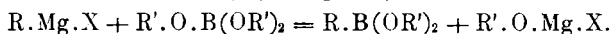


452. Eugen Khotinsky und M. Melamed: Die Wirkung der magnesiumorganischen Verbindungen auf die Borsäureester.

(Eingegangen am 28. Juli 1909.)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns das Studium der Einwirkung der magnesiumorganischen Verbindungen auf den Orthokieselsäureäthylester unternommen und eine Reihe organischer Siliconsäureorthoester und Siliconsäuren erhalten. Es war interessant, diese Reaktion auch auf andere Mineralsäureester auszudehnen, und wir haben einige magnesiumorganische Verbindungen der aromatischen, sowie der aliphatischen Reihe auf verschiedene Borsäureester einwirken lassen. Wie zu erwarten war, verläuft diese Reaktion in derselben Richtung, wie bei dem Kieselsäureester, aber viel glatter, und die erhaltenen Produkte sind leichter in reinem Zustande darzustellen.

Bei dieser Reaktion kann man nur einen alkoholischen Rest des Borsäureesters durch ein Alhyl resp. Aryl ersetzen:



Die so als Zwischenprodukte erhaltenen Alhyl- resp. Arylborsäureester, werden schon in der Kälte durch Wasser verseift. Wenn man von den Borsäure-, Methyl-, Äthyl- oder Propylestern ausgeht, so gelangt man direkt zu den entsprechenden Borsäuren, ohne ihre Ester isolieren zu müssen. Wenn man aber die Borsäure-isobutyl- oder -isoamylester als Ausgangsmaterial benutzt, bekommt man die entsprechenden Alhyl- resp. Arylborsäureester, die gegen Wasser ziemlich beständig sind und nur bei Wasserbadtemperatur verseift werden. Außerdem haben wir beobachtet, daß Borsäuremethylester auf das Phenylmagnesiumbromid auch methylierend wirkt; in der Tat haben wir neben Phenylborsäure auch etwas Toluol isoliert.

Die besten Ausbeuten an Arylborsäuren hat uns Borsäureisobutylester gegeben; dieser Ester ist auch leichter als die anderen darstellbar. Was aber die Alhylborsäuren betrifft, so hat sich der Borsäureisobutylester für ihre Darstellung als ganz unbrauchbar erwiesen. Die Alhylborsäuren, von denen bis jetzt nur die Äthylborsäure bekannt war, sind sehr unbeständige und außerordentlich flüchtige Substanzen. Wenn man die durch die Einwirkung von Borsäureisobutylester auf die Alhylmagnesiumjodide erhaltenen Alhylborsäureisobutylester mit Wasser bei Wasserbadtemperatur in Berührung bringt, um sie zu verseifen, so verflüchtigen sich die freiwerdenden Alhylborsäuren vollständig, und es hinterbleibt ein kleiner Rückstand, aus gewöhnlicher Borsäure bestehend. Es ist vielmehr zweckmäßig den Borsäuremethylester hier zu benutzen, weil die organischen Borsäuremethylester am leichtesten durch Wasser zu ver-

seifen sind und diese Verseifung ohne Temperaturerhöhung vor sich geht, wodurch eine Verflüchtigung der freien Alkylborsäuren zum Teil vermieden wird.

Der großen Unbeständigkeit wegen ist es uns jedoch nicht gelungen das erste Glied — die Methylborsäure: $\text{CH}_3 \cdot \text{B}(\text{OH})_2$ — in reinem Zustande darzustellen.

Die Äthyl-, Propyl-, Isobutyl- und Isoamylborsäuren haben wir sicher isoliert und auch analysiert. Von den aromatischen Repräsentanten dieser Körperklasse sind bis jetzt schon mehrere, wenn auch auf anderem Wege von Michaelis¹⁾ und seinen Schülern dargestellt. In dieser Richtung haben wir zwei neue Glieder der Reihe, *m*-Tolyl- und Benzylborsäure, dargestellt, die in ihren Eigenschaften sich den schon früher bekannten als ganz analog erwiesen.

Die zu den folgenden Versuchen nötigen Borsäureester waren nach der Schiffschen Methode dargestellt, d. h. durch Erwärmen der entsprechenden Alkohole mit dem Borsäureanhydrid in Autoklaven. Hier sei noch erwähnt, daß wir diese Methode auch zur Darstellung des Borsäurepropylesters angewandt haben, der bis jetzt nur durch Einwirkung von Bortrichlorid auf den Normalpropylalkohol erhalten worden war²⁾.

Borsäure-tripropylester, $\text{B}(\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3)_3$.

Für die Darstellung dieses Esters haben sich folgende Quantitäten und Temperaturbedingungen als günstigste erwiesen: 4 Teile Propylalkohol werden mit 1 Teil gepulvertem Borsäureanhydrid in Autoklaven auf 125—135° 12 Stunden lang erhitzt. Nach dem Erkalten dekantiert man die gelbliche Flüssigkeit von der abgeschiedenen Borsäure und fraktioniert. Den Vorlauf, der bis 150° überdestilliert, erhitzt man wieder 6 Stunden auf 135° und destilliert abermals. Jetzt bekommt man wieder eine Fraktion, die höher als 150° übergeht, und vereinigt sie mit der früher erhaltenen. Nach dem wiederholten Fraktionieren fängt man die Fraktion, die zwischen 172—175° übergeht und aus dem Borsäurepropylester besteht, besonders auf.

Ausgehend von 115 g Propylalkohol bekommt man durchschnittlich 28 g Borsäure-tripropylester. Um ihn von den letzten Spuren Propylalkohol zu befreien, behandelt man ihn mit konzentrierter Schwefelsäure.

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

Um diese Säure darzustellen, haben wir die Borsäure-methyl-, -äthyl-, -propyl-, -isobutyl- und -isoamylester auf Phenylmagnesiumbromid einwirken lassen. Wir beschreiben hier nur die Einwirkung

¹⁾ Diese Berichte **13**, 58 [1880]; **15** 180 [1882]; **27**, 244 [1894]; Ann. d. Chem. **315**, 19 [1901].

²⁾ Jahresber. **1874**, 498.

des Borsäuremethyl- und -isobutylesters ausführlich, weil die anderen in ganz analoger Weise wirken. Borsäuremethylester (1 Mol.), in 3 Volumen trockenem Äther gelöst, wirkt lebhaft auf die erkaltete, ätherische Lösung von Phenylmagnesiumbromid (1 Mol.), wobei sich ein Niederschlag bildet. Nach dem Eintragen des Borsäureesters erwärmt man das Gemisch noch eine Viertelstunde auf dem Wasserbade, läßt es erkalten und zersetzt mit mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuertem Wasser. Die ätherische Schicht wird aufgehoben und die wäßrige Flüssigkeit mit Äther wiederholt ausgezogen. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden mit Kaliumcarbonat getrocknet und, nach dem Verjagen des Äthers, der flüssige Rückstand fraktioniert. Es geht anfangs ein wenig Methylalkohol und Benzol über, dann steigt das Thermometer auf 105°, und man bekommt eine bis 115° übergehende Fraktion, die hauptsächlich aus Toluol besteht. Es bleibt im Fraktionierkolben ein krystallinischer Rückstand, der, aus Wasser umkrystallisiert, bei 216° schmilzt und in allen seinen Eigenschaften mit der schon von Michaelis auf anderem Wege dargestellten Phenyl-borsäure identisch ist.

0.1150 g Sbst.: 0.2500 g CO₂, 0.0620 g H₂O. — 0.1035 g Sbst.: 0.0298 g B₂O₃.

C₆H₇BO₂. Ber. C 59.01, H 5.73, B 9.01.
Gef. » 59.29, » 5.98, » 9.05.

Die zwischen 104—115° überdestillierte Fraktion gab nach wiederholtem Fraktionieren eine bei 108—113° siedende Flüssigkeit, die sich als rohes Toluol erwiesen hat. Um es identifizieren zu können, haben wir es mit Kaliumpermanganat oxydiert und die dabei erhaltene Benzoesäure, Schmp. 121°, analysiert.

Borsäure-isobutylester reagiert in ähnlicher Weise mit dem Phenylmagnesiumbromid mit dem Unterschied allerdings, daß der gebildete Phenylborsäure-isobutylester — C₆H₅.B(OC₄H₉)₂ — durch kaltes Wasser nur teilweise verseift wird und dann als solcher isoliert werden kann. Um diesen Ester in reinem Zustande zu erhalten, fraktioniert man unter vermindertem Druck den flüssigen Rückstand, der nach dem Verjagen des Äthers zurückbleibt.

Phenylborsäure-isobutylester bildet eine fast farblose Flüssigkeit, die unter 30—35 mm Druck bei 180—187° siedet.

0.1280 g Sbst.: 0.3370 g CO₂, 0.1151 g H₂O.

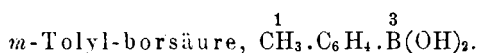
C₁₄H₂₃BO₂. Ber. C 71.79, H 9.82.
Gef. » 71.80, » 9.98.

Mit Wasser längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, verseift sich Phenylborsäure-isobutylester und, nach dem Verdampfen der wäßrigen Flüssigkeit, bleibt Phenylborsäure zurück.

Bei dieser Darstellung, wie auch bei den folgenden, ist zu beachten, daß das Reaktionsgemisch, nach dem Eintragen von Borsäureester, nicht lange erwärmt werden darf. Wenn man mehr als 15—20 Minuten erwärmt, bilden sich in vorwiegender Menge ölige Nebenprodukte, die das normale Reaktionsprodukt verunreinigen und seine Reindarstellung sehr erschweren.

Bei richtigen Versuchsbedingungen betrug die Ausbeute an Phenylborsäure durchschnittlich 50 % der Theorie. In einzelnen Fällen war sie größer.

Borsäure-isoamylester gab dieselben Resultate, aber der gebildete Phenylborsäure-isoamylester konnte nicht isoliert werden, da er selbst unter vermindertem Druck sich zersetzte. Nach dem Verseifen gab jedoch auch dieser Ester Phenylborsäure.



Diese Säure bildet sich durch Einwirkung von verschiedenen Borsäureestern auf *m*-Tolylmagnesiumjodid. Hier soll nur der Versuch mit Borsäure-isobutylester beschrieben werden. Die Reaktion verläuft ganz ähnlich, wie bei der Darstellung der Phenylborsäure angegeben. Die ätherischen Auszüge, mit Kaliumcarbonat getrocknet, werden nach dem Verjagen des Äthers unter vermindertem Druck fraktioniert, wobei der so gewonnene *m*-Tolylborsäure-isobutylester, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{B}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$, zwischen 195—207° unter 66 mm Druck überdestilliert.

0.2600 g Sbst.: 0.6910 g CO_2 , 0.2430 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{BO}_2$. Ber. C 72.58, H 10.08.

Gef. » 72.48, » 10.08.

Nach Verseifen dieses Esters durch längeres Erwärmen mit Wasser bekommt man eine wäßrige Lösung von *m*-Tolyl-borsäure, die nach dem Erkalten krystallinisch ausfällt. Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in warmem; leicht löslich in Alkohol und Äther. Schmp. 137—140°.

0.1180 g Sbst.: 0.2670 g CO_2 , 0.0675 g H_2O . — 0.1240 g Sbst.: 0.0312 g B_2O_3 .

$\text{C}_7\text{H}_9\text{BO}_2$ Ber. C 61.76, H 6.61, B 8.09.

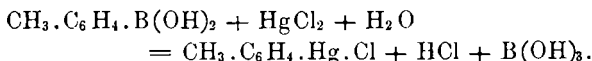
Gef. » 61.71, » 6.35, » 7.91.

Leitet man trocknes Ammoniakgas in eine ätherische Lösung der *m*-Tolylborsäure, so trübt sich die Flüssigkeit, und nach dem Verdunsten des Äthers im Vakuumexsiccator scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag ab. Das so erhaltene Ammoniumsalz ist sehr unbeständig und verliert schon an der Luft sein Ammoniak.

In ihren Eigenschaften ist die *m*-Tolylborsäure ihrem schon früher bekannten Isomeren ganz analog. So zum Beispiel scheidet sie beim

Erwärmen mit einer ammoniakalischen Silbernitratlösung metallisches Silber ab.

Mit einer konzentrierten Quecksilberchloridlösung behandelt, wandelt sich die *m*-Tolylborsäure in *m*-Tolyl-quecksilberchlorid um:



0.2284 g Sbst.: 0.2140 g CO₂, 0.0470 g H₂O.

C₇H₇HgCl. Ber. C 25.72, H 2.14.

Gef. » 25.55, » 2.30.

Benzyl-borsäure, C₆H₅·CH₂·B(OH)₂.

Diese Säure wurde unter denselben Bedingungen wie die vorige dargestellt.

Der durch Einwirkung von Borsäure-isobutylester auf das Benzylmagnesiumchlorid erhaltene Benzylborsäure-isobutylester, C₆H₅·CH₂·B(OC₄H₉)₂, bildet eine Flüssigkeit, die zwischen 189—196° bei 36 mm Druck überdestilliert.

0.1738 g Sbst.: 0.4635 g CO₂, 0.1622 g H₂O.

C₁₅H₂₅BO₂. Ber. C 72.58, H 10.08.

Gef. » 72.73, » 10.37.

Bei der Verseifung durch Wasser entsteht aus dem Benzylborsäure-isobutylester die Benzyl-borsäure, die nach dem Verdunsten der wäßrigen Lösung als krystallinischer Rückstand zurückbleibt. Schmp. 161°.

0.1550 g Sbst.: 0.3510 g CO₂, 0.0910 g H₂O. — 0.1580 g Sbst.: 0.0392 g B₂O₃.

C₇H₅BO₂. Ber. C 61.76, H 6.61, B 8.09.

Gef. » 61.75, » 6.52, » 7.79.

Leitet man trocknes Ammoniakgas in eine ätherische Lösung der Benzylborsäure, so erhält man einen Niederschlag von benzylborsaurem Ammonium. Dieser ist sehr unbeständig und verliert an der Luft das Ammoniak, während freie Benzylborsäure zurückbleibt.

Wenn man eine wäßrige Lösung von Benzylborsäure mit der berechneten Menge Ätznatron neutralisiert und auf dem Wasserbade auf ein sehr kleines Volumen konzentriert, scheidet sich beim Erkalten das Natriumsalz aus. Zur Reinigung wird es in Wasser gelöst und durch Zusatz von Alkohol wieder abgeschieden. Man erhält so eine weiße, pulvrige Masse, die in Alkohol und Äther unlöslich ist.

0.1350 g Sbst.: 0.2297 g CO₂, 0.0500 g H₂O.

C₇H₇BO₂Na₂. Ber. C 46.66, H 3.89.

Gef. » 46.40, » 4.11.

Durch Erwärmen der Benzylborsäure mit Silbernitrat in wäßriger Lösung erhält man mit großer Leichtigkeit metallisches Silber, das im

Reagensglase einen gänzenden Spiegel bildet. Hier ist kein Zusatz von Ammoniak nötig wie bei der Phenylborsäure. Diese reduzierende Wirkung der Benzylborsäure scheint uns dadurch erklärlich, daß das leicht bewegliche Radikal $B(OH)_2$ hier nicht in dem Kern, sondern in einer Seitenkette sich befindet.

Die Benzylborsäure reagiert auch mit Quecksilberchlorid und verwandelt sich in Benzyl-quecksilberchlorid, $C_6H_5.CH_2.Hg.Cl$. Will man es als Niederschlag erhalten, so ist eine sehr konzentrierte Lösung erforderlich.

Benzylquecksilberchlorid wird aus Alkohol umkrystallisiert.

0.1520 g Sbst.: 0.1431 g CO_2 , 0.0318 g H_2O .

C_7H_7HgCl . Ber. C 25.72, H 2.14.

Gef. » 25.67, » 2.32.

Methyl-borsäure, $CH_3.B(OH)_2$.

Borsäureester wirkt sehr lebhaft auf die ätherische Lösung des Methylmagnesiumjodids ein, und es entwickelt sich dabei ein Gas, das an der Luft selbstentzündlich ist und mit schön grüner Flamme verbrennt. Das Gas kann im Alkohol angefangen werden, sein Quantum war aber so gering, daß die Untersuchung dieses Körpers unmöglich war. Es ist ein Nebenprodukt der oben erwähnten Reaktion und besteht höchst wahrscheinlich aus dem Trimethylbor, $(CH_3)_3B$.

In der Tat ist das von Frankland¹⁾ beschriebene Trimethylbor sehr flüchtig, und seine Dämpfe entzündeten sich an der Luft. Die Bildung analoger Produkte konnten wir in keinem anderen Falle beobachten.

Die Hauptreaktion hat, wie zu erwarten war, Methyl-borsäure gegeben, die nach dem Verdunsten des Äthers im Vakuumexsiccator als weißer, krystallinischer Rückstand hinterblieb. Das so erhaltene Produkt war mit freier Borsäure verunreinigt, und daher hat die Analyse einen um $2\frac{1}{2}$ % zu niedrigen Kohlenstoffgehalt ergeben. Es war uns unmöglich, diese Säure zu reinigen, denn nach dem Umkrystallisieren bekamen wir immer kohlenstoffärmere Produkte, was durch die außerordentliche Unbeständigkeit und große Flüchtigkeit der Methylborsäure zu erklären ist; schließlich bleibt nach öfterem Umkrystallisieren nur wenig flüchtige gewöhnliche Borsäure zurück.

Äthyl-borsäure, $C_2H_5.B(OH)_2$.

Diese Säure wurde zum ersten Mal von Frankland²⁾ erhalten. Wir haben sie nach unserer Methode dargestellt und in reinem Zu-

¹⁾ Ann. d. Chem. **124**, 148 [1862].

²⁾ Ann. d. Chem. **124**, 142 [1862].

stande erhalten. Wegen ihrer großen Flüchtigkeit sind die Ausbeuten sehr gering. Die Säure sublimiert sehr leicht bei 40° und schmeckt süß.

0.1741 g Sbst.: 0.2056 g CO₂, 0.1491 g H₂O. — 0.1091 g Sbst.: 0.0510 g B₂O₃.

C₂H₇BO₂. Ber. C 32.43, H 9.46, B 14.86.

Gef. » 32.20, » 9.51, » 14.69.

Propyl-borsäure, CH₃.CH₂.CH₂.B(OH)₂,

wurde wie oben dargestellt. Sie ist in Alkohol und Äther löslich und schmilzt bei 74—75°.

0.1160 g Sbst.: 0.1735 g CO₂, 0.1064 g H₂O.

C₃H₉BO₂. Ber. C 40.90, H 10.22.

Gef. » 40.79, » 10.19.

Isobutyl-borsäure, (CH₃)₂CH.CH₂.B(OH)₂.

Diese Säure ist beständiger als die oben beschriebene; man kann ihre wäßrige Lösung bei gewöhnlicher Temperatur vorsichtig verdampfen, ohne daß die ganze Substanz sich verflüchtigt. Darum kann man auch zu ihrer Darstellung Borsäureisobutylester anwenden und den intermediär gebildeten Isobutylborsäure-isobutylester mit warmem Wasser verseifen, wobei man jedoch nicht zu lange oder zu stark erwärmen darf. Die Isobutylborsäure bildet weiße Krystalle, die in Alkohol und Äther sich lösen, in kaltem Wasser sehr wenig löslich sind und bei 104° schmelzen.

0.1610 g Sbst.: 0.2781 g CO₂, 0.1581 g H₂O. — 0.1233 g Sbst.: 0.0425 g B₂O₃.

C₄H₁₁BO₂. Ber. C 47.06, H 10.78, B 10.78.

Gef. » 47.11, » 10.90, » 10.83.

Isomyl-borsäure, (CH₃)₂CH.CH₂.CH₂.B(OH)₂,

wird in ganz analoger Weise wie die vorige dargestellt und bildet in Alkohol, Äther und Benzol lösliche und bei 101° schmelzende Krystalle.

0.1490 g Sbst.: 0.2805 g CO₂, 0.1541 g H₂O. — 0.1012 g Sbst.: 0.0301 g B₂O₃.

C₅H₁₃BO₂. Ber. C 51.72, H 11.20, B 9.48.

Gef. » 51.34, » 11.49, » 9.34.

Genf, Universitätslaboratorium.