

11. *Glycerin-tripalmitat*: Aus 3.1 g (15 mMol) trockenem *Silberperchlorat* in 35 ccm absol. Nitromethan, 2 g Drierite, 4.1 g *Glycerin-tritrityläther*⁷⁾ und 4.11 g frisch dest. *Palmitinsäurechlorid*, wie unter 6. beschrieben. Ausb. 2.6 g (64% d. Th.), Schmp. 62–63°, nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petroläther Ausb. 2 g (50% d. Th.), Schmp. 63–64°, Lit.¹¹⁾: 65.5°.

12. *Glycerin-1-palmitat*: Nach l.c.³⁾ aus 18 g (0.14 Mol) *Glycerin-1.2-isopropylidenäther* (IV)³⁾ in 30 ccm trockenem *Pyridin* und 31 g (0.12 Mol) frisch dest. *Palmitinsäurechlorid*. Nach 2 Tagen wird das Reaktionsprodukt in 200 ccm Chloroform unter Zugabe von 200 ccm 0.5 *n* H₂SO₄ aufgenommen und die wäßr. Phase zweimal mit je 50 ccm Chloroform extrahiert; die vereinigten Chloroformextrakte werden nacheinander mit 100 ccm, 80 ccm und 50 ccm 0.5 *n* H₂SO₄, dann mit 60 ccm 10-proz. Kaliumhydrogencarbonatlösung und zweimal mit je 150 ccm Wasser gewaschen und über Natriumsulfat 3 Stdn. getrocknet. Nach Absaugen wird aus dem Filtrat das Lösungsmittel i. Vak. (Wasserbad) abdestilliert. Der Rückstand wird in 200 ccm Äther aufgenommen, unter Umschütteln mit 200 ccm konz. Salzsäure (*d* 1.19) versetzt und nach l.c.³⁾ aufgearbeitet. Ausb. 32 g (75% d. Th.), Schmp. 71–72°, Lit.³⁾: 74–75° und 78–79° (2 Modifikationen).

13. *Glycerin-1-stearat* (V): Aus 18 g (0.14 Mol) *Glycerin-1.2-isopropylidenäther* (IV) in 30 ccm trockenem *Pyridin* und 34.5 g (0.12 Mol) frisch dest. *Stearinsäurechlorid*, wie unter 12. beschrieben. Ausb. 36 g (74% d. Th.), Schmp. 69–72°, nach zweimaligem Umkristallisieren aus je 500 ccm Äther Ausb. 26 g (53% d. Th.), Schmp. 72–73°, Lit.³⁾: 76–77° und 81–82° (2 Modifikationen).

11) C. E. CLARKSON und T. MALKIN, J. chem. Soc. [London] 1934, 669.

JOSEF GOUBEAU und HELMUT SCHNEIDER¹⁾

Borin-Anlagerungsverbindungen des Äthylendiamins

Aus dem Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart
(Eingegangen am 20. Oktober 1960)

Darstellung und Eigenschaften der Anlagerungsprodukte Äthylendiamin:
BH₃ = 1:2 und 1:1 werden beschrieben. Aus den Infrarotspektren wird für das
Produkt 1:2 auf eine ringförmige, ionische Struktur geschlossen.

In einer früheren Arbeit wurden die Anlagerungsverbindungen von Bortrimethyl an Äthylendiamin als Ausgangsprodukte für die Synthese von Borstickstoffheterocyclen dargestellt²⁾. Aus denselben Gründen interessierten uns die Anlagerungsverbindungen von Borin an Äthylendiamin. H. J. SCHLESINGER und Mitarbb.³⁾ sowie

1) H. SCHNEIDER, Diplomarb. Techn. Hochschule Stuttgart 1960.

2) J. GOUBEAU und A. ZAPPEL, Z. anorg. allg. Chem. 279, 38 [1955].

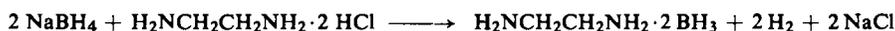
3) H. J. SCHLESINGER, A. FINCK und Mitarbb., Annual Technical Report, Univ. Chicago 1956.

A. K. HOLLIDAY und W. JEFFERS⁴⁾ haben durch Kondensation von Diboran und Äthylendiamin (en) im Verhältnis 1:1 und 1:2 Anlagerungsprodukte der Formel $2 \text{BH}_3 \cdot \text{en}$ bzw. $\text{BH}_3 \cdot \text{en}$ erhalten.

Wir stellten die Verbindungen auf einem neuen Weg dar und untersuchten ihre Eigenschaften näher.

Äthylendiamin · 2 BH₃

Wir wählten für die Darstellung des Diborazans die Umsetzung von Natriumborhydrid mit Äthylendiamin-dihydrochlorid in Tetrahydrofuran, die nach:



in glatter Reaktion mit 83-proz. Ausbeute das gesuchte Produkt ergibt. Die farblosen Kristalle schmelzen im geschlossenen Röhrchen bei 119° unter Zersetzung. Sie sind in Tetrahydrofuran etwas löslich, in Diäthyläther und Benzol schwer löslich. Durch Wasser wird das reine Produkt bei Raumtemperatur nicht merklich hydrolysiert. Erst beim Erwärmen spaltet sich langsam Wasserstoff ab. In saurer Lösung tritt rasch vollständige Hydrolyse zu Borsäure und Äthylendiamin-Salz unter lebhafter Entwicklung von Wasserstoff ein. Ebenso wird Wasserstoff beim Schmelzen frei. Das dabei gebildete farblose Produkt schmilzt nicht bis 250° und wird leichter hydrolysiert als das Diborazan. Eine genauere Untersuchung dieser Verbindung ist zunächst nicht beabsichtigt. Interessant ist, daß das Diborazan schon bei Raumtemperatur langsam Wasserstoff abspaltet, bemerkbar an einem Überdruck im Gefäß. Die analytische Untersuchung eines 5 Monate alten Produktes ergab, daß sich rund 11% des Diborazans zersetzt hatten, wobei auch hier als Zersetzungsprodukt eine leicht hydrolysierbare Substanz anfiel. Es ist daher zweckmäßig, das für weitere Umsetzungen benötigte Diborazan nicht allzulange zu lagern, bzw. es bei tiefer Temperatur aufzubewahren.

Äthylendiamin · BH₃

Bei der zunächst versuchten Umsetzung von Äthylendiamin-monohydrochlorid, bzw. einem äquimolaren Gemisch von $\text{en} \cdot 2 \text{HCl} + \text{en}$, resultierte ein nicht kristallisierendes Produkt mit dem Verhältnis $\text{en}:\text{BH}_3 = 1:1.6$. Ein ähnliches Produkt, allerdings mit der Zusammensetzung 1:1.3, wurde bei der Reaktion von en mit Trimethylbor²⁾ beobachtet. Das reine Anlagerungsprodukt 1:1 konnte daraus nicht erhalten werden. Dessen Darstellung gelang durch vorsichtiges Zusammenschmelzen des Diborazans mit Äthylendiamin in äquimolaren Verhältnissen.

Es handelt sich um eine verhältnismäßig instabile Substanz, die im trockenen Stickstoffstrom bereits bei Raumtemperatur Äthylendiamin abgibt. Im Gegensatz zum Diborazan löst es sich in Tetrahydrofuran gut. Der Schmp., wegen der Zersetzlichkeit nicht exakt bestimmbar, liegt bei etwa 47°. Die Schmelze spaltet bereits bei 60° deutlich Wasserstoff ab. Demnach handelt es sich um eine Verbindung und nicht um das ursprüngliche Gemisch. Dies bestätigen auch die IR-Spektren. Die Unbe-

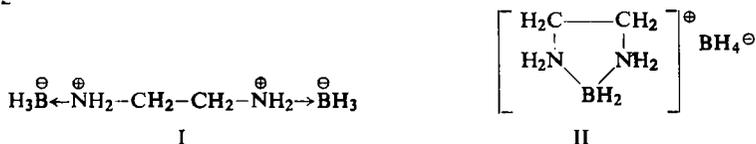
⁴⁾ Angew. Chem. 69, 682 [1957]; 16. Internat. Kongreß für reine und angewandte Chemie, Paris 1957. Papers Section mineral chem. 541, London [1958].

ständigkeits des Monoborazans entspricht der des Monohydrochlorids⁵⁾ des Äthylendiamins.

Infrarot-Spektren und Struktur

Die Tabelle auf S. 819 gibt die spektralen Daten des Äthylendiamins (gasförmig und flüssig)⁶⁾ und seiner beiden Borin-Anlagerungsprodukte. Auffällig sind die breiten, verwaschenen Banden bei reinem en und bei der Verbindung en · BH₃. Dies wird beim Äthylendiamin häufig auf Rotationsisomerie (zwei *gauche*-Formen und eine *trans*-Form) oder auf Wasserstoffbrücken zurückgeführt. Aus Analogiegründen kann deshalb auch beim Monoborin auf Rotationsisomerie — die Zahl der Rotationsisomeren ist hier größer — und damit auf eine Kettenstruktur geschlossen werden, entsprechend: H₃B[⊖] ← NH₂—CH₂CH₂—NH₂[⊕]. Die Schärfe der Linien im Diborin spricht hingegen für das Vorhandensein bestimmter Rotationsisomere. Nun kennt man beim Äthylendiamin die Spektren der beiden Rotationsisomeren ziemlich genau aus verschiedenen Komplexverbindungen. In den Kobaltkomplexen, wie in allen Chelat-Komplexen, liegt die *gauche*-Form vor⁷⁾. Für die Quecksilber-en-Verbindung konnte dagegen K. BRODERSEN⁸⁾ die *trans*-Form nachweisen, kenntlich an ihrer durch das Symmetriezentrum bedingten Linienarmut.

Aus der Gegenüberstellung der Spektren dieser Verbindungen unter Einbeziehung von NaBH₄ können einige Schlüsse auf die Struktur des Diborins gezogen und eine gewisse Zuordnung der Spektren vorgenommen werden. Zwei Strukturen müssen in engere Wahl gezogen werden: Einmal die Kette (I), für die wohl zahlreiche Rotationsisomere denkbar sind, aber die *trans*-Form infolge der gleichsinnigen Ladung der Stickstoffatome wahrscheinlich ist, oder eine ringförmige Struktur (II), in der die *gauche*-Form vorliegt.



Die große Ähnlichkeit des Spektrums des Diborins mit dem der Kobaltverbindung spricht sehr stark für die Ringform II und erlaubt eine teilweise Zuordnung der Banden. Alle Linien, die in der Kobaltverbindung nicht vorhanden sind, gehören entweder zu BH-Schwingungen (2225–2370, 1189, 1262/cm)⁹⁾ oder zu BN-Schwingungen (929/cm). Eine weitere Bestätigung für die Ringstruktur bieten die 5 BH-Valenzschwingungen. Drei von ihnen stimmen in Frequenz und Intensität mit denen des BH₄[⊖]-Ions überein. Die zwei weiteren können als Schwingungen der BH₂-Gruppe des Ringes betrachtet werden.

⁵⁾ F. BIDET, Ann. Chimie [9] 2, 185 [1914].

⁶⁾ A. SABATINI und S. CALIFANO, Spectrochim. Acta [London] 16, 677 [1960].

⁷⁾ J. V. QUAGLIANO und S. MIZUSHIMA, J. Amer. chem. Soc. 75, 6084 [1953]; G. F. SVATOS, C. CURRAN und J. V. QUAGLIANO, J. Amer. chem. Soc. 77, 6159 [1955]; D. G. HILL und A. F. ROSENBERG, J. chem. Physics 24, 1219 [1956].

⁸⁾ Z. anorg. allg. Chem. 298, 142 [1959].

⁹⁾ W. C. PRICE, J. chem. Physics 17, 1044 [1949].

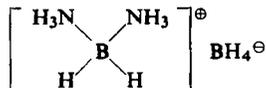
Infrarot-Spektren von Äthylendiamin und verschiedenen Anlagerungsprodukten

Zuordnung *)	en gasf.	en flüssig	en·BH ₃	en·2BH ₃	[Co(en) ₃]Cl ₃	Hg(en)Cl ₂	BH ₄ [⊖]
				324 ss			
				350 ss			
				431 st			
νBN, νRing		468 m	702 m	705 m	708 ss	697 m	
			725 s				
ρCH ₂	769 s		761 s	760 ss	750 ss		
γNH ₂ , νRing			782 m	783 m	786 st		
νC—C	{809} m		810 s				
γNH ₂ , νRing	{825} m	832 m	827 s				
	934 sst	902 sst	910 stb	929 m			
	966 m						
			997 m	1008 m	1010 ss	1002 st	
νCN, νRing	1046 st	1050 m	1037 m	1041 st	1059 st		
νCN, νRing	{1095} m	1095 m	1085 s				
	1105 m		1138 } st	1125 s	1127 m		1125 sst
δBH _n				1165 st	1160 st	1150 s	
				1172 m	1167 st		
			1185 }	1189 st			
		1248 ss		1257 m	1255 s		
			1267 st	1262 st	1277 s		
δ _s CH ₂	1310 s	1310 s			1328 m		
δ _s NH ₂	{1360} st	1352 m	1358 m	1359 m		1350 m	
			1366 m	1366 m	1368 m		
δ _{as} CH ₂	{1474} m	1456 m	1422 m	1467 m	1466 m	1498 st	
δNH ₂	1613 st	1595 st	1578 st	1583 st	1570 st		
					1592 st	1618 st	
				2120 ss			
νBH ₄			2220 }	2225 s			2225 st
νBH ₂				2275 sst			
νBH ₄				2285 sst			2290 sst
νBH ₂				2315 sst			
νBH ₄			2370 }	2370 st			2375 m
			2800 }	2880 ss			
νCH ₂	{2740} s	2857 st	2963 }	2955 s	unscharf	{2930} st	
	2866 st	2926 st		2970 ss		2962 st	
	2926 st			3120 s			
νNH ₂	{3345} ss	3195 m	3235 m	3200 st	3100 m		
	3414 ss	3351 st	3310 s	3240 st	3160 st	3155 sst	
					3210 st	3252 st	

*) Die Zuordnung bezieht sich nicht auf das vergleichsweise angeführte IR-Spektrum des Hg(en)Cl₂.

Bei den NH-Valenzschwingungen zeigt sich eine deutliche Frequenzabnahme mit steigender Beanspruchung der vierten Koordinationsstelle am Stickstoff: en > BH₃ > 2 BH₃ > Hg^{2⊕} > Co^{3⊕}. Dagegen macht sich bei den CH-Valenzschwingungen deutlich eine gegenläufige Änderung bemerkbar. Eine detaillierte Zuordnung zu den Valenzschwingungen des Ringes ist mit dem vorliegenden Material nur angenähert durchzuführen, da Valenzschwingungen und γ-Schwingungen von CH₂, NH₂, BH₂ und BH₄ ähnliche Frequenzlagen haben. Es sind 5 Ringvalenzschwingungen im Bereich von 700–1100/cm zu erwarten. 705 und 929/cm dürften zu den beiden Schwingungen gehören, an denen vor allem das Boratom beteiligt ist. Die Schwingungen des Äthylendiamingerüsts dürften bei 783 und unter den Linien zwischen 1000 und 1100/cm zu suchen sein. SABATINI und CALIFANO⁶⁾ nehmen die Valenzschwingungen bei 980,

1065 und 1104/cm an. Die BN-Schwingungen entsprechen in ihrer Frequenzhöhe den Erwartungen¹⁰⁾. Die durch die Spektren wahrscheinlich gemachte Struktur entspricht vollständig der des Diammoniakates des Diborans $B_2H_6 \cdot 2 NH_3$, das in jüngster Zeit ebenfalls als ein Borhydrid erkannt wurde¹¹⁾.



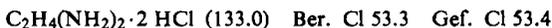
Auch die geringe Löslichkeit des Diborin-Adduktes in Äther usw. darf als eine gewisse Bestätigung der Ionenform angesehen werden.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Ausgangsmaterialien: Käufliches Äthylendiamin wurde über KOH vorgetrocknet, über Natrium vollständig getrocknet und mehrmals vom Natrium abdestilliert. Sdp. 116.5°.

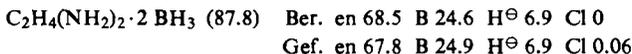
Äthylendiamin-dihydrochlorid (Merck) konnte ohne weitere Reinigung angewandt werden.



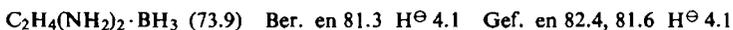
Das für unsere Versuche angewandte Natriumborhydrid wurde uns freundlicherweise von den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen¹²⁾, zur Verfügung gestellt.



Darstellung des Diborazans (en-2 BH₃): In 750 ccm sorgfältig getrocknetem Tetrahydrofuran wurden unter Stickstoff 7.3 g en-2HCl (54.9 mMol) mit 4.35 g NaBH₄ (115 mMol) unter Rühren umgesetzt. Bei Raumtemperatur war die Reaktion nach ca. 15 Stdn. beendet. Der entwickelte Wasserstoff wurde aufgefangen (90.2% d. Th.). Vom gebildeten NaCl wurde abfiltriert und das Tetrahydrofuran abgesaugt, die letzten 100 ccm nach Umfüllen in einen kleinen Kolben. Das Diborazan fiel in feinen, farblosen Kristallen an. Ausb. 4.0 g (83%). Schmp. 119° (im geschlossenen Röhrchen bei schnellem Erwärmen u. Zers.).



Darstellung des Monoborazans (en-BH₃): 0.76 g (12.6 mMol) Äthylendiamin wurden in Tetrahydrofuran mit 1.03 g en-2 BH₃ umgesetzt. Eine leichte Trübung wurde durch Filtration entfernt. Nach eintägigem Stehenlassen wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Die zurückbleibenden Kristalle wurden abfiltriert und mit wenigen ccm Tetrahydrofuran nachgewaschen.



Nach zweitägigem Überleiten von Stickstoff bei Raumtemperatur stieg der Gehalt an H[⊕] auf 4.9%, ein sicherer Hinweis, daß die Bildungsreaktion umkehrbar ist.

¹⁰⁾ J. GOUBEAU und H. MITSCHLEN, Z. physik. Chem. N. F. 14, 61 [1958].

¹¹⁾ D. R. SCHULTZ und R. W. PARRY, J. Amer. chem. Soc. 80, 4 [1958].

¹²⁾ DEN FARBENFABRIKEN BAYER, Leverkusen, Herrn Dr. H. JONAS, sprechen wir unseren Dank aus.

Analysenverfahren: Zur *Äthylendiaminbestimmung* wurden die Proben in Wasser suspendiert, mit einem Überschuß $n/10$ HCl versetzt und durch Kochen vollständig hydrolysiert. Nach beendeter Wasserstoffentwicklung wurde bei $8-10^\circ$ mit $n/10$ NaOH gegen Methylrot titriert.

Auch für die *Borbestimmung* wurde zunächst hydrolysiert, dann mit NaOH alkalisch gemacht, im Silbertiegel eingedampft und unter Zusatz einiger Körnchen Natriumperoxyd zum Schmelzen gebracht, um das en zu vertreiben. Die Lösung der Schmelze wurde angesäuert, aufgekocht und gegen Methylrot genau neutralisiert. Nach Zusatz von Mannit wurde gegen Phenolphthalein titriert.

Zur *Wasserstoffbestimmung* wurden die Proben mit $0.1-1n$ H_2SO_4 in einer einfachen Apparatur zersetzt und der gebildete Wasserstoff volumetrisch bestimmt.

LEONHARD BIRKOFER, EGON BIERWIRTH UND ALFRED RITTER

Decarbobenzoylierungen mit Triäthylsilan¹⁾

Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln

(Eingegangen am 21. Oktober 1960)

N-Carbobenzyloxy-(Cbo)-aminosäuren und -dipeptide spalten beim Behandeln mit Triäthylsilan den Cbo-Rest ab. Bei *S*-benzylierten *N*-Cbo-Aminosäuren, z. B. *N*-Cbo-*S*-Benzyl-cystein, bleibt die *S*-Benzylbindung erhalten.

Die Abspaltung der *N*-Carbobenzyloxy-(Cbo)-Gruppe von *N*-Cbo-Aminosäuren oder -peptiden wird im allgemeinen durch katalytische Hydrierung nach M. BERGMANN und L. ZERVAS²⁾ durchgeführt. Dieses Verfahren versagt bei Anwesenheit von schwefelhaltigen Aminosäuren. Man spaltet in solchen Fällen entweder mit Natrium in flüssigem Ammoniak³⁾, wobei neben der *N*-Cbo-Gruppe auch evtl. vorhandene *S*-Benzylgruppen entfernt werden, oder mit Bromwasserstoff in Eisessig⁴⁾. Nach dieser Methode entstehen aber nicht die freien Aminosäuren oder Peptide, sondern deren Hydrobromide. Im Verlaufe unserer Arbeiten über siliciumorganische Verbindungen untersuchten wir, ob es möglich ist, *N*-Cbo-Aminosäuren durch Triäthylsilan (I), das sich in manchen Fällen als gutes Reduktionsmittel erwiesen hat⁵⁾, zu decarbobenzoylieren. Man würde hierbei zu freien Aminosäuren bzw. Peptiden gelangen.

Beim Erhitzen der jeweiligen *N*-Cbo-Aminosäure mit I, einigen Tropfen Triäthylamin und Palladiumchlorid als Katalysator setzte alsbald lebhaft Gasentwicklung ein.

¹⁾ VIII. Mitteil. über siliciumorganische Verbindungen; VII. Mitteil.: L. BIRKOFER, H. P. KÜHLTHAU und A. RITTER, Chem. Ber. 93, 2810 [1960].

²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 65, 1192 [1932].

³⁾ R. H. SIFFERD und V. DU VIGNEAUD, J. biol. Chemistry 108, 753 [1935].

⁴⁾ D. BEN-ISHAI und A. BERGER, J. org. Chemistry 17, 1564 [1952].

⁵⁾ J. W. JENKINS und H. W. POST, J. org. Chemistry 15, 556 [1950].