

Schmiere. Die Aufarbeitung erfolgte in beiden Fällen durch Eingießen in Eis-Salzsäure. Die über Chlorcalcium getrockneten Benzol-Lösungen wurden im Vakuum unter Vorlage einer Kältemischung von  $-10^{\circ}$  abgedampft und hinterließen in beiden Fällen nur unwägbare Mengen einer braun-gelben Schmiere. Im Gegensatz zu unseren Versuchen mit Wasserstoff-Acceptoren ist also in diesen Fällen keine Harzbildung nachweisbar, auch Biphenyl wurde nicht aufgefunden.

390 g thiophen-freies Benzol wurde unter trockenem Kohlendioxyd mit 165 g wasserfreiem Aluminiumchlorid zuerst  $2\frac{1}{2}$  Stdn. auf  $40-45^{\circ}$ , dann ebensolange auf Siedetemperatur erwärmt. In einem angeschlossenen Azotometer wurden nach dem ersten Zeitraum 2 ccm, nach dem zweiten 2.8 ccm Wasserstoff aufgefangen und über Palladium-Asbest verbrannt.

### 310. Erich Krause und Rudolf Nitsche: Darstellung von organischen Bor-Verbindungen mit Hilfe von Borfluorid<sup>1)</sup>, I.: Boralkyle und Alkyl-borsäuren.

[Aus dem Anorgan.-chem. Laboratorium d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 6. September 1921.)

Anlässlich einer von uns geplanten umfassenden Untersuchung über die Atomrefraktion des Bors haben wir damit begonnen, die Chemie der im wesentlichen seit ihrer Entdeckung nicht mehr untersuchten organischen Borverbindungen auf breiter Grundlage neu zu bearbeiten.

Organische Borverbindungen wurden bisher dargestellt aus Borhalogeniden<sup>2)</sup> oder Borsäure-estern<sup>3)</sup> mit Zinkalkylen oder durch Umsetzung von Borhalogeniden mit Quecksilberalkylen<sup>4)</sup>.

Die genannten Verfahren sind zur präparativen Darstellung größerer Mengen wegen ihrer Kostspieligkeit und Umständlichkeit sämtlich ungeeignet. Wir fanden in der Umsetzung von gasförmigem Borfluorid mit organischen Magnesiumverbindungen einen Weg, der die Darstellung größerer Mengen von organischen Borverbindungen mit verhältnismäßig geringen Kosten auf einfache Weise ermöglicht.

Das Borfluorid bietet vor den übrigen Halogenverbindungen den Vorteil, daß es in außerordentlich einfacher Weise in Glasgefäßen durch Erwärmen eines Gemenges von Kaliumborfluorid, Borsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure<sup>5)</sup> dargestellt werden kann, während

<sup>1)</sup> D. R. P. angem.    <sup>2)</sup> Frankland, J. 1876, 469.

<sup>3)</sup> Frankland, A. 124, 129.

<sup>4)</sup> Michaelis und Becker, B. 13, 59 ff. [1880].    <sup>5)</sup> Schiff, A. Spl. 5, 172.

die übrigen Borhalogenide auf dem Umweg über das elementare Bor hergestellt werden müssen.

Da es uns für unsere optischen Untersuchungen auf absoluteste Reinheit der Boralkyle ankam, haben wir bei den im Folgenden beschriebenen Präparaten das Borfluorid stets mit flüssiger Luft kondensiert und durch Fraktionieren gereinigt. Für alle sonstigen präparativen Zwecke kann man unbedenklich das Borfluorid nach Durchleiten durch zwei mit einer Kältemischung gekühlte U-Röhren, die zur Entfernung des Wassers dienen, direkt in die Magnesiumverbindung einleiten. Auch in den so dargestellten Präparaten waren Verunreinigungen nicht nachzuweisen.

Zur Isolierung der Boralkyle wurden dieselben im Stickstoff-Strom direkt aus dem Reaktionsprodukt herausdestilliert, und zwar die niedrig siedenden bei gewöhnlichem Druck, die höher siedenden, von der *i*-Butylverbindung an, im Vakuum, wobei nötigenfalls zur Vermeidung von Verlusten und Aufrechterhaltung eines guten Vakuums eine zweite, mit flüssiger Luft gekühlte Vorlage eingeschaltet wurde. Das vom Äther befreite Destillat wurde durch fraktionierte Destillation, eventuell im Vakuum, unter Verwendung einer Brühlschen Vorlage gereinigt. Zur Aufbewahrung der Substanzen dienten beiderseits capillar ausgezogene Glasröhrchen, die direkt in der Brühlschen Vorlage nach dem von dem einen von uns bei den Cadmiumalkylen beschriebenen Verfahren<sup>1)</sup> gefüllt wurden.

Die nunmehr analysenreinen Boralkyle sind farblose, leicht bewegliche Flüssigkeiten von nicht allzu unangenehmem, charakteristischem Geruch, der teils an tertiäre Alkylphosphine, teils an Rettich und Zwiebel erinnert. An der Luft findet Oxydation unter Erhitzung statt, die um so schneller vor sich geht, je niedriger der Kohlenstoff-Gehalt der Verbindung ist. Entzündung tritt bei den höher molekularen Boralkylen meist nur ein, wenn die Substanz tropfenweise aus einer Capillare ausfließt. In zugeschmolzenen, mit Stickstoff gefüllten Präparatenröhrchen sind die Verbindungen auch am Licht unbegrenzt haltbar. Trotz ihrer relativ hohen Siedepunkte sind sie auffallend flüchtig und verdunsten in einer Stickstoff-Atmosphäre rasch. Wie schon Frankland bei der Äthylverbindung beobachtete, erfolgt die Zersetzung mit Wasser äußerst langsam.

Zur Darstellung der Alkyl-borsäuren, die die Formel  $R.B(OH)_2$  zeigen, läßt man deswegen zweckmäßig zunächst Luft-Sauerstoff allmählich auf die Bortrialkyle einwirken, indem man diese in einem lose verschlossenen, mit Stickstoff gefüllten Gefäß einige Tage an der

<sup>1)</sup> E. Kräuse, B. 50, 1819 [1917].

Luft stehen läßt. Hierbei entstehen die Anhydro-Derivate der Alkylborsäuren, die Alkyl-boroxyde, von der Formel R.BO. Durch Lösen dieser Verbindungen in wenig heißem Wasser erhält man die reinen Alkylborsäuren.

Diese zeichnen sich durch ganz hervorragende Krystallisationsfähigkeit aus. Die sehr leichten Krystalle besitzen einen campherähnlichen Habitus und sind an der Luft und mit Wasserdämpfen außerordentlich leicht flüchtig. Die Alkylborsäuren besitzen einen ausgesprochen gewürzhaften, terpen-artigen, bisweilen an Sumpfporst (*Ledum palustre*) erinnernden Geruch. Ihr Geschmack ist süß und nimmt mit der Zunahme des Kohlenstoff-Gehalts ab. Alle Verbindungen sind spielend löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, auch in Glycerin und fetten Ölen; in heißem Wasser sind die Alkylborsäuren leicht, in kaltem noch beträchtlich löslich. Die Verbindungen reduzieren alkoholische Silbernitrat-Lösung in der Kälte nicht; erst beim Erwärmen erfolgt Reduktion zu metallischem Silber.

Wir haben unser neues Verfahren dazu benutzt, um einige der bisher nicht bekannten Boralkyle darzustellen. Im nachfolgenden Versuchsteil beginnen wir mit der Beschreibung der höher molekularen Verbindungen, weil diese wegen ihrer geringeren Entzündbarkeit und Flüchtigkeit am leichtesten zu handhaben sind.

### Versuche.

Die Entwicklung des Borfluorids wird bei allen im Folgenden beschriebenen Verbindungen vorgenommen in einem 1 l fassenden Rundkolben, der ein seitlich eingeschmolzenes, bis auf den Boden reichendes Sicherheitsrohr trägt und dessen Hals mit einem eingeschlifften<sup>1)</sup> Rückflußkühler versehen ist. Das zur Ableitung dienende Rohr trägt einen Sicherheitshahn, der im Falle einer Verstopfung die Verbindung mit der Außenluft herstellt. An das Ableitungsrohr schließen sich zwei mit Eis-Kochsalz gekühlte Enten an und an diese das ebenfalls mit einem Sicherheitshahn versehene weite Einleitungsrohr, bezw. der zur Verdichtung mit flüssiger Luft dienende Jenaer Destillierkolben.

#### Triisoamylbor, ( $i\text{-C}_5\text{H}_{11}$ )<sub>3</sub>B.

In die Magnesiumverbindung aus 106 g (1 Mol.) Isoamylchlorid in 350 ccm absol. Äther wurde das aus einem Gemenge von 75 g Kaliumborfluorid, 13 g Borsäure-anhydrid und 250 ccm<sup>2)</sup> konz. Schwefelsäure in vorher beschriebener Weise entwickelte Borfluorid, das zuvor in einem Jenaer Destillierkolben mit flüssiger Luft verdichtet worden

<sup>1)</sup> Gummi ist an dieser Stelle unvorteilhaft, da dieser stark angegriffen wird.

<sup>2)</sup> Bei Verwendung von weniger Schwefelsäure neigt die Mischung sehr zum Schäumen.

war, in raschem Strom eingeleitet. Die Magnesiumverbindung befand sich hierbei in einem 1 l fassenden Fraktionierkolben mit seitlichem Ansatzrohr, das zunächst durch einen Korkstopfen abgesperrt war. Der Hals des Kolbens war durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen, der einen gut wirkenden Rückflußkühler und das nicht zu enge, fast bis auf den Boden reichende Einleitungsrohr trug. Der Äther geriet nach kurzem Einleiten in lebhaftes Sieden, das durch zeitweises Kühlen mit Wasser und Regulierung des Borfluorid-Stromes gemäßigt wurde. Das Borfluorid wird bei richtiger Ausführung der Operation quantitativ absorbiert. Nach Beendigung des Einleitens blieb die Flüssigkeit noch etwa 20 Min. von selbst im Sieden. Nach Ablauf dieser Zeit wurde der Äther im trocknen Stickstoff-Strom auf dem Wasserbad größtenteils abdestilliert und der Rückstand bei 13 mm Druck im trocknen Stickstoff-Strom der Destillation unterworfen. Als Vorlagen dienten zwei hintereinander geschaltete Fraktionierkolben mit seitlichem Ansatzrohr, von denen der erste mit kaltem Wasser, der zweite mit flüssiger Luft gekühlt wurde. In der ersten Vorlage verdichtet sich das schon fast analysenreine Triisoamylbor, während die mit flüssiger Luft gekühlte Vorlage den bei der Destillation sich aus den Magnesiumsalzen ständig abspaltenden Äther<sup>1)</sup> und das Diisoamyl aufnimmt. Außerdem findet sich in der zweiten Vorlage noch eine geringe Menge der Borverbindung. Das schon fast reine Rohprodukt wurde nochmals im Stickstoff-Strom unter Verwendung einer Brühlschen Vorlage unter 14 mm Druck fraktioniert destilliert, wobei fast ohne Vor- und Nachlauf alles scharf bei 119° (unkorr.) überging.

Ausbeute 42 g, also bezogen auf *i*-Amylchlorid etwa 55 % der Theorie. Da sich aber die Magnesiumverbindung hier zu höchstens 60 % der Theorie bildet, ist die Ausbeute fast quantitativ.

Triisoamylbor ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von dumpfem, zugleich unangenehm an Amylalkohol erinnerndem Geruch. An der Luft erhitzt sich die Verbindung unter starker Entwicklung eines weißen Rauches. Entzündung tritt nur bei größeren Mengen oder beim Abtropfen der Verbindung zuweilen ein. Auf Filtrierpapier erfolgt keine Entzündung. Angezündet brennt Triisoamylbor mit hellleuchtender, schön grünesäuer Flamme. Wasser wirkt bei Luftabschluß auch bei längerem Stehen nicht merklich ein; bei gleichzeitigem Zutritt von Luft entsteht allmählich *i*-Amyl-borsäure.

<sup>1)</sup> Aus diesem Grunde läßt sich ein gutes Vakuum nur bei Anwendung von flüssiger Luft erhalten. Verzichtet man auf gutes Vakuum, was die Reinheit bei den höheren Gliedern etwas beeinträchtigen dürfte, so kann die zweite Vorlage fortfallen.

$d_4^{23.4}$  (Vak.) = 0.7600; daraus durch Umrechnung  $d_4^{22.6}$  (Vak.) = 0.7607.  
 —  $n_{H\alpha}$  = 1.42983. —  $n_D$  = 1.43207. —  $n_{H\beta}$  = 1.43782. —  $n_{H\gamma}$  = 1.44254  
 bei 22.6°.

Hieraus berechnet sich  $MR_{H\alpha}$  = 76.15,  $MR_D$  = 76.51;  $MJ_{\gamma-\alpha}$  = 1.954,  
 $MJ_{\beta-\alpha}$  = 1.234.

Durch Subtraktion der Äquivalente für Kohlenstoff und Wasserstoff erhält man folgende Werte für die Atomrefraktion und Atomdispersion des Bors in der Verbindung:  $AR_{H\alpha}$  = 3.91,  $AR_D$  = 3.94;  $AJ_{\gamma-\alpha}$  = 0.175,  $AJ_{\beta-\alpha}$  = 0.109.

0.2336 g Sbst.: 0.6831 g CO<sub>2</sub><sup>1)</sup>, 0.3023 g H<sub>2</sub>O. — 0.1168 g Sbst. verbrauchen 5.0 ccm  $\frac{1}{10}$  n. KOH<sup>2)</sup>.

C<sub>15</sub>H<sub>33</sub>B (224.3). Ber. C 80.27, H 14.83, B 4.90.

Gef. » 79.78, » 14.48, » 4.71.

### Triisobutylbor, (*i*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>B.

Darstellung bis zur ersten Destillation genau wie bei der *i*-Amylverbindung. Mengenverhältnisse: Magnesiumverbindung aus 93 g (1 Mol.) Isobutylchlorid und die aus 40 g Kaliumborfluorid, 7 g Borsäureanhydrid und 200 ccm konz. Schwefelsäure entwickelte Menge Borfluorid. Bei der ersten Destillation wurden nach dem Abtreiben der größten Menge Äther wie bei der *i*-Amylverbindung zwei Vorlagen benutzt, von denen die erste mit Eis-Kochsalz, die zweite mit flüssiger Luft gekühlt wurde. Weitere Verarbeitung und Eigenschaften wie bei der *i*-Amylverbindung. Ausbeute bei Berücksichtigung der bei der Bildung der Magnesiumverbindung entstehenden Verluste fast quantitativ.

<sup>1)</sup> Die Verbrennungen boten anfangs große Schwierigkeiten. Bei Ausführung in der allgemein für organische Verbindungen üblichen Weise erhielten wir auch im Sauerstoff-Strom und bei Anwendung von Bleichromat Werte für Kohlenstoff, die bis 20 % unter den berechneten lagen. Wahrscheinlich entsteht intermediär ein Borcarbid, das der Verbrennung einen außerordentlichen Widerstand entgegensetzt. Die vollständige Verbrennung gelang schließlich, als wir die mit Bleichromat gemischte Substanz im Sauerstoff-Strom in einem Quarzrohr mehrere Stunden auf helle Rotglut erhitzen. Zur Aufnahme der Substanz dienten bei den Verbrennungen vorher gewogene, ausgezogene Präparatenröhrchen, die gleich in der Brühlschen Vorlage in der eingangs beschriebenen Weise gefüllt wurden. Die Röhrchen wurden derart in das mit Bleichromat gefüllte Schiffchen gelegt, daß die Substanz beim Erhitzen das Bleichromat durchtränkte.

Bei den Einwägen für die Borbestimmung zertrümmerten wir die Röhrchen nach dem Zuschmelzen des Schießrohrs durch starkes Schütteln.

<sup>2)</sup> Zur Bor-Bestimmung wurde die Substanz durch 12-stündiges Erhitzen auf 230° mit 4 ccm konz. Salpetersäure im Schießrohr in Borsäure übergeführt und diese nach der Methode von Jones (Amcr. Journ. Sc. Silliman [4] 7, 147 [1898]) titriert.

$\text{Sdp}_{20} = 86^\circ$  (unkorr.). —  $\text{Sdp}_{760} = 188^\circ$  (unkorr.). —  $d_4^{25.0}$  (Vak.) = 0.7380; daraus durch Umrechnung  $d_4^{22.8}$  (Vak.) = 0.7400. —  $n_{\text{H}\alpha} = 1.41652$ . —  $n_{\text{D}} = 1.41882$ . —  $n_{\text{H}\beta} = 1.42445$ . —  $n_{\text{H}\gamma} = 1.42882$  bei  $22.8^\circ$ .

Aus diesen Werten berechnet sich  $\text{MR}_{\text{H}\alpha} = 61.88$ ,  $\text{MR}_{\text{D}} = 62.18$ ;  $\text{MA}_{\gamma-\alpha} = 1.597$ ,  $\text{MA}_{\beta-\alpha} = 1.040$ .

Nach Abzug der Werte für die Atomrefraktionen von Kohlenstoff und Wasserstoff kommt man zu folgenden Zahlen für die Atomrefraktion und Atomdispersion des Bors in der Verbindung:  $\text{AR}_{\text{H}\alpha} = 3.43$ ,  $\text{AR}_{\text{D}} = 3.47$ ;  $\text{A}_{\gamma-\alpha} = 0.156$ ,  $\text{A}_{\beta-\alpha} = 0.127$ .

0.1028 g Sbst.: 0.2971 g  $\text{CO}_2$ , 0.1358 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1420 g Sbst. verbrauchen 7.45 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH.

$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{B}$  (182.3). Ber. C 79.03, H 14.93, B 6.04.

Gef. » 78.68, » 14.78, » 5.77.

### Tri-*n*-propylbor, $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{B}$ .

Darstellung bis zur ersten Destillation wie bei der vorigen Verbindung. Mengenverhältnisse: Magnesiumverbindung aus 175 g (2.2 Mol.) *n*-Propylchlorid in 600 ccm absol. Äther und die aus 85 g Kaliumborfluorid, 10 g Borsäure-anhydrid und 300 ccm konz. Schwefelsäure entwickelte Menge Borfluorid. Die erste Vorlage wurde mit schmelzendem Tetrachlorkohlenstoff, die zweite mit flüssiger Luft gekühlt. Ausbeute 56 g reine Verbindung, also bezogen auf Propylchlorid etwa 60 % der Theorie.

Die Propylverbindung entzündet sich wesentlich leichter als die vorigen Verbindungen an der Luft und brennt mit helleuchtender, schön grün gesäumter Flamme. Als besonders wirkungsvoller Vorlesungsversuch läßt sich die Selbstentzündung von Bortripropyl vorführen, wenn man eines der oben beschriebenen, mit Bortripropyl gefüllten, beiderseits capillar ausgezogenen Röhren nach Abbrechen der Spitzen in einen etwa 3 l fassenden, mit Sauerstoff gefüllten Zylinder wirft. Unter gefahrloser Verpuffung entzündet sich die Substanz und brennt mit prächtig grasgrüner, fast das ganze Innere des Zylinders erfüllender Flamme.

$\text{Sdp}_{20} = 60^\circ$  (unkorr.). —  $\text{Sdp}_{760} = 156^\circ$  (unkorr.). —  $d_4^{24.7}$  (Vak.) = 0.7204; daraus durch Umrechnung  $d_4^{22.5}$  (Vak.) = 0.7225. —  $n_{\text{H}\alpha} = 1.41129$ . —  $n_{\text{D}} = 1.41352$ . —  $n_{\text{H}\beta} = 1.41895$ . —  $n_{\text{H}\gamma} = 1.42354$  bei  $22.5^\circ$ .

Hieraus erhält man  $\text{MR}_{\text{H}\alpha} = 48.22$ ,  $\text{MR}_{\text{D}} = 48.45$ ;  $\text{MA}_{\gamma-\alpha} = 1.254$ ,  $\text{MA}_{\beta-\alpha} = 0.793$ .

Für die Atomrefraktion und Atomdispersion des Bors in der Verbindung verbleiben nach Abzug der Äquivalente für Kohlenstoff und Wasserstoff die Werte:  $\text{AR}_{\text{H}\alpha} = 3.56$ ,  $\text{AR}_{\text{D}} = 3.59$ ;  $\text{A}_{\gamma-\alpha} = 0.150$ ,  $\text{A}_{\beta-\alpha} = 0.090$ .

0.3042 g Sbst.: 0.8453 g CO<sub>2</sub>, 0.4064 g H<sub>2</sub>O. — 0.2369 g Sbst. verbrauchen 16.2 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH.

C<sub>9</sub>H<sub>21</sub>B (140.2). Ber. C 77.05, H 15.10, B 7.85.

Gef. » 76.51, » 15.31, » 7.53.

### Alkyl-borsäuren.

Zur Darstellung der Alkyl-borsäuren ist es am zweckmäßigsten, das betreffende Boralkyl in einem zu  $\frac{1}{3}$  mit der Verbindung, im übrigen mit Stickstoff gefüllten Präparatenglas lose verschlossen mehrere Tage stehen zu lassen. Der langsam hinduzudiffundierende Sauerstoff oxydiert unter diesen Bedingungen die Substanz zu dem entsprechenden Alkyl-boroxyd, ausdem man durch Lösen in ganz wenig heißem Wasser und Auskrystallisierenlassen die Alkyl-borsäure in guter Ausbeute erhält. Beim Umkrystallisieren ist sehr darauf zu achten, daß nicht zu viel Lösungsmittel verwendet wird, weil bei dem Versuch, die Lösung einzuengen, sich der größte Teil mit dem Lösungsmittel verflüchtigt. Ebenso hat man unnötiges Stehenlassen der Substanz an der Luft oder im Exsiccator zu vermeiden, da sonst durch Verflüchtigung erhebliche Verluste eintreten.

#### Isoamyl-borsäure, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>.B(OH)<sub>2</sub>.

Vollkommen farblose, rechteckige, doppelbrechende Tafeln aus Wasser. Schmp. 169° (unkorr.). Der Geruch ist gewürzhaft, hinterläßt aber ein kratzendes, zum Husten reizendes Gefühl in den Atmungsorganen wie Amylalkohol. Leicht löslich in heißem Wasser, schwerer in kaltem, spielend löslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

0.1306 g Sbst.: 0.2464 g CO<sub>2</sub>, 0.1293 g H<sub>2</sub>O. — 0.1012 g Sbst. verbrauchen nach Überführung in Borsäure 8.65 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH.

C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>BO<sub>2</sub> (116.1). Ber. C 51.69, H 11.28, B 9.47.

Gef. » 51.47, » 11.08, » 9.40.

#### Isobutyl-borsäure, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.B(OH)<sub>2</sub>.

Farblose, längliche, an beiden Enden dachgiebelartig zugespitzte, doppelbrechende Platten aus heißem Wasser. Schmp. 112° (unkorr.). Der Geruch ist stark ausgeprägt und erinnert etwas an ranzigen Speck. Löslichkeitsverhältnisse wie bei der Amyl-Verbindung.

0.1172 g Sbst.: 0.1999 g CO<sub>2</sub>, 0.1129 g H<sub>2</sub>O. — 0.1224 g Sbst. verbrauchen 11.5 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH.

C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>BO<sub>2</sub> (102.1). Ber. C 47.03, H 10.86, B 10.77.

Gef. » 46.53, » 10.78, » 10.33.

*n*-Propyl-borsäure,  $C_3H_7.B(OH)_2$ .

Farblose, rechteckige, dicke Platten mit abgeschnittenen Ecken, die häufig eigenartige Ätzfiguren an der Oberfläche aufweisen. Schmp. 107° (unkorr.). Geruch nicht unangenehm, gewürzhaft, stark an Sumpfporst erinnernd. Löslichkeitsverhältnisse wie bei der Amyl-Verbindung.

0.1018 g Sbst.: 0.1500 g  $CO_2$ , 0.0929 g  $H_2O$ . — 0.1078 g Sbst. verbrauchen 11.75 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH.

$C_3H_7BO_2$  (88.1). Ber. C 40.88, H 10.30, B 12.49.  
Gef. » 40.20, » 10.21, » 11.99.

**311. Wilhelm Steinkopf und Gustav Schwen:**  
**Zur Kenntnis organischer Arsen-Verbindungen, V.<sup>1)</sup>: Über die**  
**Einwirkung von Bromcyan auf phenylierte tertiäre Arsine.**

[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 2. September 1921.)

Während die bei der Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre Amine sowohl von Scholl und Nörr<sup>2)</sup>, wie von J. v. Braun<sup>3)</sup> angenommenen primären Additionsprodukte vom Typus  $R_3N(Br)(CN)$  in keinem Falle isoliert werden konnten, sondern spontan unter Bromalkyl-Abspaltung in dialkylierte Cyanamide übergingen, konnte am Triäthyl-arsin<sup>4)</sup> als Vertreter eines rein aliphatischen und am Cyclopentamethylen-phenyl-arsin<sup>5)</sup> als Vertreter eines cyclischen tertiären Arsins gezeigt werden, daß tertiäre Arsine Bromcyan-Additionsprodukte bilden, die zwar gegen Feuchtigkeit außerordentlich empfindlich sind und damit leicht in die entsprechenden Oxybromide übergehen, sonst aber sich als recht beständig erweisen und erst bei höherer Temperatur gespalten werden, das Cyclopentamethylen-phenyl-arsin-bromcyanid in ziemlich komplizierter Weise, das Triäthyl-arsin-bromcyanid aber in Bromäthyl und Diäthyl-cyan-arsin, also ganz analog der Spaltung, die die angenommenen Bromcyan-Additionsprodukte tertiärer Amine schon bei tiefer Temperatur erleiden.

Phenylierte tertiäre Amine verhalten sich gegen Bromcyan verschieden. Solche mit einer Phenylgruppe, z. B. *N*-Dimethyl-anilin,

<sup>1)</sup> IV. Mitteilung: Steinkopf und Schwen, B. 54, 1437 [1921].

<sup>2)</sup> Scholl und Nörr, B. 33, 1550 [1900].

<sup>3)</sup> J. v. Braun, ausführliche Literatur siehe B. 54, 841 [1921] Fußnote.

<sup>4)</sup> Steinkopf und Müller, B. 54, 841 [1921].

<sup>5)</sup> Steinkopf und Wolfram, B. 54, 848 [1921].