

man beide Faktoren, den osmotischen Druck und den Quellungsdruck⁴⁶⁾, getrennt behandelt.

Wo. Ostwald und andere Autoren⁴⁷⁾ bezeichnen diese starke Beanspruchung von Lösungsmitteln beim Lösen von hochmolekularen Substanzen als Solvatation. Es wird damit leicht die Meinung verbunden, als besäßen die großen Moleküle infolge ihrer starken zwischenmolekularen Kräfte ein besonderes Solvatisierungsvermögen. Aber, wie schon früher auseinandergesetzt⁴⁸⁾, besitzen diese homöopolaren makro-molekularen Kohlenwasserstoffe, wie das Poly-styrol und die Balata, keine besondere Solvat-Hülle, da die spezif. Viscosität bei verschiedenen Temperaturen die gleiche ist. Das anomale Verhalten der makro-molekularen Stoffe in Lösung ist also nicht auf besondere Solvatisierung, sondern auf den großen Wirkungsbereich ihrer Moleküle zurückzuführen, den Gelzustand ihrer Lösungen.

Alle im Vorstehenden angegebenen Zahlen sind natürlich nur Schätzungen, die die Größenordnung wiedergeben sollen. Sie haben keinen Anspruch auf Genauigkeit; denn gerade bei viscosimetrischen Messungen von Eukolloiden treten Erscheinungen auf, wie die Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz, die berücksichtigt werden müssen. Weiter ist der Einfluß des Lösungsmittels noch genauer zu studieren; aber da die vorstehenden Messungen in ganz verdünnter Lösung gemacht wurden, sind die Werte in der Größenordnung richtig. Die vorstehenden Angaben geben ein Bild über das Wesen der kolloiden Lösungen und den tiefgreifenden Unterschied zwischen diesen und denen niedermolekularer Körper. Die ganzen Ausführungen gelten dabei nur für homöopolare Molekül-Kolloide; bei heteropolaren Molekül-Kolloiden, wie Eiweißstoffen, ebenso bei den koordinativen Molekül-Kolloiden, den Polysacchariden, liegen die Verhältnisse weit komplizierter, als im hier geschilderten einfachen Fall.

136. Erich Krause und Paul Nobbe: Experimentelle Beiträge zum Valenz-Problem des Bors, IV.: Die Valenz-Äußerungen des Bors im Tri-benzyl-, Tri-*p*-xylyl- und Tri- α -naphthyl-bor.

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

(Eingegangen am 11. März 1930.)

In einer Reihe früherer Untersuchungen wurde die Darstellung von Tri-phenyl-¹⁾, Tri-*p*-tolyl-²⁾ und Tri-cyclohexyl-bor²⁾ beschrieben. Es wurde weiterhin gezeigt, daß die zwei erstgenannten Körper nicht nur mit Stickstoffbasen zu schön krystallisierten, meist luft-beständigen Komplexen zu-

⁴⁶⁾ H. Freundlich u. E. Posnjak, Kolloidchem. Beihefte 3, 417 [1912]; vergl. auch P. Bary, Compt. rend. Acad. Sciences 170, 1388 [1920].

⁴⁷⁾ H. Fikentscher u. H. Mark, Kolloid-Ztschr. 49, 135 (1929).

⁴⁸⁾ H. Staudinger u. W. Heuer, B. 62, 2933 [1929].

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

²⁾ Erich Krause u. Herbert Polack, B. 61, 271 [1928].

sammentreten³⁾, sondern sich auch in merkwürdiger Analogie zu den Triarylmethylen mit Alkalimetallen zu intensiv gefärbten, luft-empfindlichen Verbindungen vereinigen⁴⁾.

In der vorliegenden Mitteilung beschreiben wir einige weitere Bortriaryle und ihr Verhalten gegenüber Stickstoffbasen und Natriummetall. Die experimentelle Erforschung dieser Verbindungen war besonders deshalb erwünscht, weil man nach neueren Erfahrungen die Eigenschaften der höheren Elementaryle nicht ohne weiteres auf Grund einfacher Analogieschlüsse voraussehen kann⁵⁾. So schließt sich denn auch von den hier beschriebenen Bortriarylen nur das Tri-*p*-xylyl-bor eng an die Phenyl- und *p*-Tolyl-Verbindung an, während das Tri- α -naphthyl-bor sich im Gegensatz zu allen anderen Borarylen als im festen Zustande fast luft-beständig erwies; eine Eigenschaft, die am besten stereochemisch als Folge einer nahezu lückenlosen Umhüllung des Boratoms durch die umfangreichen Naphthylgruppen gedeutet wird⁶⁾. Besonderes Interesse verdient das Tri-benzylbor. Es ähnelt in dem niedrigen Schmelzpunkt, sowie vor allem in der sehr großen Luft-Empfindlichkeit den aliphatischen Borverbindungen, läßt jedoch die Eigentümlichkeit der phenyl-substituierten Methylgruppe darin hervortreten, daß es ähnlich den Bortriarylen Alkalimetall aufzunehmen vermag. Der bordeauxroten Lösung des Tribenzylboryl-natriums ließ sich das Natrium durch Schütteln mit Quecksilber entziehen und die entfärbte Flüssigkeit abermals mit Natrium in Reaktion bringen, ein Beweis, daß keine Zerreißung des Bortribenzyl-Moleküls erfolgt sein kann.

Die neuen Bortriaryle ließen sich nicht nur selbst gut krystallisiert darstellen, sondern auch durch krystallisierte, meist luft-beständige Komplexverbindungen mit Stickstoffbasen näher charakterisieren, von denen bei der Naphthyl-Verbindung einige mehr als 1 Mol. Amin enthielten. Die Anlagerungsprodukte des Bortribenzyls an Amine fielen öfters durch erhebliche Luft-Empfindlichkeit auf, wie ja auch sonst häufig die Benzyl-Element-Bindung in ungewöhnlicher Weise vom Luft-Sauerstoff angegriffen wird⁷⁾. Auch allgemein zeigten die Komplexe je nach der Natur der angelagerten Stickstoffbase im einzelnen ein ziemlich wechselvolles Verhalten, das später noch stereochemisch ausgewertet werden soll.

Beschreibung der Versuche.

Bei der Darstellung der Boralkyle wie auch des Bortriphenyls und Bortri-*p*-tolyls kann man die Verbindungen direkt aus dem Reaktionsgemisch im Vakuum herausdestillieren, eine Arbeitsweise, die sich besonders bei den sehr luft-empfindlichen flüchtigen aliphatischen Gliedern sehr bewährt hat. Da jedoch die Bortrialkyle und -aryle wasser-beständig

³⁾ Erich Krause, B. 57, 813 [1924].

⁴⁾ Erich Krause, B. 57, 216 [1924]; Erich Krause u. Herbert Polack, B. 59, 777 [1926].

⁵⁾ vergl. Erich Krause und Mitarbeiter, B. 52, 2165 [1919], 58, 175 [1920], 54, 2060 [1921], 55, 888 [1922], 62, 2235 [1929].

⁶⁾ Mit einer Untersuchung der Naphthyl- und Phenanthryl-Verbindungen anderer Elemente, bei deren Darstellung öfters sterische Hinderungen zu erfolgen scheinen, ist begonnen worden.

⁷⁾ Über die in dieser Hinsicht besonders merkwürdigen Benzyl-blei-Verbindungen wird demnächst ausführlich berichtet werden.

sind und die Umsetzung des Borfluorids mit den organischen Magnesiumverbindungen ohne höheres Erhitzen vollständig verläuft, steht auch nichts im Wege, die Magnesiumsalze durch vorsichtiges Zugeben von Wasser in der üblichen Weise zu hydratisieren und die abgetrennte Äther-Lösung weiter zu verarbeiten, wofür hierbei nur für vollkommenen Luft-Ausschluß gesorgt wird. Für hochsiedende Verbindungen ist dies Verfahren praktischer, weil bei der Destillation aus der festen Masse von Magnesiumsalzen heraus Überhitzungen unvermeidlich sind; für die Darstellung des nicht destillierbaren Tri- α -naphthyl-bors wird es zum Erfordernis.

Als Musterbeispiel für die neue, auch für die Gewinnung von Bortriphenyl sehr vorteilhafte Arbeitsweise bringen wir die Vorschrift für das Tri-benzyl-bor etwas genauer, um später darauf verweisen zu können.

Tri-benzyl-bor ($C_6H_5 \cdot CH_2$)₃B.

In einem Fraktionierkolben von 1 l Inhalt mit seitlichem Ansatzrohr läßt man 24 g Magnesium-Späne (1 Mol.) in üblicher Weise mit 63 g Benzylchlorid ($\frac{1}{2}$ Mol.) in 300 ccm absol. Äther reagieren. Währenddessen wird in 250 ccm absol. Äther das aus 52 g Kaliumborfluorid, 8 g Borsäure-anhydrid und 100 ccm konz. Schwefelsäure entwickelte Borfluorid unter Eiskühlung eingeleitet und absorbiert. Zu dieser Lösung werden weitere 63 g Benzylchlorid zugefügt; mit der Mischung wird die begonnene Grignard'sche Reaktion als Barbiersche Reaktion weitergeführt⁸⁾. Während der sehr lebhaften Umsetzung teilte sich die Flüssigkeit allmählich in eine dunkelgraue untere und eine milchig trübe, langsam klar werdende, obere Schicht; schließlich scheidet sich Magnesiumhalogenid als weiße Krystallmasse aus und läßt den gesamten Kolbeninhalt zum Brei erstarren. Zur Vervollständigung der Reaktion wird nach Hinzufügen von noch 100 ccm absol. Äther, die ein ruhigeres Sieden der dicken Masse bewirken sollen, noch etwa 2 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Nunmehr entfernt man noch bei siedendem Äther den Rückflußkühler und verschließt die obere Kolbenöffnung mit einem Gummistopfen, der ein Stickstoff-Zuführungsrohr und einen mit ausgekochtem Wasser gefüllten Tropftrichter trägt. Das Wasser läßt man unter ständigem Schütteln und Kühlen solange Zutreten, bis alle Magnesiumsalze hydratisiert sind. Dies erkennt man am plötzlichen Klarwerden der Äther-Schicht. Von den Magnesiumhalogenid-Hydraten, die als klumpige Masse größtenteils an der Wand des Kolbens haften, läßt sich die bei gelungenem Luft-Abschluß farblose, sonst schwach gelbe Äther-Lösung im Stickstoff-Strom durch das Ansatzrohr leicht in einen gleichen, mit Chlorcalcium beschickten und mit Stickstoff gefüllten Kolben abgießen und nach dem Einengen in gleicher Weise in den $\frac{1}{2}$ l fassenden Destillationskolben überführen. Bei der Destillation bei 13 mm Druck, bei der die Siedecapillare mit reinem Stickstoff gespeist wird, fängt man nach einem Vorlauf von Benzylchlorid und Dibenzyl die Fraktion von 200—250° auf, von der bei nochmaliger Destillation unter 13 mm Druck fast alles zwischen 229° und 232° (unkorr.) übergeht. Bei der letzten Destillation benutzt man eine Brühlsche Vorlage,

⁸⁾ Ein zwingender Grund für die Anwendung dieser von uns wegen der Ersparnis an Äther und Kolbenraum bevorzugten Arbeitsweise besteht nicht, und man kann die Magnesiumverbindung auch völlig getrennt bereiten.

die in der von dem einen von uns früher beschriebenen Weise⁹⁾ mit Ampullen beschickt ist.

Das reine Bortribenzyl bildet zunächst eine farblose, ölige, aber nicht allzu schwer bewegliche Flüssigkeit, die bei größter Reinheit bald von selbst zu einem rein weißen, strahlig verwachsenen Gewirr von Krystallprismen erstarrt. Bei nur spurweiser Anwesenheit von Verunreinigungen, z. B. infolge Oxydation, krystallisiert die Substanz erst bei stärkerer Abkühlung, bleibt aber dann meist noch bei Zimmer-Temperatur fest. Das reinste Präparat schmolz bei 47° (korr.). Das krystallisierte Tri-benzyl-bor ist in mit wachsender Temperatur stark steigendem Maße in organischen Lösungsmitteln löslich, in Äther und Petroläther nicht allzu leicht, so daß man aus diesen bei Gegenwart von Bodenkörper gut umkrystallisieren kann. Leicht lösen Benzol und Alkohol. In flüssigem Zustande ist die Substanz mit den Lösungsmitteln mischbar.

An die Luft gebracht, oxydiert sich das Tri-benzyl-b. unter starker Erhitzung. Auf Papier gegossen oder beim Abtropfen aus einer Capillare verrauchte es schnell unter Verbreitung des Geruches von Dibenzyl. Bei geringem Luft-Zutritt färbt sich die geschmolzene Substanz goldgelb, die feste verflüssigt sich und färbt sich dann ebenfalls. Die Farbe verschwindet in der Hitze, kehrt beim Erkalten wieder und verschwindet ebenfalls bei mehrtägigem Liegen des Präparates in geschlossener Ampulle; wir werden diese Erscheinung noch genauer untersuchen.

Bei 8 Tage langem Stehenlassen von Tri-benzyl-bor in anfangs mit Stickstoff gefülltem, unvollkommen verschlossenem Gefäß erhält man als Endprodukt der Oxydation Dibenzyl und Borsäure. Die auf andere Weise erhältliche Benzyl-borsäure¹⁰⁾ wurde nicht beobachtet.

Die langsame Oxydation ließ sich für die Bor-Bestimmung verwenden, indem die so entstandene Borsäure mit Lauge nach Zusatz von Mannit titriert wurde.

0.3956 g Stbst.: 1.2740 g CO₂, 0.2636 g H₂O. — 0.3370 g Stbst.: 11.4 ccm n/10-KOH.
C₂₁H₂₁B (283.99). Ber. C 88.74, H 7.45, B 3.81. Gef. C 87.83, H 7.46, B 3.66.

Additionsverbindungen des Bortribenzyls mit Stickstoffbasen.

Tri-benzyl-bor-Ammoniak, (C₆H₅.CH₂)₃B.NH₃: Beim Einleiten von luft-freiem Ammoniak-Gas in die unter Stickstoff befindliche ätherische Lösung von Tri-benzyl-bor bildet sich sofort das Ammoniakat in gibelartig begrenzten Prismen, die bald als rein weißes Krystallmehl zu Boden sinken. Das Präparat ist nach dem Absaugen, Waschen mit Äther und Trocknen im Vakuum über gebranntem Kalk analysenrein. Das Tri-benzyl-ammin-bor ist praktisch luft-beständig und kann längere Zeit in einem mit Korkstopfen versehenen Präparatenglas aufbewahrt werden, jedoch läßt ein schwacher Geruch nach Dibenzyl auf allmähliche Oxydation schließen. Sehr schwer löslich in Äther, wenig in kaltem, leichter in warmem Alkohol, sowie Benzol und Chloroform. Umkrystallisieren ist überflüssig und führt zur Verunreinigung, da beim Erwärmen der alkohol. Lösung an der Luft Zersetzung unter Auftreten von Ammoniak-Geruch auftritt. Beim Schütteln mit verd. Schwefelsäure und Äther unter Luft-Abschluß wird Bortribenzyl zurückgebildet. Das Tri-benzyl-ammin-bor schmilzt bei 194 bis

⁹⁾ Erich Krause, B. 50, 1819 [1917].

¹⁰⁾ Khotinski u. Melamed, B. 42, 3094 [1909].

196° (unkorr.) und erstarrt beim Erkalten wieder. Oberhalb 210° erfolgt Gasentwicklung.

Die Schmelzpunkte sämtlicher Anlagerungsverbindungen können nicht im offenen Röhrcben bestimmt werden, weil die vor dem Schmelzen entstehende geringe Dissoziation infolge Oxydation des nunmehr freigewordenen Bortriaryls zu völliger Zersetzung führt. Im geschlossenen und mit Stickstoff gefüllten Röhrcben wird die Schärfe des Schmelzpunktes nur durch die Dissoziation beeinträchtigt.

0.2928 g Sbst. (mit Lauge destilliert): 9.8 ccm n_{10} -HCl.

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

Tri-benzyl-bor-Methylamin, $(C_6H_5.CH_2)_3B, CH_3.NH_2$, krystallisierte beim Einleiten von luft-freiem Methylamin (ber. Menge) in die unter Stickstoff befindliche ätherische Lösung von Tri-benzyl-bor nicht ohne weiteres aus, auch nicht beim Einengen. Ein herausgenommener Tropfen krystallisierte jedoch beim Reiben auf einem Uhrglase an der Luft, so daß das übrige durch Impfen zum Erstarren gebracht werden konnte. Stäbchen, mäßig löslich in Äther, sehr leicht in Alkohol, Benzol und Chloroform. Wenig luft-beständig; die Krystalle riechen nach den Komponenten und zerfließen bald an der Luft unter Zersetzung. Schmelzpunkt demgemäß unscharf: Substanz sintert bei 81° und ist erst bei 105—112°, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, klar geschmolzen; oberhalb 140° Gasentwicklung.

0.2736 g Sbst.: 8.2 ccm n_{10} -HCl (nach Kjeldahl).

$C_{22}H_{26}NB$ (315.04). Ber. N 4.45. Gef. N 4.20.

Tri-benzyl-bor-Trimethylamin, $(C_6H_5.CH_2)_3B, N(CH_3)_3$, fiel sofort beim Vereinigen ätherischer Lösungen von Trimethylamin und Bortribenzyl unter Stickstoff als weißes Krystallpulver nieder. Das Absaugen, Waschen und Trocknen muß unter Verwendung der für hoch luft-empfindliche Präparate üblichen Versuchsanordnungen geschehen, da die Krystalle an der Luft sofort sintern und unter Rauch-Entwicklung zerfließen. Derbe Stäbchen mit schräger Endbegrenzung, mäßig löslich in Äther, leicht in Alkohol, Benzol und Chloroform. Der Schmelzpunkt ist infolge Dissoziation wieder unscharf: Die Substanz sintert von etwa 108° ab und ist erst oberhalb 128° (unkorr.) klar geschmolzen. Beim Schmelzen ist Gas-Entwicklung zu beobachten.

0.2224 g Sbst.: 5.4 ccm n_{10} -HCl (nach Kjeldahl).

$C_{24}H_{30}NB$ (343.07). Ber. N 4.08. Gef. N 3.40.

Tri-benzyl-bor-Pyridin, $(C_6H_5.CH_2)_3B, C_5H_5N$, krystallisiert nach dem Vereinigen der Komponenten in Äther unter Stickstoff nach kurzer Zeit in gut ausgebildeten, derben, glasglänzenden, vierseitigen Stäbchen von schwach ausgeprägter Doppelbrechung und ist nach dem Absaugen, Waschen mit Äther und Trocknen im Vakuum-Exsiccator analysenrein. Wenig löslich in Äther, mäßig in Alkohol, sehr leicht in Benzol und Chloroform. Während die Substanz in festem Zustande an der Luft beständig ist — nur ein schwacher, an Benzaldehyd erinnernder Geruch deutet auf spurenweise Oxydation —, zersetzt sie sich beim Umkrystallisieren an der Luft völlig. Schmp. 129—131° (unkorr.), unscharf infolge beginnender Dissoziation.

0.2406 g Sbst.: 8.5 ccm N (15.5°, 742 mm) (nach Dumas).

$C_{26}H_{26}NB$ (363.04). Ber. N 3.86. Gef. N 4.04.

Tri-benzyl-bor-Piperidin, $(C_6H_5.CH_2)_3B, C_6H_{11}N$, erschien nach dem Vereinigen von Tri-benzyl-bor mit der berechneten Menge frisch gereinigten Piperidins nicht sogleich, sondern erst nach Einengen und 1-tägigem

Stehen unter Stickstoff in rein weißen, 8-seitigen, derben Prismen von kaum merklichem Piperidin-Geruch. Luft-beständiger als das Pyridin-Additionsprodukt, jedoch findet beim Umkrystallisieren an der Luft teilweise Zersetzung statt. Schmp. 104—106° (unkorr.).

0.1408 g Sbst.: 4.9 ccm N (19°, 742 mm) (nach Dumas).

$C_{26}H_{32}NB$ (369.08). Ber. N 3.80. Gef. N 3.93.

Verhalten des Tri-benzyl-bors gegen Natrium- und Lithium-Metall¹¹⁾.

Beim Behandeln mit Natrium-Draht in der früher genau beschriebenen Versuchs-Anordnung¹²⁾ färbt sich die ätherische Lösung von Bortribenzyl bald gelb, dann hellrot und schließlich bordeauxrot. Es entsteht hierbei als Träger dieser Färbung ein in Äther lösliches und ein schmutzig braunes bis grünliches, in Äther schwerer lösliches Öl, dessen Menge bei mehrwöchigem Stehen des Kolbens unter Aufhellung der überstehenden Flüssigkeit zunimmt. Die Farben-Erscheinungen sind andere als die bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Natrium beobachteten¹³⁾; zudem wird die bordeauxrote Lösung beim Schütteln mit Quecksilbermetall unter Luft-Abschluß bald entfärbt, und die überstehende Flüssigkeit gibt abermals mit Natrium die Rotfärbung. Hieraus geht hervor, daß das Tri-benzyl-bor-Molekül bei der Reaktion mit dem Natrium unversehrt geblieben sein muß.

Ähnlich reagiert die ätherische Tri-benzyl-bor-Lösung auch mit Lithium-Metall. Der Äther nimmt hierbei eine blutrote Färbung an, und es scheidet sich ein rotbraunes Öl ab. Die weitere Untersuchung der Reaktionen wird den Gegenstand einer besonderen Abhandlung bilden.

Tri-*p*-xylyl-bor, $[C_6H_3(CH_3)_2^{2-5}]_3B$.

Darstellung unter Verwendung von 2-Brom-*p*-xylool ähnlich der Benzylverbindung. Nach beendetem Eintragen bildet das Reaktionsprodukt zwei Schichten, eine obere dunkelgelbe und eine untere schwarzbraune. Die erstere wird allmählich klar und nimmt eine schön rotbraune Färbung an, die am Schluß des 2-stdg. Siedens über goldgelb zu schwach gelber Farbe verblaßt ist. Die erste Reinigung erfolgt durch Vakuum-Destillation. Die zwischen 200° und 250° bei 12 mm übergegangene Hauptfraktion liefert bei nochmaliger Destillation das zwischen 205° und 235° siedende Rohprodukt (Ausbeute etwa 45% d. Th.), das zu einer blaßgelblichen Krystallmasse erstarrt. Bei der weiteren Reinigung führt Umkrystallisieren in der früher beschriebenen Drei-Kugel-Apparatur¹⁴⁾ aus Äther am besten zum Ziel. Rein weiße, gut ausgebildete, zu Büscheln vereinigte Nadeln; Schmelzpunkt im evakuierten Röhrchen 146—147° (korr.), Sdp.₁₂ 221° (unkorr.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, kaum löslich in Alkohol, mäßig in Äther und Petroläther. Die Lösungen färben sich an der Luft bald gelb¹⁵⁾, am schnellsten die in Benzol.

0.2028 g Sbst.: 0.6740 g CO₂, 0.1658 g H₂O. — 0.3504 g Sbst.: 10.7 ccm *n*/₁₀-KOH (nach Carius).

$C_{34}H_{47}B$ (326.04). Ber. C 88.33, H 8.35, B 3.32. Gef. C 88.46, H 8.93, B 3.30.

¹¹⁾ Vorläufige Versuche.

¹²⁾ Erich Krause u. Herbert Polack, B. 59, 780 [1926].

¹³⁾ Cannizzarro u. Rossi, A. 121, 250.

¹⁴⁾ Erich Krause u. Herbert Polack, B. 59, 779 [1926].

¹⁵⁾ Wir beabsichtigen, die Ursache der schon öfters erwähnten Färbungen, in denen wir mehr als eine bloße Verharzungsfarbe vermuten, genau zu untersuchen.

Tri-*p*-xylyl-bor-Ammoniak, $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2^{2.5}]_3\text{B}, \text{NH}_3$: Ähnlich der Phenylverbindung. Mikroskopische, weiße Stäbchen, geruchlos und luftbeständig; Schmp. in Stickstoff-Atmosphäre $181-182^\circ$ (unkorr.) unter Gasentwicklung. Sehr schwer löslich in Äther und Petroläther, leicht in Benzol, Chloroform und heißem Alkohol, schwerer in kaltem. Beim Kochen der alkohol. Lösung an der Luft tritt teilweise Zersetzung ein (Geruch nach Ammoniak).

0.1130 g Sbst.: 3.3 ccm n_{10} -HCl (direkt mit Lauge destilliert).

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{NB}$ (343.07). Ber. N 4.08. Gef. N 4.09.

Tri-*p*-xylyl-bor-Methylamin, $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2^{2.5}]_3\text{B}, \text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$, ist ebenfalls ziemlich krystallisationsfreudig. Die stark eingeeengte Lösung wurde nach Zusatz von etwas Petroläther abgesaugt. Das rein weiße Krystallpulver ist luftbeständig. Schmp. $155-156^\circ$ (unkorr.) unter Gasentwicklung. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in warmem Alkohol und Äther, fast unlöslich in Petroläther. Aus warmem, etwas verdünntem Alkohol erhält man schöne, längliche, sechsseitige Blättchen. An der Luft zersetzen sich die Lösungen unter Gelbfärbung.

0.2704 g Sbst.: 7.4 ccm n_{10} -HCl (nach Kjeldahl).

$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{NB}$ (357.08). Ber. N 3.92. Gef. N 3.83.

Trimethylamin vereinigte sich nicht in normaler Weise mit dem Tri-*p*-xylyl-bor; das erhaltene Präparat enthielt nur etwa 0.3% Stickstoff und bestand zum größten Teil aus unverändertem Bortriaryl.

Tri-*p*-xylyl-bor-Pyridin, $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2^{2.5}]_3\text{B}, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, bildet sich aus den Komponenten (ber. Mengen) unter schwacher Wärme-Entwicklung und krystallisiert beim Einengen als feines, aus sternchenförmig angeordneten Blättchen bestehendes Krystallmehl aus, das mit Petroläther gewaschen wurde. Luftbeständig; in Lösung tritt an der Luft äußerst langsam Gelbfärbung ein. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Pyridin, löslich in Äther und warmem Alkohol, fast unlöslich in Petroläther. Riecht nicht nach Pyridin, sondern aromatisch. Schmp. nach Sintern (Dissoziation) $146-148^\circ$ (unkorr.).

0.1602 g Sbst.: 5.6 ccm N (23° , 763.3 mm) (nach Dumas).

$\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{NB}$ (405.08). Ber. N 3.46. Gef. N 3.98.

Tri-*p*-xylyl-bor-Piperidin, $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2^{2.5}]_3\text{B}, \text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$, krystallisiert in feinen, flachen Stäbchen, die an der Luft beständig sind. Die Lösungen oxydieren sich verhältnismäßig schnell unter Gelbfärbung. Im übrigen ähnlich dem Pyridin-Additionsprodukt. Schmp. $109-110^\circ$ (unkorr.).

0.1440 g Sbst.: 5.4 ccm N (23° , 762.9) (nach Dumas).

$\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{NB}$ (411.13). Ber. N 3.41. Gef. N 4.26.

Die Reaktion des Tri-*p*-xylyl-bors mit Natrium-Metall ergab bei Vorversuchen zunächst Gelbfärbung des Äthers, die später in blaugrün, stahlblau, dunkelgrün und schließlich prächtig rubinrot übergang. Bei Zutritt von Luft tritt sofortige Entfärbung ein.

Tri- α -naphthyl-bor, $(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7)_3\text{B}$.

Darstellung aus α -Brom-naphthalin¹⁶⁾ zunächst analog der Benzylverbindung. Interessant ist die tief dunkelrubinrote Färbung, die während

¹⁶⁾ Dargestellt durch Bromieren von Naphthalin in Brom-Lauge + Salzsäure. Der geringe Gehalt an β -Verbindung (B. 56, 2546 Anm. [1923]), stört nicht.

des Eintragens entsteht, beim Kochen etwas zurückgeht und beim Zugeben des Wassers in gelb umschlägt. Die getrocknete und eingeengte Äther-Schicht wurde in eine Krystallisierschale gegossen, wo alsbald alles zu einem gelbgefärbten Brei feiner Krystallnadeln gestand. Das Rohprodukt kann man an der Luft absaugen und mit Äther waschen; das trockne Präparat verrät eine beginnende Oxydation erst nach etwa 14 Tagen durch allmählich eintretende, schmutzigebraune Färbung, die man schneller beobachten kann, wenn man eine benzolische Lösung auf Papier eindunsten läßt. Die Lösungen oxydieren sich auch bei dem Versuch, die Substanz an der Luft umzukrystallisieren, unter teilweiser Verharzung, so daß man zur Gewinnung des Reinproduktes die Drei-Kugel-Apparatur anwenden muß. Man kann aus Äther oder einem Gemisch von Benzol und Petroläther bzw. Benzol und Alkohol umlösen. Im ersten Falle erhält man Nadeln vom Schmp. 203° (korr., im Vakuum), im letzteren Würfel (Schmp. 170°, korr., im Vakuum), die 2 Mol. Krystall-Benzol enthalten. Dieses wird bald oberhalb des Schmelzpunktes abgegeben; es konnte in stark gekühlter Vorlage aufgefangen und identifiziert werden. In größerer Menge bildet die Substanz ein fast weißes Krystallpulver mit schwachem Stich ins gelbliche. Für präparative Zwecke genügt es auch, beim Umlösen die Luft durch einfachere Maßnahmen möglichst fernzuhalten. Das Tri- α -naphthyl-bor ist gut löslich in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, mäßig in Äther, fast gar nicht in Alkohol. Die Lösungen zeigten schwach bläuliche Fluoreszenz, die im Lichte der Quarzlampe besonders schön sichtbar ist.

0.1428 g Sbst.: 0.4820 g CO₂, 0.0716 g H₂O. — 0.2196 g Sbst.: 5.5 ccm n/10-KOH.

C₃₀H₂₁B (391.99). Ber. C 91.84, H 5.40, B 2.76. Gef. C 92.06, H 5.61, B 2.71.

3-proz. Wasserstoffsperoxyd oxydierte das Tri- α -naphthyl-bor in benzolischer Lösung bei 1-wöchigem Stehen unter Bildung von α -Naphthol; die *p*-Tolyl-Verbindung ergab analog *p*-Kresol. Jod in Xylol-Lösung wirkte auf das Tri- α -naphthyl-bor auch bei mehrtägigem Erhitzen im Mikro-schießrohr¹⁷⁾ auf 100° nicht ein.

Tri- α -naphthyl-bor-Ammoniak, (α -C₁₀H₇)₃B, NH₃: Farblose, luftbeständige Stäbchen, wenig löslich in Äther und Alkohol, leicht in Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, aus Benzol umkrystallisierbar. Schmilzt im stickstoff-gefüllten Röhrchen bei 193–194° (unkorr.) unter Gas-Entwicklung zu farbloser Flüssigkeit, während beim Schmelzen an der Luft Braunfärbung unter Oxydation des abdissoziierten Tri- α -naphthyl-bors stattfindet.

Beim Erhitzen im Vakuum auf 200° verliert das Ammin das Ammoniak völlig und liefert reines Tri- α -naphthyl-bor zurück, desgleichen beim Schütteln im Scheidetrichter mit 5-proz. Schwefelsäure und Äther, während ohne letzteren, der das entstandene Boraryl aufnimmt, die Reaktion oberflächlich bleibt. — Das Präparat kann auch aus den ungereinigten Tri- α -naphthyl-bor-Lösungen gewonnen werden. Bei der durch die Verunreinigungen verzögerten Krystallisation bildeten sich tannenzweig-artige Anordnungen prachtvoller, zentimeterlanger Nadeln, die mit kaltem Benzol abgespült und dann aus Benzol umkrystallisiert wurden.

0.2410 g Sbst.: 6.0 ccm n/10-Säure (direkt mit Lauge destilliert).

C₃₀H₂₄NB (409.02). Ber. N 3.42. Gef. N 3.49.

Tri- α -naphthyl-bor-Methylamin, (α -C₁₀H₇)₃B, CH₃.NH₂, kristallisiert bald nach dem Einleiten in feinen, glitzernden, sternförmig angeordneten Stäbchen, deren Menge sich beim Einengen vermehrt. Nach dem Ab-

¹⁷⁾ B. 55, 896 Anm. [1922].

saugen wird nur mit wenig kaltem Äther gedeckt, da dieser nicht unerheblich löst. Alkohol löst mäßig, Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff lösen leicht. Die Substanz ist vollkommen geruchlos. Beim Erhitzen im stickstoffgefüllten Schmelzpunkts-Röhrchen tritt, bei 155° beginnend, Schwinden und Zusammensinken der Substanz infolge Dissoziation ein, bis die Substanz in der Nähe des Schmelzpunktes des Tri- α -naphthyl-bors, bei 192—193° (unkorr.), unter Gasentwicklung völlig schmilzt.

0.1334 g Sbst.: 3.12 ccm n_{10} -HCl (nach Kjeldahl).

$C_{31}H_{26}NB$ (423.04). Ber. N 3.31. Gef. N 3.28.

Mit konz. Schwefelsäure gibt die Methylamin-Anlagerungsverbindung des Tri- α -naphthyl-bors ebenso wie das Ammoniakat, aber sonst keine andere der hier beschriebenen Substanzen, eine prachtvoll dunkelviolette, methylviolett-ähnliche Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser verschwindet und in organischen Lösungsmitteln unlöslich ist. Bei mehrtägigem Stehen, desgleichen beim Kochen, verblaßt sie und geht in ein schmutziges Braun über.

Tri- α -naphthyl-bor-Trimethylamin, (α - $C_{10}H_7$)₃B, N(CH₃)₃, fiel schon sofort beim Zusammenbringen der Komponenten in Äther als feines, mehliges, aus winzigen, unter dem Mikroskop bei etwa 50-facher Vergrößerung gerade noch differenzierbaren Stäbchen bestehendes Krystallpulver aus. Leicht löslich in Benzol (zum an sich überflüssigen Umkrystallisieren geeignet), löslich in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, wenig löslich in Äther, kaum in Alkohol. Ein schwacher Geruch des Präparates nach Trimethylamin läßt auf spurenweise Dissoziation schon bei gewöhnlicher Temperatur schließen. Demgemäß ist auch hier der Schmelzpunkt nicht besonders scharf: 178° Sintern, 180° (unkorr.) klar.

0.2464 g Sbst.: 5.33 ccm n_{10} -HCl (nach Kjeldahl).

$C_{33}H_{30}NB$ (451.07). Ber. N 3.11. Gef. N 3.03.

Tri- α -naphthyl-bor-Pyridin, (α - $C_{10}H_7$)₃B, 3 C₅H₅N, überrascht wie das nachfolgend beschriebene Piperidin-Additionsprodukt durch seine abweichende Zusammensetzung. Krystallisiert nach kurzem Reiben mit dem Glasstab als weißes, erdiges, luft-beständiges Krystallpulver, das aus haarfeinen Stäbchen besteht. Leicht löslich in Benzol (zum Umkrystallisieren geeignet), sowie Chloroform, löslich in Tetrachlorkohlenstoff, kaum löslich in Äther und Alkohol. Riecht nach Pyridin. Schmp. unscharf 202—206° (unkorr.).

0.2990 g Sbst.: 17.3 ccm N (23°, 769.45). — 0.2808 g Sbst.: 17.9 ccm N (23°, 765.3).

0.1004 g Sbst.: 6.2 ccm N (17°, 754.7) (nach Dumas).

$C_{45}H_{36}N_3B$ (629.13). Ber. N 6.68. Gef. N 6.63, 7.28, 7.14.

Tri- α -naphthyl-bor-Piperidin, (α - $C_{10}H_7$)₃B, 2 C₆H₁₁N. Vierseitige Täfelchen. Schmp. 160° (unkorr.). Im übrigen ähnlich dem Pyridin-Additionsprodukt.

0.3134 g Sbst.: 12.9 ccm N (24°, 769.45) (nach Dumas).

$C_{40}H_{48}N_2B$ (562.18). Ber. N 4.98. Gef. N 4.70.

Mit Natrium-Metall reagierte die ätherische Lösung des Tri- α -naphthyl-bors wiederum ähnlich dem Bortriphenyl. Die Flüssigkeit färbte sich erst goldgelb, dann braun, tief dunkelrot und schließlich fast schwarz. Sie entfärbte sich an der Luft sofort unter Auftreten von Verharzungsprodukten.

Für die Arbeit standen Mittel der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung, für deren Bewilligung wir unseren besten Dank aussprechen.