

wässrigen Lösung des chlorwasserstoffsauren Salzes fällt Goldchlorid ein ölarartiges Salz.

Ich habe die Base hauptsächlich um sein Verhalten gegen die Hitze zu studieren dargestellt, und zwar um zu prüfen, ob sie Dipropylenditolyldiamin oder Allyltoluidin liefert; da ich aber bis jetzt nur ein paar Gramme in den Händen gehabt habe, kann ich nur constatiren, dass der Körper Wasser verliert und Kohle abscheidet, wenn er längere Zeit auf 280° erhitzt wird.

University College, London. 24. Januar 1882.

37. A. Michaelis und P. Becker: Ueber Monophenylborchlorid und einige Derivate desselben.

(Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.)

(Eingegangen am 27. Januar.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ haben wir gezeigt, dass durch Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Borchlorid ein Monophenylborchlorid $C_6H_5BCl_2$ entsteht. Wir haben jetzt diese Verbindung näher studirt und einige Derivate derselben dargestellt.

Zur Darstellung des Monophenylborchlorids werden je 20 g Quecksilberdiphenyl mit 20 g Borchlorid (welche zweckmässig hinzudestillirt worden sind) im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden auf 180 bis 200° erhitzt, die klare über den ausgeschiedenen Krystallen von Quecksilberchlorid stehende Flüssigkeit abgossen und der Rückstand noch einigemal mit trockenem Benzol ausgezogen. Bei der Destillation der abgossenen Flüssigkeit geht zuerst noch etwas Borchlorid über, dann bei 175° das reine Phenylborchlorid. Gegen Ende der Destillation steigt das Thermometer sehr hoch und es destillirt wenig einer beim Erkalten erstarrenden Flüssigkeit, welche ihre Entstehung einer Spur von Feuchtigkeit verdankt und aus Phenylboroxyd C_6H_5BO besteht. Der Benzolauszug liefert ebenfalls reines Phenylborchlorid, das sich aber beim Stehen leicht dunkel färbt.

Das Phenylborchlorid bildet, wie schon früher angegeben, eine farblose, an der Luft ähnlich wie Borchlorid rauchende Flüssigkeit, die bei 175° sieder und in einer Kältemischung zu einer krystallinischen Masse erstarrt, die erst gegen 0° wieder schmilzt. Mit Wasser zersetzt es sich ausserordentlich heftig unter Zischen und Aufspritzen. Die Analyse ergab:

	Berechnet		Gefunden
Cl	44.65	44.88	44.75 pCt.

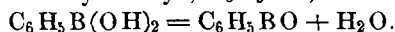
¹⁾ Diese Berichte XIII, 58.

Monophenylborsäure, $C_6H_5B(OH)_2$.

Zur Darstellung dieser Verbindung lässt man das Chlorid zu Wasser, das sich in einem Kolben oder hohem Becherglase befindet, sehr langsam hinzutropfen. Die als weisses Pulver sogleich abgeschiedene Säure wird durch Erhitzen gelöst und krystallisirt beim Erkalten in büschelförmig vereinigten Nadeln. Die vollständige Analyse derselben ergab:

	Berechnet	—	Gefunden	
B	9.02	—	—	8.73 pCt.
C	59.01	58.96	58.84	— »
H	5.74	5.80	5.90	— »

Die Monophenylborsäure ist eine schwache, Lackmuspapier nur wenig röthende Säure, die in kaltem Wasser schwer, leicht in heissem löslich ist und auch von Alkohol und Aether aufgenommen wird. Sie ist mit den Wasserdämpfen etwas flüchtig und schmilzt bei 204° . Der Destillation unterworfen, verliert sie Wasser und geht in unzerstetzt destillirendes Phenylboroxyd, C_6H_5BO , über:



Auch wenn man die krystallisirte Säure längere Zeit im Exsiccator aufbewahrt, verwittert sie und geht allmählich völlig in das Oxyd über.

Phenylborsaures Natrium, $C_6H_5B(ONa)_2$. Krystallisirt beim Verdunsten einer Lösung von Säure und Natron im richtigen Verhältniss in grossen quadratischen Tafeln, die in Wasser leicht löslich sind. Eine Verbrennung mit chromsaurem Blei ergab 43.13 pCt. Kohlenstoff und 3.41 pCt. Wasserstoff, während obige Formel 43.37 resp. 3.01 pCt. verlangt.

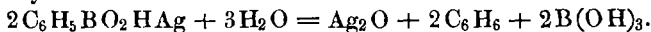
Saures phenylborsaures Calcium, $(C_6H_5BO_2H)_2Ca$. Wird durch Zusatz von Calciumhydroxyd zu Phenylborsäure, Einleiten von Kohlensäure und Verdunsten des Filtrats in drusenförmigen, farblosen Krystallen erhalten:

	Berechnet	Gefunden
Ca	14.19	14.03 pCt.

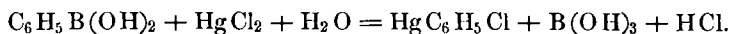
Saures phenylborsaures Silber, $C_6H_5BO_2HAg$. Versetzt man eine Lösung von Phenylborsäure mit salpetersaurem Silber, so entsteht kein Niederschlag, sogleich aber, wenn man etwas Ammoniak hinzufügt. Der Niederschlag ist gelb, am Licht leicht veränderlich und im Ueberschuss von Säure oder Ammoniak leicht löslich.

	Berechnet	Gefunden
Ag	47.16	46.46 pCt.

Das phenylborsaure Silber erleidet beim Erhitzen mit Wasser eine interessante Zersetzung. Es zerfällt nämlich mit demselben in Benzol, Silberoxyd und Borsäure:



Bei Gegenwart von salpetersaurem Silber, z. B. wenn man die mit Ammoniak neutralisirte Phenylborsäure mit überschüssigem Silbernitrat versetzt und erhitzt, scheidet sich ausserdem noch metallisches Silber ab, welches das Gefäss als glänzender Spiegel überzieht. Ein ebenfalls überraschendes Verhalten zeigt die Phenylborsäure gegen Quecksilberchlorid. Auch in sehr verdünnter Lösung entsteht durch dieses Chlorid ein aus glänzenden Blättchen bestehender Niederschlag, der nach dem Schmelzpunkt (250°) und der Analyse aus Quecksilbermonophenylchlorid C_6H_5HgCl besteht. Es entsteht nach der Gleichung:



Die Analyse des Quecksilberphenylchlorids ergab:

	Berechnet	Gefunden
Hg	64.02	63.70 pCt.
C	23.05	22.86 »
Cl	11.33	11.45 »

Das Bor hat also eine solche Verwandtschaft zum Sauerstoff, dass es in dieser und der vorhergehenden Reaction die Phenylgruppe sehr leicht gegen Sauerstoff resp. Hydroxyl austauscht. Es unterscheidet sich dadurch charakteristisch von Phosphor und Arsen. Angestellte Versuche ergaben, dass beim Erhitzen von Phosphenylsäure, $C_6H_5PO_3H_2$ mit Quecksilberchloridlösung auch auf 200° sich kein Quecksilberphenylchlorid bildete.

Die beschriebene Reaction mit Quecksilberchlorid lässt sich zum Nachweis der Phenylborsäure benutzen. 0.122 g dieser Säure in 3200 ccm Wasser gelöst, gaben noch mit einer heissen, concentrirten Quecksilberchloridlösung, einen deutlichen Niederschlag.

Die Borsäure zeigt bekanntlich eine stark antiseptische Wirkung, es war daher vorauszusehen, dass ein Phenylderivat derselben diese Wirkung noch ausgesprochener zeigen würde. Hr. Prof. Filehne (Erlangen) war so freundlich, die Untersuchung der Phenylborsäure in dieser Richtung zu übernehmen und schreibt mir über die Versuche, welche der approbirte Arzt Hr. Rothaas unter seiner Leitung angestellt hat und welche dieser Herr in seiner Doctordissertation veröffentlichen wird, folgendes:

»Nachdem wir die Versuche über die physiologischen Wirkungen der Phenylborsäure und ihres Natriumsalzes bis zu einem gewissen vorläufigen Abschluss gebracht haben, werden wir, sobald wir neues Material an Säure haben werden, zu den therapeutischen Versuchen übergehen. In der That erweckt die Phenylborsäure die Hoffnung, dass wir in ihr ein therapeutisch benutzbares Mittel erhalten werden. Sie hat einen milden, eher angenehmen, aromatischen Ge-

schmack; erzeugt in Substanz (als Pulver) genommen keinerlei örtliche Reizerscheinungen, kein Brennen, Aetzungen oder dergl. Sie wird vom Menschen in verhältnissmässig grossen (Gramm-) Gaben vertragen, ohne irgendwie nennenswerthe Beschwerden zu veranlassen (mässiges Ohrensausen, etwas Schwindel beim Aufrichten, etwas Kopfweh, leichte Neigung zum Schlaf — alles nach Ablauf von höchstens $\frac{3}{4}$ Stunden vorübergehend). Blutcirculation und Athmung werden so gut wie nicht beeinflusst. Im Gegensatz zu dieser geringen toxischen Einwirkung beim Menschen entfaltet die Phenylborsäure eine verhältnissmässig starke giftige Einwirkung auf die niedern Organismen. Gerade aber in dem Unterschiede der Gaben und Concentrationen, die für den Menschen einerseits und für niedrigere Organismen andererseits in Betracht kommen, liegt die Hoffnung, in einer Substanz einen der Prüfung würdigen Arzneistoff zu finden und es ist z. B. die Intensität der antiseptischen Kraft viel weniger wichtig, als die Möglichkeit ohne toxische und locale (ätzende u. s. w.) Wirkungen sehr grosse Mengen der Substanz an und in den menschlichen Organismus bringen zu können. — Die Wirkung der Phenylborsäure auf septische Vorgänge und auf Bacterienentwicklung ist 5 bis 10 Mal stärker als die Wirkung ihres Natriumsalzes. Der freiwillige Eintritt von Fäulniss wird durch eine Lösung der Säure von 1 : 100000 noch verzögert und wenn das der Fäulniss exponirte Object unter genügend grossen Mengen der Flüssigkeit aufbewahrt wird (so dass die Salze des Objects (Fleisch z. B.) nicht zur Neutralisation der Säure hinreichen), so genügt eine Concentration von circa $\frac{1}{5000}$, um die Fäulniss unmöglich zu machen. In Impfversuchen von Pasteur'scher Lösung mit Fleisch- und Tabak-Infus-Bacterien (letztere zum Vergleiche mit den werthvollen Buchholtz'schen Experimenten) zeigte sie analoges Verhalten. Noch in einer Lösung, $\frac{1}{10000}$ wurde eine bedeutende Verzögerung der Bacterienentwicklung erreicht, bei $\frac{1}{1000}$ war sie verhindert. Die Tabak-Infus-Bacterien wurden stärker durch die Phenylborsäure beeinflusst als die Fleischbacterien.

Das Natriumsalz verzögerte den Eintritt freiwilliger Fäulniss sowie die Entwicklung geimpfter Bacterien und Pasteur'scher Flüssigkeit noch bei $\frac{1}{10000}$ und verhinderte dieselbe bei $\frac{1}{800}$. Bereits vorhandene Fäulniss, resp. Bacterien wurden zwar schon bei $\frac{1}{400}$ wesentlich geschwächt, aber erst bei $\frac{1}{200}$ völlig vernichtet.

Auf Frösche wirken schon 2 mg toxisch, indem sie eine ganz enorme Steigerung der Reflex-Erregbarkeit (ähnlich aber ausgesprochener als bei Phenol) neben einem soporösen Zustande hervorrufen, welche beide von Einwirkung auf das Centralnervensystem herrühren. Von dieser Gabe erholen sich die Thiere binnen 24 Stunden; Gaben über 0.05 g lassen diese Erscheinungen früher und stärker eintreten. Hier leidet auch die bei kleinen Dosen intacte Blutcirculation und es geht

zum Tode. Bei der Grösse der für Säugethiere nöthigen Dosis hatten wir keine Möglichkeit ausgedehntere Versuche an Säugethiern zu machen. Ein Kaninchen vertrug ohne nennenswerthe Störung 0.5 g, wonach es auf ein oder zwei Stunden nur seine Fresslust verlor; die beobachtete Temperatursenkung ist ohne praktische Bedeutung, weil nur bei Kaninchen constatirt und weil nicht fieberhafte Temperatur (bei höheren Organismen) vorlag.

Unsere nächsten Versuche werden sich auf die Einwirkung der Phenylborsäure auf das Fieber des Menschen erstrecken.«

Phenylboryoxyd, C_6H_5BO .

Die Verbindung entsteht, wie schon gesagt, beim Erhitzen von Phenylborsäure über ihren Schmelzpunkt und bei der Darstellung des Phenylborchlorids als Nebenprodukt. Das Phenylboryoxyd ist eine farblose Krystallmasse, schmilzt bei 190° , löst sich leicht in Alkohol und Aether und siedet unzersetzt über 360° . In Wasser ist es als solches nicht löslich, wird aber bei anhaltendem Kochen von demselben als Phenylborsäure aufgenommen. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden	
C	69.23	68.99	69.05 pCt.
H	4.81	5.11	5.36 »

Monophenylborsäureäthyläther, $C_6H_5B(OC_2H_5)_2$.

Der Aether bildet sich leicht, wenn man Phenylborchlorid in überschüssigen absoluten Alkohol einträgt. Bei zu wenig Alkohol erhält man Phenylborsäure. Er bildet eine farblose, bei 176° siedende, angenehm riechende Flüssigkeit, die durch Feuchtigkeit sehr leicht in Phenylborsäure übergeht.

Wir haben früher versucht, durch Einwirkung von Chlor auf Phenylborchlorid ein Phenylbortetrachlorid darzustellen, jedoch ohne eine bei gewöhnlicher Temperatur beständige Verbindung zu erhalten. Es lag nahe an Stelle von Chlor in dem Dichlorid, Methyl oder Aethyl einzuführen und das Verhalten einer solchen Verbindung gegen Chlor zu studiren. Es ist uns aber nicht gelungen, ein Dimethyl- oder Diäthylphenylborin zu erhalten. Bei Einwirkung von Zinkalkylen auf Phenylborchlorid wurde kein fassbares Produkt erhalten, durch Einwirkung dieser Alkyle auf Phenylborsäureäther entstand eine niedrig siedende Flüssigkeit, die allem Anschein nach aus Bortriäthyl bestand. Es war also bei dieser Reaction das Phenyl vom Bor abgespalten.

Der eine von uns wird ein Diphenylborchlorid darzustellen und aus dem Verhalten desselben gegen Chlor die Frage nach der Valenz des Bors zu entscheiden suchen.

Paratolyborchlorid, $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{B} \\ \diagup \\ \text{Cl}_2 \end{array}$.

Entsteht durch Einwirkung von Borchlorid auf das hochschmelzende Quecksilberditolyl ganz ebenso wie die Phenylverbindung. Es bildet eine farblose Krystallmasse, die bei 27° schmilzt und durch Wasser unter heftiger Reaction in die Tolylborsäure $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{B}(\text{OH})_2 \\ \diagup \end{array}$ übergeführt wird. Diese bildet feine Nadeln, schmilzt bei 240° , ist in kaltem Wasser schwer, in heissem sehr leicht löslich. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	61.79	61.56 pCt.
H	6.62	6.71 »

Mit Quecksilberchlorid entsteht ein weisser Niederschlag, der aus Quecksilbertolylchlorid, C_7H_7HgCl , besteht.

Aachen, im Januar 1892.

38. A. Michaelis: Ueber Tolylmethylketon.

[Mittheilung aus dem organischen Laborat. der techn. Hochschule zu Aachen.]
(Eingegangen am 27. Januar.)

Von den noch nicht dargestellten aromatischen Ketonen sind die Homologen des Acetophenons, welche im Phenylrest Methyl- oder Aethylgruppen enthalten, in mancher Beziehung von Interesse. Hr. Gleichmann hat auf meine Veranlassung einige Versuche zur Darstellung des Tolylmethylketons $CH_3 \cdot C_6H_4 \text{---} CO \text{---} CH_3$ angestellt, die ich hier mittheile, obgleich dieselben noch nicht abgeschlossen sind, da die Untersuchung auf einige Zeit unterbrochen werden musste. Das Keton war voraussichtlich am einfachsten nach der Methode von Friedel und Crafts zu erhalten. 100 g Essigsäureanhydrid und 400 g Toluol wurden allmählig mit 60 g Chloraluminium versetzt und das Ganze längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt. Die dunkel gewordene neben Salzsäure schon nach dem Keton riechende Flüssigkeit wurde darauf von dem festen Bodensatz abgesssen, nach und nach mit Wasser vermischt und dann mit Wasserdampf destillirt. Bei der fractionirten Destillation der von Wasser getrennten und mit Chlorcalcium getrockneten Flüssigkeit ging das Keton zwischen 210 und 220° über. Die Ausbeute ist nicht besonders; 1 g Essigsäureanhydrid liefert 90 bis 100 g des Ketons. Dasselbe lässt sich trotz wiederholter fraktionirter Destillation nicht von einer geringen Menge einer chlorhaltigen Verbindung befreien (es wurde 0.9 pCt. Chlor gefunden). Es bildet eine angenehm, dem Acetophenon ähnlich riechende Flüssigkeit,