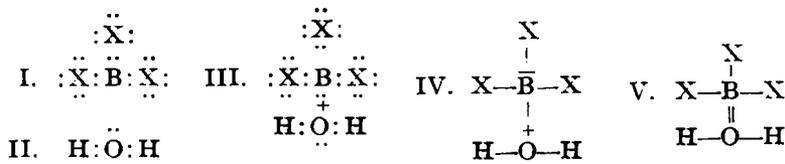


168. Hans Ramser und Egon Wiberg:
Über den Reaktionsverlauf der Bildung von Borsäure-estern aus
Borhalogeniden und Äthern (I. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]
 (Eingegangen am 31. März 1930.)

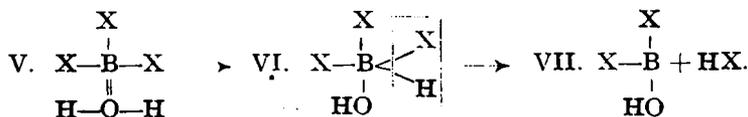
Alle Borhalogenide zersetzen sich mit Wasser unter Bildung von Borsäure und Halogenwasserstoff: $BX_3 + 3H.OH \rightarrow B(OH)_3 + 3HX$.

Uns interessierte die Frage, über welche Zwischenstufen hinweg diese Zersetzung vor sich geht. Schon die Tatsache, daß das BF_4 -Ion zum Unterschied vom BF_3 gegen Wasser beständig ist, zeigt, daß der primäre Angriff des Wassers offenbar an der unbesetzten vierten Koordinationsstelle des Bors erfolgt. Näheren Aufschluß über die mutmaßliche Art dieses Angriffs gibt uns die Elektronenvalenzlehre. Nach dieser besitzt das Borhalogenid die Formel I, das Wasser die Formel II. Die Primärreaktion besteht daher wohl darin, daß das Wasser mit einem seiner beiden freien Elektronen-Paare die unvollständige Elektronen-Schale des Bors im Borhalogenid zu einem Oktett auffüllt:



Da das Bor damit ein Elektron gewinnt, der Sauerstoff ein Elektron verliert (das gemeinsam gewordene Elektronen-Paar gehört ja jetzt nur noch zur Hälfte¹⁾ dem Sauerstoffatom), treten bei dieser Addition gleichzeitig die in Formel III angegebenen elektrischen Ladungen auf. Für die entstandene Verbindung ergibt sich damit die Valenzstrich-Formel IV oder — falls man auch die heteropolare Valenz als Valenzstrich schreibt — die Formel V, in der die Doppelbindung also eine semipolare Doppelbindung darstellt.

Gemäß der Regel nun, daß Protonen in einem Molekül stets von der Stelle größerer zur Stelle kleinerer Abstoßung, also vom Atom mit größerer zum Atom mit kleinerer Rumpfladung, wandern²⁾, muß man jetzt erwarten, daß ein Proton vom Sauerstoff zum Bor übergeht (VI), worauf wegen Überschreitung der Koordinationszahl 4 des Bors³⁾ eine Abspaltung von HX erfolgt:



¹⁾ Es sei hier davon abgesehen, daß sich das Elektronen-Paar nicht vollkommen symmetrisch auf beide Atome verteilt.

²⁾ vergl. E. Wiberg, Ztschr. physikal. Chem. Abt. A, **143**, 97 [1929].

³⁾ vergl. E. Wiberg, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **179**, 317 [1929]. Die Instabilität der Verbindung VI wird außerdem noch durch die in ihr vorhandene instabile Elektronen-Anordnung bedingt, die der des hypothetischen Monoborans BH_4 entspricht; vergl. E. Wiberg, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **173**, 211 [1928].

Damit ist bereits ein Borhalogenid entstanden, in dem ein Halogenatom durch OH ersetzt ist (VII). Dieses vermag, genau wie das Borhalogenid selbst, wieder Wasser anzulagern, worauf sich das Spiel wiederholt, um schließlich bei der Borsäure zu enden.

Der hier geschilderte Reaktionsverlauf war dann bewiesen, wenn es gelang, die Zwischenstufen V und VII (an ein Abfangen der Zwischenstufe VI und aller ähnlichen Produkte war natürlich nicht zu denken, da Borverbindungen mit der Koordinationszahl 5 des Bors nicht existenzfähig sind) und alle entsprechenden folgenden, bis zur Borsäure hin abzufangen. Dieses Ziel suchte die vorliegende Arbeit zu erreichen.

Um die Zwischenstufe V zu fassen, war es notwendig, den Übergang der Verbindung V in die instabile Form VI zu verlangsamen. Das läßt sich dadurch erreichen, daß man die leichtbeweglichen Protonen des Wassers durch trägere Alkylgruppen R ersetzt. Während es ja z. B. unmöglich ist, die Isonitril-Form der Blausäure zu isolieren, weil sie sich im Augenblick des Entstehens infolge von Protonen-Wanderung in die Nitrilform umwandelt⁴⁾: $\text{:C::N:H} \rightarrow \text{H:C::N:}$, kann man die Isonitril-Form als eine bei Zimmer-Temperatur durchaus beständige Verbindung erhalten, wenn man das Proton durch ein Alkyl R ersetzt, da die Wanderung des schwerer beweglichen Alkyls zur Stelle kleinerer Abstoßung, und damit die Bildung von Nitril aus Isonitril, erst bei erhöhter Temperatur erfolgt. Man konnte also erwarten, die Zwischenstufe V dann zu erhalten, wenn man an Stelle von Wasser alkyl-substituiertes Wasser, d. h. Äther, anwandte. Durch Erwärmen der reinen Verbindung V ließ sich dann die Wanderung der Alkylgruppe anregen und damit auf dem Wege über die unbeständige Zwischenstufe VI auch das Produkt VII in reinem Zustande erhalten, das seinerseits wieder mit Äther weiterbehandelt werden konnte und so fort. Die folgenden Ausführungen berichten über die bis jetzt erhaltenen experimentellen Ergebnisse.

Zur experimentellen Untersuchung des Reaktionsverlaufes diente wegen der großen Empfindlichkeit der Borhalogenide gegen Wasser und Fett⁵⁾ das Hochvakuum-Verfahren nach A. Stock⁶⁾, dessen Kenntnis hier vorausgesetzt wird. Das als Ausgangsmaterial verwandte Borchlorid und der Äthyläther waren durch Fraktionierung im Vakuum gereinigt.

Beschreibung der Versuche.

I. Über die Verbindung $\text{BCl}_3, \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

1. Darstellung: Zur Darstellung der Verbindung $\text{BCl}_3, \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ destillierten wir in ein Reaktionsgefäß von etwa 70 ccm Inhalt, das mit Manometer, Abschmelz-Capillare, Abbrech-Capillare und Schmelzpunkts-Röhrchen versehen und mit der Vakuum-Apparatur verbunden war, 110.3 ccm⁷⁾ Borchlorid und 54.7 ccm Äther. Durch Senken des Kühlbades wurden die beiden Substanzen ganz langsam erwärmt und die Reaktion

⁴⁾ vergl. E. Wiberg, Ztschr. physikal. Chem. Abt. A, 143, 117 [1929].

⁵⁾ vergl. A. Stock, B. 47, 3111 [1914].

⁶⁾ vergl. A. Stock, B. 54 (A), 142 [1921].

⁷⁾ Alle Gasvolumina beziehen sich auf 0° und 760 mm. Der stöchiometrischen Übersichtlichkeit halber sind in der Arbeit auch die Mengen nicht gasförmiger Stoffe als „ccm Normalgas“ angegeben.

damit in Gang gesetzt (Vorversuche hatten gezeigt, daß die Vereinigung der beiden Gase bei Zimmer-Temperatur außerordentlich heftig erfolgt). Schließlich wurde das Gefäß auf Zimmer-Temperatur gebracht und das überschüssige Gas schnell (um ein Mitsublimieren der bei der Reaktion gebildeten festen weißen Substanz zu verhindern) abdestilliert.

Sein Volumen betrug 56.4 ccm, und es erwies sich als reines Borchlorid (0°-Tension 478 mm, statt 477 mm). Auf die 54.7 ccm Äther waren also 110.3—56.4 = 53.9 ccm Borchlorid verbraucht worden, d. h. auf 1.0 Mole BCl_3 kamen 1.0 Mole $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.

Die Verbindung hatte demnach die Zusammensetzung $\text{BCl}_3, \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Die Substanz, deren Tension bei Zimmer-Temperatur nur wenige zehntel Millimeter betrug, sublimierte im Hochvakuum ziemlich gut und krystallisierte sehr schön.

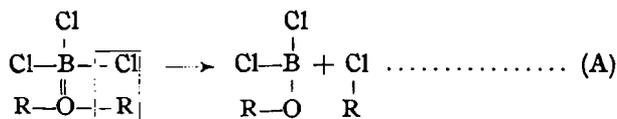
Zur Bestimmung des Schmelzpunktes wurde das Gefäß von der Vakuum-Apparatur abgeschmolzen und im Wasserbade erwärmt: die Substanz schmolz bei 56° zu einer wasserklaren Flüssigkeit. Gleichzeitig entstand im Gefäß ein Druck, der sich dauernd vergrößerte und beim Abkühlen des Gefäßes auf Zimmer-Temperatur nicht wieder auf den ursprünglichen geringen Wert zurückging. Beim Schmelzpunkt trat also bereits geringe Zersetzung ein.

2. Zersetzung: Um die Zersetzungsprodukte kennen zu lernen, wurde das Reaktionsgefäß 30 Stdn. auf 70° erwärmt. Nach dieser Zeit enthielt es eine Flüssigkeit von ziemlichem Dampfdruck und einen festen Körper, der im Gegensatz zur Verbindung $\text{BCl}_3, \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ nicht mehr krystallin aussah.

Zur Untersuchung der Zersetzungsprodukte wurde das Reaktionsgefäß mittels eines Vakuum-Röhröffners mit der Vakuum-Apparatur verbunden und alles Flüchtige in die Apparatur übergeführt, wobei der feste Körper im Gefäß zurückblieb. Dann wurde der flüchtige Anteil fraktioniert destilliert:

Ausgangsgefäß (I): —100 bis —90°, Vorlage (II): —185°. I: 46 ccm, II: 74 ccm. Fraktion I wurde nochmals fraktioniert; Ausgangsgefäß (III): —75°, Vorlage (IV): —185°. III: 22 ccm, IV: 24 ccm.

Die Fraktionen II und IV mußten, wenn die Reaktion unserer Erwartung gemäß nach der Bruttogleichung:



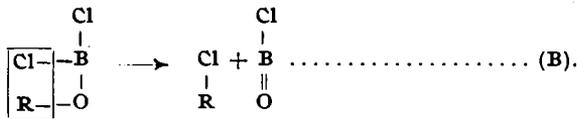
verlaufen war, den flüchtigsten Anteil, also das Äthylchlorid, verunreinigt mit kleinen Mengen $\text{BCl}_2, \text{O.R}$, enthalten. Um ihn von letzteren zu befreien, wurden die beiden Fraktionen mit Wasser behandelt, mit dem nur die Bor-Chlor-Verbindung, nicht aber das Äthylchlorid, reagiert. Das nicht absorbierte Gas destillierten wir bei —50° ab.

Sein Volumen betrug 82 ccm, seine 0°-Tension 470 mm ($\text{C}_2\text{H}_5, \text{Cl}$: 465 mm), sein Molekulargewicht 63.2 (50.48 ccm wogen 142.3 mg) statt 64.5 für $\text{C}_2\text{H}_5, \text{Cl}$.

Das Gas war also in der Tat Äthylchlorid. Der Rückstand in III zeigte die 0°-Tension 33 mm und das Molekulargewicht 125.3 (21.88 ccm wogen 122.3 mg), während sich für den Ester $\text{BCl}_2, \text{O.C}_2\text{H}_5$ ein Molekulargewicht von 126.8 berechnet. Es lag hier also in der Tat der erwartete Ester vor.

Damit war der oben angenommene Reaktionsverlauf experimentell bestätigt. Auf die vollkommene Reindarstellung des Esters, sowie auf seine Analyse wurde beim vorliegenden Versuch wegen der geringen Menge verzichtet. Sie wird im Kapitel II näher beschrieben. Hier sei zunächst der Gesamtverlauf der Zersetzung der Borchlorid-Äther-Verbindung weiter diskutiert.

Eine einfache Rechnung zeigt, daß die aufgefundene Menge Äthylchlorid nicht durch den oben angenommenen Reaktionsverlauf allein erklärt wird. Wir waren ausgegangen von 54 ccm BCl₃.O(C₂H₅)₂; beim quantitativen Verlauf der Zersetzung waren daher zu erwarten: 54 ccm BCl₃.O.C₂H₅ und 54 ccm C₂H₅.Cl. Gefunden wurden aber insgesamt 82 ccm C₂H₅.Cl, d. h. 82—54 = 28 ccm mehr. Diese Mehrbildung konnte nur so erklärt werden, daß sich unter unseren Versuchs-Bedingungen auch der Ester bereits teilweise unter C₂H₅.Cl-Bildung⁹⁾ thermisch zersetzt hatte:



Da 28 ccm C₂H₅.Cl mehr gebildet worden waren, mußten sich von den primär gebildeten 54 ccm BCl₃.O.C₂H₅ 28 ccm auf die obige Art weiterzersetzt haben, so daß noch 54 — 28 = 26 ccm BCl₃.O.C₂H₅ unzersetzt vorhanden sein mußten. 22 ccm (Rückstand in III) waren bei der Fraktionierung bereits isoliert worden. Die fehlenden 4 ccm mußten sich in dem Wasser befinden, mit dem das rohe C₂H₅.Cl zur Reinigung von beigemengtem BCl₃.O.C₂H₅ behandelt worden war. Die Chlor-Titration dieser wäßrigen Lösung ergab die Anwesenheit von 32 ccm Cl (10 ccm der auf 50 ccm aufgefüllten Lösung verbrauchten 2.85 ccm n₁₀-AgNO₃). Den fehlenden 4 ccm BCl₃.O.C₂H₅ entsprachen nur 8 ccm Cl. 32 — 8 = 24 ccm Cl mußten also noch in Form einer C₂H₅O-freien Verbindung vorgelegen haben. Und zwar entsprach diese Menge Chlor fast ganz der beim Zerfall der 28 ccm BCl₃.O.C₂H₅ neben C₂H₅.Cl zu erwartenden Menge von 28 ccm BOCl. BOCl selbst konnte es nicht gewesen sein: 1) hätte dann das Volumen des vom Wasser absorbierten Gases 4 + 24 = 28 ccm betragen müssen, während es in Wirklichkeit nur 98 — 82 = 16 ccm betrug, 2) wäre dann nicht die recht beträchtliche Menge des ebenfalls bei der Zersetzung der Verbindung BCl₃.O(C₂H₅)₂ gebildeten festen weißen Rückstandes erklärt worden. Es blieb damit nur noch die Möglichkeit, daß sich das beim Zerfall von BCl₃.O.C₂H₅ gebildete BOCl zum größten Teil nach der Gleichung:



unter Bildung von gasförmigem BCl₃ und festem B₂O₃ zersetzt hatte. Das oben gefundene Mehr an Chlor lag danach als BCl₃ vor, dessen Tensionskurve ja auch in der Tat derjenigen des Äthylchlorids so nahe liegt, daß es von diesem durch Fraktionierung nicht zu trennen ist. Den 24 ccm Cl entsprachen 8 ccm BCl₃⁹⁾ oder 24 ccm zersetztes BOCl. 28 — 24 = 4 ccm BOCl mußten also noch unzersetzt vorhanden sein. Da der feste Rückstand die fehlenden 4 ccm Cl enthielt (20 ccm der auf 50 ccm aufgefüllten Lösung verbrauchten 0.70 ccm n₁₀-AgNO₃), kann man mit großer Wahrscheinlichkeit schließen, daß das BOCl, dessen Existenz schon einmal vermutet¹⁰⁾, dann aber wieder bestritten¹¹⁾ wurde, doch existiert und — jedenfalls als [BOCl]_x — einen festen weißen Körper darstellt. Der feste weiße Rückstand enthielt außerdem noch 16 ccm B (20 ccm der auf

⁹⁾ Auch hier wird der C₂H₅.Cl-Abspaltung eine Wanderung der Alkylgruppe vorangehen. Für die Instabilität der so gebildeten Verbindung gilt dabei das in Anmerkung 3 Gesagte.

¹⁰⁾ Das aus der Titration der wäßrigen Lösung berechnete Volumen des absorbierten Gases (4 + 8 = 12 ccm) stimmt nicht ganz mit dem tatsächlich absorbierten Volumen überein. Über die Erklärung dieser Differenz vergl. Anmerk. 14.

¹¹⁾ G. Gustavson, Ztschr. Chem. [2] 6, 521 [1870].

¹²⁾ R. Lorenz, A. 247, 240 [1888].

50 ccm aufgefüllten Lösung verbrauchten 2.92 ccm $n_{/10}$ -Ba(OH)₂, was der gleichzeitigen Anwesenheit von (16—4) : 2 = 6 ccm B₂O₃ entspricht, während eine der gefundenen BCl₃-Menge äquivalente Menge von 8 ccm B₂O₃ zu erwarten war. Die geringe Differenz ist darauf zurückzuführen, daß auch in der Vakuum-Apparatur während des Destillierens und Fraktionierens noch eine kleine Zersetzung unter Abscheidung von B₂O₃ stattfand, das sich dann natürlich der Titration entzog.

Durch den in diesem Abschnitt wiedergegebenen Versuch war also die Zersetzung der Verbindung BCl₃, O(C₂H₅)₂ bereits ziemlich eindeutig aufgeklärt. Die 54 ccm BCl₃, O(C₂H₅)₂ ergaben zunächst nach der Gleichung A 54 ccm BCl₂.O.C₂H₅ und 54 ccm C₂H₅.Cl. Von den 54 ccm BCl₂.O.C₂H₅ zerfielen 28 ccm weiter nach der Gleichung B, und von den so gebildeten 28 ccm BOCl setzten sich schließlich noch 24 ccm nach der Gleichung C um. Auf diese Weise wurden erhalten: 82 ccm C₂H₅.Cl, 26 ccm BCl₂.O.C₂H₅, 4 ccm BOCl, 8 ccm BCl₃ und 8 ccm B₂O₃.

Als nächste Aufgabe traten wir an die Reindarstellung einer größeren Menge des Esters BCl₂.O.C₂H₅ heran, um seine thermische Zersetzung nochmals — diesmal losgelöst von der Zersetzung der Verbindung BCl₃, O(C₂H₅)₂ — zu untersuchen, und dann hauptsächlich, um seine Reaktion mit Äther zu studieren und damit einen weiteren Schritt in der Erkenntnis des von uns untersuchten Reaktionsverlaufes der Bildung von Borsäure-ester vorwärtszukommen.

II. Über die Verbindung BCl₂.O.C₂H₅.

1. Darstellung: Zur Bildung der für die Darstellung von BCl₂.O.C₂H₅ erforderlichen Verbindung BCl₃, O(C₂H₅)₂ nahmen wir dieses Mal einen Überschuß an Äther, um festzustellen, ob unter diesen Bedingungen etwa ein anderes Reaktionsprodukt entsteht. In einen Kolben von etwa 500 ccm Inhalt wurden 162 ccm BCl₃ und 208 ccm (C₂H₅)₂O destilliert. Zurückerhalten wurden: 48 ccm (C₂H₅)₂O. In Reaktion getreten waren also 208 — 48 = 160 ccm (C₂H₅)₂O. Auf 1.0 Mole BCl₃ kamen also wieder 1.0 Mole (C₂H₅)₂O, d. h. es war dasselbe Produkt entstanden wie bei der Einwirkung eines Überschusses an BCl₃ auf (C₂H₅)₂O. Um die Zersetzung des BCl₂.O.C₂H₅ nach Gleichung B möglichst hintanzuhalten, erwärmten wir dieses Mal nur 10 Stdn. und nur auf 50°. Es entstanden wieder eine Flüssigkeit und ein fester Körper. Alles Flüchtige wurde abdestilliert und in der Vakuum-Apparatur fraktioniert.

Ausgangsgefäß: —40° bis Zimmer-Temperatur, 1. Vorlage (I): —80°, 2. Vorlage (II): —185°. Das Kondensat in I wurde in 7 Fraktionen zerlegt; Ausgangsgefäß: —35 bis —10°, Vorlage: —185° (Tabelle 1). Die Fraktionen 3—7 wurden vereinigt und auf dieselbe Weise nochmals in 10 Fraktionen zerlegt (Tabelle 2).

Tabelle 1.

Fraktion	0°-Tension	ccm flüss. bei 0°
1	256	0.09
2	36	0.10
3	26	0.08
4	26	0.17
5	25	0.12
6	24	0.11
7	22	0.07

Tabelle 2.

Fraktion	0°-Tension	ccm flüss. bei 0°
1'	37	0.04
2'	26	B 0.06
3'	25	0.06
4'	25	0.03
5'	26	0.05
6'	26	A 0.05
7'	25	0.06
8'	24	0.06
9'	24	B 0.09
10'	21	0.05

Von diesen Fraktionen wurden die Anteile 4'—8' miteinander zu A vereint, das jetzt als vollkommen reiner Ester betrachtet werden konnte. Dieser Teil diente zur Molekulargewichts-Bestimmung und zur Analyse (s. unten). Die Fraktionen 1 und 2 wurden zur Befreiung von $C_2H_5.Cl$ nochmals fraktioniert; Ausgangsgefäß: -80° , Vorlage: -185° . Der Rest im Ausgangsgefäß hatte jetzt die 0° -Tension 29 mm; er wurde mit den Fraktionen 1'—3' und 9'—10' zu B ($BCl_2.O.C_2H_5$, verunreinigt durch etwas $C_2H_5.Cl$) vereinigt. Der in die Vorlage destillierte flüchtigste Anteil (21 ccm) wurde mit dem oben gewonnenen flüchtigsten Anteil II (186 ccm) zu C vereint.

Molekulargewichts-Bestimmung des Esters: Zur Molekulargewichts-Bestimmung bedienten wir uns des von A. Stock¹²⁾ angegebenen Apparates, der die Wägung einer Substanz ermöglicht, ohne sie mit Fett in Berührung zu bringen (der Ester reagiert wie Borchlorid mit Fett unter Braunfärbung und Zersetzung). 13.68 ccm wogen 77.1 mg, entsprechend einem Molekulargewicht von 126.3 (ber. für $BCl_2.O.C_2H_5$: 126.8). Der Ester ist also im Dampfzustande vollkommen monomolekular. Nach der Bestimmung wurde die Estermenge mit B vereinigt.

Analyse des Esters: 83.1 mg Ester (14.74 ccm Gas) wurden mit Wasser zersetzt und die Lösung auf 50 ccm aufgefüllt. 10 ccm davon verbrauchten 2.62 ccm $n/10$ - $AgNO_3$, entsprechend 55.90% Cl (ber. für $BCl_2.O.C_2H_5$: 55.94% Cl), 20 ccm davon 2.63 ccm $n/10$ - $Ba(OH)_2$, entsprechend 8.56% B (ber. für $BCl_2.O.C_2H_5$: 8.54% B). Der Ester war also vollkommen rein.

Bilanz des Versuchs: Das beim Versuch erhaltene, noch unreine $C_2H_5.Cl$ (186 + 21 = 207 ccm; Teil C) wurde zur Reinigung von beigemengtem Ester und Borchlorid mit verd. NaOH behandelt, und das nicht absorbierte Gas wieder abgepumpt. Sein Volumen betrug 188 ccm, sein Molekulargewicht 64.9 (54.15 ccm wogen 156.9 mg) statt 64.5 für $C_2H_5.Cl$. Es war also reines Äthylchlorid. In der wäßrigen Lösung befanden sich 19 ccm B und 48 ccm Cl (20 ccm der auf 50 ccm aufgefüllten Lösung verbrauchten 3.41 ccm $n/10$ - $Ba(OH)_2$; 10 ccm verbrauchten 4.27 ccm $n/10$ - $AgNO_3$). Das entspricht einer Mischung aus 10 ccm BCl_3 und 9 ccm $BCl_2.O.C_2H_5$, was auch mit dem Volumen des absorbierten Gases (207 — 188 = 19 ccm) übereinstimmt. Der feste Rückstand gab bei weiterem Erhitzen auf 50° noch 1 ccm BCl_3 ab und ergab bei der Titration 22 ccm B (in zwei Anteilen bestimmt. 1. Anteil: 20 ccm der auf 50 ccm aufgefüllten Lösung verbrauchten 2.97 ccm $n/10$ - $Ba(OH)_2$, 2. Anteil: 30 ccm der auf 50 ccm aufgefüllten Lösung verbrauchten 1.46 ccm $n/10$ - $Ba(OH)_2$), während Chlor nicht nachzuweisen war. Die Summe der Volumina von reinem und verunreinigtem $BCl_2.O.C_2H_5$ (A + B minus den zur Analyse verbrauchten 15 ccm) betrug 110 ccm. Aus der Chlor-Bilanz geht hervor, daß der unreine Anteil noch 6 ccm $C_2H_5.Cl$ enthielt¹³⁾. Damit waren also gefunden: 194 (188 + 6) ccm $C_2H_5.Cl$, 128 (104 + 15 + 9) ccm $BCl_2.O.C_2H_5$, 11 ccm B_2O_3 , 11 (10 + 1) ccm BCl_3 . Der Reaktionsverlauf war folgender: 161 ccm BCl_3 , $O(C_2H_5)_2$ zerfielen unter Bildung von 161 ccm $BCl_2.O.C_2H_5$ und 161 ccm $C_2H_5.Cl$. 33 ccm $BCl_3.O.C_2H_5$ zerfielen weiter unter Bildung von 33 ccm $C_2H_5.Cl$ und 33 ccm $BOCl$, die sich unter Bildung von 11 ccm BCl_3 und 11 ccm B_2O_3 umsetzten. Die Ausbeute an $BCl_2.O.C_2H_5$ betrug bei unserem Versuch also 80%. Zweifellos wird man aber durch Verkürzung der Erwärmdauer und Erniedrigung der Erwärmdungs-Temperatur den Zerfall des Esters noch besser vermeiden und damit die Ausbeute noch mehr steigern können.

¹²⁾ A. Stock, B. 49, 126 [1916], 50, 1004 [1917], 52, 703 [1919].

¹³⁾ Gefunden an Cl: 30 (zur Analyse verwandtes $BCl_2.O.C_2H_5$) + 188 ($C_2H_5.Cl$) + 48 (in der wäßrigen Lösung) + 3 (BCl_3) = 269 ccm. Angewandt: $3 \times 161 = 483$ ccm. Verbleiben $483 - 269 = 214$ ccm Cl, während sich für die 110 ccm unter der Annahme, daß sie reines $BCl_2.O.C_2H_5$ wären, 220 ccm berechnen. $220 - 214 = 6$ ccm waren darin also $C_2H_5.Cl$.

2. Zersetzung: 31.8 ccm $\text{BCl}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ wurden 40 Stdn. auf 50° erwärmt. Nach dieser Zeit waren im Reaktionsgefäß eine Flüssigkeit und ein fester Körper vorhanden. Alles Flüchtige wurde in die Vakuum-Apparatur übergeführt und fraktioniert destilliert. Ausgangsgefäß (I): -80° , Vorlage (II): -185° . I: 21.4 ccm, II: 14.0 ccm. Die 0° -Tension der Fraktion I betrug 35 mm und nach Abdestillieren einer ganz geringen Menge 26 mm. Es handelte sich hier also um noch unzersetzten Ester. Das Kondensat in II wurde 2 Stdn. mit $n/_{10}$ -NaOH in Berührung gebracht; dann wurde das nicht absorbierte Gas bei -50° abdestilliert. Sein Volumen betrug 8.5 ccm, seine Tension bei -30° 113 mm ($\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{Cl}$: 110 mm). Die alkalische Lösung enthielt 3.4 ccm B und 10.4 ccm Cl (10 ccm der auf 25 ccm aufgefüllten Lösung verbrauchten 0.60 ccm $n/_{10}$ -Ba(OH)₂; 10 ccm verbrauchten 1.85 ccm $n/_{10}$ -AgNO₃). Der feste Rückstand ergab 1.7 ccm Cl und 6.3 ccm B (10 ccm der auf 25 ccm aufgefüllten Lösung verbrauchten 0.30 ccm $n/_{10}$ -AgNO₃; 10 ccm verbrauchten 1.12 ccm $n/_{10}$ -Ba(OH)₂).

Aus dem Versuch geht hervor, daß der Ester in der Tat bei Temperatursteigerung unter $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{Cl}$ -Bildung zerfällt. Diese $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{Cl}$ -Abspaltung erfolgt, wie man an der großen Menge noch unzersetzt vorhandenen Esters sieht, viel weniger leicht als bei der Verbindung $\text{BCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, die bereits nach 10-stdg. Erwärmen auf 50° vollkommen zerfallen war (s. vorigen Versuch II, 1).

Bilanz des Versuchs: Bei dem Versuch hatten sich 8.5 ccm $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{Cl}$ gebildet. Demnach mußten sich noch $31.8 - 8.5 = 23.3$ ccm $\text{BCl}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ unzersetzt vorfinden. 21.4 ccm waren davon durch fraktionierte Destillation bereits zurückgewonnen worden. Die fehlenden $23.3 - 21.4 = 1.9$ ccm mußten sich in der alkalischen Lösung befinden. Da diese die Anwesenheit von 10.4 ccm Cl ergab, enthielt sie noch $(10.4 - 2 \times 1.9) : 3 = 2.2$ ccm BCl_3 ¹⁴⁾. Im festen Rückstand sollten sich damit 2.2 ccm B_2O_3 und $8.5 - 3 \times 2.2 = 1.9$ ccm BOCl vorfinden, während sich aus den experimentellen Bor- und Chlorwerten des Rückstandes 1.7 ccm BOCl und 2.3 ccm B_2O_3 berechnen.

Die erhaltenen Daten stimmen also, wie auch bei den vorhergehenden Versuchen, wieder genau auf den von uns angenommenen Reaktionsverlauf, der sich ja eigentlich auch zwangsläufig ergibt. Man kann daher wohl das Vorhandensein von BOCl im festen Rückstand und damit die Existenz dieses Boroxychlorids als recht sicher betrachten, wenn auch bis jetzt das letzte entscheidende Glied, die Reindarstellung der Verbindung, wegen ihres leichten Zerfalls in BCl_3 und B_2O_3 noch fehlt. Sobald größere Mengen $\text{BCl}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ zur Verfügung stehen, sollen Versuche in dieser Richtung unternommen werden.

¹⁴⁾ Das aus der Titration der wäßrigen Lösung berechnete Volumen des absorbierten Gases ($1.9 + 2.2 = 4.1$ ccm) stimmt nicht ganz mit dem tatsächlich absorbierten Volumen ($14.0 - 8.5 = 5.5$ ccm) überein. Weiterhin ist die gefundene Bormenge (3.4 ccm) etwas kleiner als die berechnete (4.1 ccm). Da die Bor-Differenz (0.7 ccm) genau gleich der Hälfte der Volumen-Differenz (1.4 ccm) ist, erklärt sich die Unstimmigkeit einfach daraus, daß ein geringer Teil des BCl_3 durch Feuchtigkeit in der Apparatur (wir destillierten in der Apparatur auch Wasser, das ja bekanntlich selbst im Hochvakuum hartnäckig an den Glaswänden festgehalten wird) nach der Gleichung $\text{BCl}_3 + 3\text{HOH} = \text{B}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$ zersetzt worden war, nach der die Volumen-Vermehrung das Doppelte des zersetzten BCl_3 -Volumens ausmacht. Das Gas bestand also aus 1.9 ccm $\text{BCl}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, 1.5 ccm BCl_3 und 2.1 ccm HCl . In der gleichen Weise erklärt sich die in Anmerk. 9 festgestellte Unstimmigkeit.

III. Über die Verbindung $(\text{BCl}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

1. Darstellung.

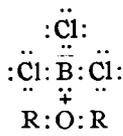
Versuch 1: 17.5 ccm $\text{BCl}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ und 46.2 ccm $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ wurden in ein Reaktionsgefäß zusammendestilliert und das Gemisch langsam auf Zimmer-Temperatur gebracht. Eine Reaktion war äußerlich nicht zu bemerken. Dann wurde bei -70° abdestilliert, wobei 37.6 ccm Gas übergangen, die sich als reiner Äther erwiesen (0° -Tension 189 mm statt 186 mm). Verbraucht waren also $46.2 - 37.6 = 8.6$ ccm $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Im Reaktionsgefäß blieb ein fester weißer Körper zurück, der demnach die Zusammensetzung $(\text{BCl}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ hatte. Die Verbindung ist in Äther sehr leicht löslich, da sie vor dem Abdestillieren des Äthers in dem geringen Äther-Überschuß vollkommen gelöst war.

Versuch 2: 76.0 ccm $\text{BCl}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ wurden wie vorher mit 93.5 ccm $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ zur Reaktion gebracht. Zurückerhalten wurden 55.7 ccm $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (0° -Tension 188 mm statt 186 mm). Verbraucht also: $93.5 - 55.7 = 37.8$ ccm $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Auf 1.0 Mole $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ kamen also wieder 2.0 Mole $\text{BCl}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

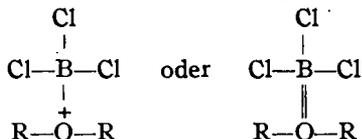
Die neue Verbindung $(\text{BCl}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ist besonders von valenzchemischem Standpunkte aus interessant, da sie den ersten Fall einer Verbindung mit sechswertigem Sauerstoff darstellt. Es sei bei dieser Gelegenheit kurz auf die Frage der Konstitution unserer beiden Äther-Verbindungen eingegangen.

Konstitution der Äther-Verbindungen: Entsprechend dem in der Einleitung Gesagten haben wir nach der Elektronenvalenzlehre die Verbindung BCl_3 , $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ nicht als lockere Additionsverbindung aufzufassen, sondern als eine Hauptvalenz-Verbindung, die dadurch zustandekommt, daß das Äther-Sauerstoffatom mit einem seiner beiden freien Elektronen-Paare das Sextett eines Boratoms zu einem Oktett auffüllt:

Elektronen-Formel:

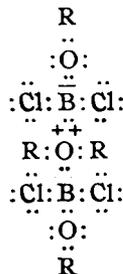


Als Valenzstrich-Formel geschrieben:

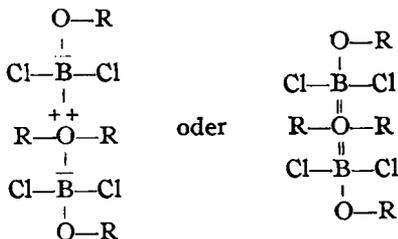


Das chemische Verhalten der Verbindung stimmt damit überein, indem beim Erwärmen nicht etwa eine Rückspaltung in Borchlorid und Äther stattfindet, wie man das von einer lockeren Additionsverbindung erwarten sollte, die Spaltung vielmehr so erfolgt, daß der Sauerstoff an Bor gebunden bleibt.

Elektronen-Formel:



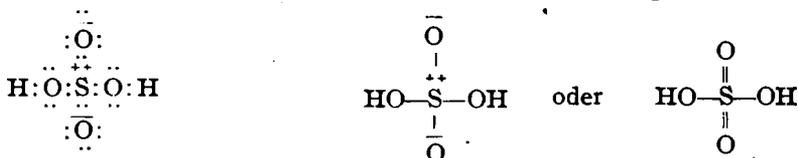
Als Valenzstrich-Formel geschrieben:



In genau derselben Weise haben wir uns das Zustandekommen der Verbindung $(\text{BCl}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ so vorzustellen, daß neben dem ersten auch das zweite freie Elektronen-Paar des Äther-Sauerstoffatoms zur Vervollständigung der Elektronen-Schale eines Boratoms beansprucht wird (s. die Formelbilder auf S. 1143 unten).

Die Bindungen des Äther-Sauerstoffatoms sind dabei genau dieselben wie die des Schwefels in der Schwefelsäure, die wir ja folgendermaßen schreiben:

Elektronen-Formel: Als Valenzstrich-Formel geschrieben:



Das Äther-Sauerstoffatom ist mit anderen Worten in der von uns aufgefundenen Verbindung $(\text{BCl}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in demselben Sinne sechswertig, in dem wir den zur gleichen Gruppe des Periodischen Systems gehörigen Schwefel in der Schwefelsäure als sechswertig bezeichnen.

2. Zersetzung:

Die Verbindung $(\text{BCl}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ist sehr unbeständig. Bereits bei Zimmer-Temperatur zerfällt sie rasch unter Bildung eines festen Körpers und einer Flüssigkeit. Zur Untersuchung der Zersetzungsprodukte ließen wir sie über Nacht bei Zimmer-Temperatur stehen und destillierten dann das Flüchtige ab.

Versuch 1 (vergl. Abschnitt III, 1): Der zurückbleibende feste Körper schmolz bei 56° und lieferte bei längerem Erwärmen auf 50° $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{Cl}$ (10.7 ccm) und $\text{BCl}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (4.7 ccm) neben geringen Mengen BOCl (0.3 ccm), BCl_3 (0.9 ccm) und B_2O_3 (0.9 ccm). Er war also mit dem Produkt BCl_3 , $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ identisch.

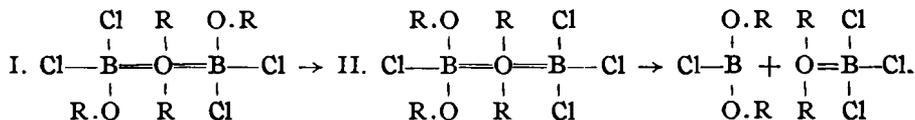
Die bei der Zersetzung gefundenen Mengen entsprachen einer ursprünglich vorhandenen gewesenen Menge von 7.7 ccm BCl_3 , $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Da wir von 8.6 ccm $(\text{BCl}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ausgegangen waren, waren 8.6 ccm BCl_3 , $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ zu erwarten, falls auf 1 Mol. $(\text{BCl}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 1 Mol. BCl_3 , $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ abgespalten wurde. 8.6—7.7 = 0.9 ccm BCl_3 , $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ hatten sich demnach bereits beim Stehen bei Zimmer-Temperatur über Nacht unter Bildung von $\text{BCl}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ und $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{Cl}$ zersetzt.

Ziehen wir von 1 Mol. $(\text{BCl}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 1 Mol. BCl_3 , $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ab, so verbleibt als Rest noch $\text{BCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. In der Flüssigkeit mußten also 8.6 ccm dieser Verbindung vorliegen, vermischt mit 0.9 ccm $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{Cl}$ und 0.9 ccm $\text{BCl}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (von dem Weiterzerfall dieses Esters kann hier abgesehen werden). Das Volumen der Flüssigkeit im Gaszustande (10.0 statt 10.4 ccm) stimmte damit ganz gut überein. Die 0° -Tension betrug 48 mm und verringerte sich bei Abdestillieren kleiner Mengen immer mehr: 41 mm, 32 mm, 23 mm, 20 mm usw. Die Flüssigkeit war also nicht einheitlich. Die enthaltene Chlormenge stimmte genau mit der zu erwartenden überein; sie betrug 10.4 ccm (10 ccm der auf 25 ccm aufgefüllten wäßrigen Lösung verbrauchten 1.85 ccm $n_{10}\text{-AgNO}_3$), entsprechend der Mischung aus 8.6 ccm $\text{BCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ und 0.9 ccm $\text{BCl}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (das $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{Cl}$ wird ja von Wasser nicht zersetzt). Die gefundene Bormenge war etwas zu klein: 8.4 ccm (10 ccm der Lösung verbrauchten 1.50 ccm $n_{10}\text{-Ba}(\text{OH})_2$) statt 9.5 ccm, was wieder auf eine geringe Zersetzung durch Feuchtigkeit in der Apparatur deutet (s. Anmerk. 14).

Der Versuch zeigte also, daß die Verbindung $(\text{BCl}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ bei Zimmer-Temperatur unter Bildung von BCl_3 , $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{BCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$

zerfällt, daß also — wenn wir uns den Äther einmal wegdenken — die Verbindung $\text{BCl}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ eine Disproportionierung im folgenden Sinne erleidet: $2\text{BCl}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{R} \rightarrow \text{BCl}_3 + \text{BCl}(\text{O} \cdot \text{R})_2$.

Wie haben wir uns diese Disproportionierung vorzustellen? Die einfachste Annahme ist die, daß gemäß folgendem Reaktionsschema zunächst durch Austausch zweier Gruppen Cl und O.R eine Umlagerung der Äther-Verbindung in die Form II stattfindet, worauf eine Spaltung in dem angegebenen Sinne erfolgt:



Diese Spaltung ist recht einleuchtend, weil wir ja bei der Darstellung der Verbindung $\text{BCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ festgestellt hatten, daß das Äther-Sauerstoffatom dieser Verbindung nicht imstande ist, bei Zimmer-Temperatur¹⁵⁾ ein zweites Boratom zu binden, daß vielmehr auch bei Anwendung eines Überschusses an BCl_3 das Verhältnis von BCl_3 zu $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 1:1 ist. Die Tatsache, daß die Disproportionierung der Verbindung $\text{BCl}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ nur in Form der Äther-Verbindung, nicht aber in freiem Zustande stattfindet, erklärt sich wohl daraus, daß im Äther-Produkt mit seinen gerichteten Valenzen die beiden in Frage kommenden Gruppen Cl und O.R die zum Austausch notwendige günstige Stellung einnehmen können¹⁶⁾, und daß nach dem Austausch infolge der eintretenden Spaltung eine Rückbildung des ursprünglichen Zustandes nicht mehr möglich ist.

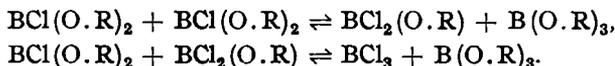
Versuch 2 (vergl. Abschnitt III, 1): Der feste Körper enthielt 34.9 ccm B und 104.5 ccm Cl (20 ccm der auf 50 ccm aufgefüllten, wäßrigen Lösung verbrauchten 6.23 ccm $n_{10}\text{-Ba}(\text{OH})_2$, 10 ccm verbrauchten 9.33 ccm $n_{10}\text{-AgNO}_3$). Es lagen in ihm also 35 ccm $\text{BCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ vor. Da wir von 38 ccm $(\text{BCl}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ausgegangen waren, waren also $38 - 35 = 3$ ccm $\text{BCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ beim Stehen über Nacht bei Zimmer-Temperatur bereits unter Bildung von $\text{BCl}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ und $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{Cl}$ zerfallen. Der bei der Zersetzung entstandene flüchtige Anteil mußte also aus 38 ccm $\text{BCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, 3 ccm $\text{BCl}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ und 3 ccm $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{Cl}$ bestehen.

Wir suchen nun, durch Fraktionierung die Verbindung $\text{BCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ in reiner Form zu isolieren. Dabei stellte sich heraus, daß die Flüssigkeit entgegen der Erwartung nicht zur Hauptsache aus $\text{BCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ bestand, daß sie vielmehr ein Gemisch verschiedener Substanzen darstellte, aus dem sich eine einheitliche $\text{BCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ -Fraktion nicht abtrennen ließ. Dieses Ergebnis legte die Vermutung nahe, daß der Ester $\text{BCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ recht unbeständig ist und sich leicht zersetzt. Um festzustellen, ob diese Zersetzung wie beim Ester $\text{BCl}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ auf $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{Cl}$ -Abspaltung zurückzuführen ist, behandelten wir den gesamten flüchtigen Anteil mit Wasser. Die Titration der wäßrigen Lösung ergab die Anwesenheit von 44 ccm Cl, also von ebensoviel, als der oben berechneten Mischung aus 38 ccm $\text{BCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ und 3 ccm $\text{BCl}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ entspricht. Bei der Zersetzung des Esters $\text{BCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ entsteht also kein $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{Cl}$; denn alles Chlor lag noch in titrierbarer Form vor.

¹⁵⁾ Ob die Verbindung bei tieferer Temperatur noch ein zweites Molekül BCl_3 anzulagern vermag, haben wir noch nicht geprüft.

¹⁶⁾ Das unter Berücksichtigung des attraktiven Einflusses der vorhandenen intramolekularen Elektrovalenzen aufgebaute Tetraeder-Modell bestätigt diese Annahme.

Nimmt man noch hinzu, daß bei der Zersetzung des Esters, wie Versuch 1 zeigt, keine Volumen-Änderung stattfindet, so verbleibt für die Erklärung der Zersetzung eigentlich nur noch die Möglichkeit einer Disproportionierung, etwa nach folgenden Gleichungen:



Danach hätte sich bei unseren beiden Versuchen im flüchtigen Anteil an Stelle von $\text{BCl}(\text{O.R})_2$ ein durch teilweise Zersetzung des letzteren entstandenes und daher in Brutto-Zusammensetzung und Volumen mit diesem übereinstimmendes Gemisch aus BCl_3 , $\text{BCl}_2(\text{O.R})$, $\text{BCl}(\text{O.R})_2$ und $\text{B}(\text{O.R})_3$ befunden. Ob diese Annahme zutrifft, werden weitere geplante experimentelle Untersuchungen zeigen.

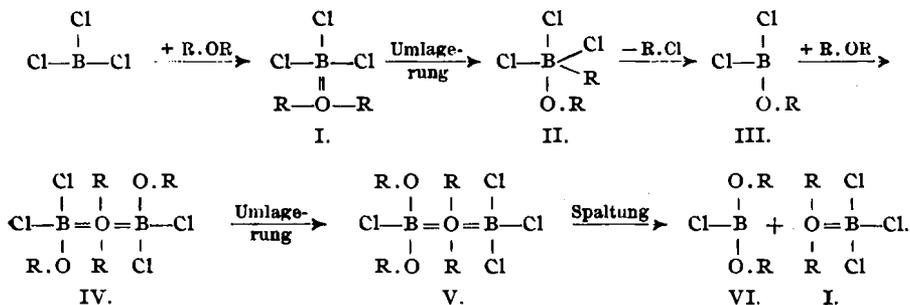
Die Frage nach dem Reaktionsverlauf der Bildung von Borsäure-äthylester aus Borchlorid und Äthyläther wird durch die Selbstzersetzung der Verbindung $\text{BCl}(\text{O.R})_2$ nicht unmittelbar berührt, da ja auf Grund der Versuchsergebnisse beim BCl_3 und $\text{BCl}_2(\text{O.R})$ mit großer Wahrscheinlichkeit zu erwarten ist, daß bei Anwesenheit eines Äther-Überschusses der Ester $\text{BCl}(\text{O.R})_2$ sofort nach der Entstehung eine Äther-Verbindung bildet, daß also die Bildung von Borsäure-ester nicht nach den oben diskutierten Gleichungen, sondern auf dem Wege über eine Äther-Verbindung erfolgt.

Zusammenfassung.

Unsere bisherigen Untersuchungen zeigen, daß die Bildung von Borsäure-ester aus Borhalogenid und Äther, die nach der Bruttogleichung:



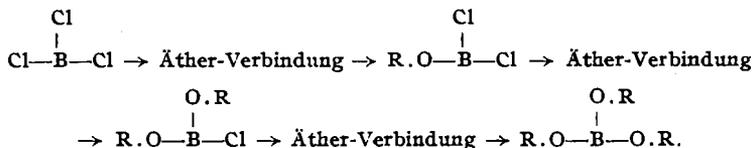
verläuft¹⁷⁾, über eine ganze Reihe von Zwischenstufen hinweg erfolgt. Bei Anwendung von Borchlorid und Äthyläther bildet sich (vergl. das folgende Reaktionsschema) zunächst eine Borchlorid-Äther-Verbindung I (isoliert). Diese lagert sich bei schwachem Erwärmen in die Form II (hypothetisch) um, welche wegen Überschreitung der Koordinationszahl 4 des Bors Äthylchlorid (isoliert) abspaltet und den Ester III (isoliert) ergibt. Dieser Ester verbindet sich mit weiterem Äther zur Verbindung IV (isoliert), die sehr unbeständig ist, sich bereits bei Zimmer-Temperatur in die Form V (hypothetisch) umlagert und dabei eine Spaltung in die Borchlorid-Äther-Verbindung I (isoliert) und den Ester VI (noch nicht isoliert) erleidet:



¹⁷⁾ H. Moissan, Compt. rend. Acad. Sciences 112, 717 [1891].

Den weiteren Verlauf der Reaktion wird man sich so vorzustellen haben, daß über eine Äther-Verbindung $[\text{BCl}(\text{O.R.})_n]_n$, OR_2 hinweg ($n = 1$ oder 2) der Ester $\text{B}(\text{O.R.})_2$ entsteht. Mit diesem letzten Teil werden sich unsere nächsten Untersuchungen befassen.

Abgekürzt können wir die Bildung von Borsäure-ester aus Borhalogenid und Äther damit auch folgendermaßen schreiben:



Es werden also über entsprechende Äther-Verbindungen hinweg die einzelnen Chloratome des Borchlorids nacheinander durch Äthoxylgruppen ersetzt.

Der Ester III spaltet beim Erwärmen für sich Äthylchlorid (isoliert) ab und geht in BOCl (noch nicht isoliert) über. Dieses BOCl zerfällt leicht in BCl_2 und B_2O_3 und konnte daher bis jetzt nur im Gemisch mit B_2O_3 erhalten werden.

Die Äther-Verbindung IV ist von besonderem valenzchemischen Interesse, weil sie den ersten Fall einer Verbindung mit sechswertigem Sauerstoff darstellt.

Der eine von uns (E. Wiberg) ist der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Überlassung von Apparaten und Mitteln für diese Arbeit zu sehr großem Danke verpflichtet. Ebenso danken wir Hrn. Dr. H. Martini für die liebenswürdige Unterstützung bei den Analysen.

169. A. Stepanow und A. Kusin: Wirkung des Hefen-Enzyms auf Glyoxylsäure.

[Aus d. Laborat. für Organ. Chemie d. Medizin. Fakultät u. d. Wissenschaftl. Forschungs-Instituts für Chemie an d. I. Moskauer Universität.]

(Eingegangen am 15. März 1930.)

Im Jahre 1921 haben C. Neuberg und J. Hirsch¹⁾ eine Mitteilung über ein die Kohlenstoffketten verbindendes Ferment veröffentlicht, in der sie die Bildung von *l*-Phenyl-acetyl-carbinol, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_5^2)$, bei Zusatz von Benzaldehyd zu gärendem Zucker beschrieben. Diese Tatsache bewog sie zu der Annahme, daß sich in der Hefe ein besonderes, die Synthese von Kohlenstoffketten förderndes Enzym befindet, das sie als „Carboligase¹⁾“ bezeichneten. Analoge Synthesen wurden sowohl beim Ersatz des Benzaldehyds durch *o*-Chlor-benzaldehyd³⁾, *p*- und *o*-Toluylaldehyd⁴⁾ und Acetaldehyd⁵⁾ als auch beim Ersatz des Zuckers durch Brenztraubensäure⁶⁾ beobachtet. Das im letzteren Fall erhaltene Acetyl-methyl-carbinol (Acetoin, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}\cdot\text{CH}_3$), wurde auch bei der Vergärung von Brenztraubensäure ohne Zusatz von freiem Aldehyd⁷⁾, ferner bei der Vergärung von Oxal-essigsäure, $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}^8)$, aufgefunden. Versuche, mit

1) Biochem. Ztschr. **115**, 282 [1921]. 2) Biochem. Ztschr. **127**, 327 [1922].

3) Neuberg u. Liebermann, Biochem. Ztschr. **121**, 311 [1921].

4) Behrens u. Iwanoff, Biochem. Ztschr. **169**, 478.

5) Hirsch, Biochem. Ztschr. **131**, 178 [1922]; Neuberg u. Reinfurth, Biochem. Ztschr. **143**, 553 [1923]. 6) Neuberg u. v. May, Biochem. Ztschr. **140**, 299.

7) J. Hirsch, Biochem. Ztschr. **131**, 178 [1922].

8) C. Neuberg u. G. Goss, Biochem. Ztschr. **154**, 495.