

statt, welcher bei Gegenwart reducirender Substanzen sich unter Abgabe von Ozon zersetzt. Nach unseren Erfahrungen mit der Acetylchromsäure scheint es uns wenig wahrscheinlich, dass ein Anhydrid obiger Constitution in wässriger Lösung sich bilden kann, und sollte die Existenz eines Condensationsproductes der beiden Säuren sich bestätigen, so würde ihm wohl eine andere Formel zukommen müssen.

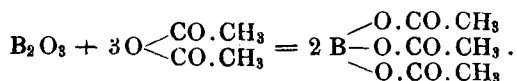
Genf, chemisch-pharmaceutisches Universitäts-Laboratorium.

384. Amé Pictet und Antonine Geleznoff: Ueber gemischte Anhydride der Borsäure mit organischen Säuren.

(Eingegangen am 22. Juni 1903.)

Borsäureanhydrid löst sich in Eisessig, auch nach längerem Kochen nicht, wohl aber in Essigsäureanhydrid. Schützenberger <sup>1)</sup> hat diese Thatsache bereits vor 40 Jahren beobachtet, das entstandene Product aber weder in reinem Zustande isolirt, noch analysirt. Bei Wiederholung des Versuches sind wir zu folgenden Resultaten gelangt.

Wird gepulvertes Borsäureanhydrid mit etwas mehr als 3 Mol. Essigsäureanhydrid 4—5 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt, so löst es sich langsam aber vollständig darin. Beim Erkalten erstarrt der ganze Kolbeninhalt zu einer festen, weissen Masse. Dieselbe wird durch Lösen in Eisessig und Fällen mit trockenem Aether gereinigt. Man erhält auf diese Weise schöne, breite, sehr hygroscopische Nadeln, die bei 121° schmelzen. Dieser Körper stellt, wie weiter unten gezeigt werden wird, das neutrale Essigsäure-Borsäureanhydrid dar, und verdankt seine Entstehung einem einfachen Additionsvorgang:

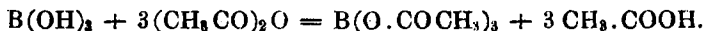


Dieselbe Verbindung bildet sich auch, wie wir gefunden haben, wenn man anstatt Borsäureanhydrid Borsäure mit Acetylchlorid oder mit Essigsäureanhydrid behandelt.

Von diesen verschiedenen Entstehungsweisen eignet sich am bequemsten die Letztere zur Darstellung des Körpers. 1 Theil (1 Mol.) Borsäure und 5 Theile (3 Mol.) Essigsäureanhydrid werden auf dem Wasserbade langsam erwärmt. So bald die Temperatur 60° erreicht

<sup>1)</sup> Compt. rend. 52. 538 [1861].

hat, findet eine heftige Reaction statt, wobei sich die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt und die Borsäure in Lösung geht:



Nach dem Erkalten krystallisirt das gemischte Anhydrid innerhalb weniger Stunden fast vollständig aus. Der in der Mutterlauge zurückbleibende, kleine Antheil kann durch Fällen mit trockenem Aether oder Petroleumäther gewonnen werden. 30 g Borsäure liefern 90 g Anhydrid, was 99 pCt. der Theorie entspricht.

Zur Analyse der Verbindung sind wir folgendermaassen verfahren:

Die Bestimmung des Bors kann durch einfaches Glühen geschehen. Das Anhydrid spaltet sich nämlich beim Erhitzen wieder in Essigsäureanhydrid und Borsäureanhydrid, und der Gehalt an Bor ergibt sich aus dem Gewichte des Rückstandes (Analyse I). Es kommt aber leicht vor, dass dieser Rückstand eine kleine Menge Kohle zurückhält. Darum ist es besser, das Anhydrid, nach dem zuerst von Rosenblatt<sup>1)</sup> angewandten Verfahren, mit einer gewogenen Menge frisch calcinirter Magnesia zu mischen und damit zu glühen. Die Gewichtszunahme giebt auch hier die Menge des gebildeten Borsäureanhydrids (Analysen II und III).

I. 0.5304 g Sbst.: 0.1004 g B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — II. 0.7882 g Sbst.: 0.1482 g B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — III. 0.5922 g Sbst.: 0.1102 g B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>B. Ber. B 5.85.

Gef. » I. 5.95, II. 5.91, III. 5.85.

Der Borgehalt der meisten im Nachfolgenden beschriebenen Derivate ist nach diesem Verfahren ermittelt worden.

Die Bestimmung der Essigsäure geschah durch Lösen des Anhydrids in warmem Wasser, wobei vollständige Spaltung in Borsäure und Essigsäure erfolgt, Fällung der Borsäure mit Barytwasser, Versetzen der abfiltrirten Flüssigkeit mit der nöthigen Menge Schwefelsäure und darauffolgende Destillation. Die Menge der gebildeten Essigsäure wurde im Destillat durch Titration bestimmt.

1.5092 g Sbst.: 1.4402 g Essigsäure.

C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>B. Ber. Essigsäure 95.74.

Gef. » 95.42.

Die kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung, mit Eisessig als Lösungsmittel, ergab:

Eisessig 21.9 g; Sbst.: 0.2731; Erniedrigung 0.250.

» 28.7 g; » 0.1915; » 0.130.

C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>B. Ber. Mol.-Gew. 188. Gef. 193, 198.

Das Essigsäure-Borsäure-Anhydrid krystallisirt aus Eisessig in schönen, farblosen, abgeplatteten Nadeln. Es schmilzt bei 121° zu

<sup>1)</sup> Zeitschr. für analyt. Chem. 26, 18 [1887].

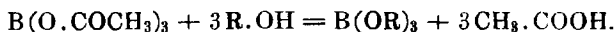
einer klaren Flüssigkeit; es lässt sich nicht unzersetzt destilliren, auch nicht unter stark vermindertem Druck, sondern spaltet sich glatt in seine beiden Componenten.

Von Wasser wird es sofort in Essigsäure und Borsäure umgewandelt. Beim Liegen an der Luft zieht es rasch Feuchtigkeit an und wird in demselben Sinne gespalten; es verliert allmählich die ganze Essigsäure und nach wenigen Stunden besteht der Rückstand aus reiner Borsäure. Man kann es jedoch längere Zeit in gut verschlossenen Gefässen unverändert aufbewahren.

Das Essigsäure-Borsäure-Anhydrid ist in Chloroform, Aceton und Essigäther leicht, in Eisessig ziemlich leicht, in Benzol wenig löslich; Aether, Petroleumäther, Tetrachlorkohlenstoff lösen es nicht.

#### Wirkung der Alkohole.

Die Alkohole wirken auf das Essigsäure-Borsäure-Anhydrid in analoger Weise wie das Wasser. Es bilden sich quantitativ die neutralen Borsäureester und freie Essigsäure,



In keinem Falle haben wir, auch nicht in untergeordnetem Maassstab, die umgekehrte Bildung von Essigestern und freier Borsäure beobachtet.

Diese Reaction kann als Darstellungsweise der Borsäureester dienen. Es genügt, das Anhydrid mit der berechneten Menge des Alkohols zu versetzen, wobei sofort Lösung unter schwacher Wärmeentwicklung eintritt, das Gemisch kurze Zeit im Kochen zu halten und den gebildeten Ester von der Essigsäure durch fractionirte Destillation zu trennen. Dieses bequeme und rasch zum Ziele führende Verfahren wird wohl, wenigstens für die Darstellung im Kleinen, der bisher gebräuchlichen Gewinnungsmethode des Digerirens des Borsäureanhydrids mit den Alkoholen unter Druck vorzuziehen sein.

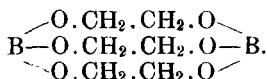
Auf diese Weise haben wir eine Reihe der bereits bekannten, von Schiff<sup>1)</sup> und Anderen erhaltenen neutralen Borsäureester dargestellt, namentlich das Trimethylborat, Sdp. 65°, Triäthylborat, Sdp. 119°, Triisopropylborat, Sdp. 140°, Triisobutylborat, Sdp. 212°, Triisomylborat, Sdp. 258°.

Auch das Glykol setzt sich mit dem Essigborsäureanhydrid um. Durch Erwärmen beider Substanzen und darauffolgende Destillation unter gewöhnlichem Drucke erhielten wir eine bei 271—272° siedende, ölige Flüssigkeit, die beim Stehen allmählich zu einer weissen, bei 100° schmelzenden Krystallmasse erstarrte. Die Verbindung ist demnach verschieden von dem Aethylenmonoborat,  $B(OCH_2.CH_2.OH)_3$ ,

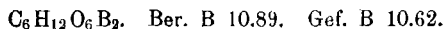
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. Suppl. 5, 154 [1867].

welches von Counciler<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Borchlorid auf Glykol erhalten worden ist und den Schmp. 161.7° zeigte.

Die Analyse lehrte, dass unser Product das neutrale Aethylenborat ist:



Die Borbestimmung geschah durch Kochen des Körpers mit Wasser am Rückflusskühler, wobei Zersetzung in Glykol und Borsäure eintritt, und Titration der Letzteren mit Kalilauge und Phenolphthaleïn, nach Zusatz von Glycerin.



Das Aethylenborat ist wenig löslich in warmem Alkohol, unlöslich in den anderen organischen Lösungsmitteln. Von Wasser wird es in der Kälte langsam, in der Wärme sofort zersetzt.

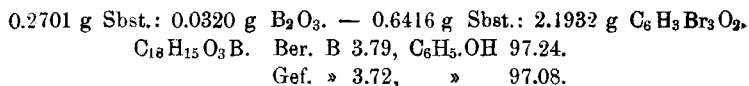
Glycerin lieferte uns ebenso das von Schiff (l. c.) bereits beschriebene Glycerylborat,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{B}$ . Nach Abdestilliren der gebildeten Essigsäure hinterblieb es als eine glasige, vollkommen farblose Masse. Es enthielt 11.30 pCt. B (ber. 11.00) und war in allen Lösungsmitteln, ausser Glycerin, warmem Chloroform und Alkohol unlöslich.

### Wirkung der Phenole.

Phenol (3 Mol.) wird kurze Zeit mit Essigsäure-Borsäure-Anhydrid (1 Mol.) erwärmt und das Gemisch der Destillation unterworfen. Es geht zuerst Essigsäure über, dann steigt das Thermometer rasch bis über 360°, und es destillirt ein dickes Oel, welches nach kurzer Zeit erstarrt. Der Körper ist identisch mit dem von Michaelis und Hillringhaus<sup>2)</sup> aus Phenol und Borchlorid erhaltenen Triphenylborat,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{B}$ .

Durch Umkrystallisiren aus Petroleumäther bildet es kleine, weisse Nadeln, die bei 50° schmelzen. Es ist in Benzol und Petroleumäther in der Kälte wenig, in der Wärme leicht löslich. In Aether ist es unlöslich; Alkohol, Chloroform und Aceton nehmen es leicht auf.

Das Bor wurde durch Glühen mit Magnesia, das Phenol durch Fällen mit Bromwasser bestimmt.



$\alpha$ -Naphтол lieferte in analoger Weise das Tri- $\alpha$ -naphtylborat,  $(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O})_3\text{B}$ . Das Gemisch des Naphtols mit dem Anhydrid wird

<sup>1)</sup> Diese Berichte 11, 1106 [1878].    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 315, 41 [1901].

durch Erwärmen im Oelbade von der Essigsäure befreit und der Rückstand, welcher nicht unzersetzt destillirbar ist, durch Krystallisation aus Benzol gereinigt. Man bekommt farblose Nadeln, die bei 84–85° schmelzen, und in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol und Chloroform leicht löslich sind.

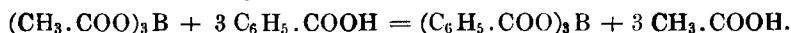
$C_{30}H_{21}O_3B$ . Ber. B 2.50. Gef. B 2.40 (durch Titration).

Aus  $\beta$ -Naphthol erhielten wir ebenso das von Michaelis und Hillringhaus mittels Borchlorid dargestellte Tri- $\beta$ -naphtylborat. Es scheidet sich aus warmem Petroleumäther als mikrokrystallinisches Pulver aus. Schmp. 116°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigäther, Aceton, weniger in Benzol, Petroleumäther und Tetrachlorkohlenstoff, unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

$C_{30}H_{21}O_3B$ . Ber. B 2.50. Gef. B 2.35 (durch Titration).

#### Wirkung der Säuren.

Viele organische Säuren reagiren in der Wärme mit dem Essigsäure-Borsäure-Anhydrid; es findet eine doppelte Umsetzung statt, indem Essigsäure frei gemacht wird und das gemischte Anhydrid der Borsäure und der angewandten Säure entsteht.



Alle von uns untersuchten Säuren, mit Ausnahme der Ameisensäure und der Oxalsäure, reagirten in dieser Weise. Es genügt, das Gemisch der beiden Substanzen kurze Zeit auf dem Wasserbade zu erwärmen, die gebildete Essigsäure durch Destillation zu entfernen, und das zurückbleibende Anhydrid, wenn es fest ist, durch Krystallisation aus Aceton oder Benzol zu reinigen. Nach diesem Verfahren haben wir folgende Verbindungen dargestellt:

**Borsäure-Trichloressigsäure-Anhydrid.** Farblose Krystalle (aus Aceton). Schmp. 165°. In Aether und Alkohol leicht löslich, in kaltem Aceton wenig löslich, in Benzol, Petroleumäther, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff unlöslich.

0.3414 g Sbst.: 0.0278 g  $B_2O_3$ .

$(CCl_3.COO)_3B$ . Ber. B 2.27. Gef. B 2.55.

**Borsäure-Normalbuttersäure-Anhydrid.** Flüssig. Spec. Gew. 1.064 bei 23°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln.

0.8784 g Sbst.: 0.1170 g  $B_2O_3$ .

$(C_4H_7O_2)_3B$ . Ber. B 4.04. Gef. B 4.19.

**Borsäure-Isovaleriansäure-Anhydrid.** Flüssig. Spec. Gew. 1.024 bei 21.5°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln.

0.2612 g Sbst.: 0.0290 g  $B_2O_3$ .

$(C_5H_9O_2)_3B$ . Ber. B 3.50. Gef. B 3.49.

**Borsäure-Stearinsäure-Anhydrid.** Kleine, weisse Krystalle (aus Aceton). Schmp. 73°. Leicht löslich in Aether, Benzol, Petroleumäther, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff, weniger in kaltem Aceton.

0.4734 g Sbst.: 0.0216 g  $B_2O_3$ .

$(C_{18}H_{35}O_2)_3B$ . Ber. B 1.28. Gef. B 1.43.

**Borsäure-Bernsteinsäure-Anhydrid.** Krystalle (aus Aceton). Schmp. 164°. Löslich in Aceton und warmem Chloroform. Unlöslich in Aether, Petroleumäther, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff.

0.0764 g Sbst.: 0.0152 g  $B_2O_3$ .

$(C_4H_4O_4)_3B_2$ . Ber. B 5.94. Gef. B 6.25.

**Borsäure-Benzoësäure-Anhydrid.** Weisse abgeplattete Nadeln (aus Benzol). Schmp. 145°. Unlöslich in der Kälte in Chloroform, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Petroleumäther und Tetrachlorkohlenstoff, leicht löslich in Aceton.

0.1356 g Sbst.: 0.0117 g  $B_2O_3$ .

$(C_6H_5COO)_3B$ . Ber. B 2.94. Gef. B 2.71.

**Borsäure-Salicylsäure-Anhydrid.** Mikroskopische Nadeln. Schmp. 258–259°. Unlöslich in allen organischen Lösungsmitteln ausser Benzol, wo es sich in der Wärme ein wenig löst.

0.2082 g Sbst.: 0.0184 g  $B_2O_3$ .

$(C_7H_5O_3)_3B$ . Ber. B 2.61. Gef. B 2.77.

**Borsäure-Phtalsäure-Anhydrid.** Prismatische Nadeln (aus Aceton oder Chloroform). Schmp. 165°. Wenig löslich in Benzol, Essigäther und Chloroform, unlöslich in Aether, Petroleumäther, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff, leicht löslich in Aceton.

0.3698 g Sbst.: 0.0548 g  $B_2O_3$ .

$(C_8H_4.C_2O_4)_3B_2$ . Ber. B 4.28. Gef. B 4.65.

Alle diese Körper werden von Wasser zersetzt. Mit den Alkoholen reagiren sie wie das Essigsäure-Borsäure-Anhydrid, unter Bildung von Borsäureestern und Freiwerden der organischen Säure.

Dieselben gemischten Anhydride entstehen noch auf andere Weisen, nämlich:

1. Durch Einwirkung der Säurechloride auf das Essigsäure-Borsäure-Anhydrid, unter gleichzeitiger Bildung von Acetylchlorid. So erhielten wir aus Benzoylchlorid und aus Phtalylchlorid die entsprechenden Boranhydride, die sich mit den oben beschriebenen als identisch erwiesen.

Mit Chlorkohlensäureester und mit Pikrylchlorid konnte dagegen keine Umsetzung bewerkstelligt werden.

2. Durch Einwirkung der Säurechloride auf die Borsäure selbst; unter Freiwerden von Salzsäure. In dieser Weise haben wir auch die beiden Anhydride der Benzoësäure und der Phtalsäure dargestellt.

3. Durch Zusammenschmelzen der entsprechenden Säureanhydride mit Borsäure. Phtalsäureanhydrid lieferte z. B. das Phtalsäure-Borsäure-Anhydrid.

Genf, Chemisch-pharmaceutisches Universitäts-Laboratorium.

385. Amé Pictet und P. Genequand: Ueber eine Bildungsweise des Tetranitromethans.

(Eingegangen am 22. Juni 1903.)

Das Tetranitromethan ist bisher nur von Schischkoff<sup>1)</sup> erhalten worden, welcher es aus Knallquecksilber durch eine Reihe ziemlich complicirter Reactionen darstellte. Bei der Untersuchung der Diacetylorthosalpetersäure haben wir eine zweite, einfachere Entstehungsweise dieses Körpers beobachtet. In der Absicht, der Diacetylorthosalpetersäure,  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O})_2 \text{N}(\text{OH})_2$ , ein Molekül Wasser zu entziehen, und so zu der Säure  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O})_2 \text{NO}(\text{OH})$  zu gelangen, haben wir auf dieselbe Essigsäureanhydrid einwirken lassen. Da sich die Reaction als äusserst heftig erwies, wurde die Acetylsalpetersäure stark gekühlt, und dazu die äquimolekulare Menge Essigsäureanhydrid zufließen lassen. Dann wurde das Gemisch sich selbst überlassen; es erwärmt sich, und bald erfolgt eine starke Reaction unter stürmischer Entwicklung rother Dämpfe. Als dieselbe aufgehört, wurde noch 10 Minuten lang am Rückflusskühler gekocht und destillirt. Die gesammte Flüssigkeit ging bei 115—120° über; sie enthielt demnach weder Acetylsalpetersäure noch Essigsäureanhydrid. Das Destillat bestand hauptsächlich aus Essigsäure, die jedoch einen anderen Körper gelöst enthielt. Beim Zusatz von Wasser wurde es nämlich milchig und liess schwere Tropfen abscheiden, die sich rasch zu einer öligen, hellgelben Schicht vereinigten. Dieselbe wurde mittels eines Scheidetrichters getrennt, mit Natriumcarbonatlösung gewaschen, über festem Kali getrocknet und der Destillation unterworfen. Dabei ging sie vom ersten bis zum letzten Tropfen bei 126° über.

Die Analyse zeigte, dass wir mit dem Tetranitromethan zu thun hatten.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 119, 248 [1861].