

Sind nun, wie sich aus obigen Versuchen ergibt, in der Naphthalinreihe die Chlorimidderivate des Orthochinons sehr viel unbeständiger als die analogen Paraverbindungen, so konnte man ähnliche Unterschiede in noch höherem Grade in der Benzolreihe erwarten. Bekanntlich ist hier bis jetzt nur ein Tetrachlor- resp. Tetrabrom-o-chinon erhalten worden.

In der Erwartung, dass vielleicht auch die Bromsubstitutionsproducte der o-Chlorchinonimide eine etwas grössere Beständigkeit zeigen würden, untersuchten wir zunächst die Einwirkung von Chlorcalcium auf *p*-Brom-o-phenylendiamin und *op*-Dibrom-o-amidophenol, welche sich äusserlich ähnlich vollzieht wie bei 1.2-Naphtylendiamin. Es gelang uns aber nicht, die äusserst leicht zersetzlichen eigelben Niederschläge in eine analysirbare Form zu bringen und nur aus dem Umstand, dass sie unmittelbar nach ihrer Darstellung wieder durch Zinnchlorür in die Ausgangsproducte zurückgeführt werden können, kann man auf ihre Chlorchinonimidconstitution schliessen.

#### 46. A. Michaelis: Untersuchungen über aromatische Borverbindungen.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 16. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Organische Borverbindungen, bei denen das Bor in directer Verbindung mit dem organischen Radical steht, sind zuerst von Frankland<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Zinkalkylen auf Borsäureäthylester,  $B(OC_2H_5)_3$ , oder auf Bortrichlorid erhalten worden. Das Bortriäthyl,  $B(C_2H_5)_3$ , bildet mit Salzsäure unter Abspaltung von Aethan das Diäthylborchlorid,  $(C_2H_5)_2BCl$ , durch Oxydation mittels Luft oder Sauerstoff den Aethylborsäureester  $C_2H_5B(OC_2H_5)_2$ , der durch Wasser in die Aethylborsäure,  $C_2H_5B(OH)_2$ , übergeht, eine krystallisirbare Substanz, die beim Erhitzen sublimirt, sauer reagirt, sich aber mit Basen nicht mehr zu Salzen verbindet. Ein Diäthylborsäureester,  $(C_2H_5)_2BOC_2H_5$ , wurde von Frankland durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Diborsäureäthylpentaäthylat,  $C_2H_5B(OC_2H_5)_2$ ,  $B(OC_2H_5)_3$  als bei 112° siedende Flüssigkeit erhalten, die mit Wasser die Diäthylborsäure,  $(C_2H_5)_2B(OH)$ , lieferte, eine unbeständige Verbindung, die an der Luft Sauerstoff absorhirt und in den krystallisirbaren Körper  $C_2H_5B < \begin{matrix} OH \\ O \end{matrix} C_2H_5$  übergeht. Es sind somit in der aliphatischen

<sup>1)</sup> Frankland und Duppa, Ann. d. Chem. 115, 319; Frankland, das. 124, 129.

Reihe sämmtliche Derivate der Orthoborsäure,  $B(OH)_3$ , bekannt, welche entstehen, indem die Hydroxylgruppen nach einander durch Aethyl ersetzt werden.

In der aromatischen Reihe ist die erste Borverbindung von A. Michaelis und P. Becker<sup>1)</sup> im Jahre 1879 dargestellt worden. Sie erhielten durch Einwirkung von Borchlorid auf Quecksilberdiphenyl das Phenylborchlorid,  $C_6H_5BCl_2$ , aus dem durch Behandeln mit Wasser die schön krystallisirende, stark antiseptische Phenylborsäure,  $C_6H_5B(OH)_2$ , erhalten wurde, welche bei gelindem Erhitzen in das Anhydrid  $C_6H_5BO$  überging. Ich will hier hinzufügen, dass bei den nachfolgenden Untersuchungen der Schmelzpunkt der Phenylborsäure etwas höher als früher angegeben, nämlich bei  $216^\circ$  liegend, gefunden wurde. Ausserdem ist noch das *p*-Tolylborchlorid und die *p*-Tolylborsäure bekannt.

Da somit die Kenntniss der aromatischen Borverbindungen nur eine beschränkte ist, so habe ich einige meiner Schüler veranlasst, dieses Gebiet etwas näher zu erforschen. Hr. Dr. Behrens hat versucht, die Diphenylborverbindungen und das Triphenylborin darzustellen, welch' letzteres schon einmal, wenn auch nur in sehr geringer Menge, erhalten war<sup>2)</sup>. Die Untersuchung der Diphenylborverbindungen war eine sehr schwierige, hat viel Material gekostet und ist noch nicht als abgeschlossen zu betrachten. Ich will hervorheben, dass die Diphenylborsäure eine stark riechende, ihrem Geruch nach an Dill und zugleich an Carbolsäure erinnernde Substanz ist, die keine Salze mehr bildet und aus alkalischer Lösung in Aether übergeht. Ein Triphenylborin konnte nicht wieder erhalten werden. Ausserdem hat Hr. Dr. Behrens die *o*-Tolylborverbindungen und die Naphtylborverbindungen untersucht und die HHrn. Dr. Rabinerson und Geissler haben Anisyl- und Phenethylborsäuren dargestellt.

Sehr wesentlich erleichtert wurden diese Untersuchungen durch die bequeme Methode der Darstellung des Chlorbors von Gattermann durch Einwirkung von Chlor auf das Product der Reaction von Magnesiumpulver auf Borax beim Erhitzen.

### 1. Ueber Diphenylborverbindungen; von M. Behrens<sup>3)</sup>.

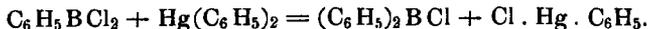
#### Diphenylborchlorid, $(C_6H_5)_2BCl$ .

Man erhält diese Verbindung in ähnlicher Weise wie das Diphenylphosphorchlorür durch Einwirkung von Phenylborchlorid auf Quecksilberdiphenyl:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 12, 58; 15, 180.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 242.

<sup>3)</sup> Dieser und die beiden folgenden Theile der Untersuchung bilden einen Auszug aus der Inauguraldissertation des Dr. Behrens: Ueber einige aromatische Bor- und Quecksilberverbindungen, Rostock 1892.



Das hierzu nöthige Phenylborchlorid wurde nach der von Michaelis und Becker angegebenen Methode durch Erhitzen von je 20 g Quecksilberdiphenyl mit etwas überschüssigem Chlorbor (15 g statt 13.28 g) im zugeschmolzenen Rohr auf 180—200° dargestellt und in guter Ausbeute erhalten. Es siedete constant bei 175°.

Je 8 g dieses Phenylborchlorides wurden mit 18 g Quecksilberdiphenyl im zugeschmolzenen Rohr 24 Stunden lang auf 300—320° erhitzt. Beim Oeffnen desselben zeigte sich wenig Druck und es ergab sich, dass das Quecksilberdiphenyl fast völlig in Quecksilbermonophenylchlorid übergegangen war. Der Rohrinhalt wurde wiederholt mit wasserfreiem, unter 100° siedendem Petroläther ausgezogen und das Filtrat fractionirt. Nach Entfernung des Petroläthers ging zuerst unverändertes Phenylborchlorid und dann zwischen 220 und 340° eine ölige Flüssigkeit über, die das Diphenylborchlorid enthalten musste. Eine orientirende Chlorbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BCl}$	Procente: Cl	17.71.
» » $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$	» »	44.65.
Gef. » »	» »	22.82.

Diese Fraction enthielt also schon überwiegend Diphenylborchlorid. Bei wiederholter Destillation ging die Hauptmenge bei 270 bis 272° über; dieselbe wurde in zwei Fractionen zerlegt, wovon die eine bei 270—271° (I), die andere von 271—272° (II) siedete.

Die Chlorbestimmungen dieser Fractionen ergaben:

Analyse: Ber. für  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BCl}$ .

Procente: Cl	17.71.
Gef. » »	(I) 17.38, (II) 15.26.

Die erste Fraction (etwa 3.5 g) bestand daher aus reinem Diphenylborchlorid, während die zweite wahrscheinlich durch Feuchtigkeitsanziehung etwas Diphenylborsäure enthielt.

Das Diphenylborchlorid ist eine farblose dickliche Flüssigkeit, die an der Luft nur schwach raucht und, wie angegeben, bei 270—271° siedet. Von Wasser wird dieselbe erst durch längeres Erhitzen zersetzt, indem die

Diphenylborsäure,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B} \cdot \text{OH}$ ,

entsteht, die auf der Oberfläche des Wassers in Tropfen schwimmt. Zur Isolirung derselben wurde die wässrige Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit viel Petroleumäther versetzt, wodurch sich Flocken eines harzigen Körpers ausschieden, und von dem Filtrat der Aether und Petroleumäther abdestillirt. Das zurückbleibende Oel wurde nochmals mit Wasser geschüttelt, abfiltrirt und auf dem Filter in Aether gelöst. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung im Exsiccator hinterblieb die Diphenylborsäure als anfangs

weiche, durchsichtige, bald krystallinisch erstarrende Masse. Eine Verbrennung zeigte, dass die Verbindung zwar nicht völlig rein, aber doch sicher als solche vorlag<sup>1)</sup>:

Analyse: Ber. Procente: C 79.12, H 7.39.  
Gef. » » 75.83, » 7.08.

Die Diphenylborsäure bildet eine farblose, leicht gelb gefärbte strahlig-krystallinische Masse, die bei 264—267° schmilzt und einen eigenthümlich durchdringenden dillartigen Geruch besitzt. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Alkohol und Petroleumäther. In Alkalien ist die Säure leicht löslich, ohne jedoch damit beständige Salze zu bilden, da der Lösung durch Aether alle Säure wieder entzogen wird. Sie verbrennt, in die nicht leuchtende Flamme des Bunsen-Brenners gebracht, mit schön grüner Flamme, eine Färbung, die besonders stark hervortritt, wenn der grösste Theil des organischen Restes verbrannt ist. Die Säure ist durch ihren durchdringenden Geruch leicht auch in sehr kleiner Menge erkennbar. Da dieser stets bei der Zersetzung der höher siedenden Theile des Phenylborchlorides auftritt, so ergiebt sich, dass kleine Mengen Diphenylborchlorid immer neben jenem entstehen.

## 2. *o*-Tolylborverbindungen;

von M. Behrens.

Ein *p*-Tolylborchlorid ist schon von Michaelis und Becker<sup>2)</sup> erhalten worden und aus diesem die *p*-Tolylborsäure dargestellt. Ich habe die entsprechenden Verbindungen in der Orthoreihe dargestellt, indem ich von dem reinen bei 108° schmelzenden *o*-Quecksilberditolyl ausging, das durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Chloroform in ganz durchsichtigen, gut ausgebildeten Krystallen erhalten wurde.

Je 10 g dieses Quecksilberditolyls wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge Chlorbor eingeschmolzen und die Röhren 12 Stunden lang auf 150—180° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die über dem ausgeschiedenen Quecksilberchlorid stehende Flüssigkeit abgossen und fractionirt, wobei das *o*-Tolylborchlorid bei 193° übergang.

Analyse: Ber. Procente: Cl 41.04.  
Gef. » » 40.88.

Die Verbindung bildet eine farblose, etwas dickliche Flüssigkeit von stehendem Geruch, die an feuchter Luft weisse Nebel bildet und

<sup>1)</sup> Es ist allerdings nicht ausgeschlossen, dass beim Stehen der anfangs flüssigen Verbindung im Exsiccator wenigstens theilweise eine ähnliche Oxydation erfolgt, wie diese bei der Diäthylborsäure (s. oben) eintritt, indem die Phenolsäure,  $C_6H_5B \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{O} \end{matrix} C_6H_5$ , entsteht, welche 72.73 pCt. C und 5.55 pCt. H verlangt.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 15, 185.

sich mit Wasser unter Zischen zersetzt, indem sich die entsprechende *o*-Tolylborsäure als weisses krystallinisches Pulver ausscheidet. Einige Grade unter 0° abgekühlt, erstarrt das *o*-Tolylborchlorid und schmilzt dann wieder bei ungefähr + 6°.

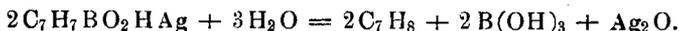
Durch Ausziehen des in dem Rohr zurückgebliebenen Quecksilberchlorids mit Benzol erhält man noch etwas Tolylborchlorid, das sich jedoch beim Aufbewahren leicht dunkel färbt und deshalb zweckmässig zur Darstellung von Säure verwandt wird.

*o*-Tolylborsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{B}(\text{OH})_2$ .

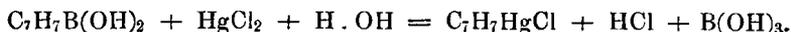
Die Säure wird am besten erhalten, indem man das Chlorid in Wasser eintropfen lässt und die abgeschiedene Säure mit Aether aufnimmt. Die beim Abdestilliren des Aethers hinterbleibende Säure wird aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: C 61.76, H 6.62.  
Gef. » » 61.57, » 6.69.

Die *o*-Tolylborsäure bildet feine Nadelchen, die bei 160 — 161° schmelzen und in Alkohol sowie in Aether leicht, in Petroläther und in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser ziemlich leicht löslich sind. Mit ammoniakalischer Silberlösung giebt die Säure, analog der Phenylborsäure, einen schwach gelblichen, flockigen Niederschlag, der sich schon nach kurzer Zeit schwarz färbt, momentan aber beim Kochen der Flüssigkeit unter Abscheidung von Silberoxyd und Bildung von Toluol zersetzt wird:



Mit Quecksilberchlorid giebt die Säure einen weissen krystallinischen Niederschlag, der aus Alkohol umkrystallisirt bei 146° schmolz und sich als das von Michaelis und Genzken<sup>1)</sup> dargestellte *o*-Tolylquecksilberchlorid erwies:



*o*-Tolylboroxyd,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{BO}$ .

Schon beim Trocknen der *o*-Tolylborsäure im Exsiccator über Schwefelsäure verliert dieselbe 1 Mol. Wasser und geht in das Anhydrid über. So verloren 0.2246 g Substanz nach 14 Tagen 0.0232 g Wasser.

Analyse: Ber. Procente:  $\text{H}_2\text{O}$  10.41.  
Gef. » » 10.33.

Eine mit Bleichromat ausgeführte Elementaranalyse ergab:

Analyse: Ber. Procente: C 71.19, H 5.93.  
Gef. » » 71.06, » 6.15.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 242, 185.

Das so erhaltene Tolylboryd zeigt noch die Krystallform der *o*-Tolylborsäure, zerfällt jedoch leicht in ein äusserst feines Pulver. Es zeigt denselben Schmelzpunkt wie die Tolylborsäure (160–161°), so dass letztere offenbar vor dem Schmelzen in das Oxyd übergeht. In Alkohol und Aether ist es schwerer als die Säure löslich und wird beim Kochen mit Wasser in letztere übergeführt.

### 3. Naphtylborverbindungen;

von M. Behrens.

#### 1. *α*-Naphtylborchlorid, $\alpha\text{C}_{10}\text{H}_7\text{BCl}_2$ .

Zur Darstellung dieser Verbindung war eine grössere Menge von *α*-Quecksilberdinaphtyl nöthig. Ich gewann dasselbe nach der von Otto angegebenen Methode unter Anwendung von 4 pCt. Natriumamalgam und indem ich in folgender Weise zur Isolirung der Verbindung verfuhr. Nachdem der Kolbeninhalt von dem unangegriffenen, jetzt flüssigen Natriumamalgam durch Abgiessen zum grössten Theil befreit war, wurde der Rückstand mit Alkohol ausgekocht, um das Xylol, Naphtalin, Dinaphtyl und harzige Producte zu entfernen, dann mit destillirtem Wasser das gebildete Bromnatrium ausgewaschen und der getrocknete Rückstand mit siedendem Amylalkohol erschöpft. Aus dem Filtrat schied sich das *α*-Quecksilberdinaphtyl beim Erkalten in ziemlich langen, wohl ausgebildeten nadelförmigen Krystallen aus, welche den von Otto angegebenen Schmelzpunkt 243° zeigten. Otto hatte die Verbindung aus Xylol und in Form von mikroskopischen Nadeln erhalten. 100 g *α*-Bromnaphtalin lieferten 35 g *α*-Quecksilberdinaphtyl.

Zur Darstellung des *α*-Naphtylborchlorids wurden je 15 g der gut getrockneten Quecksilberverbindung mit etwas mehr wie der berechneten Menge Borchlorid 11 Stunden auf 120 bis 150° erhitzt und die über dem gebildeten Quecksilberchlorid stehende Flüssigkeit abgegossen. Dieselbe zersetzte sich bei einem Versuche, sie zu destilliren, völlig unter Bildung von Naphtalin und ging auch bei vermindertem Druck (unter 25 mm) nur zum Theil unzersetzt über. Der Siedepunkt liegt bei dem angegebenen Druck ungefähr bei 164°.

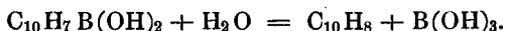
Bringt man das Chlorid mit Wasser zusammen, so scheidet sich sofort unter heftiger Reaction die

#### *α*-Naphtylborsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{B}(\text{OH})_2$ ,

aus. Dieselbe wurde durch Erhitzen im Wasserdampfstrom von anhängendem Naphtalin befreit, mit Aether ausgeschüttelt und aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: C 69.87, H 5.24.  
Gef. » » 70.16, 69.73, 69.76, » 5.76, 5.41, 5.37.

Die  $\alpha$ -Naphtylborsäure krystallisirt in feinen farblosen Nadeln, welche bei  $242^{\circ}$  erweichen und bei  $259^{\circ}$  schmelzen. Sie ist leicht löslich in Aether, Alkohol, heissem Wasser, schwer in Petroläther und kaltem Wasser. Die wässrige Lösung giebt mit Silbernitrat auf Zusatz von Ammoniak einen flockigen, weissen, schnell gelb und nach längerem Stehen schwarz werdenden Niederschlag; hierbei wird zugleich Naphtalin frei, so dass das Silbersalz der  $\alpha$ -Naphtylborsäure noch unbeständiger ist als das der Phenyl- und Tolylborsäure. Mit Quecksilberchlorid bildet die Naphtylborsäure nach einiger Zeit einen weissen Niederschlag, der nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol bei  $187^{\circ}$  schmelzende perlmutterglänzende Blättchen bildete und sich mit dem von Otto erhaltenen Naphtylquecksilberchlorid identisch erwies. Auch schon bei längerem Kochen der wässrigen Lösung der Naphtylborsäure, namentlich bei Gegenwart von Alkali, erleidet dieselbe Zersetzung in Naphtalin und Borsäure:



Die wässrige Lösung der Naphtylborsäure röthet noch Lakmuspapier, aber die Säure vermag nur schwer Salze zu bilden; sie unterscheidet sich hierdurch von der Phenylborsäure und ist mehr der Aethylborsäure ähnlich.

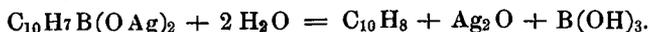
Ein Baryumsalz entsteht, wenn man die alkoholische Lösung der Säure mit Barythydrat versetzt. Es bildet einen weissen flockigen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, der 44.62 pCt. Baryum ergab während die Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{BO}_2\text{Ba}$  48.63 pCt. Baryum verlangt.

$\alpha$ -naphtylborsaures Silber,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{B}(\text{OAg})_2$ , entsteht, wenn man in eine Mischung der alkoholischen Lösungen von Naphtylborsäure und salpetersaurem Silber Ammoniakgas leitet und das doppelte Volum wasserfreien Aethers hinzufügt, als gelblicher amorpher flockiger Niederschlag, der sich beim Aufbewahren unter Abspaltung von Naphtalin zersetzt.

Analyse: Ber. Procente: Ag 55.95.

Gef. » » 55.06, 55.30.

Beim Kochen mit Wasser zerfällt das Salz in Borsäure, Naphtalin und ein schwarzes Pulver, das sich durch seine Löslichkeit in Essigsäure, sowie in Salmiakgeist (im Unterschied vom metallischen Silber) als Silberoxyd erwies. Die Zersetzung vollzieht sich nach der Gleichung:



$\alpha$ -Naphtylboroxyd,  $\alpha\text{C}_{10}\text{H}_7\text{BO}$ .

Dasselbe entsteht durch längeres Stehenlassen der  $\alpha$ -Naphtylborsäure im Exsiccator über Schwefelsäure. Zwei Wasserbestimmungen ergaben:

Analyse: Ber. Procente:  $\text{H}_2\text{O}$  10.46.

Gef. » » 10.32, 10.39.

Das  $\alpha$ -Naphthylboroxyd ist ein weisses mikrokrystallinisches Pulver, schwer löslich in Aether und Petroleumäther, leichter in Alkohol. Beim Kochen mit Wasser löst es sich als Naphthylborsäure.

2.  $\beta$ -Naphthylborchlorid,  $\beta$  C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>BCl<sub>2</sub>.

Das zur Darstellung dieser Verbindung nöthige  $\beta$ -Quecksilberdinaphthyl war bis jetzt noch nicht bekannt. Es lässt sich in ähnlicher Weise, wie bei der  $\alpha$ -Verbindung angeben, unter Anwendung von  $\beta$ -Bromnaphthalin erhalten, welch letzteres ich nach der Methode von Brunel<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Phosphortribromid auf  $\alpha$ -Naphthol darstellte.

Je 50 g desselben wurden mit 40 g Xylol, 5 g Essigester und 300 g 4procentigen Natriumamalgams 24 Stunden am Rückflusskühler im Oelbad auf 160° erhitzt und während der Einwirkung, etwa nach 12 Stunden, noch etwas Essigester hinzugefügt. Die Isolirung des  $\beta$ -Quecksilberdinaphthyls geschah genau wie oben angegeben. 100 g  $\beta$ -Bromnaphthalin lieferten 34 g der Quecksilberverbindung.

Analyse: Ber. Procente: Hg 44.05, C 52.86, H 3.09.  
Gef. » » 43.68, » 52.85, 52.66, » 4.64, 3.26.

Das  $\beta$ -Quecksilberdinaphthyl, (C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>Hg, krystallisirt in farblosen oder schwach gelblichen, perlmutterglänzenden Blättchen oder flachen Nadeln, welche bei 238° schmelzen. Sie sind unlöslich in Wasser, Aether, Petroläther, kaltem Alkohol, schwer löslich in heissem Alkohol, heissem Benzol, kaltem Amylalkohol, heissem Xylol, Chloroform, Aethylenbromid und Schwefelkohlenstoff. Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure zersetzen besonders beim Erwärmen vollständig, indem Quecksilbersalz und Naphtalin oder substituirtes Naphtalin entstehen.

Die Halogenderivate des  $\beta$ -Quecksilberdinaphthyls erhält man leicht durch Kochen amyalkoholischer Lösungen von Quecksilberdinaphthyl und Quecksilberhalogensalz. Beim Erkalten scheidet sich die entstandene Verbindung meistens sofort aus und ist nach einmaligem Umkrystallisiren rein.

$\beta$ -Naphthylquecksilberchlorid, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>HgCl.

Farblose, äusserst zerbrechliche, büschelig verzweigte Nadeln, schwer löslich in kochendem Alkohol, kaum löslich in kaltem Alkohol, Aether, Petroläther, wenig löslich in heissem Benzol, leichter in heissem Chloroform und heissem Amylalkohol. Schmp. 271°.

Analyse: Ber. Procente: Hg 64.0.  
Gef. » » 63.84.

$\beta$ -Naphthylquecksilberbromid, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>HgBr. Farblose, mikroskopisch kleine, flache Nadelchen. Die Verbindung ist in den bei

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 1179.

dem vorigen Körper angegebenen Lösungsmitteln löslich, doch weit schwerer als diese. Schmp. 266°.

Analyse: Ber. Procente: Hg 49.02.

Gef. » » 48.87, 48.80.

$\beta$ -Naphthylquecksilberjodid,  $C_{10}H_7HgJ$ . Schwach gelblich gefärbte Blättchen, schwer löslich, am leichtesten in kochendem Amylalkohol. Schmp. 251°.

Analyse: Ber. Procente: Hg 44.05. J 27.97.

Gef. » » 43.52, » 27.91.

$\beta$ -Naphthylquecksilberformiat,  $C_{10}H_7HgOCOH$ . Die Verbindung wird durch längeres Kochen von  $\beta$ -Quecksilberdinaphthyl mit reiner Ameisensäure erhalten und fällt auf Zusatz von Wasser aus. Durch Auswaschen mit wenig Petroläther zur Entfernung gebildeten Naphtalins und Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol wird es rein erhalten.

Analyse: Ber. Procente: Hg 53.76.

Gef. » » 53.35.

Das Naphthylquecksilberformiat bildet ziemlich grosse, farblose, glasglänzende Blättchen, die sich am Lichte leicht grau färben. Sie sind leicht löslich in Alkohol, auch löslich in Aether, Benzol und Chloroform, nicht löslich in Wasser, kaum in Petroläther. Schmp. 155—158°.

$\beta$ -Naphthylquecksilberacetat,  $C_{10}H_7HgO \cdot C_2H_3O$ .

Wie die vorhergehende Verbindung unter Anwendung von Eisessig erhalten. Feine, flache, farblose Nadeln, gewöhnlich in Form halbkugeligter Aggregate krystallisirend. Schmp. 147—148°.

Analyse: Ber. Procente: Hg 51.80.

Gef. » » 51.41.

Das  $\beta$ -Naphthylborchlorid wird leicht durch Erhitzen des  $\beta$ -Quecksilberdinaphthyls mit Chlorbor auf 150° wie die  $\alpha$ -Verbindung erhalten. Es ist im Unterschied gegen diese fest und lässt sich, da es auch im luftverdünnten Raum nicht unzersetzt destillirbar ist, nicht völlig rein erhalten. Annähernd rein bildet es farblose Nadeln, die bei 116° schmelzen und in trockenem Benzol, Aether und Petroläther leicht löslich sind. An feuchter Luft raucht es und wird mit Wasser unter heftiger Reaction in die entsprechende Säure übergeführt.

$\beta$ -Naphthylborsäure,  $\beta C_{10}H_7B(OH)_2$ .

Zur Reindarstellung dieser Verbindung wird das Chlorid in Wasser eingetragen, verdünnte Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaction hinzugefügt und das ungelöste Naphtalin durch Ausschütteln mit Petroläther entfernt. Die alkalische Lösung wird dann mit Salz-

säure übersättigt, die Säure mit Aether ausgeschüttelt und aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: C 69.87, H 5.24.  
Gef. » » 69.71, 69.61, » 5.57, 5.33.

Die  $\beta$ -Naphthylborsäure existirt in zwei Modificationen. Aus Wasser krystallisirt sie in farblosen breiten Blättern, welche bei  $248^{\circ}$  schmelzen. Löst man diese Säure in wenig Alkohol und giesst diese Lösung in kaltes destillirtes Wasser, so scheidet sich die zweite Modification der Säure in feinen Nadelchen aus, welche bei  $266^{\circ}$  schmelzen und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser wieder in die erste Modification übergehen. Durch längeres Kochen mit Wasser, namentlich alkalischem, wird die Säure wie die  $\alpha$ -Verbindung in Naphtalin und Borsäure gespalten, verhält sich ganz analog der  $\alpha$ -Verbindung gegen ammoniakalische Silberlösung und giebt beim Erwärmen der alkoholischen Lösung mit alkoholischem Quecksilberchlorid bei  $271^{\circ}$  schmelzendes  $\beta$ -Naphthylquecksilberchlorid.

Salze der  $\beta$ -Naphthylborsäure lassen sich schwer erhalten. Ein saures Baryumsalz,  $(C_{10}H_7BOH \cdot O)_2Ba$ , bildet schwach röthliche Blättchen, die in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich sind.

Analyse: Ber. Procente: Ba 28.60.  
Gef. » » 28.76.

Das Silbersalz,  $C_{10}H_7B(OAg)_2$ , wird wie die  $\alpha$ -Verbindung erhalten und gleicht diesem völlig.

Analyse: Ber. Procente: Ag 55.95.  
Gef. » » 55.98.

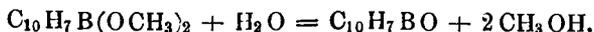
Lässt man auf trocknes (alkoholfreies) Natriumäthylat, das mit trockenem Aether übergossen ist, Naphtylborchlorid einwirken, so erfolgt lebhaftere Reaction, es entsteht jedoch nicht der Naphtylborsäureäthylester, sondern es konnte nur Naphtylboroxyd isolirt werden:



Bei Anwendung von Natriummethylat wurde dagegen der entsprechende Ester erhalten, der bei 50 mm Druck, zweimal destillirt, rein war.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_7B(OCH_3)_2$ .  
Procente: C 72.0, H 6.5.  
Gef. » » 71.79, 71.66, » 6.73, 6.89.

Der Naphtylborsäuremethylester ist eine fast geruchlose, dickliche farblose, am Licht schnell sich bräunende Flüssigkeit, welche bei 50 mm Druck zwischen  $160$  und  $180^{\circ}$  siedet. An feuchter Luft geht sie in Naphtylboroxyd und Methylalkohol über:



$\beta$ -Naphthylboroxyd,  $\beta$  C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>BO.

Beide oben angegebenen Modificationen der  $\beta$ -Naphthylborsäure geben im Exsiccator über Schwefelsäure (die bei 248° schmelzende wie es scheint schneller) 1 Mol. H<sub>2</sub>O ab, indem das Naphthylboroxyd entsteht.

Analyse: Ber. Procente: H<sub>2</sub>O 10.46 (Gewichtsverlust).  
Gef. » » 10.03, 10.43.

Drei Verbrennungen mit Bleichromat ergaben:

Analyse: Ber. Procente: C 77.92, H 4.55.  
Gef. » » 78.89, 77.73, 77.81, » 4.62, 4.62, 4.65.

Das Oxyd, welches, wie schon angeführt, in guter Ausbeute auch durch Einwirkung von Naphthylborchlorid auf trocknes Natriumäthylat erhalten wurde, krystallisirt in feinen farblosen Nadeln, welche bei 266° schmelzen, löslich in Alkohol, schwerer in Aether und unlöslich in Petroläther sind. Durch längeres Kochen mit Wasser geht es in die Naphthylborsäure über.

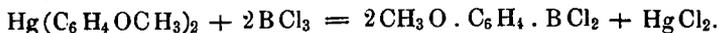
## 4. Anisylborverbindungen.

Von denjenigen Derivaten der Phenylborsäure, bei denen in dem Phenylrest ein anorganisches Radical eingetreten ist, waren besonders die Hydroxylverbindungen, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> <  $\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{B}(\text{OH})_2 \end{matrix}$  von Interesse, und zwar namentlich die Orthoverbindung, die entsprechend der Salicylsäure zusammengesetzt, sehr starke antiseptische Eigenschaften zeigen musste. Es ist bis jetzt nicht gelungen derartige Körper zu erhalten, doch bot die Darstellung der Ester derselben, also die der Anissäure entsprechenden Borverbindungen keine Schwierigkeit.

1. *p*-Anisylborchlorid und Derivate;

von J. Rabinerson <sup>1)</sup>.

Das zur Darstellung des *p*-Anisylborchlorids, CH<sub>3</sub>O C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> . B Cl<sub>2</sub>, nöthige *p*-Quecksilberdianisyl, Hg(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ist bereits früher in diesen Berichten <sup>2)</sup> von mir beschrieben. Chlorbor wirkt auf diese und analoge Verbindungen (wie *o*-Quecksilberdianisyl und Quecksilberdiphenetyl) schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, indem völlige Umsetzung zu Anisylborchlorid und Quecksilberchlorid eintritt:



Erhitzen begünstigt die Reaction nicht, vielmehr tritt dann unter Bildung von Calomel eine weitgehende Zersetzung ein und es wird fast gar kein Anisylborchlorid erhalten. Man destillirt zweckmässig:

<sup>1)</sup> Vgl. Inauguraldissertation des Verf.: Ueber einige aromatische Verbindungen mit anorganischen Radicalen, Rostock 1891, S. 38.

<sup>2)</sup> A. Michaelis und J. Rabinerson, diese Berichte 1890, 2342.

zu Quecksilberdianisyl, das sich in einem Glasrohr befindet, etwas mehr wie die berechnete Menge Borchlorid, schmilzt das Rohr zu und überlässt es unter häufigem Schütteln bei mittlerer Temperatur etwa 6 Stunden sich selbst. Unter schwacher Erwärmung wird dann der anfangs fast feste Rohrinhalt flüssig und bei ruhigem Stehen des vertical gestellten Rohres, setzt sich ein schweres weisses Pulver zu Boden, über welchem sich eine klare braunrothe Flüssigkeit befindet, die sich nach dem Oeffnen des Rohres gut abgiessen lässt. Durch Destillation in luftverdünntem Raum liefert dieselbe leicht das reine Anisylborchlorid.

Analyse: Ber. Procente: Cl 37.23.  
Gef. » » 36.88.

Eine vollständige Analyse wurde mit der Anisylborsäure ausgeführt.

Das *p*-Anisylborchlorid,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{B} \cdot \text{Cl}_2$ , ist eine anfangs farblose, beim Aufbewahren sich leicht hellroth bis violet färbende Flüssigkeit, die unter 170 mm Druck bei  $182^\circ$  siedet und beim Abkühlen zu einer festen krystallinischen Masse erstarrt, welche erst bei etwa  $+30^\circ$  wieder schmilzt. Einmal geschmolzen, bleibt die Verbindung längere Zeit im flüssigen Zustand. An der Luft raucht dieselbe sehr stark und bildet mit Wasser unter heftigem Zischen die

*p*-Anisylborsäure,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{B}(\text{OH})_2$ .

Die Verbindung wird nach dem Zersetzen des Chlorides mit Wasser am besten mit Aether aufgenommen und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Es ist nicht nöthig, zur Darstellung derselben von dem destillirten reinen Chlorid auszugehen, man verfährt vielmehr zweckmässig so, dass man nach Einwirkung des Chlorbors auf das Quecksilberdianisyl den Rohrinhalt mit trockenem Benzol auszieht, wenn nöthig filtrirt und das Benzol auf dem Wasserbade abdestillirt. Der Rückstand stellt eine dicke braunrothe Flüssigkeit dar, welche durch vorsichtiges Eintragen in kaltes Wasser die Säure als dunkelrosa gefärbte Masse liefert. Dieselbe wird, wie angegeben, mit Aether aufgenommen und aus heissem Wasser unter Zusatz von wenig Thierkohle umkrystallisirt. 20 g Quecksilberdianisyl liefern etwa 7—9 g reine Anisylborsäure.

Bei der Analyse wurde die Verbrennung der Säure mit Bleichromat ausgeführt. Zur Borbestimmung wurde die gewogene Menge der Substanz im zugeschmolzenen Rohr mit Brom und Wasser auf  $150^\circ$  erhitzt und die gebildete Borsäurelösung durch Filtration von den Bromanisolen getrennt. In dieser Lösung wurde dann das Bor nach der Methode von Marignac<sup>1)</sup> bestimmt, indem ein Gemisch von

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chem. 1, 405.

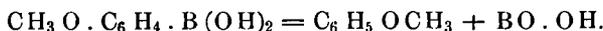
Magnesia und borsaurer Magnesia abgeschieden, dieses gewogen und die Menge der Magnesia bestimmt wurde. Die Differenz ergab dann die Menge des vorhandenen Bors.

Analyse: Ber. Proc.: C 55.26, H 5.92, B 7.23.  
Gef. » » 55.00, 55.05, » 6.12, 6.09, » 7.45.

Die *p*-Anisylborsäure krystallisirt aus Wasser in weissen, tafelförmigen Krystallen, die wahrscheinlich dem monoklinen System angehören und bei 201—203° schmelzen. Sie sind in Aether, in Alkohol und heissem Wasser sowie in heissem Benzol leicht, in kaltem Wasser schwer löslich. Aus der alkoholischen oder Benzol-Lösung krystallisirt die Säure in perlmutterglänzenden Schuppen. Versetzt man die wässrige Lösung mit Quecksilberchlorid, so scheidet sich sofort Quecksilberdianisyl ab:  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{B}(\text{OH})_2 + \text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{HgCl} + \text{B}(\text{OH})_3$ .

Auch gegen ammoniakalische Silberlösung verhält sie sich der Phenylborsäure analog. Salze vermag die Anisylborsäure nicht zu bilden.

Ein Anisylboroxyd,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{BO}$ , lässt sich nicht erhalten. Ueber Schwefelsäure im Exsiccator erleidet die Säure keinen Gewichtsverlust, während sie sich beim längeren Erhitzen im Trockenkasten auch bei Temperaturen von 80—100° allmählich unter Verlust von Anisol zersetzt, indem Metaborsäure hinterbleibt:



In ähnlicher Weise verhält sich auch die Phenetylbor-säure. Es ist also durch den Eintritt der negativen Gruppen  $\text{OCH}_3$  und  $\text{OC}_2\text{H}_5$  die Affinität des Bors zu Hydroxyl wesentlich erhöht.

## 2. *o*-Anisylborchlorid und Derivate;

von W. Geisler<sup>1)</sup>.

Alle aromatischen Borverbindungen lassen sich bis jetzt nur auf dem umständlichen Weg über die entsprechende Quecksilberverbindung erhalten. Es musste also zuerst das noch nicht bekannte *o*-Quecksilberdianisyl dargestellt werden. Das dazu nöthige *o*-Bromanisol wurde aus dem *o*-Anisidin,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ , das nach den Angaben von Mühlhäuser<sup>2)</sup> hergestellt wurde, durch die Sandmeyer'sche Reaction erhalten und bildete eine nahezu farblose, bei 210° siedende Flüssigkeit.

Analyse: Ber. Procente: Br 42.77.  
Gef. » » 42.37.

Zur Darstellung des *o*-Quecksilberdianisyls wurde dasselbe mit der gleichen Menge käuflichen, vorher über Natrium destillirten Xylols

<sup>1)</sup> Ueber die Einwirkung von Borchlorid auf einige aromatische Quecksilberverbindungen, Inaugural-Dissertation von W. Geisler. Rostock 1892.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 207, 239.

und etwas Essigester versetzt und mit  $1\frac{1}{2}$ procentigem Natriumamalgam, das die doppelte der berechneten Menge Natrium enthielt, am Rückflusskühler im Oelbade auf  $130-140^{\circ}$  erhitzt. Die Reaction trat schon nach einigen Minuten ein und war bereits nach Verlauf einiger Stunden beendet. Nach dem Erkalten wurde der flüssige Kolbeninhalt (eine Lösung der gebildeten Quecksilberverbindung in Xylol) abgegossen und der feste Rückstand wiederholt mit heissem Benzol ausgezogen. Die Xylollösung wurde für sich verdunstet und lieferte dabei Krystalle des Quecksilberanisyls, ebenso bei weiterem Verdunsten die Mutterlauge. Die Benzollösung wurde theilweise abdestillirt, worauf die Quecksilberverbindung auskrystallisirte.

Analyse: Ber. Procente: C 40.57, H 3.38, Ag 48.30.  
Gef. » » 40.29, » 3.49, » 48.15.

Das *o*-Quecksilberdianisyl krystallisirt in monoklinen Prismen, die bei  $108^{\circ}$  schmelzen und in Benzol und Chloroform leicht, in heissem Alkohol schwerer löslich sind.

Die Halogenderivate dieser Verbindung werden leicht durch Erhitzen derselben mit Quecksilberchlorid, -bromid usw. in alkoholischer Lösung erhalten. Sie unterscheiden sich von den entsprechenden Derivaten der Parareihe durch ihre grössere Löslichkeit in Alkohol.

*o*-Quecksilberanisylchlorid,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{HgCl}$ . Die Verbindung bildet aus Alkohol krystallisirt, kleine Nadelchen, aus Chloroform krystallisirt, kleine Tafeln, die bei  $173-174^{\circ}$  schmelzen und in kaltem Benzol schwer, in heissem Benzol und Chloroform leichter löslich sind.

Analyse: Ber. Procente: Cl 10.36.  
Gef. » » 10.11.

*o*-Quecksilberanisylbromid,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{HgBr}$ . Gleich ganz der vorhergehenden Verbindung und schmilzt bei  $183^{\circ}$

Analyse: Ber. Procente: Br 20.67.  
Gef. » » 20.39.

*o*-Quecksilberanisyljodid,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{HgJ}$ . Kleine farblose Nadelchen, die bei  $165^{\circ}$  schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: J 28.26.  
Gef. » » 29.09.

*o*-Quecksilberanisylacetat,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{HgOC}_2\text{H}_3\text{O}$ . Die Verbindung scheidet sich beim Fällen einer Lösung vom *o*-Quecksilberdianisyl in heissem Eissessig durch Wasser ab und krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadelchen, die bei  $123-124^{\circ}$  schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 29.50, H 2.73.  
Gef. » » 29.21, » 2.89.

Das *o*-Anisylborchlorid,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{BCl}_2$ , wurde, wie bei der Paraverbindung angegeben, durch Einwirkung von Chlorbor auf Quecksilberdianisyl bei gewöhnlicher Temperatur erhalten, und da wegen der schwierigen Darstellung des Ausgangsmaterials die zur Verfügung stehende Menge keine erhebliche war, unmittelbar auf die

*o*-Anisylborsäure,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{B}(\text{OH})_2$ ,

verarbeitet. Dieselbe krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen glänzenden Blättchen, welche erhitzt mit schön grünesäumten Flammen verbrennen und bei  $165^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 55.26, H 5.92,

Gef. » » 55.01. » 6.10.

## 5. Phenetylborverbindungen;

von W. Geisler.

### 1 *Paraphenetylborchlorid*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{BCl}_2$ .

Das zu dieser Verbindung nöthige *p*-Quecksilberdiphenetyl,  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , wurde in bekannter Weise aus *p*-Bromphenetol und Natriumamalgam dargestellt. Das *p*-Bromphenetol erhielt ich durch Bromiren von Phenetol (100 g) in Schwefelkohlenstofflösung (250 ccm) bei Gegenwart von Wasser unter Anwendung von 1 Mol. Brom (131 g) unter Schütteln und Abkühlen mit kaltem Wasser. Nach dem Waschen mit Wasser und wässrigem Natriumcarbonat ging dasselbe zwischen  $227$  und  $233^\circ$  über<sup>1)</sup>. Auch wurde es nach der Methode von Lippmann<sup>2)</sup> durch Behandeln von *p*-Bromphenol mit Kali und Bromäthyl erhalten.

Das *p*-Quecksilberdiphenetyl krystallisirt beim Erkalten der concentrirten Benzollösung in glänzenden Blättchen, beim langsamen Verdunsten derselben Lösung in glänzenden, würfelförmlichen Krystallen, die wahrscheinlich dem monoklinen System angehören. Der Schmelzpunkt liegt bei  $135^\circ$ , das specifische Gewicht ergab sich zu 1.0028 bei  $15^\circ$ . In heissem Alkohol ist die Verbindung ziemlich schwer löslich und krystallisirt beim Erkalten in grossen perlmutterglänzenden Blättchen.

Analyse: Ber. Procente: C 43.44, H 4.07, Hg 45.25.

Gef. » » 43.51, » 4.97, » 45.12.

Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure wird das Quecksilberdiphenetyl glatt in Quecksilberchlorid und Phenetol übergeführt; mit Quecksilberhalogenverbindungen in alkoholischen Lösungen erhitzt, wird ein Phenetolrest durch Halogen ersetzt.

*p*-Quecksilberphenetylchlorid,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{HgCl}$ . Farblose kleine Nadelchen, ziemlich schwer in Alkohol, leicht in heissem Benzol und Chloroform löslich. Schmelzpunkt  $234^\circ$ .

<sup>1)</sup> Vergl. Michaelis und Weitz, diese Berichte 19, 48.

<sup>2)</sup> Jahresber. d. Chem. 1870, 548.

Analyse: Ber. Procente: Cl 9.95.  
Gef. » » 9.65.

*p*-Quecksilberphenetyl bromid,  $C_2H_5O.C_6H_4.HgBr$ . Aus Benzol krystallisirt, kleine Nadelchen, aus Chloroform glänzende Blättchen. In Alkohol schwer löslich. Schmelzpunkt  $241.5^{\circ}$ .

Analyse: Ber. Procente: Br 19.95.  
Gef. » » 19.62.

*p*-Quecksilberphenetyljodid,  $C_2H_5O.C_6H_4.HgJ$ . Kleine weisse Nadelchen. Schmelzpunkt  $216^{\circ}$ .

Analyse: Ber. Procente: J 28.18.  
Gef. » » 28.03.

*p*-Quecksilberphenetyloxyd,  $O(HgC_6H_4.OC_2H_5)_2$ . Diese Verbindung erhält man durch Behandeln der beschriebenen Halogenverbindungen mit heissem, wässrigem, kohlsaurem Natrium. Die Halogenverbindung geht dabei in Lösung und beim Erkalten scheidet sich das Oxyd als Pulver aus, das durch wiederholtes Behandeln mit kohlsaurem Natrium halogenfrei wird. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet das Oxyd kleine weisse Nadelchen, die bei  $202^{\circ}$  schmelzen und sich leicht in heissem Alkohol, heissem, wässrigem Natriumcarbonat, schwer in Wasser lösen.

Analyse: Ber. Procente: C 29.18, H 2.73.  
Gef. » » 28.99, » 3.09.

*p*-Quecksilberphenetylacetat,  $C_2H_5O.C_6H_4.Hg.OC_2H_3O$ . Aus Quecksilberphenetyl und Eisessig erhalten, bildet die Verbindung farblose, rhomboëdrische Täfelchen, aus Alkohol krystallisirt, sternförmig gruppirte, lange Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: C 31.57, H 3.15.  
Gef. » » 31.47, » 3.37.

*p*-Quecksilberphenetylpropionat,  $C_2H_5O.C_6H_4.HgOC_3H_5O$ . Löst man *p*-Quecksilberphenetyl in concentrirter Propionsäure und giesst in verdünnte Sodalösung, so scheidet sich diese Verbindung als weisses Pulver aus, das aus heissem Wasser umkrystallisirt wird. Es bildet kleine weisse, seidenglänzende Nadeln, welche bei  $116^{\circ}$  schmelzen und in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem Wasser, Alkohol und Benzol leicht löslich sind.

Analyse: Ber. Procente: C 33.50, H 3.55.  
Gef. » » 33.35, » 3.84.

Auch die entsprechende Anisylverbindung lässt sich mittelst des von Rabinerson erhaltenen *p*-Quecksilberdianisyls leicht darstellen, gleicht der Phenetylverbindung völlig und schmilzt bei  $105.5^{\circ}$ .

*p*-Quecksilberphenetylbutyrat,  $C_2H_5O.C_6H_4.HgOC_4H_7O$ . Kleine weisse Nadelchen, vom Schmp.  $129^{\circ}$ .

Analyse: Ber. Procente: C 35.29, H 3.92.  
» » » 35.08, » 3.92.

*p*-Quecksilberphenethylcyanid,  $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot HgCN$ .

Erhitzt man gleiche Moleküle Quecksilbercyanid und Quecksilberphenethyl in alkoholischer Lösung, so findet unter gewöhnlichem Druck keine Einwirkung statt, beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf  $120^\circ$  erfolgt jedoch Umsetzung unter Bildung von Quecksilberphenethylcyanid. Dasselbe bildet aus Alkohol umkrystallisirt schöne grosse perlmutterglänzende Blättchen, die bei  $158-159^\circ$  schmelzen und in Alkohol sehr leicht, in Benzol und Chloroform schwerer löslich sind.

Analyse: Ber. Procente: N 4.03.

Gef. » » 4.19.

Die entsprechende Anisylverbindung schmilzt bei  $167.5^\circ$ .

*p*-Quecksilberphenethylsulfocyanid,  $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot HgSCN$ .

Wie das Cyanid unter Anwendung von Rhodanquecksilber dargestellt, bildet die Verbindung nach öfterem Umkrystallisiren aus Alkohol kleine glänzende Nadelchen, die bei  $210^\circ$  schmelzen und in Alkohol sowie in Benzol schwer löslich sind.

Analyse: Ber. Procente: S 8.44.

Gef. » » 8.35.

Die entsprechende Anisylverbindung schmilzt bei  $208^\circ$ .

Bringt man das Quecksilberphenethyl mit der berechneten Menge Borchlorid bei gewöhnlicher Temperatur zusammen, so tritt sofort Reaction ein, die nach 6—7 Stunden beendigt ist. Man lässt auch hier, wie oben angegeben, die Reaction am besten im zugeschmolzenen Glasrohr vor sich gehen und verwendet die oben stehende rothe Flüssigkeit, die sich leicht klar abgiessen lässt, zur Darstellung des reinen Chlorids, den Bodensatz, den man mit Benzol auszieht, zur Gewinnung von Säure.

Die Destillation der abgegossenen Flüssigkeit im luftverdünnten Raum, wobei ein etwa angewandter Ueberschuss von Chlorbor entweicht, liefert ohne Weiteres das reine *p*-Phenethylborchlorid.

Analyse: Ber Procente: Cl 34.97.

Gef. » » 34.82.

Das *p*-Phenethylborchlorid,  $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot BCl_2$ , bildet eine farblose, sich leicht röthlich färbende Flüssigkeit, die unter einem Druck von 400 mm bei  $220^\circ$  siedet und beim Abkühlen zu einer krystallischen Masse erstarrt, die bei  $2^\circ$  wieder schmilzt. Es raucht an der Luft sehr stark und zersetzt sich beim Eintropfen in Wasser unter starkem Zischen, indem sich die Phenethylborsäure in krystallinischen Flocken abscheidet.

*p*-Phenethylborsäure,  $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot B(OH)_2$ .

Diese Verbindung wird nach dem Zersetzen des Chlorides mit Wasser am besten mit Aether aufgenommen und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

Die Analyse wurde, wie bei der *p*-Anisylverbindung angegeben, ausgeführt.

Analyse: Ber. Procente: C 57.83, H 6.62, B 6.62.

Gef. » » 57.63, » 7.02, » 6.91.

Die Phenetylborssäure krystallisirt aus Aether in glänzenden Krystallen von prismatischer Form, aus heissem Wasser in federförmig gruppirten glänzenden Nadeln. Sie schmilzt bei 159°, löst sich leicht in kaltem Alkohol, Aether und heissem Benzol, aus welchem sie in kleinen glänzenden Nadelchen krystallisirt. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, leicht in heissem. Mit Quecksilberchlorid scheidet sich in wässriger Lösung Phenetylquecksilberchlorid aus.

Die Säure vermag, wie die Anisylverbindung, durch Erhitzen kein Anhydrid und mit Basen keine Salze zu bilden.

## 2. *o*-Phenetylborchlorid, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot BCl_2$ .

Das zur Darstellung des *o*-Quecksilberdiphenetyls nöthige *o*-Bromphenetol wurde vermitteltst des *o*-Phenetidins nach Sandmeyer's Reaction erhalten. Das *o*-Phenetidin wurde nach dem Verfahren von O. Foerster <sup>1)</sup> von dem leicht zugänglichen *o*-Nitrophenol aus dargestellt, indem dies mit Kali und Jodäthyl in *o*-Nitrophenetol übergeführt und letzteres durch Zinn und Salzsäure redacirt wurde. 30 g des *o*-Amidophenetols lieferten etwa 18 g reines *o*-Bromphenetol. Dasselbe bildete eine wasserhelle, bei 218° siedende Flüssigkeit und erwies sich einer Brombestimmung nach als rein.

Analyse: Ber. Procente: Br 39.80.

Gef. » » 39.51.

Das *o*-Quecksilberdiphenetyl wurde vermitteltst dieses reinen *o*-Bromphenetols, genau wie bei der *o*-Anisolverbindung angegeben, dargestellt. Dasselbe bildet glänzende Nadelchen, die bei 224° schmelzen und in heissem Benzol, Xylol und Alkohol, sowie auch in Chloroform leicht löslich sind. Aus heissem Alkohol krystallisirt die Verbindung in Schüppchen. Die wie oben angegeben dargestellten Halogenderivate sind in Alkohol bei weitem löslicher wie die entsprechenden Verbindungen der Parareihe.

*o*-Quecksilberphenetylchlorid,  $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot HgCl$ . Glänzende Nadeln, leicht in Benzol und Chloroform löslich. Schmp. 132°.

Analyse: Ber. Procente: Cl 9.95.

Gef. » » 9.83.

*o*-Quecksilberphenetylbromid,  $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot HgBr$ . Aus der alkoholischen Lösung fällt die Verbindung durch Wasser in ganz kleinen weissen Nadelchen, aus Benzol oder Chloroform krystallisirt sie in vierseitigen glänzenden Prismen, die bei 121° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: Br 19.95.

Gef. » » 19.63.

*o*-Quecksilberphenetyljodid,  $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot HgJ$ . Kry-  
stallisirt aus Alkohol in dicken prismatischen Nadeln, aus Benzol in  
dreiseitigen Prismen und schmilzt bei  $111^\circ$ .

Analyse: Ber. Procente: J 28.18.  
Gef. » » 28.08.

*o*-Quecksilberphenetylacetat,  $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot HgOC_2H_3O$ .  
Kleine weisse Täfelchen vom Schmp.  $150.5^\circ$ .

Analyse: Ber. Procente: C 31.57, H 3.15.  
Gef. » » 31.39, » 3.46.

Das *o*-Quecksilberdiphenetyl setzt sich mit Chlorbor ebenso  
leicht um wie die vorher beschriebenen Quecksilberverbindungen, in-  
dem das *o*-Phenetylborchlorid als rothe Flüssigkeit entsteht. Da die  
Menge desselben wegen der schwierigen Beschaffung des Ausgangs-  
materials nicht gross war, so wurde dieselbe in bekannter Weise in die

*o*-Phenetylborssäure,  $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot B(OH)_2$ ,  
übergeführt. Dieselbe bildet aus Wasser krystallisirt ganz kleine  
weisse Nadelchen, die bei  $171^\circ$  schmelzen, und zeigt ähnliche Löslich-  
keitsverhältnisse wie die Paraverbindung.

Analyse: Ber. Procente: C 57.83, H 6.62.  
Gef. » » 57.37, 57.65, » 6.91, 6.93.

Die Säure vermag ebenfalls kein Anhydrid zu bilden.

Ueberblicken wir die Resultate der vorstehenden Arbeiten, so  
ergiebt sich, dass sich aromatische Borverbindungen verschiedener  
Art leicht durch Einwirkung von Chlorbor auf die entsprechenden  
Quecksilberverbindungen erhalten lassen, und zwar wirkt das genannte  
Chlorid auf die Quecksilberverbindungen der Kohlenwasserstoffe erst  
beim Erhitzen, auf die des Anisols und Phenetols schon bei gewöhn-  
licher Temperatur ein. Die aromatischen Borsäuren sind schön kry-  
stallisirende, gut charakterisirte Körper von zum Theil nur schwacher  
Basicität, die mit Quecksilberchlorid in wässriger Lösung aromatische  
Quecksilberchloride und Borsäure liefern. Die Borsäuren der aro-  
matischen Kohlenwasserstoffe gehen sehr leicht in Anhydride über,  
während die des Anisols und Phenetols kein Wasser abgeben.

Rostock, im Januar 1894.