

Die Substanz ist unlöslich in wäßriger Natronlauge, in Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin und Schwefelkohlenstoff, ziemlich löslich in Äther, leicht in heißem Benzol, Eisessig und Alkohol sowie in kaltem Pyridin; konz. Schwefelsäure löst unter anfänglicher Gelbfärbung zu einer rotgelben Lösung; konz. Salpetersäure färbt gelb, ohne zu lösen.

Die Untersuchung des Benzal-di- $\beta$ -naphthols sowie seiner Nitro- und Oxyderivate wird fortgesetzt.

**127. Erich Krause und Herbert Polack:  
Reindarstellung des »Triphenylboryl-natriums« und der Verbindungen  
des Bortriphenyls mit den übrigen Alkalimetallen.**

[Aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 3. März 1926.)

Vor einiger Zeit berichtete der eine von uns<sup>1)</sup> über intensiv gefärbtes „Triphenylboryl-natrium“, das in merkwürdiger Analogie zum Triphenylmethyl-natrium<sup>2)</sup> aus Bortriphenyl und Natrium-Metall entsteht. Obgleich die Verbindung damals schon krystallisiert erhalten werden konnte, bereitete doch die Isolierung und Analyse des interessanten Körpers wegen seiner außerordentlichen Empfindlichkeit auch gegen geringste Spuren von Luft erhebliche experimentelle Schwierigkeiten.

Wir haben nunmehr geeignete Methoden für die Handhabung des luftempfindlichen Stoffes ausgearbeitet, die die Durchführung der Versuche mit bemerkenswert einfachen apparativen Hilfsmitteln gestatten. Es gelang so, die Natriumverbindung in reinem, schön krystallisiertem Zustande zu isolieren und durch eine Reihe von Analysen und Umsetzungen die Formel  $(C_6H_5)_3B.Na$  zu erweisen. Weiterhin ließ sich zeigen, daß auch die sämtlichen anderen Alkalimetalle in analoger Weise mit dem Bortriphenyl in Reaktion treten. Die Reaktionsprodukte konnten sämtlich rein dargestellt werden; auch sie enthalten stets auf 1 Mol. Triphenylbor 1 g-Atom Alkalimetall. Mit Ausnahme des grünlichgelben Triphenylboryl-lithiums ähneln die Verbindungen in ihrer Farbe der orangegelben Natriumverbindung. Die Löslichkeit ist bei der Lithiumverbindung am größten und nimmt mit wachsendem Atomgewicht des Alkalimetalles ab.

Die Triphenylboryl-Alkalimetalle enthalten Äther in zum Teil auffällig fester Bindung. Die Ätherate des Triphenylboryl-lithiums und -natriums konnten als solche isoliert werden; die Ätherate der Kalium-, Rubidium- und Cäsiumverbindung verlieren ihren Äther hierzu zu leicht. Die ätherfreien Verbindungen sind heller gefärbt; beim Behandeln mit Äther werden die Ätherate zurückgebildet.

Bei der Natriumverbindung wurde die Zusammensetzung außer durch die Analyse noch durch Titration mit ätherischer Jodlösung unter Luftausschluß ermittelt. Hierbei bildet sich, nach der Gleichung:



<sup>1)</sup> E. Krause, B. **57**, 216 [1924].

<sup>2)</sup> W. Schlenk und Marcus, B. **47**, 1664 [1914].

Bortriphenyl zurück<sup>3)</sup>, das abermals mit Natrium zu reagieren vermag. Ferner konnte eine Abspaltung des Natriums durch einen sehr großen Überschuß von reinem Quecksilber erzielt werden, das bei längerem Schütteln alles Natrium unter Bildung von Natrium-Amalgam herausnimmt; die überstehende farblose Lösung von zurückgebildetem Bortriphenyl liefert mit Natrium wieder Triphenylboryl-natrium. Höherprozentiges Natrium-Amalgam von etwa 2.9% Natriumgehalt reagiert hiergegen mit ätherischer Bortriphenyl-Lösung unter Bildung von Triphenylboryl-natrium.

Triphenylmethylchlorid-Lösung gibt mit einer Lösung von Triphenylboryl-natrium Triphenyl-methyl und weiterhin Triphenylmethyl-natrium; letzteres entsteht auch aus einer fertigen Lösung von Triphenylmethyl mit dem Triphenylboryl-natrium. Aus Bortriphenyl und Triphenyl-methyl bildet sich eine intensiv rote, krystalline Verbindung. Auch sonst ist das Triphenylboryl-natrium ein äußerst reaktionsfähiger Körper. So reagiert es mit Alkylhalogeniden, z. B. Bromäthyl, augenblicklich, ebenso z. B. mit Kohlendioxyd. Das genaue Studium dieser Umsetzungen bildet den Gegenstand einer besonderen Untersuchung.

Die ätherische Lösung des Triphenylboryl-natriums leitet, wie einige Vorversuche ergaben, den elektrischen Strom; die Leitfähigkeit scheint jedoch noch geringer zu sein als die des Triphenylmethyl-natriums.

Wir prüften noch das Verhalten von Tri-cyclohexyl<sup>4)</sup> und Tri-*n*-propyl-bor gegenüber Natriummetall und fanden, daß diese Verbindungen nicht mit Natrium zu reagieren vermögen, wogegen Tri-*p*-tolylbor sich wie Triphenylbor verhält. Die ungesättigten Eigenschaften, die ihnen die Fähigkeit geben, sich mit Natrium zu verbinden, sind also offenbar nur den typischen aromatischen Vertretern der Boralkyle eigentümlich. Als unbedingt notwendiger Vermittler der ungesättigten Eigenschaften ist jedoch ohne Zweifel das Bor anzusehen, da ja die Phenylverbindungen anderer Elemente, sofern sie gesättigt sind, kein Natrium addieren. Das Bor zeigt hier wiederum einen eigenartigen Valenzüberschuß, der es, mag man ihn auch nur als Nebenvalenz deuten, in auffällige Parallele zum Kohlenstoff stellt.

Ehe wir an eine nähere theoretische Auswertung unserer Beobachtungen herangehen, möchten wir unser Versuchsmaterial noch wesentlich vermehren. Wir bitten unsere HHrn. Fachgenossen, uns das Gebiet weiterhin zu überlassen.

### Beschreibung der Versuche.

#### Darstellung des Ausgangsmaterials.

Die Untersuchung der Einwirkungsprodukte der Alkalimetalle auf Bortriphenyl verlangt einen hohen Grad von Reinheit des Ausgangsmaterials, insbesondere des Bortriphenyls, weil sonst Nebenprodukte entstehen, die den eigentlichen Verlauf der Reaktion kaum mehr erkennen lassen. Ein wesentlicher Teil unserer Arbeit bestand deswegen in der Ausarbeitung einer Methode für die Darstellung von sehr reinem Bortriphenyl, das nach dem Verfahren von E. Krause und R. Nitsche<sup>5)</sup> gewonnen wurde. Die Vorschrift läßt sich bei Bedarf größerer Mengen zur Zeitersparnis in der Weise abändern, daß man die Bildung des Phenyl-magnesiumbromids teil-

<sup>3)</sup> Bortriphenyl reagiert nicht mit Jod.

<sup>4)</sup> Über das Tri-cyclohexyl- und Tri-*p*-tolylbor werden wir demnächst berichten.

<sup>5)</sup> B. 55, 1261 [1922]; D. R. P. 371467, Kl. 12 o.

weise bei gleichzeitiger Anwesenheit des Borfluorids vor sich gehen läßt. Ein Tetraphenyl-diboran, für dessen Bildung ja hier eine Möglichkeit gegeben wäre, beobachteten wir bei dieser Arbeitsweise nicht. Man verfährt wie folgt.

In einem Kolben von 2 l Inhalt läßt man 48 g Magnesium-Späne unter 600 ccm absol. Äther mit 160 g Brom-benzol reagieren. Inzwischen leitet man in 500 ccm absol. Äther die aus einem Gemisch von 10,4 g Kaliumborfluorid und 16 g Borsäure-anhydrid mit konz. Schwefelsäure entwickelte Menge Borfluorid und gibt hierzu weitere 160 g Brom-benzol. Die Mischung wird mit Hilfe eines Tropftrichters vorsichtig in die über dem unverbrauchten Magnesium stehende Phenylmagnesiumbromid-Lösung eingetragen, wobei sehr lebhaftere Reaktion erfolgt und die Flüssigkeit sich alsbald in zwei Schichten trennt. Zum Schluß wird noch 1 Stde. auf dem Wasserbad gekocht und hierauf das gesamte Reaktionsprodukt unter portionsweisem Abdestillieren des Äthers in einen 1 l fassenden Jenaer Destillierkolben mit Ansatzrohr übergeführt. Vor Beginn der Destillation wird der Kolben im elektrischen Luftbade langsam auf 250° erhitzt und nun erst mit einer Öl-Luftpumpe auf etwa 6 mm evakuiert. Das lästige Erstarren des Bortriphenyls im Ansatzrohr verhindert besonders gut ein in dieses eingeschobenes Kupferrohr. Die Temperatur des Bades wird allmählich auf 350° gesteigert. Ausbeute etwa 80 g.

Das rohe Bortriphenyl wird noch einmal unter Stickstoff im Vakuum destilliert, ist jedoch dann meistens immer noch gelblich. Die letzten Verunreinigungen lassen sich, wenigstens sofern Gummistopfen<sup>6)</sup> verwendet werden, durch Destillation kaum vollständig entfernen, leicht dagegen durch Umkrystallisieren in der beistehend gezeichneten Apparatur (Fig. 1).

Drei je 200 ccm fassende Rundkolben A, B, C, von denen A und B seitliche Ansatzrohre a, b tragen, sind mit ihren Halsen derart verschmolzen, daß diese in einer Halbkugelfläche liegen. a ist am Ende geschlossen, durch b wird die Apparatur unter Erwärmen mit einer leuchtenden Flamme mit der Hochvakuumpumpe evakuiert und dann mit reinstem<sup>7)</sup> Stickstoff gefüllt. Das gebogene Ansatzrohr b wird durch einen Gummistopfen mit dem das erstarrte Bortriphenyl enthaltenden Fraktionierkolben D, der bei der zweiten Destillation als Vorlage diente, verbunden und derart in ein Stativ eingespannt, daß dieser senkrecht steht. Nun wird bei d evakuiert, das Bortriphenyl geschmolzen und b etwas vorgewärmt. Jetzt schiebt man b durch den Gummistopfen bis auf den Boden des Fraktionierkolbens und drückt durch bei d eingelassenen Stickstoff alles Bortriphenyl nach B. Nach dem Erkalten werden in gleicher Weise noch 150 ccm absol. Äther eingesaugt und auf die 3 Kugeln verteilt, um beim Evakuieren den Stickstoff durch den Ätherdampf vollständig verdrängen zu können. Nun wird b zur Capillare verengt, evakuiert, bis der Stickstoff verdrängt ist, und dann abgeschmolzen.

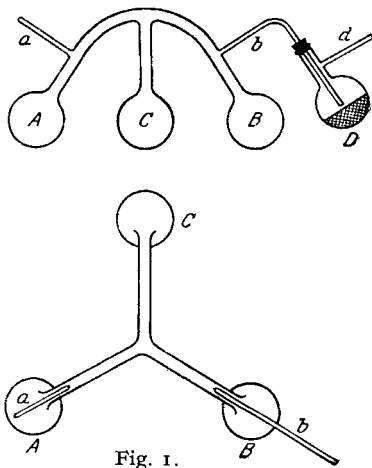


Fig. 1.

In der beschriebenen Apparatur, die auch sonst wegen ihrer Billigkeit für das Umkrystallisieren luftempfindlicher Körper zu empfehlen

<sup>6)</sup> Abgesehen von spurenweisem Luftzutritt greift das Bortriphenyl den Gummi stark an.

<sup>7)</sup> Der käufliche Bombenstickstoff bedarf sorgfältiger Reinigung.

ist, läßt sich das Bortriphenyl beliebig oft aus demselben Äther unter geringsten Verlusten umkrystallisieren. Man gießt durch entsprechendes Neigen allen Äther nach B und setzt die 3 Kugeln in ein Wasserbad von etwa 45°. Wenn der Äther mit Bortriphenyl gesättigt ist, wird nach A dekantiert und hierauf durch Kühlen von B der größte Teil des Äthers hierhin zurückdestilliert und aufs neue mit Bortriphenyl gesättigt. Die Lösung wird wieder nach A gegossen, dort eingengt usw. Ist alles Bortriphenyl nach A hinübergelöst, so wird hier mit Eis-Kochsalz gekühlt, die Mutterlauge nach C gegossen und der zurückbleibende Krystallkuchen mit wenig von der Mutterlauge zurückdestilliertem Äther gewaschen. Mit dem gesamten wieder nach A destillierten Äther beginnt man die zweite Krystallisation rückwärts von A nach B. Das Bortriphenyl ist jetzt in der Regel völlig rein und schneeweiß, könnte jedoch zwischen den beiden Kugeln A und B noch beliebig oft umkrystallisiert werden, während die dritte Kugel C zur Aufnahme der Mutterlaugen dient. Obgleich bei der beschriebenen Arbeitsweise kein Abfiltrieren stattfindet, läßt sich ein sehr hoher Reinheitsgrad erzielen.

Das reine Bortriphenyl, das sich zum Schluß entweder in A oder in B befindet, wird nunmehr in der geschlossenen Apparatur geschmolzen. Nach dem Erkalten läßt man durch das Ansatzrohr a bzw. b reinen Stickstoff einströmen und sprengt die Kugel oberhalb des Ansatzrohres ab, während ein dauernder Stickstoff-Strom die Luft fernhält. Aus dem abgesprengten Kolben wird das Bortriphenyl sofort mit Hilfe der beistehend abgebildeten Vorrichtung (Fig. 2) auf kleine Glaskugeln gefüllt. Diese werden mit den Capillaren nach unten in das birnenförmige Gefäß gebracht, dessen unteres Ansatzrohr ein Kupferrohr enthält. Dieses, oben geschlossen und nur mit seitlichen Öffnungen versehen, verhindert gleichzeitig das Hineingleiten der Capillaren und das Erstarren des Bortriphenyls innerhalb des Gummistopfens. Evakuiert und mit Stickstoff gefüllt, wird das Gefäß durch den Gummistopfen mit dem Bortriphenyl-Kolben verbunden. Nach Anschluß der Hähne wird evakuiert, wobei Hahn 1 und 2 offen sind, und das Bortriphenyl geschmolzen. Das Rohr des Gefäßes wird nun in das geschmolzene Bortriphenyl geschoben und angewärmt. Nun schließt man Hahn 1 und läßt durch den Dreiweghahn vorsichtig Stickstoff einströmen. Das Bortriphenyl steigt in das obere Gefäß und zum kleinen Teil in die Ampullen. Durch vorsichtiges Öffnen von Hahn 1 hält man das Niveau etwa 2—3 cm über dem oberen Ende des Kupferrohres. Nach wenigen Sekunden sind die Glaskugeln gefüllt. Man läßt erkalten, schüttelt sie aus dem Gefäß heraus und schmilzt die Capillaren ab.

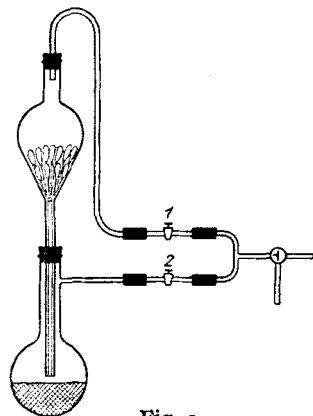


Fig. 2.

#### Triphenylboryl-natrium, $(C_6H_5)_3B.Na$ .

Die Reindarstellung dieser Verbindung wie auch der Einwirkungsprodukte aller anderen Alkalimetalle auf Bortriphenyl gelang bei Verwendung der auf S. 781 abgebildeten Glasapparatur (Fig. 3). Die Kugeln A und B besitzen etwa 200 ccm Inhalt; durch das Ansatzröhrchen kann während der

Beschickung des Reaktionskolbens A, die durch das Rohr L, erfolgt, Stickstoff eingeleitet werden. Bei a und b ist die Apparatur beweglich aufgehängt, so daß der Reaktionskolben mit Hilfe einer bei c angreifenden kleinen Pleuelstange, die von einer elektrisch angetriebenen Holzscheibe aus betätigt wird, in lebhaft schüttelnde Bewegung versetzt werden kann.

In die sorgfältig getrocknete und mit reinstem Stickstoff gefüllte Apparatur bringt man durch L, eine Glaskugel mit Bortriphenyl, zertrümmert sie in A, füllt, auf beide Kugeln verteilt, 150 ccm besonders sorgfältig gereinigten Äther hinzu und preßt in A etwa 1 g Natrium als Draht von 1 mm Stärke ein. Nun zieht man L, zur Capillare aus, evakuiert nach Zuschmelzen des Ansatzröhrchens, bis der Ätherdampf allen Stickstoff verdrängt hat, und schmilzt schließlich die Capillare zu.

Schon während des Einpressens des Natriums gehen von dem Draht, der sofort ein goldglänzendes Aussehen annimmt, gelbe Schlieren in den Äther, die sich zuerst infolge praktisch nicht auszuschließender Verunreinigungen wieder entfärben. Nach etwa 1 Min. zeigt jedoch der Äther bereits eine einer Kaliumchromat-Lösung ähnliche, leuchtend gelbe Farbe. Beim Schütteln vertieft sich die Farbe rasch weiter und erscheint in dünner Schicht am Glase schwachgrün, bleibt jedoch in der Durchsicht tief chromatfarben. Nach etwa 20 Min. zeigt sich eine feine Trübung, und gleich darauf krystallisiert das Triphenylboryl-natrium in der ganzen Flüssigkeit als seidig schimmernder, gelber Schleier aus. Nach weiterem 2-stdg. Schütteln gießt man die Lösung mit den aufgeschwemmten Kryställchen vom Natriumdraht ab zur zweiten Kugel und dekantiert nach dem Absitzen die überstehende klare Lösung zum Natrium zurück. Krystallisiert bei weiterem Schütteln nichts mehr aus, so wird die Lösung wieder nach B gegossen und hier durch

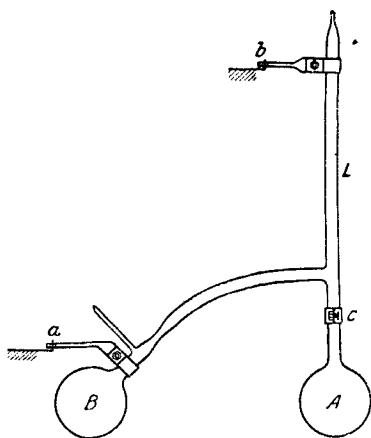


Fig. 3.

Kühlen von A zur Hälfte eingengt. Beim Stehen der konz. Lösung über Nacht krystallisieren oft besonders große, bisweilen 5 mm lange, rotgelbe Nadeln aus. Die Mutterlauge wird nach A zurückgegossen und der Krystallbrei mit wenig zurückdestilliertem Äther gewaschen. Nunmehr wird die Apparatur durch die Capillare, die in einem Vakuum-Hahnöffner nach Stock<sup>8)</sup> oder in einem Gummischlauch abgebrochen wird, mit Stickstoff gefüllt und hierauf die die reine Natriumverbindung enthaltende Kugel B an der verjüngten Stelle abgeschmolzen, während durch das Ansatzrohr Stickstoff strömt<sup>9)</sup>. Hierauf wird die Kugel evakuiert, zur Entfernung des Ätherdampfes mehrmals mit Stickstoff ausgespült und zugeschmolzen.

Das so gewonnene reine Triphenylboryl-natrium bildet einen Filz von orangegelben, seidig glänzenden Nadeln. Die Ausbeuten sind, abgesehen von

<sup>8)</sup> B. 51, 985 [1918].

<sup>9)</sup> An der glühenden Glaswand bildet sich aus dem Ätherdampf Aldehyd, der wenn er nicht durch den Stickstoff weggeführt wird, mit der Natriumverbindung reagiert

den beim Waschen entstehenden geringen Verlusten, fast quantitativ; die Umsetzung selbst verläuft bei etwa 10-stdg. Schütteln völlig quantitativ.

Das in der beschriebenen Weise dargestellte Triphenylboryl-natrium enthält noch Krystall-Äther, und zwar ergeben die Analysenwerte, wenn bei 0° auf 6 mm evakuiert worden war, einen Gehalt von 1 Mol. Äther für 1 Mol. Natriumverbindung. Beim Erhitzen auf 100° unter 6 mm Druck gehen nur ungefähr 30% des Äthers verloren, und erst oberhalb 180° wird die Abspaltung des Äthers vollständig. Das ätherfreie Präparat ist schwach citronengelb und nimmt bei gewöhnlicher Temperatur wieder Äther auf unter Rückbildung der ursprünglichen Farbe.

Wir begnügten uns nicht damit, die Menge des abgespaltenen Äthers aus den Gewichtsverlusten zu bestimmen, sondern wiesen den Äther noch als solchen nach, indem wir ihn, ausgehend von einer größeren Portion der Natriumverbindung, in einer mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage verdichteten und durch Siedepunkt und Reaktionen identifizierten.

Analyse des bei 0° und 6 mm vom Ätherüberschuß befreiten Ätherats:

0.2300 g Sbst.: 0.0484 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>10)</sup>. — 0.7048 g Sbst. verbrauchten nach Überführung des Bors in Borsäure 20.6 ccm *n*<sub>10</sub>-KOH.

(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>B.Na, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O = C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>OBNa (399.02).

Ber. Na 6.78, B 3.19. Gef. Na 6.81, B 3.16.

Analyse des bei 15° und 6 mm vom überschüssigen Äther befreiten Ätherats:

0.1670 g Sbst.: 0.0354 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Gef. Na 6.86.

Bezüglich der Analyse der ätherfreien Verbindung vergl. die später beschriebene Titration mit Jod.

Für die Bildung des Triphenylboryl-natriums ist die Anwesenheit von Äther nicht unbedingt erforderlich. Schüttelt man eine Lösung von Triphenylbor in Benzol unter den vorhin angegebenen Versuchsbedingungen mit Natriummetall, so färbt sich das Benzol anfangs goldgelb; die Natriumverbindung scheidet sich jedoch sehr bald als in Benzol unlöslicher, krystalliner Niederschlag aus, und das überstehende Benzol ist farblos. Bei Anwesenheit von Verunreinigungen erfolgt keine Ausscheidung, und das Benzol bleibt gefärbt.

Die Darstellung des Triphenylboryl-natriums gelingt auch, wenn man statt des Natrium-Metalls Natrium-Amalgam mit etwa 2.9% Natrium oder mehr verwendet. Hiergegen nimmt überschüssiges reines Quecksilber das Natrium aus dem Triphenylboryl-natrium beim Schütteln mit der ätherischen Lösung innerhalb von etwa 10 Stdn. vollständig heraus<sup>11)</sup>. Die überstehende Lösung ist farblos und enthält wieder Bortriphenyl, das aufs neue mit Natrium in Reaktion treten kann.

Das Triphenylboryl-natrium löst sich, auch wenn es vom Äther völlig befreit worden war, in Äther wieder mit leuchtend gelber Farbe. 100 ccm Äther lösen bei 18° 0.08 g. Sowohl in Lösung wie auch in festem Zustande ist das Triphenylboryl-natrium auch am Licht unverändert haltbar. An der Luft entfärben sich die Lösungen augenblicklich unter Trübung; die feste

<sup>10)</sup> Zur Natrium-Bestimmung wurde die Substanz mit Alkohol zersetzt und in eine Platinschale gespült. Hierauf wurde das Bor durch Abrauchen mit Flußsäure und Schwefelsäure entfernt und gegläht.

<sup>11)</sup> Dem Triphenylmethyl-natrium entzieht auch ein großer Überschuß von Quecksilber das Natrium nicht.

Substanz wird, an die Luft gebracht, sofort entfärbt und nach einiger Zeit klebrig. Das Oxydationsprodukt setzt beim Schütteln mit schwefelsaurer Jodkalium-Lösung und Äther Jod in Freiheit. Mit Wasser bildet das Oxydationsprodukt eine von organischen Substanzen getrübe Lösung, die Titanschwefelsäure deutlich rotgelb färbt.

Die ätherische Lösung des Triphenylboryl-natriums bildet mit ätherischer Jodlösung bei Ausschluß von Luft unter Ausscheidung von Natriumjodid Bortriphenyl zurück, das, mit Natrium zur Reaktion gebracht, aufs neue Triphenylboryl-natrium liefert. Die Einwirkung des Jods ließ sich quantitativ verfolgen. Die Kugel B der bei der Darstellung der Natriumverbindung benutzten Apparatur erhielt zu diesem Zwecke ein Ansatzrohr zum Eintropfen der ätherischen Jodlösung, während Stickstoff, der durch die Capillare des Beschickungsrohres eingeleitet wurde, die Luft fernhielt. Die Menge der Natriumverbindung wurde erschlossen aus dem Gewicht des zur Reaktion gebrachten Bortriphenyls.

1.5434 g  $(C_6H_5)_3B$  verbrauchten, in die Natriumverbindung übergeführt, 0.7950 g Jod, während sich ein Verbrauch von 0.8097 g berechnet.

Es schien uns noch von Interesse, das Verhalten von Triphenylboryl-natrium gegenüber Triphenyl-methyl und Triphenylmethylchlorid zu untersuchen. Wir benutzten hierzu unsere zur Herstellung des Triphenylboryl-natriums dienende Zweikugel-Apparatur, deren gebogenes Rohr ein seitlich angeschmolzenes, ebenfalls gebogenes Rohr mit einer dritten Kugel trug. In dieser wurde einmal in bekannter Weise eine Triphenylmethyl-Lösung durch Schütteln von Triphenyl-chlor-methan mit Quecksilber hergestellt, ein andermal befand sich in ihr eine ätherische Lösung von Triphenyl-chlor-methan. Durch entsprechendes Neigen wurden die Lösungen mit der in beschriebener Weise hergestellten Lösung von Triphenylboryl-natrium vereint. Die Mischung von Triphenylmethyl- und Triphenylborylnatrium-Lösung färbte sich innerhalb von  $\frac{1}{2}$  Min. tief dunkelrot, was einen Übertritt des Natriums vom Bortriphenyl zum Triphenyl-methyl sehr wahrscheinlich macht. Eine ebensolche Rotfärbung ergab die Lösung des Triphenyl-chlor-methans mit der des Triphenylboryl-natriums.

Einfluß von Verunreinigungen auf den Verlauf der Reaktion zwischen Bortriphenyl und Natrium.

Ist das Bortriphenyl, das zur Herstellung der Natriumverbindung dient, nicht ganz rein oder spurenweise oxydiert, so tritt neben der Gelbfärbung bald eine intensiv grüne Farbe auf. Es krystallisieren zwar auch gelbe Nadeln aus, lösen sich jedoch bei weiterem Schütteln wieder auf. Eindampfen führt zu einer viscosen, braunen Schmiere, die sich nur schwer in Äther wieder löst. Bei sehr langem Schütteln wird die Farbe prächtig indigoblau, in der Durchsicht dichroitisch rubinrot. Bei einem Versuch mit Bortriphenyl, das Aryl-borhalogenide enthielt, beobachteten wir eine saftig grüne Färbung; aus der Lösung ließen sich grüne Krystalle isolieren. Die Beobachtungen eröffnen interessante Ausblicke für eine Möglichkeit der Darstellung von Aryl-polyboranen bzw. ihrer Natriumverbindungen und werden von uns näher verfolgt.

#### Triphenylboryl-lithium, $(C_6H_5)_3B.Li$ .

Darstellung genau analog der Natriumverbindung in der dort beschriebenen Apparatur. Es wurde etwa 1 g Bortriphenyl mit  $\frac{1}{2}$  g blanken Lithium-Schnitzeln von etwa  $\frac{1}{2}$  mm Dicke in 100 ccm absol. Äther zur Reaktion gebracht. Gleich nach dem Einbringen des Lithiums sinken von den auf dem Äther schwimmenden Schnitzeln gelbe Schlieren herab. Nach etwa 5 Min.

langem Schütteln zeigt die Lösung die Farbe einer gesättigten Kaliumchromat-Lösung; bei weiterem Schütteln vertieft sich die Farbe über Rotgelb nach Rubinrot. Bei immer weiter steigender Konzentration erscheint die Flüssigkeit schließlich in der Durchsicht dichroitisch goldkäferfarbig, in dünnen Schichten am Glase olivgrün. Die Reaktion ist nach etwa 6-stdg. Schütteln beendet. Ausscheidung von Krystallen erfolgt während des Schüttelns nicht.

Die abgegossene Flüssigkeit wird in der Kugel B bis auf wenige Kubikzentimeter eingengt. Beim Stehen über Nacht krystallisieren gut ausgebildete, bisweilen mehrere Millimeter lange, dreiseitige Pyramiden von grün-gelber Farbe, die durch Umkrystallisieren in derselben Kugel gereinigt werden. Die Krystalle enthalten wie die der Natriumverbindung 1 Mol. Krystall-Äther, den sie fast ebenso schwer abgeben wie diese. Während der Entfernung des Äthers durch Erhitzen im Vakuum tritt gegen 80° eine Braunrotfärbung auf, die sich beim Weitererhitzen bei etwa 200° in Grünschwartz verändert. Hierbei schmilzt die Substanz nach Sintern zusammen, ohne sich jedoch zu zersetzen.

Das Triphenylboryl-lithium ist wesentlich leichter löslich als die Natriumverbindung. Die ätherische Lösung besitzt braungelbe Farbe und wird durch Luftzutritt oder Jodlösung entfärbt.

0.3795 g Sbst.: 0.0824 g  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ . —  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{BLi}$  (248.88). Ber. Li 2.79. Gef. Li 2.74.

Der Lithium-Gehalt wurde wie bei der Natriumverbindung auch durch Titration mit ätherischer Jodlösung ermittelt. 0.9762 g  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B}\cdot\text{Li}$ , erhalten aus 0.9490 g  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B}$ , verbrauchten 0.4550 g Jod, während sich 0.4978 g berechnen. Der Versuchsfehler ist noch erträglich, zumal bei Berücksichtigung der Schwierigkeit, die Bedingung des quantitativen Umsatzes des Bortriphenyls mit dem Lithium voll zu erfüllen.

#### Triphenylboryl-kalium, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B}\cdot\text{K}$ .

Darstellung analog der Natriumverbindung. Der verwendete Äther wurde über Kaliumdraht getrocknet. Bei der Beschickung der Apparatur mit Kaliumdraht hält man das Einfüllrohr zweckmäßig ätherfeucht, da das Metall sonst in lästiger Weise am Glase festklebt. Der zuerst spurenweis blau anlaufende Kaliumdraht wird in Berührung mit der Bortriphenyl-Ätherlösung sofort metallglänzend, und unter Bildung gelber Schlieren färbt sich die Lösung gelb. Der Farbton ist heller als bei der Natriumverbindung und vertieft sich nicht über Gelb weiter, da wegen der viel geringeren Löslichkeit schon nach kurzem Schütteln das Triphenylboryl-kalium feinkristallin sich ausscheidet. Man setzt das Schütteln so lange fort, bis die Flüssigkeit einen Stich ins Grüne erhält, schlämmt dann die Krystalle nach der Kugel B, gießt die Mutterlauge zurück und reinigt durch Waschen mit zurückdestilliertem Äther. Das vom anhaftenden Äther befreite Triphenylboryl-kalium bildet ein feinkristallines, stäubendes Pulver von schwefelgelber Farbe; bei größeren Krystallen spielt der Farbton mehr nach Orange. Zur Analyse wurde der Äther durch Erhitzen im Vakuum (12 mm) auf 180° völlig entfernt.

0.9060 g Sbst.: 0.2790 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . —  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{BK}$  (281.04). Ber. K 13.91. Gef. K 13.82.

An die Luft gebracht, zersetzt sich das Triphenylboryl-kalium unter Erhitzung, und zwar wesentlich lebhafter als die Natriumverbindung, so daß das ätherfreie Präparat, plötzlich an die Luft gebracht, zu einer kohligen Masse verglimmt. Das bei langsamem Luftzutritt erhaltene Oxydationsprodukt



bildet ein weißes Pulver, das von Wasser nur schwer benetzt wird, sich in Alkohol jedoch klar löst. Mit Titanschwefelsäure erhält man mit der wäßrigen Aufschwemmung Reaktion auf Wasserstoffperoxyd.

#### Triphenylboryl-rubidium, $(C_6H_5)_3B.Rb.$

Das Rubidium-Metall wurde in bekannter Weise durch Destillation von Rubidiumchlorid mit Calcium-Spänen im Hochvakuum dargestellt und sofort bei der Darstellung in dünnwandige Glaskügelchen gefüllt. Bei der Beschickung der Apparatur wurde eine der Kugeln in dem mit Stickstoff gefüllten Reaktionskolben zertrümmert, Äther und Bortriphenyl zugegeben und in üblicher Weise evakuiert und zugeschmolzen. Die ätherische Bortriphenyl-Lösung wurde zunächst nach der Kugel B gegossen, das zurückgebliebene Metall mit zurückdestilliertem Äther abgespült, zwecks Vergrößerung der Oberfläche im Paraffinbade geschmolzen und durch Schütteln zerteilt. Gießt man nun die ätherische Bortriphenyl-Lösung zum Rubidium zurück, so färbt sich das Metall zwar unter Bildung von Triphenylboryl-rubidium oberflächlich gelb, geringste nicht vermeidbare Beimengungen veranlassen jedoch zugleich die Bildung eines weißen Niederschlages, der das Rubidium-Metall bedeckt. Aus diesem Grunde muß das Rubidium zur Schaffung einer neuen Oberfläche in der beschriebenen Weise erneut geschmolzen werden. Nach 2-maliger Wiederholung des Verfahrens sind die störenden Verunreinigungen beseitigt, und die Reaktion verläuft jetzt wie beim Kalium.

Das Triphenylboryl-rubidium ähnelt der Kaliumverbindung; die Farbe erinnert an Bariumchromat. Die Verbindung verliert bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum schon fast allen Äther. Vor der Analyse wurde bei 12 mm Druck auf 180° erhitzt.

0.9554 g Sbst.: 0.3806 g  $Rb_2SO_4$ . —  $C_{18}H_{15}BRb$  (327.39). Ber. Rb 26.10. Gef. Rb 25.50.

#### Triphenylboryl-cäsium, $(C_6H_5)_3B.Cs.$

Die Reaktion zwischen Triphenylbor und Cäsium-Metall verläuft wie beim Rubidium. Auch in den Eigenschaften ähnelt das Triphenylboryl-cäsium sehr der Rubidiumverbindung, nur ist es etwas dunkler gelb und vielleicht noch etwas schwerer löslich als diese. Es verliert ebenfalls seinen Äther sehr leicht. Beim Erhitzen im Vakuum auf 240–250° zersetzt es sich, und zwar eigentümlicherweise unter Abspaltung von Benzol.

0.8395 g Sbst.: 0.4032 g  $Cs_2SO_4$ . —  $C_{18}H_{15}BCs$  (374.75). Ber. Cs 35.44. Gef. Cs 35.27.