

Der Rückstand von der Vakuum-Destillation krystallisiert aus Chloroform in monoklinen, sehr gut ausgebildeten, tafelförmigen Krystallen, die in der Richtung der Symmetrieachse in die Länge gezogen sind und sehr starke Doppelbrechung zeigen. Schmp. 91° , Sdp.₁₅ 150° . Die Analyse entspricht der Formel eines Dichlor-bernsteinsäurenitrils:

3.826 mg Sbst.: 3.390 mg CO₂, 0.50 mg H₂O. — 0.1209 g Sbst.: 20.0 ccm N (trocken 22°, 758 mm). — 0.1501 g Sbst.: 24.6 ccm N (trocken 24°, 748 mm). — 0.1289 g Sbst. nach Carius: 0.2494 g AgCl.

C₄H₂N₂Cl₂. Ber. C 32.22, H 1.35, N 18.81, Cl 47.61.
Gef. » (24.17), » 1.46, » 19.09, 18.54, » 47.84.

Durch Chlorieren des in einer Lösung von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff suspendierten, fein gepulverten Malonitrils entsteht erheblich mehr Dichlor-bernsteinsäurenitril als beim Chlorieren der wäßrigen Nitrillösung.

146. Erich Krause und Rudolf Nitsche: Darstellung von organischen Bor-Verbindungen mit Hilfe von Borfluorid, II.: Bortriphenyl und Phenyl-borsäure.

[Aus d. Anorg.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 23. März 1922.)

Während Bortrialkyle schon seit langem bekannt sind, kennt man bis jetzt in der aromatischen Reihe nur die Aryl-borsäuren und Aryl-borhalogenide, die von Michaelis¹⁾ und seinen Schülern in großer Zahl durch Umsetzung von Bortrichlorid oder Bortribromid mit Quecksilberarylen dargestellt worden sind. Bortriphenyl und seine Homologen sind unbekannt geblieben, obgleich es an Versuchen²⁾ zu ihrer Darstellung nicht gefehlt hat.

Die Übertragung unseres vor kurzem beschriebenen Verfahrens zur Darstellung von Boralkylen³⁾ auf die aromatische Reihe hatte Erfolg, und wir konnten bei geeigneten Versuchsbedingungen durch Umsetzung von Borfluorid mit überschüssigem Phenylmagnesiumbromid und nachfolgende Destillation im Vakuum das Bortriphenyl, den ersten Vertreter von Bortriarylen, rein und prächtig krystallisiert in guter Ausbeute gewinnen.

Bei der Einwirkung von überschüssigem Borfluorid auf Phenylmagnesiumbromid entstand Phenyl-bordifluorid neben Di-

¹⁾ B. 13, 59 [1880]; 15, 180 [1882]; 27, 245 [1894]; A. 315, 29.

²⁾ B. 22, 241 [1889]; 27, 245 [1894].

³⁾ E. Krause und R. Nitsche, B. 54, 2784 [1921].

phenyl-borfluorid. Ersteres liefert mit Wasser Phenyl-bor-säure bezw. Phenyl-boroxyd, so daß auch diese Körper außerordentlich bequem und billig dargestellt werden können.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von Bortriphenyl, $(C_6H_5)_3B$.

Aus 156 g Brom-benzol und 24 g Magnesium wird in 500 ccm absol. Äther in üblicher Weise eine Lösung von Phenyl-magnesium-bromid bereitet. $\frac{1}{4}$ dieser Lösung wird unter Eiskühlung in der früher (l. c.) beschriebenen Weise mit der aus 52 g KBF_4 , 8 g B_2O_3 und 100 ccm konz. Schwefelsäure entwickelten Menge Borfluorid gesättigt.

Das Einleiten des Borfluorids wird zweckmäßig in dem Kolben vorgenommen, aus dem nachher destilliert wird. Weil das Ansatzrohr der gewöhnlichen Destillierkolben durch das sehr leicht krystallisierende Bortriphenyl bei der Destillation bald verstopft wird, benutzt man am besten einen Kolben (Inhalt 11) mit seitlich direkt angeschmolzener Vorlage, wie solche zur Destillation leicht krystallisierender Körper gebräuchlich sind, oder man behilft sich mit einem gewöhnlichen Fraktionierkolben mit einem von außen erwärmten Silberdraht im Ansatzrohr.

Das Borfluorid wird unter lebhafter Reaktion quantitativ absorbiert; gegen Ende des Einleitens bilden sich zwei Schichten. Nunmehr trägt man den beiseite gestellten Rest der Magnesiumverbindung vorsichtig unter guter Kühlung in das Reaktionsprodukt ein, wobei unter sehr lebhaftem Aufsieden des Äthers, manchmal sogar unter Knattern und Zischen, sich die Phenyl-borfluoride zu Bortriphenyl umsetzen¹⁾. Hierauf wird mehrere Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht, bis sich die Magnesiumsalze zu grauen krystallinen Klumpen zusammengeballt haben und die überstehende hellgelbe Ätherlösung klar geworden ist. Unterläßt man das Kochen, so macht später anhaltendes starkes Schäumen das Abdestillieren der letzten Reste Äther gänzlich unmöglich.

Jetzt wird der Äther bei gewöhnlichem Druck auf dem Wasserbad abdestilliert und die im Kolben zurückbleibende graue, klumpige Masse im Stickstoff-Strom bei 13—15 mm Druck aus einem Ölbad der Destillation unterworfen. Der Kolben muß bis zum Hals in das Bad eintauchen, das man mit Asbestpappe zudeckt. Zuerst zeigen sich in der Vorlage glitzernde Kryställchen von Di-

¹⁾ Läßt man nach beendetem Eintragen über Nacht stehen, so scheiden sich in der oberen Schicht schöne, lange Nadeln ab, die wahrscheinlich aus ziemlich reinem Bortriphenyl bestehen. Ihre Isolierung wäre jedoch zu verlustreich.

phenyl, das seine Bildung der synthetischen Wirkung des Magnesiums bei der Darstellung des Phenylmagnesiumbromids verdankt. Das Diphenyl läßt sich durch Fächeln mit einer leuchtenden Flamme leicht in eine zweite, hinter die erste geschaltete Vorlage verjagen. Bei einer Badtemperatur von 245—250° destilliert alsdann langsam das Bortriphenyl als dickes farbloses¹⁾ Öl, dessen Erstarren man, wo es unerwünscht ist, durch Erwärmen mit einer rußenden Flamme verhindert. Die Destillation ist bei den angegebenen Mengen in etwa 1½ Stdn. beendet. Man entfernt nun das Ölbad und läßt langsam reinen Stickstoff einströmen.

Das in der beschriebenen Weise gewonnene Bortriphenyl ist schon ganz analysenrein. Es erstarrt in der Vorlage bald zu einem Gewirr von farblosen, zentimeterlangen, dicken, sechsseitigen Säulen, die bei 136° (unkorr.) schmelzen²⁾. Bei einer nochmaligen Destillation im Kohlensäure-Strom siedete das Bortriphenyl unter 15 mm Druck bei 203° (unkorr.). In den meisten Fällen dürfte die zweite Destillation überflüssig sein. Die Ausbeute an reiner Verbindung beträgt etwa 50% der Theorie.

Das Bortriphenyl oxydiert sich an der Luft sehr rasch, so daß bei größeren Mengen deutlich wahrnehmbare Erhitzung eintritt; bei dem Versuch, die Krystalle an der Luft abzusaugen, fingen diese an, stark zu rauchen, und verflüssigten sich unter Zersetzung. Entzündung trat jedoch niemals ein, und unter Kohlensäure läßt sich die Substanz bei einiger Geschicklichkeit bequem handhaben. In mit Stickstoff oder Kohlensäure gefüllten, zuge-schmolzenen Präparatenröhren ist Bortriphenyl unzersetzt haltbar.

Bortriphenyl löst sich leicht unverändert in Benzol, Toluol und anderen Benzol-Kohlenwasserstoffen; absol. Äther löst etwas weniger leicht und eignet sich zum Umkrystallisieren; mit Alkohol tritt ziemlich schnell Reaktion ein unter Esterbildung.

Im ganzen ähnelt das Triphenylbor im Habitus der Krystalle dem Triphenylarsen bzw. Triphenylantimon, ein Beweis, daß die Dreiwertigkeit des Zentralatoms für die Eigenschaften eine wichtige Rolle spielt. Ob sich diese zunächst nur äußere Analogie

¹⁾ Gelbfärbung beobachtet man, wenn die heißen Dämpfe mit Gummi in Berührung kommen. Der Hals des Kolbens oberhalb der angeschmolzenen Vorlage darf deshalb nicht zu kurz sein. Auch spurenweiser Luftzutritt bewirkt Gelbfärbung.

²⁾ Mit einem direkt in der Vorlage in die Substanz eintauchenden Thermometer bestimmt. Nach Aufhebung geringer Unterkühlung stieg das Thermometer auf 136° und blieb dort stehen, bis alles krystallisiert war, ein Beweis für die vollkommene Einheitlichkeit der Substanz.

auch auf die Reaktionen ausdehnen läßt und sich vielleicht Verbindungen von fünfwertigem Bor darstellen lassen, bildet den Gegenstand einer ausführlichen Untersuchung, mit der wir zurzeit beschäftigt sind.

0.1844 g Sbst.: 0.6007 g CO₂, 0.1010 g H₂O. — 0.2204 g Sbst. verbraucht nach dem Zersetzen mit rauchender Salpetersäure im Schießrohr nach Carius 9.0 ccm n_{10}^20 -KOH¹⁾.

C₁₈H₁₅B (242.21). Ber. C 89.22, H 6.24, B 4.54.

Gef. » 88.87, » 6.13, » 4.49.

Verwendet man bei der eben beschriebenen Darstellung von Bortriphenyl keinen Überschuß an Phenyl-magnesiumbromid, so erhält man bei der Destillation ein Gemenge von Phenyl-bor-difluorid, Diphenyl-borfluorid und Bortriphenyl. Letzteres krystallisiert aus dem flüssigen Gemenge der Fluoride in großen Prismen rein aus und kann leicht daraus isoliert werden; dagegen erweist sich die Trennung der beiden Fluoride durch fraktionierte Destillation, wenigstens bei kleineren Mengen, als ziemlich schwierig, indem es schwer hält, konstante Siedepunkte zu erzielen²⁾. Wir haben deshalb die Reindarstellung der Fluoride auf später verschoben und das bei einem Überschuß von Borfluorid in der Hauptsache sich bildende Phenyl-bordifluorid, ohne es erst rein darzustellen, nach der folgenden Vorschrift zur Gewinnung von Phenyl-borsäure bezw. Phenyl-boroxyd verwendet.

Phenyl-borsäure, C₆H₅.B(OH)₂.

Die Magnesiumverbindung aus 50 g Brom-benzol in 200 ccm absol. Äther wird in der früher beschriebenen Weise mit der aus 52 g KBF₄, 8 g B₂O₃ und 100 ccm konz. Schwefelsäure entwickelten Menge Borfluorid gesättigt. Nach 2-stündigem Kochen am Rückflußkühler werden die Magnesiumsalze unter Eiskühlung durch Zutropfen von 60 ccm Wasser unter häufigem Durchschütteln zersetzt. Die Ätherschicht wird abdekantiert und der Rückstand noch dreimal ausgeäthert. Aus den vereinigten Äther-Lösungen wird der Äther abdestilliert. Der Rückstand wird mit 100 ccm Wasser 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht und heiß filtriert. Beim langsamen Erkalten und weiterhin beim freiwilligen Ver-

¹⁾ Mannit (1—2 g) bewährte sich beim Titrieren der Borsäure besser als Glycerin.

²⁾ vergl. hierzu die unscharfen Siedepunkte der Alkyl- und Arylsiliciumhalogenide, sowie besonders die Schwierigkeiten der Trennung von Phenyl-dichlor-antimon und Diphenyl-chlor-antimon (G. Grüttner und M. Wiernik, B. 48, 1749 [1915]).

dunsten der Lösung krystallisiert reine Phenylborsäure in schneeweißen, mehrere Zentimeter langen, zu pinselähnlichen Büscheln vereinten Nadeln aus. Durch nochmaliges Kochen der Mutterlauge mit dem Rückstand gewinnt man weitere Mengen der Verbindung.

Bezüglich der Eigenschaften der Phenylborsäure fanden wir alle Angaben von Michaelis in weitgehendem Maße bestätigt: Wie schon Michaelis angibt, geht die Phenylborsäure teilweise schon bei längerem Stehen an der Luft, vollständig im Vakuum über Phosphorpentoxyd unter Wasserverlust in Phenyl-boroxyd, $C_6H_5 \cdot BO$, über, das sich so in vollkommener Reinheit darstellen läßt. Es reagiert ebenso wie die Phenylborfluoride sehr lebhaft mit Organomagnesiumverbindungen aller Art. Wir sind mit Versuchen beschäftigt, auf diese Weise zu gemischten Borarylen bezw. Bor-alkyl-arylen, sowie zum Cyclopentamethylen-phenylbor zu gelangen, und bitten unsere HHrn. Fachgenossen, uns dieses Gebiet für einige Zeit zu überlassen.

147. K. A. Hofmann: Über die Wirkungsweise des Platins bei der Sauerstoff-Wasserstoff-Katalyse und über die Verwendung von Titanschwefelsäure zur Kontrolle des Reaktionsverlaufes.

[Aus d. Anorg.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 30. März 1922.)

In den vorausgehenden¹⁾ Mitteilungen habe ich nachgewiesen, daß ein mit wäßrigen sauren Elektrolyten benetzter Platinkontakt die Wasserbildung aus Sauerstoff-Wasserstoff-Gemischen in der Weise bewirkt, daß am Platin als Wasserstoffpol die zutretenden Sauerstoffmoleküle zu Wasser reduziert werden. Bei genügender Zutrittsmöglichkeit für den Sauerstoff steigt demnach die Geschwindigkeit der Wasserbildung mit dem Grade der Aktivierung des Wasserstoffs am Platin.

Besonders günstig wirkt hierfür nicht, wie man a priori meinen sollte, eine vorausgehende Wasserstoff-Beladung, sondern eine ausgiebige Sättigung der Platinoberfläche mit Sauerstoff. Dieser wird durch den Wasserstoff des nachfolgenden Gasgemisches schnellstens beseitigt und so ein frischer Wasserstoffpol von besonderer Wirksamkeit gebildet.

¹⁾ B. 53, 298 [1920] und 55, 573 [1922].