

und der Rückstand mit Wasser vermischt. Die ausgeschiedenen gelben Flocken wurden abfiltriert, in Natriumbisulfit gelöst, mit Salzsäure wieder gefällt und aus Eisessig umkrystallisiert. Schmp. 204–205⁰, auch bei der Mischprobe mit reinem Phenanthrenchinon.

Leningrad, Chem. Laborat. d. Medizin. Instituts.

43. Erich Krause und Herbert Polack: Beiträge zum Valenz-Problem des Bors, III.: Die Valenz-Äußerungen des Bors im Tri-cyclohexyl- und Tri-*p*-tolyl-bor.

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

(Eingegangen am 29. Dezember 1927.)

Die eigentümlichen Valenz-Verhältnisse des Bors im Triphenylbor¹⁾, das Ammoniak und Stickstoffbasen zu auffallend beständigen, nicht luftempfindlichen Nebenvalenz-Verbindungen addiert²⁾ und sich mit Alkalimetallen zu intensiv gefärbten, äußerst luftempfindlichen, den Triarylmethylalkalimetallen merkwürdig analogen Körpern von der Formel $(C_6H_5)_3B.Me$ vereinigt³⁾, veranlaßten uns, das bisher unbekannte Tri-*p*-tolyl- und Tri-cyclohexylbor darzustellen und auf ihr Verhalten etwas näher zu prüfen.

Das Tri-*p*-tolylbor ähnelt in seinen Eigenschaften dem Triphenylbor. Es ist selbst luftempfindlich, bildet jedoch mit Stickstoffbasen gegen Sauerstoff indifferentere Additionsverbindungen, von denen das Ammoniakat, Pyridinat und Piperidinat als prächtig krystallisierte Körper isoliert wurden. Die Vereinigung von Base und Tri-*p*-tolylbor ergibt eine beträchtliche Wärme-Entwicklung. Auch mit Alkalimetallen reagiert die Tolylverbindung in gleicher Weise wie Triphenylbor; die Reaktionsprodukte scheinen indessen nur schwierig zu krystallisieren, weshalb wir auf ihre Reindarstellung verzichteten.

Ganz anders als die typischen aromatischen Verbindungen verhält sich das Tri-cyclohexylbor. Zunächst ist es weit empfindlicher gegen Luft-Sauerstoff. Auf Filtrierpapier gebracht, zerfließen die Krystalle unter Rauch-Entwicklung, und bei genügender Menge tritt Entflammung ein. Mit Ammoniak, Pyridin und Piperidin vereinigt sich Tri-cyclohexylbor ebenfalls unter deutlicher Wärme-Entwicklung; von den entstandenen Additionsprodukten sind jedoch die mit Ammoniak und Pyridin empfindlich gegen Luft-Sauerstoff und zersetzen sich unter starker Selbsterhitzung, wobei die Basen abgespalten werden. Das Anlagerungsprodukt an das stärker basische Piperidin ist in festem Zustande an der Luft beständiger, jedoch werden die Lösungen, in denen es offenbar weitgehend dissoziiert ist, vom Luft-Sauerstoff rasch zersetzt. Mit Alkalimetallen reagiert das

¹⁾ Erich Krause und Rudolf Nitsche, B. 55, 1261 [1922].

²⁾ Erich Krause, B. 57, 813 [1924].

³⁾ Erich Krause, B. 57, 216 [1924]; Erich Krause und Herbert Polack, B. 59, 777 [1926].

Tri-cyclohexyl-bor ebensowenig wie der hierauf untersuchte Vertreter der aliphatischen Reihe, das Tri-*n*-propyl-bor⁴⁾.

Beschreibung der Versuche.

Tri-*p*-tolyl-bor, (*p*-C₇H₇)₃B.

Das Tri-*p*-tolyl-bor wurde in enger Anlehnung an die für die Darstellung des Triphenylbors letzthin⁵⁾ gegebene Vorschrift gewonnen. Mengenverhältnisse: 48 g Magnesium-Späne, 600 ccm absol. Äther, 2 × 170 g *p*-Brom-toluol, 120 g Kaliumborfluorid-Borsäure-anhydrid-Mischung und noch einmal 500 ccm absol. Äther zum Lösen des Borfluorids und der 2. Hälfte des *p*-Brom-toluols. Der Reaktionsverlauf gleicht bis auf die Farben-Erscheinungen dem bei der Darstellung von Triphenylbor. Während jedoch bei letzterem erst am Ende der Reaktion eine schwache Gelbfärbung auftritt, erscheint diese hier eher und vertieft sich schließlich bis zu kräftigem Gelb⁶⁾. Das Abdestillieren des Äthers muß wegen der noch größeren Neigung zum Schäumen besonders langsam und vorsichtig geschehen. Die in einem Jenaer Fraktionierkolben von 1 l Inhalt eingengten Rückstände werden im elektrischen Luftbade bei Atmosphärendruck langsam auf 250° erhitzt, um den letzten Äther und niedrig siedende Anteile zu entfernen; hierauf läßt man erkalten und setzt den erstarrten Kolbeninhalt so lange dem Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe aus, bis der Druck auf 13 mm gesunken ist. Wegen des als Vorlauf erscheinenden festen Ditolyls und des hohen Schmelzpunktes der Borverbindung ist die Gefahr einer Verstopfung des Ansatzrohres trotz eingelegten Kupferrohres erheblich. Man sorgt deshalb für ein plötzliches Einsetzen einer raschen Destillation, indem man kurz vor Beginn der Destillation durch den Dreiweghahn⁷⁾ etwas Stickstoff einströmen läßt und erst wieder auf Vakuum schaltet, wenn die Temperatur des Luftbades um etwa 20° gestiegen ist. Bei einer Temperatur des Luftbades von 300—320° und 20 mm Druck geht zwischen 200° und 230° zunächst der Vorlauf über; es folgt hierauf das rohe Tri-*p*-tolyl-bor zwischen 230° und 280° bei einem Druck von 20—16 mm; die Luftbad-Temperatur wird bis auf 360° gesteigert. Ausbeute an Rohprodukt 100 g = 50% der Theorie.

Das Rohprodukt ist im Schmelzfluß orange, nach dem Erstarren gelbrot. Bei einer nochmaligen Destillation aus einem Metallbade geht fast ohne Vor- und Nachlauf bei 12 mm Druck das allermeiste konstant zwischen 233° und 234° (unkorr.) über. Auch das doppelt destillierte Produkt hat eine lebhaft gelbe Farbe; die Lösung ist hellgelb mit starker bläulicher Fluorescenz. Zur weiteren Reinigung wird in der früher beschriebenen Drei-Kugel-Apparatur⁶⁾ unter völligem Luft-Ausschluß 3-mal aus Äther umkrystallisiert. Das reine Tri-*p*-tolyl-bor krystallisiert in schneeweißen, derben Krystallen vom Aussehen des Kaliumchlorids, die nicht, wie Tri-

4) Erich Krause und Rudolf Nitsche, B. 54, 2789 [1921]. — Bei dieser Gelegenheit sei der Schmelzpunkt des Tri-*n*-propyl-bors nachgetragen: Schmp. — 56° (unkorr., Pentan-Thermometer).

5) Erich Krause und Herbert Polack, B. 59, 779 [1926].

6) Eine Verfolgung dieser Beobachtung ist in Angriff genommen.

7) Wegen der Gefahr einer Verstopfung durch mitgerissene feste Teilchen müssen Hähne mit weiter Bohrung verwendet oder ein mit Glaswolle gefülltes, etwa 50 cm langes Glasrohr hinter die Vorlage geschaltet werden.

phenylbor, zu Krystallkuchen verwachsen. Oberhalb 175° schmilzt das Präparat zu einer farblosen, stark lichtbrechenden Flüssigkeit, die bei Gegenwart von Äther-Dampf beim Erstarren die Erscheinung des Spratzens zeigt.

Additionsverbindungen des Tri-*p*-tolyl-bors mit Stickstoffbasen.

Allgemeines: Für die Darstellung dieser Präparate kann auch das gelbe, nur durch Destillation gereinigte Tri-*p*-tolyl-bor Verwendung finden. Da das aus dem Schmelzfluß krystallisierte Produkt sich im Äther auch beim Sieden nur sehr langsam löst, wurden die Lösungen unter Druck hergestellt. Ein mit absol. Äther und einer Tri-*p*-tolyl-bor-Ampulle beschickter Jenaer Fraktionierkolben wird nach dem Zertrümmern der Ampulle evakuiert und verschlossen in ein 50° warmes Wasserbad gesetzt. Bei wiederholtem Umschütteln ist in 20—30 Min. alles in Lösung gegangen. Nun läßt man ein wenig abkühlen und gießt die Lösung, unter Stickstoff siedend, durch das Ansatzrohr in einen vorgewärmten, mit Stickstoff gefüllten, zweiten Kolben von den Glassplittern ab, um hier die Reaktion mit der Stickstoffbase vorzunehmen. Da die Additionsverbindungen des Tri-*p*-tolyl-bors auch in Lösung gegen Luft genügend beständig sind, ist bei ihrer Aufarbeitung der Stickstoff-Strom entbehrlich.

Tri-*p*-tolyl-bor-Ammoniak, $(p-C_7H_7)_3B, NH_3$.

In eine 30° warme Lösung von 4 g Tri-*p*-tolyl-bor in 150 ccm absol. Äther wurde ein mäßiger Strom von über Natriumdraht getrocknetem, luft-freiem Ammoniak geleitet. Das Ammoniakat begann hierbei sofort, in feinen Kryställchen sich abzuschneiden, während die Temperatur auf 34° stieg und der Äther ins Sieden geriet. Nach wenigen Sekunden sank die Temperatur wieder infolge der durch den Ammoniak-Strom hervorgerufenen starken Verdampfung, und die Reaktion war beendet. Nachdem das überschüssige Ammoniak im Vakuum entfernt worden war, wurde auf der Nutsche abgesaugt, wobei der dicke Krystallbrei sehr stark schwand und einen leichten, an der Oberfläche seidig glänzenden Filz von feinen Nadelchen hinterließ. Das Präparat ist nach dem Waschen mit Äther rein; Ausbeute sehr gut. Das Ammoniakat ist sehr schwer löslich in Petroläther, schwer löslich in Äther und Alkohol, leicht löslich in Benzol. Zum Umkrystallisieren, das jedoch zur Reinigung überflüssig ist, eignet sich eine Mischung von absol. Alkohol und Benzol. Aus der gesättigten Lösung schießen bei langsamem Erkalten bis 1 cm lange, glänzende Nadeln an, deren Schmelzpunkt mit dem des nicht umkrystallisierten Präparates übereinstimmt. Das im Achatmörser zerriebene Ammoniakat ist so stark elektrisch geladen, daß das Einbringen in die Schmelzpunktsröhrchen Schwierigkeiten bereitete. Beim Erhitzen im offenen Schmelzpunktsröhrchen begann die Substanz bei 166° sich von oben her braun zu färben; bei 192° entstand eine braune Schmelze, die sich unter Gasentwicklung weiter zersetzte. Offenbar beginnt erheblich unterhalb des Schmelzpunktes eine Dissoziation, die den eigentlichen Schmelzpunkt durch Einwirkung des Luft-Sauerstoffs fälscht; in zugeschmolzenen, mit reinem Stickstoff gefüllten Schmelzpunktsröhrchen findet man den richtigen Schmp.: $225-226^{\circ}$ (unkorr.) ohne Gasentwicklung. Nach dem Erkalten war in der Capillare kein Überdruck nachweisbar.

0.6187 g γ bst.: 21.06 ccm n_{10}^2 -HCl (nach Kjeldahl).

$C_{21}H_{24}NB$ (301.19). Ber. N 4.66. Gef. N 4.76.

Tri-*p*-tolyl-bor-Pyridin, (*p*-C₇H₇)₃B, C₅H₅N.

Eine 29° warme Lösung von 2.6 g Tri-*p*-tolyl-bor in 90 ccm absol. Äther wurde mit einer gleich warmen Lösung von 1 g reinstem Pyridin in 10 ccm Äther vereinigt. Hierbei trat eine Temperatur-Erhöhung auf 33° ein. Beim Abkühlen krystallisierten gut ausgebildete Quader, die nach dem Einengen auf $\frac{1}{4}$ des ursprünglichen Volumens abgesaugt und mit Petroläther gewaschen wurden. Ausbeute sehr gut. Das Pyridinat ist sehr schwer löslich in Petroläther, ziemlich schwer löslich in kaltem Äther und Alkohol, sehr leicht löslich in Benzol und Pyridin. Aus letzteren beiden Lösungen ist es mit Alkohol wieder fällbar. Zum Umkrystallisieren eignet sich ein Gemisch von Alkohol mit 5–10% Benzol. Bei auffallendem Sonnenlicht zeigen die unter dem Lösungsmittel befindlichen, stark lichtbrechenden Quader prächtiges Farbenspiel. Schmelzpunkt im geschlossenen, mit Stickstoff gefüllten Röhrchen 201–202° (unkorr.); im offenen Röhrchen bei 162° beginnende Braunfärbung, gegen 195° Schmelzen unter geringer Gasentwicklung.

0.4356 g Sbst.: 14.4 ccm N (18°, 760 mm, nach Dumas).

C₂₆H₃₆NB (363.12). Ber. N 3.86. Gef. N 3.88.

Tri-*p*-tolyl-bor-Piperidin, (*p*-C₇H₇)₃B, C₅H₁₁N.

Darstellung analog der des Pyridinats. Mengenverhältnisse: 2.4 g Tri-*p*-tolyl-bor, 85 ccm absol. Äther, 1 g frisch destilliertes Piperidin „Merck“ in 10 ccm Äther. Beide Lösungen, bei 34° unter Stickstoff vereinigt, ergaben eine Temperatur-Erhöhung auf 36° unter Aufsieden des Äthers. Beim Abkühlen krystallisierte das Additionsprodukt nach wenigen Minuten in glitzernden, zu Büscheln vereinigten Nadelchen aus. Das Piperidinat ist in Äther und Alkohol leichter löslich als das Pyridinat, sehr leicht löslich in Benzol und Piperidin, schwer löslich in Petroläther. Aus Alkohol erhält man beim Umkrystallisieren sehr gut ausgebildete, lange, rechtwinklige Prismen mit giebelförmig zugespitzten Enden. Das umkrystallisierte Produkt zeigt im offenen Röhrchen bei 173° den mit leichter Bräunung verbundenen Zersetzungspunkt an der Luft und bildet bei 190° unter Gasentwicklung eine braune Schmelze. Der Schmelzpunkt im stickstoff-gefüllten Röhrchen liegt bei 202° (unkorr., kurzes Sintern).

0.6134 g Sbst.: 20.8 ccm N (20°, 758 mm, nach Dumas).

C₂₆H₃₂NB (369.12). Ber. N 3.79. Gef. N 3.94.

Verhalten des Tri-*p*-tolyl-bors gegen Natrium und Kalium.

Die Versuche wurden genau in der bei der Darstellung der Triphenylboryl-alkalimetalle beschriebenen Weise ausgeführt. Vom Natriumdraht gingen in einer ätherischen Lösung von Tri-*p*-tolyl-bor sofort gelbgrüne Schlieren aus, und nach einiger Zeit überzog sich das Metall mit einer gelben Kruste. Beim Schütteln wurde die Lösung smaragdgrün. Die gelben Krusten bröckelten vom Draht ab und lösten sich bei längerem Schütteln wieder auf, wobei die Farbe der Lösung, ähnlich der des Triphenylboryl-natriums, rein gelb wurde. Beim Einengen der Lösung hinterblieb eine rotbraune, zähe Masse, die nicht zu näherer Untersuchung einlud. Wahrscheinlich stellen die beobachteten gelben Krusten das eigentliche Tri-*p*-tolyl-boryl-natrium dar, das sich noch vor Beendigung der Reaktion in komplizierter Weise weiterhin verändert. Ähnliches ist nach unseren Beobachtungen auch von dem Reaktionsprodukt mit Kaliummetall zu vermuten.

Tri-cyclohexyl-bor, (C₆H₁₁)₃B.

Darstellung ähnlich der des Triphenylbors. Das Destillat aus dem Reaktionsgemisch geht bei einer Luftbad-Temperatur von 260–280° unter

20 mm Druck zwischen 180° und 210° über. Das Rohprodukt wird noch 2-mal der Vakuum-Destillation aus einem Ölbad unterworfen und liefert bei einer Badtemperatur von 230° unter 15 mm ein bei 194° konstant siedendes Präparat, das jedoch infolge von Beimengungen längere Zeit ölig bleibt. Zur völligen Reinigung wurde 4-mal in der beim Triphenylbor beschriebenen Drei-Kugel-Apparatur unter völligem Luft-Ausschluß umkrystallisiert. Das reine Tri-cyclohexyl-bor erstarrt beim Abkühlen sofort zu einer schnee-weißen, undurchsichtigen, strahlig verwachsenen Krystallmasse. In einer Ätherdampf-Atmosphäre zeigt es hierbei die Erscheinung des Spratzens. Schmp. 98—100°. Ausbeute an Rohprodukt 54% d. Th. An der Luft zerfließen die Krystalle sofort unter starker Erhitzung und Ausstoßung eines weißen Nebels. Auf Filtrierpapier tritt bei größerer Menge und genügender Oberfläche Entflammung ein. Mit Alkalimetallen reagiert das Tri-cyclohexyl-bor nicht.

Tri-cyclohexyl-bor-Ammoniak, $(C_6H_{11})_3B, NH_3$.

Dieses Präparat erfordert bei seiner Darstellung wegen der Luft-Empfindlichkeit besondere Vorsicht. Zu einer in einem evakuierten Gefäß befindlichen, gesättigten Lösung von Tri-cyclohexyl-bor in über Natrium destilliertem Petroläther läßt man durch einen Dreiweghahn völlig luft-freies, trocknes Ammoniakgas einströmen, wobei eine geringe Temperatur-Erhöhung bemerkbar wird. Das auch in Petroläther ziemlich leicht lösliche Ammoniakat krystallisiert erst beim Einengen der Lösung im Vakuum in farblosen, feinen Nadelchen aus. Geringe Verunreinigungen, wie sie auch durch spurenweisen Luft-Zutritt entstehen, verhindern die Krystallisation. Die Krystalle werden mit wenig Petroläther gewaschen und im Vakuum von 12 mm vom Lösungsmittel befreit. Während unter diesen Bedingungen bei Zimmer-Temperatur noch kein Ammoniak abgegeben wird, beträgt der Dissoziationsdruck bei 100° nach orientierenden Versuchen gegen 50 mm Hg, so daß bei längerem Evakuieren bei dieser Temperatur schließlich reines Tri-cyclohexyl-bor hinterbleibt. Der Schmelzpunkt im stickstoff-gefüllten, geschlossenen Röhrchen liegt bei 105—106° (unkorr.). An die Luft gebracht, zerfließen die Krystalle in wenigen Minuten unter starker Erhitzung und Abspaltung von Ammoniak.

0.1508 g Sbst.: 4.79 ccm n_{10} -HCl (Substanz mit Kalilauge destilliert).
 $C_{18}H_{36}NB$ (277.20). Ber. N 5.04. Gef. N 4.45.

Tri-cyclohexyl-bor-Pyridin, $(C_6H_{11})_3B, C_5H_5N$.

In einem Fraktionierkolben von 150 ccm Inhalt wurde eine Lösung von 2.8 g Tri-cyclohexyl-bor in 60 ccm absol. Äther mit einer Lösung von 1 g reinstem Pyridin in 10 ccm Äther bei 20° unter Luft-Ausschluß vereinigt. Hierbei stieg die Temperatur auf 23°. Beim Einengen im Vakuum schieden sich derbe Krystalle aus, die beim Absaugen auf der Nutsche und Waschen mit Äther im ersten Augenblick gegen Luft beständig zu sein schienen. Sobald jedoch die Krystalle äther-trocken sind, beginnen sie, unter Gelbfärbung und starker Erwärmung zu zerfließen, wobei intensiver Pyridin-Geruch auftritt. Unter Äther ist das Präparat einige Minuten an der Luft haltbar, jedoch färbt sich die Lösung von oben her braungelb.

0.7086 g Sbst.: 26.2 ccm N (18°, 760 mm, nach Dumas).
 $C_{23}H_{38}NB$ (339.21). Ber. N 4.13. Gef. N 4.34.

Tri-cyclohexyl-bor-Piperidin, (C₆H₁₁)₃B, C₅H₁₁N.

2 g Tri-cyclohexyl-bor wurden in 30 ccm Äther gelöst und mit 0.7 g Piperidin (frisch destilliert) in 10 ccm Äther gemischt. Hierbei stieg die Temperatur von 20° auf 24°. Beim Einengen der Lösung erfolgte Krystall-Abscheidung, die durch Zusatz von Petroläther vervollständigt wurde. Bessere Ausbeuten erhält man noch, wenn man eine warm gesättigte Lösung von Tri-cyclohexyl-bor in Äther mit dem doppelten Volumen Petroläther und darauf mit einem geringen Überschuß an Piperidin, gelöst in Petroläther, versetzt. Beim Erkalten krystallisieren dicke, zu Büscheln vereinigte Prismen, die nach dem Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther oder aus Benzol als derbe, sechsseitige Tafeln erscheinen. Die Krystalle schmelzen unter Stickstoff bei 135–136° (unkorr.) zu klarer Flüssigkeit ohne Zersetzungs-Erscheinungen. Während das Präparat an der Luft ziemlich beständig ist, werden die Krystalle unter Benzol vom Luft-Sauerstoff so schnell angegriffen, daß man die Zersetzung unter dem Mikroskop deutlich verfolgen kann.

0.6610 g Sbst.: 23.2 ccm N (20°, 758 mm, nach Dumas).

C₂₃H₄₄NB (345.26). Ber. N 4.05. Gef. N 4.08.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Wir möchten nicht verfehlen, zum Schluß noch der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Bereitstellung von Apparaten und Chemikalien unseren Dank auszusprechen.

44. J. van Alphen:

Über Triphenylmethyl-*p*-tolyl-äther und seine Umsetzung mit Zinkchlorid (Erwiderung auf Bemerkungen von Paul Schorigin¹⁾).

[Aus d. Organ. Laborat. d. Reichs-Universität zu Leiden.]

(Eingegangen am 28. Dezember 1927.)

In einer Kritik meiner Arbeit über die Umlagerung von Triphenylmethyläthern²⁾ sagt Hr. Schorigin:

„Weiter glaubt van Alphen bei ähnlicher Behandlung (nämlich mit Zinkchlorid) von *p*-Tolyl-triphenylmethyl-äther Triphenyl-methan neben einem nicht näher untersuchten roten Farbstoff erhalten zu haben Anscheinend hat er diesen Äther überhaupt nicht in den Händen gehabt. Er will diesen Äther nach dem Helferichschen Verfahren durch Einwirkung von Triphenyl-methylchlorid auf *p*-Kresol in Pyridin-Lösung gewonnen haben und gibt ihm den Schmp. 84°. Ich hatte³⁾ dasselbe Verfahren ebenfalls geprüft, aber in diesem Falle erfolglos; darum habe ich den betreffenden Äther nach der Baeyerschen Methode durch Einwirkung von (C₆H₅)₃C.Cl auf Na-*p*-Kresolat dargestellt und ihn dabei mit guter Ausbeute in Form von bei 114° scharf schmelzenden Krystallen erhalten. Bei Anwendung der ZnCl₂-Schmelze konnte ich daraus aber kein Triphenyl-methan, sondern nur Triphenyl-carbinol (neben schmierigen, weichen Substanzen) erhalten. Der vermeintliche Triphenylmethyl-*p*-tolyl-äther von van Alphen war offenbar nichts anderes als Triphenylmethyl-äthyl-äther (Schmp. 82°)“.

Soweit Hr. Schorigin.

1) B. 60, 2370 [1927].

2) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46, 287 [1927]; C. 1927, II 562.

3) „hatte“. — Hr. Schorigin scheint demnach, bevor er mich eines großen chemischen Fehlers beschuldigte, sich nicht der Mühe unterzogen zu haben, meine Versuche, die von den seinigen abweichen, zu wiederholen.