In Übereinstimmung damit zeigten Vorlauf, Mittelfraktion und Nachlauf des Reaktionsproduktes

<sup>18)</sup> B. 54, 2784 [1921].

<sup>19)</sup> E. Frankland, A. 124, 129 [1862].

<sup>20)</sup> A. Stock u. F. Zeidler, B. 54, 531 [1921].

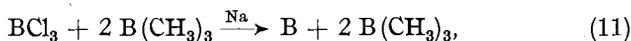
<sup>21)</sup> A. Stock u. F. Zeidler verwendeten bei ihren Versuchen zur Darstellung von Bormethyl aus Borchlorid und Zinkmethyl einen etwa 40-proz. Überschuß von Zinkmethyl über das Molverhältnis  $BCl_3 : Zn(CH_3)_2 = 2 : 3$  hinaus.

<sup>22)</sup> Entstanden in Übereinstimmung mit Reaktionsgleichung 6 nach  $(4 BCl_3 +) 2 BCl_3 + 3 Zn(CH_3)_2 \rightarrow (4 BCl_3 +) 2 B(CH_3)_3 + 3 ZnCl_2$  bzw.  $(BCl_3 +) 2 BCl_3 + 3 Zn(CH_3)_2 \rightarrow (BCl_3 +) 2 B(CH_3)_3 + 3 ZnCl_2$ .

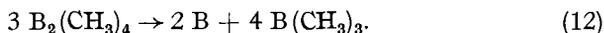
praktisch einheitliche Tension [—55.0°-Tension des  $B(CH_3)Cl_2$  rund 60 mm, des  $B(CH_3)_2Cl$  rund 80 mm;  $BCl_3$ : 26 mm,  $B(CH_3)_3$ : 142 mm]. Die Möglichkeit eines Vorliegens konstant siedender Gemische der zufälligen Zusammensetzung  $2 BCl_3 + B(CH_3)_3$  bzw.  $BCl_3 + 2 B(CH_3)_3$  schied dabei aus, da sich derartige Gemische — wie aus den oben angeführten erfolglosen Versuchen zur Darstellung von  $B(CH_3)Cl_2$  und  $B(CH_3)_2Cl$  aus Borchlorid und Bormethyl nach (3) und (4) hervorging — ganz anders verhielten. Auch führten, wie oben erwähnt, Wiederholungen der Fraktionierung unter gleichen Bedingungen wie zuvor zu einer fortschreitenden Zerlegung der Flüssigkeiten in Borchlorid und Bormethyl, wobei sich die durch Fraktionierung abgetrennten Molmengen Borchlorid und Bormethyl — in Übereinstimmung mit den Zerfallsgleichungen (9) und (10) — stets wie 2:1 bzw. 1:2 verhielten.

Da sich somit eine Reinigung von  $B(CH_3)_2Cl$  durch Fraktionierung als unmöglich erwies, wurde zur Umsetzung mit Natriumamalgam nach (1) direkt das bei der Umsetzung (8) entstehende Rohprodukt verwendet. Die Reaktion führte aber nicht zu dem erwarteten Dibor-tetramethyl  $B_2(CH_3)_4$ , sondern zur Bildung von Bor-trimethyl —  $\frac{2}{3}$  Mol.  $B(CH_3)_3$  je Mol.  $B(CH_3)_2Cl$  — und elementarem Bor.

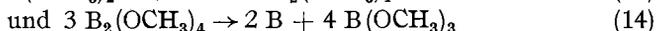
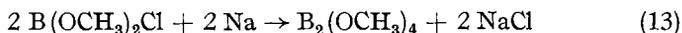
Hierfür sind zwei Erklärungen möglich: Entweder reagierte nur das aus  $B(CH_3)_2Cl$  durch Disproportionierung nach (10) neben Bormethyl entstehende Borchlorid mit dem Natrium:



oder es unterlag das primär nach (1) gebildete  $B_2(CH_3)_4$  sekundär einer Disproportionierung nach

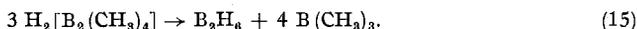


Da bei den analogen — beständigeren — Methoxylverbindungen die den Gleichungen (1) und (12) entsprechenden Umsetzungen



experimentell sichergestellt werden konnten<sup>16)</sup>, dürfte die zweite Annahme die zutreffendere sein. Man kann also mit großer Wahrscheinlichkeit den Schluß ziehen, daß eine Bormethylverbindung der Zusammensetzung  $B(CH_3)_2-B(CH_3)_2$  zwar existiert, aber sehr leicht unter Bildung von elementarem Bor und Bortrimethyl zerfällt<sup>23)</sup>.

In Form der struktur-isomeren Anordnung  $\bar{B}(CH_3)_2 = \bar{B}(CH_3)_2$  mit fünfwertigem Bor ist die Gruppierung  $B_2(CH_3)_4$  beständiger und daher isolierbar:  $H_2[B_2(CH_3)_4]^{12)}$ ,  $(NH_4)_2[B_2(CH_3)_4]^{13)}$ . Jedoch beobachtet man auch in diesem Falle eine — der Umsetzung (12) ganz entsprechende — Disproportionierung nach



### Beschreibung der Versuche.

Die Durchführung aller Versuche erfolgte nach dem Stockschen Hochvakuumverfahren, unter Benutzung der von E. Wiberg und W. Sütterlin<sup>24)</sup> beschriebenen Apparatur.

<sup>23)</sup> Die Untersuchung, die äußerer Gründe halber abgebrochen werden mußte, soll — fußend auf den hier gesammelten Erfahrungen — bei Gelegenheit fortgeführt werden.

<sup>24)</sup> Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **202**, 1 [1931].

## Darstellung von Bormethyl.

Entsprechend der Reaktionsgleichung  $BCl_3 + 3 CH_3MgBr \rightarrow B(CH_3)_3 + 3 MgClBr$  wurden zu einer ätherischen Lösung von 970 ccm „ $CH_3MgBr$ “<sup>25)</sup> [gewonnen durch Zusammengeben von 1.05 g = 970 ccm „Mg“, 10 ccm Äther und 4.15 g = 980 ccm „ $CH_3Br$ “<sup>26)</sup> im Vak.] 330 ccm „ $BCl_3$ “<sup>27)</sup> hinzudestilliert. Nachdem das Reaktionsgemisch Zimmertemperatur angenommen hatte, setzte unter Erwärmung die Reaktion ein. Nach etwa 2 Stdn. wurde das Reaktionsprodukt einer fraktionierten Kondensation unterworfen (Ausgangsgefäß  $-60^\circ$ , Vorlage I  $-80^\circ$ , Vorlage II  $-110^\circ$ , Vorlage III  $-185^\circ$ ). Im Ausgangsgefäß verblieb die Hauptmenge des angewandten Äthers; das Kondensat in I zeigte uneinheitliche Tensionen; Vorlage II enthielt eine Substanz von der  $-37.2^\circ$ -Tension 355 mm [ $B(CH_3)_3$ : 358 mm]; in III befand sich nichts. Zur weiteren Trennung wurde das Kondensat in I noch zweimal einer Fraktionierung unter gleichen Bedingungen unterworfen. Im Ausgangsgefäß befand sich jetzt die gesamte ursprünglich angewandte Äthermenge, I enthielt 50 ccm „ $BCl_3$ “ von der einheitlichen  $0^\circ$ -Tension 476 mm ( $BCl_3$ : 477 mm), II 280 ccm „ $B(CH_3)_3$ “ von der einheitlichen  $-40.0^\circ$ -Tension 313 mm [ $B(CH_3)_3$ : 313 mm], III nichts. Die Ausbeute an Bormethyl betrug hiernach 87% d. Th. (320 ccm).

Wurde vor der Umsetzung des Methyl-magnesiumbromids mit Borchlorid der bei der Grignardierung als Lösungsmittel benutzte Äther durch Erwärmen auf dem Wasserbade im Vak. vollkommen entfernt, d. h. die feste Grignard-Verbindung direkt mit Borchlorid behandelt, so sank die Ausbeute auf 36%: 970 ccm „ $CH_3MgBr$ “ und 330 ccm „ $BCl_3$ “ ergaben nach beendeter Reaktion und anschließender fraktionierter Kondensation unter oben genannten Bedingungen in Vorlage I 215 ccm „ $BCl_3$ “ von der  $0^\circ$ -Tension 477 mm ( $BCl_3$ : 477 mm), in Vorlage II 115 ccm „ $B(CH_3)_3$ “ von der  $-55.5^\circ$ -Tension 135 mm [ $B(CH_3)_3$ : 138 mm]. Durch 24-stdg. Schütteln auf der Maschine zwecks besserer Durchmischung der Ausgangsmaterialien konnte die Ausbeute bei zwei in gleicher Weise und mit gleichen Mengen ausgeführten Versuchen auf rund 45% gesteigert werden: 970 ccm „ $CH_3MgBr$ “ und 330 ccm „ $BCl_3$ “ lieferten 140 (145) ccm „ $B(CH_3)_3$ “, entsprechend einer 44- (45-)proz. Ausbeute; 190 (185) ccm „ $BCl_3$ “ blieben unangegriffen.

## Umsetzung von Bormethyl mit Borhalogenid.

$BCl_3 : B(CH_3)_3 = 2 : 1$ . Der Reaktionsgleichung  $2BCl_3 + B(CH_3)_3 \rightarrow 3B(CH_3)Cl_2$  entsprechend wurden 250 ccm „ $BCl_3$ “ und 125 ccm „ $B(CH_3)_3$ “ im Vak. in ein Reaktionsgefäß mit angeschmolzenem 3-Literkolben destilliert und im gasförmigen Zustande 2 Stdn. bei Zimmertemperatur zur Einwirkung gebracht. Bei der nachfolgenden fraktionierten Kondensation des wieder verflüchtigten Gemisches (Ausgangsgefäß  $-60^\circ$ , Vorlage I  $-90^\circ$ , Vorlage II  $-120^\circ$ , Vorlage III  $-185^\circ$ ) sammelte sich die Hauptmenge des Kondensats

<sup>25)</sup> Bei den in Anführungsstrichen wiedergegebenen Substanzen beziehen sich die Volumenangaben auf Gase von  $0^\circ$  und 760 mm.

<sup>26)</sup> Die Reinigung des Methylbromids erfolgte durch zweimalige fraktionierte Kondensation im Vakuum: Ausgangsgefäß  $-30^\circ$ , Vorlage I ( $CH_3Br$ )  $-100^\circ$ , Vorlage II  $-185^\circ$ ;  $-40.0^\circ$ -Tension des Vorlaufs 106 mm, der Mittelfraktion 104 mm, des Nachlaufs 104 mm.

<sup>27)</sup> Reinigung durch zweimalige fraktionierte Kondensation [Ausgangsgefäß  $-70^\circ$ , Vorlage I ( $BCl_3$ )  $-100^\circ$ , Vorlage II  $-185^\circ$ ]; einheitliche  $0^\circ$ -Tension von 477 mm.

(etwa  $\frac{4}{5}$ ) in Vorlage I, ein kleinerer Teil in Vorlage II. Die Messung der Tensionen verschiedener Anteile von Vorlage I zeigte, daß diese kein einheitliches Produkt enthielt: —40.0°-Tension der Vorfraktion 238 mm, der Mittelfraktion 162 mm, der Nachfraktion 73 mm [ $\text{BCl}_3$ : 67 mm,  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ : 313 mm]. In Vorlage II befanden sich 70 ccm „ $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ “ [—40.5°-Tension 304 mm;  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ : 306 mm]. Zur weiteren Trennung wurde der Inhalt von I unter den gleichen Bedingungen noch zweimal fraktioniert kondensiert. Die Gesamtmenge aller in II aufgefangenen Kondensate betrug jetzt 122 ccm (zweite Fraktionierung: 38 ccm mit einer —40.5°-Tension von 308 mm; dritte Fraktionierung: 14 ccm mit einer —40.5°-Tension von 306 mm), der Tension nach praktisch reines Bormethyl. Vorlage I enthielt 253 ccm praktisch reines Borchlorid (0°-Tension des Vorlaufs 479 mm, der Mittelfraktion 477 mm, des Nachlaufs 477 mm;  $\text{BCl}_3$ : 477 mm). Eine Umsetzung von Borchlorid und Bormethyl zu  $\text{B}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$  hatte danach nicht stattgefunden.

$\text{BCl}_3 : \text{B}(\text{CH}_3)_3 = 1 : 2$ . Gemäß der Gleichung  $\text{BCl}_3 + 2\text{B}(\text{CH}_3)_3 \rightarrow 3\text{B}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$  wurden 125 ccm „ $\text{BCl}_3$ “ und 250 ccm „ $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ “ im Vak. in ein mit einer Abbrech-Capillare versehenes Reaktionsgefäß von etwa 200 ccm Inhalt destilliert und nach Abschmelzen des Gefäßes von der Vakuumapparatur 18 Stdn. auf 100° erwärmt. Dann wurde das Reaktionsgemisch mittels eines Vakuumrohröffners wieder in die Vakuumapparatur übergeführt und dort einer fraktionierten Kondensation (Ausgangsgefäß —60°, Vorlage I —90°, Vorlage II —120°, Vorlage III —185°) unterworfen. Auch hier fand sich wie beim vorhergehenden Versuch die Hauptmenge des Kondensats (etwa  $\frac{2}{3}$ ) in I, ein kleinerer Teil in II. Der Inhalt von I war uneinheitlich: —35.5°-Tension der ersten Hälfte 225 mm, der zweiten Hälfte 158 mm [ $\text{BCl}_3$ : 87 mm,  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ : 388 mm]. II enthielt 115 ccm „ $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ “ [—34.2°-Tension 406 mm;  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ : 408 mm]. Nach viermaliger Wiederholung der Fraktionierung unter gleichen Bedingungen [Inhalt von I nach der ersten Wiederholung 65 ccm von der —42.8°-Tension 274 mm, nach der zweiten, dritten und vierten Wiederholung 32, 25 und 11 ccm von der —42.8°-Tension 273 mm;  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ : 275 mm] wurden schließlich erhalten: in Vorlage I 127 ccm „ $\text{BCl}_3$ “ von der 0°-Tension 478 mm ( $\text{BCl}_3$ : 477 mm), in Vorlage II 248 ccm „ $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ “ von der —42.8°-Tension 274 mm [ $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ : 275 mm]. Auch in diesem Falle hatten sich also die beiden Ausgangsprodukte nicht miteinander umgesetzt.

$\text{BBr}_3 : \text{B}(\text{CH}_3)_3 = 1 : 1$ . 200 ccm „ $\text{BBr}_3$ “<sup>28)</sup> und 200 ccm „ $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ “ wurden wie im vorigen Versuch 18 Stdn. bei 100° zur Einwirkung gebracht und anschließend fraktioniert kondensiert (Ausgangsgefäß —30°, Vorlage I —60°, Vorlage II —115°, Vorlage III —185°). Etwa  $\frac{3}{4}$  des Kondensats fanden sich in Vorlage I,  $\frac{1}{4}$  in Vorlage II. Letzteres war nach der Tension Bormethyl [—50.0°-Tension 185 mm;  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ : 185 mm]. Der Inhalt von I war uneinheitlich: 0°-Tension des Vorlaufs 196 mm, der Mittelfraktion 104 mm, des Nachlaufs 38 mm. Nach zweimaliger Wiederholung der Fraktionierung unter gleichen Bedingungen befanden sich in I 203 ccm „ $\text{BBr}_3$ “ von der einheitlichen 0°-Tension 20 mm ( $\text{BBr}_3$ : 19 mm), in II 197 ccm „ $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ “ von der einheitlichen —48.2°-Tension 205 mm [ $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ : 206 mm].

<sup>28)</sup> Für die Versuche diente ein durch dreimalige fraktionierte Kondensation im Vakuum [Ausgangsgefäß —30°, Vorlage I ( $\text{BBr}_3$ ) —55°, Vorlage II —185°] gereinigtes Borbromid von der einheitlichen 0°-Tension 19 mm.

Die Trennung des Gemisches von Borbromid und Bormethyl erfolgte also, der größeren Verschiedenheit in den Tensionen entsprechend, leichter als die des Borchlorid-Bormethyl-Gemisches.

#### Umsetzung von Zinkmethyl mit Borchlorid.

$BCl_3 : Zn(CH_3)_2 = 2 : 3$ . Der Reaktionsgleichung  $2BCl_3 + 3Zn(CH_3)_2 \rightarrow 2B(CH_3)_3 + 3ZnCl_2$  entspr. wurden 50 ccm „ $BCl_3$ “ und 75 ccm „ $Zn(CH_3)_2$ “<sup>29)</sup> in einem 3-Literkolben im Vak. kondensiert. Nach dem Auftauen des Reaktionsgemisches begann unter Erwärmung und Bildung von weißen Zinkchlorid-Nebeln eine lebhafte Reaktion. Nach 2-stdg. Stehenlassen wurde das Reaktionsprodukt einer fraktionierten Kondensation unterworfen (Ausgangsgefäß  $-60^\circ$ , Vorlage I  $-90^\circ$ , Vorlage II  $-125^\circ$ , Vorlage III  $-185^\circ$ ). 2-malige Wiederholung der Fraktionierung ergab in II 46 ccm „ $B(CH_3)_3$ “ [ $-58.5^\circ$ -Tension: 117 mm;  $B(CH_3)_3$ : 117 mm], in Vorlage I und III nur verschwindende Substanzmengen. Die Umsetzung zwischen Borchlorid und Zinkmethyl im theoretischen Molverhältnis 2:3 führt also zur praktisch quantitativen Bildung von Bormethyl.

$BCl_3 : Zn(CH_3)_2 = 2 : 1$ . Gemäß der Reaktionsgleichung  $2BCl_3 + Zn(CH_3)_2 \rightarrow 2B(CH_3)Cl_2 + ZnCl_2$  wurden 200 ccm „ $BCl_3$ “ und 100 ccm „ $Zn(CH_3)_2$ “ wie zuvor zur Einwirkung gebracht. Auch hier trat nach dem Auftauen des zunächst kondensierten Substanzgemisches eine heftige Reaktion unter Erwärmung und Zinkchlorid-Abscheidung ein. Eine nachfolgende fraktionierte Kondensation (Ausgangsgefäß  $-90^\circ$ , Vorlage I  $-105^\circ$ , Vorlage II  $-125^\circ$ , Vorlage III  $-185^\circ$ ) ergab in I praktisch die Gesamtmenge des Kondensats; Ausgangsgefäß und Vorlage II enthielten nur ganz geringe Substanzmengen. Tensionmessungen am Kondensat I zeigten, daß es sich um eine verhältnismäßig einheitliche Substanz [offensichtlich die gesuchte Verbindung  $B(CH_3)Cl_2$ ] handelte:  $-55.0^\circ$ -Tension des Vorlaufs 68 mm, der Mittelfraktion 62 mm, des Nachlaufs 57 mm [ $BCl_3$ : 26 mm,  $B(CH_3)_3$ : 142 mm]. Eine nochmalige fraktionierte Kondensation des Inhalts von I unter gleichen Bedingungen ergab im Ausgangsgefäß 45 ccm „ $BCl_3$ “ ( $0^\circ$ -Tension 475 mm;  $BCl_3$ : 477 mm), in Vorlage I wieder die Hauptmenge des Kondensats ( $-50.5^\circ$ -Tension der ersten Hälfte 79 mm, der zweiten Hälfte 68 mm), in Vorlage II 22 ccm „ $B(CH_3)_3$ “ [ $-49.5^\circ$ -Tension 191 mm;  $B(CH_3)_3$ : 190 mm]. Das Mengenverhältnis  $BCl_3 : B(CH_3)_3$  betrug hiernach  $45 : 22 = 2 : 1$ . Weitere 3-malige Wiederholung der Fraktionierung von Kondensat I lieferte schließlich im Ausgangsgefäß insgesamt 130 ccm „ $BCl_3$ “ ( $0^\circ$ -Tension der ersten Hälfte 476 mm, der zweiten Hälfte 477 mm;  $BCl_3$ : 477 mm), in Vorlage II insgesamt 64 ccm „ $B(CH_3)_3$ “ [ $-40.3^\circ$ -Tension der ersten Hälfte 307 mm, der zweiten Hälfte 308 mm;  $B(CH_3)_3$ : 308 mm]. Das Molverhältnis  $BCl_3 : B(CH_3)_3$  betrug demnach wiederum 2:1; die absol. Mengen stimmten mit den nach der Zerfallsgleichung  $3B(CH_3)Cl_2 \rightarrow 2BCl_3 + B(CH_3)_3$  zu erwartenden (133 und 66 ccm) praktisch überein.

<sup>29)</sup> Viermalige fraktionierte Kondensation (Ausgangsgefäß  $-20^\circ$ , Vorlage I  $-50^\circ$ , Vorlage II  $-80^\circ$ , Vorlage III  $-185^\circ$ ) des nach A. Ladenburg (A. **173**, 143 [1874]) dargestellten Zinkmethyls ergab in Vorlage II ein Produkt mit folgenden  $0^\circ$ -Tensionen: Vorlauf 131 mm, erste Mittelfraktion 126 mm, zweite Mittelfraktion 123 mm, dritte Mittelfraktion 123 mm, Nachlauf 122 mm; die beiden ersten Anteile wurden verworfen, die drei letzten dienten als reines Zinkmethyl für die Versuche.

$B\text{Cl}_3 : \text{Zn}(\text{CH}_3)_2 = 3 : 1$  und  $4 : 1$ . 300 ccm „ $\text{BCl}_3$ “ und 100 ccm „ $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ “ [entspr. einem Überschuß von 100 ccm „ $\text{BCl}_3$ “ über die nach  $2\text{BCl}_3 + \text{Zn}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow 2\text{B}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2 + \text{ZnCl}_2$  notwendige Borchloridmenge hinaus] wurden wie zuvor zur Reaktion gebracht und fraktioniert kondensiert. Im Ausgangsgefäß verblieben 103 ccm „ $\text{BCl}_3$ “ (0°-Tension 476 mm;  $\text{BCl}_3$ : 477 mm); alles übrige sammelte sich in Vorlage I. Den Tensionen nach handelte es sich bei Kondensat I wieder um die gleiche Substanz [ $\text{B}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ ] wie im vorigen Versuch: —48.5°-Tension des Vorlaufs 67 mm, der Mittelfraktion 61 mm, des Nachlaufs 57 mm. Die im Ausgangsgefäß zurückgehaltene Menge Borchlorid entsprach dem angewandten Überschuß. — Das gleiche Ergebnis brachte ein Versuch, bei dem 400 ccm „ $\text{BCl}_3$ “ mit 100 ccm „ $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ “ umgesetzt wurden, bei dem also ein Überschuß von 200 ccm „ $\text{BCl}_3$ “ zur Anwendung gelangte. Hier blieben bei der ersten fraktionierten Kondensation 204 ccm „ $\text{BCl}_3$ “ (0°-Tension des Vorlaufs 479 mm, der Mittelfraktion 477 mm, des Nachlaufs 477 mm;  $\text{BCl}_3$ : 477 mm) im Ausgangsgefäß zurück.

$B\text{Cl}_3 : \text{Zn}(\text{CH}_3)_2 = 1 : 1$ . Der Reaktionsgleichung  $\text{BCl}_3 + \text{Zn}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow \text{B}(\text{CH}_3)_2\text{Cl} + \text{ZnCl}_2$  entspr. wurden 150 ccm „ $\text{BCl}_3$ “ und 150 ccm „ $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ “ wie zuvor zusammengebracht und fraktioniert kondensiert (Ausgangsgefäß —90°, Vorlage I —105°, Vorlage II —125°, Vorlage III —185°). In Vorlage I sammelte sich praktisch die Gesamtmenge des Kondensats. Die Tensionmessung deutete auf eine verhältnismäßig einheitliche Substanz: —55.0°-Tension der ersten Hälfte 88 mm, der zweiten Hälfte 79 mm [ $\text{BCl}_3$ : 26 mm,  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ : 142 mm]. Offensichtlich handelte es sich hier um die gesuchte Verbindung  $\text{B}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ . Bei weiterer viermaliger Fraktionierung des Kondensats I unter gleichen Bedingungen fand eine Zerlegung der Flüssigkeit in Borchlorid und Bormethyl statt: das Ausgangsgefäß enthielt insgesamt 49 ccm „ $\text{BCl}_3$ “ (0°-Tension der ersten Hälfte 477 mm, der zweiten Hälfte 477 mm;  $\text{BCl}_3$ : 477 mm), Vorlage II insgesamt 98 ccm „ $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ “ [—47.0°-Tension der ersten Hälfte 220 mm, der zweiten Hälfte 220 mm;  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ : 221 mm]. Die absol. Mengen und das Molverhältnis  $\text{BCl}_3 : \text{B}(\text{CH}_3)_3$  entsprachen somit den nach der Zerfallsgleichung  $3\text{B}(\text{CH}_3)_2\text{Cl} \rightarrow \text{BCl}_3 + 2\text{B}(\text{CH}_3)_3$  zu erwartenden Werten.

#### Umsetzung von Chlor-bor-methyl mit Natriumamalgam.

150 ccm „ $\text{BCl}_3$ “ und 150 ccm „ $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ “ wurden wie zuvor zur Reaktion gebracht und das entstandene Reaktionsprodukt ohne vorherige Fraktionierung mit einem 1-proz., 0.2 g = 195 ccm „ $\text{Na}$ “ enthaltenden Natriumamalgam [entspr. einem Überschuß von 45 ccm „ $\text{Na}$ “ über die nach  $2\text{B}(\text{CH}_3)_2\text{Cl} + 2\text{Na} \rightarrow \text{B}_2(\text{CH}_3)_4 + 2\text{NaCl}$  notwendige Natriummenge hinaus] 6 Stdn. lang auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Der hierbei benutzte Apparat entsprach dem von A. Stock und K. Somieski<sup>30)</sup> zur Einwirkung von Natriumamalgam auf Chlorsilane verwendeten. Das bei der Reaktion entstandene flüchtige Reaktionsprodukt wurde mittels eines Vakuumrohröffners in die Vakuumapparatur übergeführt und erwies sich hier als praktisch reines Bormethyl [—39.5°-Tension der ersten Hälfte 318 mm, der zweiten Hälfte 318 mm;  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ : 319 mm]. Das auf der Quecksilber-Oberfläche schwimmende grauschwarze Pulver ließ sich durch Behandeln mit Wasser in einen löslichen und einen unlöslichen Teil trennen; ersterer war Natrium-

<sup>30)</sup> B. 54, 524 [1921].

chlorid, letzterer elementares Bor. Die gefundene Menge Bormethyl (97 ccm) entsprach der nach der Zerfallsgleichung  $3\text{B}(\text{CH}_3)_2\text{Cl} \rightarrow \text{BCl}_3 + 2\text{B}(\text{CH}_3)_3$  bzw.  $3\text{B}_2(\text{CH}_3)_4 \rightarrow 4\text{B}(\text{CH}_3)_3 + 2\text{B}$  zu erwartenden (100 ccm).

#### Zusammenfassung.

Die durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Borchlorid nach:  $2\text{BCl}_3 + \text{Zn}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow 2\text{B}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2 + \text{ZnCl}_2$  und  $\text{BCl}_3 + \text{Zn}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow \text{B}(\text{CH}_3)_2\text{Cl} + \text{ZnCl}_2$  gewinnbaren teilweise methylierten Borchloride  $\text{B}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$  und  $\text{B}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$  sind unbeständig und disproportionieren sich leicht unter Bildung von Bormethyl und Borchlorid:  $3\text{B}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2 \rightarrow \text{B}(\text{CH}_3)_3 + 2\text{BCl}_3$  bzw.  $3\text{B}(\text{CH}_3)_2\text{Cl} \rightarrow 2\text{B}(\text{CH}_3)_3 + \text{BCl}_3$ . Dementsprechend ist umgekehrt aus Bormethyl und Borchlorid kein  $\text{B}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$  oder  $\text{B}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$  darstellbar.

Das bei der Umsetzung von Monochlor-bor-methyl mit Natrium-amalgam zu erwartende Dibor-tetramethyl:  $2\text{B}(\text{CH}_3)_2\text{Cl} + 2\text{Na} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{B}(\text{CH}_3)_2 + 2\text{NaCl}$  konnte wegen seiner großen Zersetzlichkeit nicht als solches, sondern nur in Form seiner Disproportionierungsprodukte:  $3\text{B}_2(\text{CH}_3)_4 \rightarrow 2\text{B} + 4\text{B}(\text{CH}_3)_3$  gefaßt werden.

Für die Durchführung der vorliegenden Untersuchung und der vorangegangenen Arbeit über die Unterborsäure und ihre Ester<sup>16)</sup> standen uns Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Karlsruher Hochschulvereinigung zur Verfügung. Wir danken auch an dieser Stelle für die gewährte Unterstützung.

### 277. Charley Gustafsson: Über einige Abkömmlinge des 3.5-Di-keto-piperidins. Ein Beitrag zur Kenntnis der Enol-Betaine.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Helsingfors, Finnland.]

(Eingegangen am 28. Mai 1937.)

Wie ich früher in einer vorläufigen Mitteilung beschrieben habe<sup>1)</sup>, kann man *N*-Acetyl-sarkosin-äthylester (I) (S. 1594) durch Kondensation von Chlor-aceton mit Sarkosin-äthylester darstellen. Dieser erleidet bei der Behandlung mit Natriumpulver die Dieckmannsche Kondensation. Nach Behandlung der Reaktionsprodukte mit Methyljodid und Chlorwasserstoff wurden zwei krystallisierende Verbindungen erhalten, die Abkömmlinge des 3.5-Diketo-piperidins waren. Die eine von ihnen hielt ich zuerst für 1.1.4.4-Tetramethyl-3.5-diketo-piperidiniumjodid. Das war indes ein Irrtum, der genannte Stoff hat nämlich die Strukturformel VIII. I dürfte das erste Beispiel für einen  $\delta$ -Ketosäure-ester mit einem Stickstoffatom in der Kette zwischen der Keto- und der Estergruppe sein. Auch 3.5-Diketo-piperidine sind bisher in der Literatur nicht beschrieben worden. Indes waren die Ausbeuten nicht befriedigend. Später ist es mir jedoch gelungen, mittels fast quantitativ verlaufenden Reaktionen Abkömmlinge des 3.5-Diketo-piperidins darzustellen. Einige von diesen Verbindungen haben Enolbetain-Struktur, zeigen aber keine Ähnlichkeit mit den von F. Kröhnke<sup>2)</sup> kürzlich beschriebenen Enolbetainen.

<sup>1)</sup> Finska Kemistsamfund. Medd. **45**, 98—103 [1936] (C. **1936** II, 3421).

<sup>2)</sup> B. **68**, 1177 [1935]; **70**, 538, 543, 1114 [1937].