

hitzen und zwecks Viscositätsmessung jeweils auf 17° abkühlten. Es trat dann oft unerwartet eine Viscositätsverminderung ein. Ich gedenke auf diesen Punkt später zurückzukommen.

Zusammenfassung.

Es wurde ein möglichst elektrolyt-armes und nicht alterndes Aluminiumoxyd-Gel dargestellt. Dasselbe elektrolyt-frei zu erhalten gelang nicht. Das Gel peptisiert nicht nur mit Aluminiumchlorid, sondern gibt auch mit Ammoniak ein bisher noch nicht dargestelltes, negativ geladenes, aber unbeständiges Sol. Endlich wurde durch Viscositätsmessungen die Strukturänderung des Gels durch Temperaturerhöhung quantitativ verfolgt.

Dresden, Labor. f. Kolloidchemie d. Techn. Hochschule.

160. Erich Krause: Eine Reihe auffallend beständiger Nebenvalenz-Verbindungen des Bortriphenyls, ein Beitrag zum Valenzproblem des Bors.

[Aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Technischen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 2. April 1924.)

Von Nebenvalenz-Verbindungen der Boralkyle waren bisher, abgesehen von einigen nicht rein erhaltlichen Additionsprodukten an Alkali- und Erdalkalihydroxyde, nur bekannt: Trimethylbor-Ammoniak, $(\text{CH}_3)_3\text{B}, \text{NH}_3$, sowie die entsprechende Äthylverbindung¹⁾. Letztere ist flüssig; das Trimethyl-ammin-bor bildet sublimierbare, nicht selbstentzündliche Krystalle und zeigt nach A. Stock und F. Zeidler²⁾ in benzolischer Lösung, teilweise auch im Dampfzustande das dem unzersetzten Ammin entsprechende Molekulargewicht.

In Anbetracht des Interesses, das die Untersuchung der Nebenvalenz-Verbindungen der Boralkyle in Hinblick auf die merkwürdigen Valenzverhältnisse des Bors in seinen Hydriden³⁾ bietet, haben wir das vor einiger Zeit von uns isolierte Bortriphenyl⁴⁾ auf seine Fähigkeit zur Bildung von Anlagerungsverbindungen geprüft. Wie wir fanden, vereinigt sich das Bortriphenyl mit Ammoniak und organischen Stickstoffbasen zu gut krystallisierten, bisweilen schwerlöslichen Additionsverbindungen, die im Gegensatz zum Bortriphenyl vom Luft-Sauerstoff nicht angegriffen werden. Auch die Temperaturbeständigkeit der Körper ist auffällig groß, da sie meist noch oberhalb des Schmelzpunktes des Bortriphenyls existenzfähig sind und eigentliche Schmelzpunkte⁵⁾ besitzen, denen in geringem Abstände, aber in der Regel deutlich getrennt, der Zersetzungspunkt folgt. Ein Teil der Verbindungen erleidet auch in Lösung keinen Zerfall⁶⁾ und läßt sich umkrystallisieren. Sämtliche Anlagerungsprodukte enthalten ein Molekül Stickstoffbase, so daß das Bor durchweg die Koordinationszahl 4 zeigt, die auch sonst bei diesem Element beobachtet wurde⁷⁾.

¹⁾ Frankland, A. 124, 138, 150 [1862]. ²⁾ B. 54, 541 [1921].

³⁾ A. Stock, B. 57, 562 [1924]. ⁴⁾ E. Krause und R. Nitsche, B. 55, 1261 [1922].

⁵⁾ Die Nähe des Zersetzungspunktes veranlaßt allerdings häufig Unschärfe und Abhängigkeit von der Dauer des Erhitzens.

⁶⁾ Die Molekulargewichts-Bestimmungen sollen den Gegenstand einer besonderen Untersuchung bilden.

⁷⁾ Zusammenstellung solcher Verbindungen vergl. Weinland, Komplexverbindungen, S. 183.

Die auffallende Indifferenz der meisten Verbindungen gegen Luft-Sauerstoff beruht sicherlich zum Teil darauf, daß durch die Befriedigung der Koordinationszahl die vorhandenen Lücken im Molekül des Bortriphenyls soweit ausgefüllt werden, daß der Sauerstoff gewissermaßen nicht mehr an die Bor-Kohlenstoff-Bindung herantreten kann⁸⁾. In diesem Sinne würde sich auch die von uns beobachtete wechselnde Stabilität der Körper erklären lassen. Es gibt offenbar ein gewisses »Optimum der Raumerfüllung«, und bei Anlagerung von Aminen mit zu großem Molekularvolumen nimmt die Beständigkeit infolge Platzmangels ab.

Die rein räumliche Auffassung der Nebervalenz als »Platz im Molekül« genügt jedoch hier allein nicht, da sie die ausgesprochene Neigung des Bortriphenyls, gerade Stickstoffbasen anzulagern, nicht erklärt. Es gelang nämlich nicht, ein Ätherat des Bortriphenyls⁹⁾ darzustellen, wie ja auch die Boralkyle keine Ätherate bilden. Ebenso wenig ließ sich Jodmethyl anlagern¹⁰⁾. Hiergegen wurde Na-Äthylat leicht addiert¹¹⁾. Es scheint letzten Endes, als ob es sich bei den Nebervalenz-Verbindungen des Bortriphenyls um eine eigentümliche Art von Salzbildung handelt. Die sauren Eigenschaften, die man auch den Boralkylen zuschreiben muß, sind beim Bortriphenyl durch den bekannten »acidifizierenden« Einfluß der Phenylgruppen soweit verstärkt, daß die Beständigkeit der mit Basen erhaltenen Körper bisweilen den Eindruck hervorruft, als hätte man Hauptvalenz-Verbindungen vor sich. Zu dieser Auffassung paßt auch gut die wechselnde Festigkeit der Verbindungen, die man, wie oben mit sterischen Gründen, auch mit der verschiedenen Basizität der Amine in Zusammenhang bringen könnte.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

(Mitbearbeitet von Franz Wenzel.)

Triphenylbor-Ammoniak, $(C_6H_5)_3B, NH_3$.

In eine unter Stickstoff befindliche, absol. ätherische Lösung von Bortriphenyl wurde luftfreies trocknes Ammoniakgas eingeleitet. Schon nach wenigen Sekunden begann an den Glaswänden die Krystallisation von kleinen, dünnen, prismatischen, zu Büscheln vereinten Stäbchen, die nach kurzer Zeit die ganze Flüssigkeit erfüllten und sich rasch als schneeweißes Krystallmehl absetzten. Nach dem Absaugen, Waschen mit absol. Äther und Trocknen im Vakuum über CaO war das Präparat analysenrein. Ausbeute fast quantitativ.

0.1030, 0.5210 g Sbst. verbrauchten bei der N-Bestimmung nach Kjeldahl 3.9, 20.5 ccm $n/_{10}$ -HCl.

$C_{18}H_{18}NB$ (258.97). Ber. N 5.41. Gef. N 5.31, 5.51.

⁸⁾ Einige noch näher zu verfolgende Beobachtungen sprechen übrigens dafür, daß der Oxydation des Bortriphenyls eine Anlagerung des Sauerstoffs vorausgeht.

⁹⁾ Hiergegen bildet das Aluminiumtriphenyl ein sehr beständiges Ätherat (S. Hilpert und G. Grüttner, B. 45, 2831 [1912]); Aluminiumtrialkyl-Ätherate s. E. Krause und B. Wendt, B. 56, 466 [1923].

¹⁰⁾ »Boroniumverbindungen« analog den Arsoniumverbindungen scheint also das Bortriphenyl nicht zu liefern. Es verhält sich als eine Art Säurebildner den Organoverbindungen der 5. Gruppe des periodischen Systems entgegengesetzt.

¹¹⁾ Das Reaktionsprodukt krystallisierte ebensowenig wie Franklands (l. c.) Verbindungen der Boralkyle mit Alkalihydroxyden.

Das Ammoniakat ist sehr schwer löslich in absol. Äther, schwer löslich in kaltem Benzol, leichter in heißem, aus dem es beim Erkalten unverändert wieder auskrystallisiert. Leicht löslich in kaltem Methyl- und Äthylalkohol, aus dem es beim Eindunsten ebenfalls unzersetzt wieder krystallisiert. In trockenem Zustande kreide-ähnliches, luftbeständiges, beliebig haltbares, weißes Pulver. Beginnt im offenen Schmelzpunktröhrchen bei 203° ¹²⁾ unter schwacher Braunfärbung zu sintern und schmilzt oberhalb 212° unter lebhafter Gasentwicklung zu einer klaren, hellbraunen Schmelze. Im zugeschmolzenen Röhrchen werden um etwa 4° höhere Temperaturen beobachtet.

Die Darstellung des Ammoniakats gelingt auch, wenn man Bortriphenyl mit Äther im Mörtel schnell zu dünnem Brei verreibt und hierzu unter Reiben 25-proz. Ammoniakwasser gibt. Die Schwerlöslichkeit des Bortriphenyl-Ammoniakats erlaubt es, zu seiner Darstellung auch an der Luft etwas zersetztes Bortriphenyl noch zu benutzen, da sich alle Verunreinigungen mit Äther fortwaschen lassen.

Triphenylbor-Methylamin, $(C_6H_5)_3B, CH_3.NH_2$.

Zur Entwicklung des luft-freien Methylamins wie auch der später benutzten gasförmigen Amine diente ein mit nur wenig mehr als der berechneten Menge Amin-Chlorhydrat beschicktes Rundkölbchen, dessen 3-fach durchbohrter Stopfen ein Stickstoff-Einleitungsrohr, einen Tropftrichter mit 25-proz. Kalilauge und einen Rückflußkühler trug. An diesen schlossen sich 2 Natronkalkrohre und das zunächst leere Einleitungskölbchen für die ätherische Bortriphenyl-Lösung. Zuerst wurde die ganze Apparatur mit Stickstoff gefüllt, dann das Einleitungskölbchen beschickt und schließlich unter weiterem langsamen Durchleiten von Stickstoff das Methylamin in Freiheit gesetzt und unter Erwärmen vollständig in die Ätherlösung übergetrieben.

Wegen der beträchtlichen Löslichkeit dieses Ablagerungsproduktes begann die Krystallisation erst, als ein Teil des Äthers durch den Stickstoff-Strom unter Kälteerzeugung fortgeführt war. Nachdem so die Flüssigkeit stark eingeengt worden war, wurde der schneeweiße Krystallbrei scharf abgesaugt und mit Benzin gewaschen. Aus den Mutterlaugen ließ sich durch Einengen unter Benzin-Zusatz noch eine zweite Krystallisation erhalten.

Farblose Prismen, spielend löslich in Benzol, ziemlich leicht löslich in Äther oder Alkohol, fast unlöslich in Benzin. Völlig luftbeständig und haltbar. Kann z. B. aus Alkohol umkrystallisiert werden. Schmilzt nach vorhergehendem Sintern bei 208 — 209° unter beginnender Zersetzung zu einer klaren Flüssigkeit, die sich bei 210 — 211° unter Aufschäumen sehr lebhaft zersetzt.

0,0702 g Subst.: 3.1 ccm N (19° , 760 mm) (nach Dumas). — 0,0639 g Subst.: 2.31 ccm n_{10}^{20} -HCl (nach Kjeldahl).

$C_{19}H_{20}NB$ (272.99). Ber. N 5.13. Gef. N 5.16, 5.07.

Triphenylbor-Äthylamin, $(C_6H_5)_3B, C_2H_5.NH_2$.

Die in allen Lösungsmitteln sehr leicht lösliche Verbindung wurde nach völliger Entfernung des Äthers zuerst als dickes Öl erhalten. Erst nach mehrstündigem Stehen unter Stickstoff krystallisierten gut ausgebildete, dicke, vierseitige Prismen, die durch Abpressen auf Ton und Betupfen mit wenig eiskaltem Äther von der Mutterlauge befreit und aus wenig Äther umkrystallisiert wurden. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen schmilzt

¹²⁾ Alle Temperaturangaben dieser Arbeit sind unkorrigiert.

die Substanz unscharf bei 166—168° zu farbloser Flüssigkeit, die kurz oberhalb 200° unter lebhaftem Aufschäumen Äthylamin abgibt, während eine klare Schmelze von Bortriphenyl hinterbleibt.

0.2735 g Sbst.: 9.9 ccm n_{D}^{20} -HCl (nach Kjeldahl).

$C_{20}H_{22}NB$ (287.01). Ber. N 4.88. Gef. N 5.07.

Triphenylbor-*n*-Propylamin, $(C_6H_5)_3B, n-C_3H_7.NH_2$.

Krystallisierte aus dem Rohprodukt erst nach mehreren Tagen. Farblose Nadeln, allgemein äußerst leicht löslich und deshalb nur unter großen Verlusten zu reinigen. Das mit Tierkohle entfärbte, aus absol. Alkohol umkrystallisierte Präparat schmolz nach vorhergehendem Sintern bei 101—102° und zersetzte sich oberhalb 180° unter Gasentwicklung.

0.0827 g Sbst.: 2.82 ccm n_{D}^{20} -HCl (nach Kjeldahl).

$C_{21}H_{24}NB$ (301.02). Ber. N 4.65. Gef. N 4.78.

Triphenylbor-Dimethylamin, $(C_6H_5)_3B, (CH_3)_2NH$.

Krystallisierte schon nach kurzem Einleiten von Dimethylamin in die ätherische Bortriphenyl-Lösung; die Krystallisation war nach wenigen Minuten beendet, da diese Verbindung in Äther nur wenig leichter löslich ist als das Ammoniakat. Von letzterem unterscheidet sich das Dimethylamin-Additionsprodukt durch Leichtlöslichkeit in Benzol. In Benzin ist die Verbindung fast unlöslich. Zum Umkrystallisieren (in der Regel überflüssig) eignet sich u. a. absol. Alkohol. Völlig farblose, luftbeständige, an den Enden gibelartig zugespitzte, dünne, prismatische Stäbchen. Schmilzt nach vorhergehendem Sintern bei 186—187° zu klarer Schmelze unter geringer Gasentwicklung, die bei 200° sehr lebhaft wird.

0.1605 g Sbst.: 5.46 ccm n_{D}^{20} -HCl (nach Kjeldahl).

$C_{20}H_{22}NB$ (287.01). Ber. N 4.88. Gef. N 4.77.

Triphenylbor-Trimethylamin, $(C_6H_5)_3B, (CH_3)_3N$.

Gleich beim Beginn des Einleitens von Trimethylamin begann das in Äther schwer lösliche Additionsprodukt in glitzernden Kryställchen sich rein abzuscheiden, die allmählich miteinander zu rundlichen Körnern wuchsen. Vom Mono- und Dimethylamin-Additionsprodukt unterscheidet¹³⁾ sich die Verbindung scharf durch ihre Schwerlöslichkeit in Benzol, das selbst beim Kochen nicht merklich löst; bei längerem Kochen tritt allmählich Lösung unter Zersetzung ein. Auch in Alkohol ist diese Verbindung ziemlich schwer löslich. Kleine Mengen können aus Alkohol umkrystallisiert werden, wobei teils sechsseitige, teils rhombisch begrenzte, dicke, doppelbrechende Platten, teils kurze, dicke Prismen erhalten wurden, die nach vorherigem Sintern bei 135—137° unter Aufschäumen zu einer klaren, blaßgelben Flüssigkeit zusammenschmelzen. Da bei dieser Verbindung Schmelz- und Zersetzungspunkt zusammenfallen, können die beobachteten Temperaturen je nach der Schnelligkeit des Erhitzens etwas schwanken.

Bei dem Lösungsvorgang in absol. Alkohol erfolgt offenbar teilweise Dissoziation in Bortriphenyl und Trimethylamin. Man kann dies daraus schließen, daß beim Umkrystallisieren der reinen Substanz stets in geringer Menge Zersetzungsprodukte des Bortriphenyls erhalten werden. Da das Rohprodukt analysenrein ist, unterbleibt das Umkrystallisieren am besten überhaupt.

¹³⁾ Da Säuren die Anlagerungsverbindungen rückwärts glatt in Bortriphenyl und Aminalsalt spalten, könnte man die großen Löslichkeitsunterschiede benutzen, um verschiedene Amine voneinander zu trennen.

0.0989 g Sbst.: 3.30 ccm n_{10} -HCl (nach Kjeldahl).

$C_{21}H_{24}NB$ (301.02). Ber. N 4.65. Gef. N 4.68

Triphenylbor-Anilin, $(C_6H_5)_3B, C_6H_5 \cdot NH_2$.

Eine ätherische Lösung von Bortriphenyl wurde mit der genau berechneten Menge Anilin versetzt und der Äther im Stickstoff-Strom, zum Schluß im Vakuum, völlig verjagt. Es hinterblieb ein bräunliches Öl, aus dem nach Stehen über Nacht gut ausgebildete, dicke Prismen auskrystallisierten, die sich bei längerem Stehen zu rhombisch begrenzten Platten verbreiterten und bisweilen 1 cm Kantenlänge erreichten. Bei einem späteren Versuch begann die Krystallisation des Öles nach dem Animpfen sofort. Nach dem Absaugen und Anreihen mit wenig kaltem Benzin war das Anlagerungsprodukt rein. Spielend löslich in Benzol, mäßig löslich in Äther, schwer löslich in Benzin. Luftbeständig. Umkrystallisieren aus Benzol oder Äther ist nicht angängig, da beim Verdunsten des Lösungsmittels nur braune, harzige Schmierer hinterbleiben. Soll durchaus umkrystallisiert werden, was jedoch überflüssig ist, so eignet sich hierzu allenfalls Methylalkohol. Schmp. nach Sintern 138—140°, wohl unter Zersetzung.

0.1206 g Sbst.: 3.35 ccm n_{10} -HCl (nach Kjeldahl).

$C_{24}H_{22}NB$ (335.01). Ber. N 4.18. Gef. N 3.89.

Die Anlagerungsprodukte von Bortriphenyl an *N*-Monoäthyl-anilin und *N*-Dimethyl-anilin krystallisierten schwieriger als die Anilinverbindung. Wegen der unerfreulichen Eigenschaften wurde auf eine Untersuchung verzichtet. Diphenylamin schien überhaupt nicht addiert zu werden, zum mindesten ist die Additionsverbindung sehr zersetzlich.

Triphenylbor-Pyridin, $(C_6H_5)_3B, C_5H_5N$.

Krystallisierte nach dem Zugeben der berechneten Menge Pyridin zu der ätherischen Bortriphenyl-Lösung sofort rein aus. Man erhält die Verbindung auch durch Lösen von Bortriphenyl in überschüssigem Pyridin und Schütteln der Lösung mit viel Wasser. Ausbeuten fast quantitativ. Farblose, luftbeständige, zu Büscheln vereinigte prismatische Stäbchen. Leicht löslich in Pyridin, mäßig löslich in Chloroform, schwer löslich in Benzol, fast unlöslich in Alkohol und Äther. Zersetzt sich erst oberhalb 214°.

0.0854 g Sbst.: 3.25 ccm N (21°, 761 mm) (nach Dumas).

$C_{23}H_{20}NB$ (320.99). Ber. N 4.36. Gef. N 4.42.

Triphenylbor-Chinolin, $(C_6H_5)_3B, C_9H_7N$.

Krystallisierte aus dem anfangs erhaltenen bräunlichen Öle erst nach mehrtägigem Stehen unter Stickstoff. Sechseckige Prismen, fast unlöslich in Benzin, schwerlöslich in Äther und Benzol. Kann nicht aus Benzol oder Chloroform umkrystallisiert werden. Zersetzt sich unter Sintern und Braunfärbung bei etwa 160° und ist bei 170° flüssig.

0.0711 g Sbst.: 1.84 ccm n_{10} -HCl (nach Kjeldahl).

$C_{27}H_{22}NB$ (371.01). Ber. N 3.78. Gef. N 3.63.

Triphenylbor-Chinaldin, $(C_6H_5)_3B, C_{10}H_9N$.

Brauchte ebenfalls zur Krystallisation längere Zeit. Dicke Krystallplatten von rhombischem Umriß, die zweckmäßig nicht umkrystallisiert werden, weil leicht Zersetzung eintritt. Schmilzt nach Sintern bei 110—112° unter beginnender Zersetzung.

0.0924 g Sbst.: 2.48 ccm n_{10} -HCl (nach Kjeldahl).

$C_{28}H_{24}NB$ (385.02). Ber. N 3.64. Gef. N 3.76.

Triphenylbor-Piperidin, $(C_6H_5)_3B, C_5H_{11}N$.

Ist wesentlich krystallisationsfreudiger und beständiger als die beiden vorigen Verbindungen und schießt aus der eingeeigneten ätherischen Lösung der Komponenten alsbald in dicken, vierseitigen, gibelartig begrenzten Prismen an. Bei längerem Stehen der Lösung bildeten sich bisweilen granatoeder-ähnliche, abgeplattete Würfel. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, mäßig löslich in Äther. Kann umkrystallisiert werden. Schmilzt nach Sintern bei $213-214^\circ$ und entwickelt von 216° ab langsam Gasblasen.

0.1339 g Sbst.: 4.07 ccm n_{10}^{20} -HCl.

$C_{23}H_{26}NB$ (327.04). Ber. N 4.28. Gef. N 4.26.

Triphenylbor-Phenyl-hydrazin, $(C_6H_5)_3B, C_6H_5.NH.NH_2$.

Wurde zuerst als dickes, bräunliches Öl erhalten, das erst nach mehrtägigem Stehen unter Stickstoff zu krystallisieren begann. Bei einem späteren Versuch ließ sich die Krystallisation durch Animpfen sofort einleiten und die Krystallisationsgeschwindigkeit durch gelindes Anwärmen auffällig steigern. Dicke, farblose Prismen, die nach vorhergehendem Sintern bei $138-140^\circ$ zusammenschmolzen und sich beim Weitererhitzen unter Braunfärbung zersetzten. Leicht löslich in Benzol, mäßig in Äther, schwer in Benzin. Die Verbindung ist an der Luft nicht längere Zeit haltbar, sondern wird rotbraun und klebrig.

0.1208 g Sbst.: 6.64 ccm n_{10}^{20} -HCl.

$C_{24}H_{23}N_2B$ (350.02). Ber. N 8.00. Gef. N 7.70.

161. K. A. Hofmann und Walter Linnmann:**Die Wirkung von Ammoniak auf Kaliumchlorat und die Verdrängung von Chlor durch nascenten Stickstoff.**

[Aus d. Anorg.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 2. April 1924.)

Aus früheren Arbeiten von K. A. Hofmann¹⁾ hat sich ergeben, daß der Sauerstoff von Chloraten durch Osmium nicht nur in saurer, sondern auch in neutraler oder selbst in schwach alkalischer Lösung an die verschiedenartigsten Stoffe übertragen werden kann, und zwar mittels des Osmiumtetroxydes, das als starkes Oxydationsmittel wirkt und dabei zu niederem Oxyd reduziert wird, welches vom Chlorat sich wieder zum Tetroxyd aufoxydieren läßt. Grundbedingung für die prompte Übertragung des Sauerstoffs ist hierbei die Anlagerungsfähigkeit des niederen Osmiumoxydes an Chlorat, der dann die Bildung des Tetroxydes folgt nach:



Solche Anlagerungsverbindungen, die wohl ganz allgemein die stofflichen Umsetzungen bei niederen Temperaturen ermöglichen, beruhen auf dem ungesättigten Charakter ihrer Teilnehmer; das Kaliumchlorat ist im Vergleich mit dem Kaliumperchlorat ungesättigt, desgleichen ein niederes Osmiumoxyd gegenüber dem Tetroxyd.

Von dieser Erwägung ausgehend, untersuchten wir das Verhalten von gasförmigem Ammoniak gegen trocknes Kaliumchlorat in der Erwartung, daß beide als ungesättigte Moleküle über eine Anlagerungsver-

¹⁾ B. 45, 3329 [1912], 46, 1657 [1913].