

419. Const. Counciler: Ueber Borsäureäther.

(Eingegangen am 12. August, verl. in d. Sitzung v. Hrn. E. Salkowski.)

Darstellung von Allylborat-Hexabromid.

Wie schon in einer früheren Mittheilung¹⁾ vermuthungsweise von mir ausgesprochen wurde, lässt sich der a. a. O. näher beschriebene Borsäureallyläther direct mit 6 Atomen Brom verbinden. Zu dem Zwecke wurde sowohl das Allylborat als auch das Brom mit dem vierfachen Gewicht Tetrachlorkohlenstoff vermischt und das Brom langsam zu dem Aether zutropfen gelassen; nach Abdestilliren des angewendeten Broms und des Tetrachlorkohlenstoffs wurde schliesslich auf 100° erwärmt und trockne Kohlensäure über den Retortenrückstand geleitet. Das zurückbleibende Bromadditionsprodukt ist dickflüssig, bräunlich gefärbt, und zersetzt sich ohne zu kochen über 120° unter stromweiser Entwicklung von Bromwasserstoffsäure; es ist nicht brennbar; schwach leuchtende Flammen färbt es intensiv grün.

Verbrennung: 1) 0.337 Gr. gaben 0.20725 CO₂, entspr. 0.05652 C = 16.77 pCt. C und 0.0645 H₂O, entspr. 0.00714 H = 2.12 pCt. H; 2) 0.2505 Gr. gaben 0.154 CO₂, entspr. 0.042 C = 16.77 pCt. C und 0.053 H₂O, entspr. 0.0059 H = 2.36 pCt.

Die Brombestimmungen wurden theils nach Carius durch Erhitzen mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber im zugeschmolzenen Rohr, theils nach Kekulé durch Umwandlung des Broms in Bromnatrium mittelst Natriumamalgams ausgeführt.

1) 0.6615 Gr. gaben 1.132 Ag Br = 0.4817 Br = 72.82 pCt. Br.

2) 0.209 Gr. gab 0.355 Gr. Ag Br = 0.151 Br = 72.25 pCt. Br.

Die Formel (C₃H₅Br₆O)₃B verlangt 16.31 C; 2.27 H; 72.51 Br.

	Gefunden.				Berechnet.
	I.	II.	III.	IV.	
C	16.77	16.77	—	—	16.31
H	2.12	2.36	—	—	2.27
Br	—	—	72.82	72.25	72.51.

Lässt man das Allylborat-Hexabromid längere Zeit mit Wasser in Berührung, so zersetzt es sich mit diesem in Borsäure und Dibrompropylalkohol (Allylalkoholdibromid), einen Körper, welchen Markownikoff²⁾ und Tollens durch directe Addition von Brom und Allylalkohol darstellten. Die ölige, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit stimmt in allen chemischen und physikalischen Eigenschaften mit dem von Tollens beschriebenen Körper überein. Er lässt sich mit Wasserdämpfen unzersetzt destilliren, wenn man das Dampfzuleitungsrohr nicht in die Flüssigkeit eintauchen, sondern dicht über derselben münden lässt.

¹⁾ Diese Berichte IX, 485.

²⁾ Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 68.

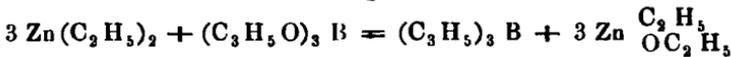
Verbrennung: 0.2555 Gr. gaben 0.159 $\text{CO}_2 = 0.04336 \text{ C} = 16.97$ pCt. und 0.0665 $\text{H}_2 \text{O} = 0.00739 \text{ H} = 2.86$ pCt.

Brombestimmung: 0.641 Gr. gaben 1.109 Ag Br = 0.4719 Br = 73.62 pCt.; die Formel $\text{C}_3 \text{H}_5 \text{Br}_2 \text{OH}$ fordert 16.51 C; 2.75 H; 73.39 Br.

	Gefunden.	Berechnet.
C	16.97 pCt.	16.51 pCt.
H	2.86 -	2.75 -
Br	73.62 -	73.39 -

Einwirkung von Zinkäthyl auf Allylborat.

Durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Allylborat hoffte ich Borallyl zu erhalten nach der Gleichung:



Erwärmt man Allylborat mit einer etwa äquivalenten Menge Zinkäthyl in einem Fractionskölbchen, welches durch ein seitlich angebrachtes Glasrohr gleichzeitiges Hindurchleiten von trockenem Kohlen säuregas gestattet, einige Zeit auf dem Wasserbade, so wird bald durch schwaches Aufwallen der Flüssigkeit eine mässige Einwirkung wahrnehmbar. Nach Beendigung der Reaction und Abdestilliren im Oelbade unter fortwährendem Zuleiten von CO_2 hinterblieb schliesslich im Kölbchen ein fester, sehr zinkhaltiger Rückstand, der sich mit Wasser zersetzte und dabei ein brennbares, angezündet nur schwach leuchtendes Gas, vermuthlich Aethan, entwickelte; die Vorlage enthielt eine wasserhelle Flüssigkeit, deren Dampf sich bei gelinder Erwärmung an der Luft von selbst entzündete und mit grüner Flamme brannte. Auch nach mehrfachem Fractioniren war diese Flüssigkeit nicht völlig zinkfrei zu erhalten; eine Analyse ergab einen Gehalt von 3.82 pCt. Zn. Nur einmal gelang es bisher, ein zinkfreies Produkt, ein farbloses, stark lichtbrechendes Liquidum von 110—120° Siedetemperatur darzustellen; die Verbrennungszahlen stimmten jedoch durchaus nicht auf Borallyl, ebenso nicht genügend auf Borglyceryl:

	Borallyl $(\text{C}_3 \text{H}_5)_3 \text{ B}$	Borglyceryl $\text{C}_3 \text{H}_5 \text{ B}$	Gefunden.
	fordert:	fordert:	
C	80.6 pCt.	69.23 pCt.	68.91 pCt.
H	11.9 -	9.61 -	10.14 -

Darstellung von Isobutylborat.

Durch Erhitzen von Isobutylalkohol mit Borsäureanhydrid im zugeschmolzenen Glasrohr auf 160—170° erhält man leicht Isobutylborsäureäther, der schon nach zweimaligem Umdestilliren chemisch rein ist. Er bildet eine wasserhelle, leichtbewegliche, mit grüner Flamme brennende, bei 212° siedende Flüssigkeit, die von Wasser allmählich zersetzt wird.

Verbrennung: 0.200 Gr. gaben 0.459 CO_2 = 0.125 C = 62.5 pCt. und 0.2115 H_2O = 0.0235 H = 11.75 pCt.

Borbestimmung nach Marignac: 0.532 Gr. gaben 0.0765 B_2O_3 = 0.024 B = 4.51 pCt.

Die Formel $(\text{C}_4\text{H}_5\text{O})_2$ B fordert 62.6 C; 11.74 H; 4.78 B.

	Berechnet.	Gefunden.
C	62.6 pCt.	62.5 pCt.
H	11.74 -	11.75 -
B	4.78 -	4.51 -

Einwirkung von Borchlorid auf Benzylalkohol.

Da schon Canizzaro ¹⁾ bald nach Entdeckung des Benzylalkohols beobachtet hatte, dass Borsäureanhydrid und Borfluorid auf jenen nur wasserentziehend wirken und damit Stilben resp. Dibenzyläther bilden, so versuchte ich Benzylborat durch Einleiten von Borchlorid in Benzylalkohol darzustellen. Hierbei entweicht Chlorwasserstoff in Strömen, während ein Theil desselben sich mit Benzylalkohol zu Benzylchlorid umsetzt. Letzteres ging bei der Destillation des Reactionsprodukts aus dem Oelbade zuerst über, während in der Retorte eine braune Masse blieb, welche erst bei hoher Temperatur zum Theil verflüchtigt werden konnte und in der Vorlage erstarrte. Analyse und Schmelzpunkt (50°) erwiesen diesen Körper als Dibenzyl.

0.303 Gr. gaben 1.0225 CO_2 = 0.280 C = 92.41 pCt. und 0.2025 H_2O = 0.0225 H = 7.42 pCt.

Die Formel des Dibenzyls $(\text{C}_7\text{H}_7)_2$ verlangt 92.31 C; 7.69 H.

	Berechnet.	Gefunden.
C	92.31 pCt.	92.41 pCt.
H	7.69 -	7.42 -
	100.00 pCt.	99.83 pCt.

Ueber das eigenthümliche Verhalten des Borsäureanhydrids zu Caprylalkohol hoffe ich in Kürze Mittheilungen machen zu können.

Leipzig, 6. August 1877.

Phys.-chem. Labor. d. Hrn. Prof. Wiedemann.

420. P. Phillips Bedson: Ueber drei isomere Bromamidophenyl-essigsäuren.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)
(Eingegangen am 12. August, verlesen in der Sitzung von Herrn Salkowski.)

Die Fortsetzung der Untersuchung einiger Phenyl-essigsäurederivate, über welche ich in dem sechsten Heft dieses Jahrgangs dieser Berichte schon mehrere Angaben machte, hat folgende Resultate ergeben.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. XCII, 113.