

Durchführung eines Reinigungsprozesses gewonnen. Schmp. 143°. Der Drehwert in Alkohol bleibt hinter dem von Späth und Mitarbeitern⁵⁾ angegebenen noch um etwa 5° zurück, eine Differenz, die als knapp über der hier eingehaltenen Fehlergrenze liegend für die vorliegende Untersuchung vernachlässigt werden kann. Vakuum-Schmp. des Chlorhydrates: 266°.

Ausführung des Messungen.

Die Bestimmung des Drehungsvermögens erfolgte nach der l. c.¹⁾ angegebenen Arbeitsweise. Die Dichte der Lösungen wurde nicht direkt bestimmt. Bei den hier verwendeten kleinen Konzentrationen und Substanzmengen ist es exakter, sie aus der genau gemessenen Dichte der Lösungsmittel und der annähernd ermittelten Dichte der Substanz nach der Mischungsregel⁶⁾ zu interpolieren. Die Dichte der Substanzen in Lösung wurde mit Hilfe der betreffenden Racemverbindung, in Chloroform, $c = \text{ca. } 5\%$, gelöst, bestimmt. Für Tetrahydro-protuberberin wurde $d_{30} 1.15$, für Canadin 1.31 gefunden. Derselbe Wert wurde auch für das Tetrahydro-palmatin eingesetzt.

Die Fehlergrenzen der angegebenen Drehungs-Bestimmungen werden mit Rücksicht auf den Ablesefehler ($\pm 0.01^\circ$) und den Wägefehler (0.00005 g) je nach der Konzentration mit $\pm 2-4^\circ$ der spezif. Drehung geschätzt, was durch mehrere Parallelmessungen bestätigt werden konnte.

Tabelle II.

Konzentration und spezifische Drehung der Basen in Lösung.

	CS ₂	Benzol	Pyridin	Chloroform	Äthylalkohol	Methylalkohol	Chlorhydrat in Wasser	Chlorhydrat in Methylalkohol
<i>l</i> -Tetrahydro-protuberberin	c 1.650	1.397	1.605	1.580	1.693	1.534	1.176	1.587
	$[\alpha]_D^{20}$ —515	—462	—456	—386	—377	—365	—255	—259
<i>d</i> -Tetrahydro-palmatin	c 0.894	1.170	1.152	1.160	0.917	0.936	0.652	0.348
	$[\alpha]_D^{20}$ +395	+335	+338	+280	+284	+277	+238	+241
<i>l</i> -Canadin	c 1.550	0.983	2.075	1.502	0.982	1.207	0.668	0.447
	$[\alpha]_D^{20}$ —432	—370	—373	—299	—301	—294	—256	—253

359. Erich Krause und Paul Dittmar: Experimentelle Beiträge zum Valenz-Problem des Bors, V.: Das Molekulargewicht der Bortriaryle und einiger ihrer Anlagerungsverbindungen.

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

(Eingegangen am 13. August 1930.)

Die in einer Reihe von früheren Untersuchungen¹⁾ festgestellte starke Neigung der Boraryle zu Nebenvalenz-Betätigung gegenüber fremden Molekülen legt die Frage nahe, ob die Boraryle ihre Nebenvalenzen auch gegenüber den eigenen Molekülen entfalten, d. h. Neigung zu Polymerisation zeigen. In der aliphatischen Reihe ist zwar diese Frage von Stock in negativem Sinne entschieden worden²⁾. Trotzdem war es berechtigt, die aromatischen Verbindungen ausdrücklich hierauf zu prüfen, weil sie ja z. B. im Verhalten gegen Natrium eine Sonderstellung einnehmen.

Die Molekulargewichts-Bestimmungen, die durch Messung der Gefrierpunkts-Erniedrigung bzw. Siedepunkts-Erhöhung von Benzol vorgenommen wurden, ergaben im allgemeinen das einfache Molekulargewicht. Einschränkung ist jedoch hierzu zu bemerken, daß sich bei einigen der Prä-

¹⁾ siehe auch Leithe, Monatsh. Chem. 53/54, 961 [1929].

²⁾ E. Krause u. Mitarbeiter, B. 57, 216, 813 [1924], 59, 777 [1926], 61, 271 [1928], 63, 934 [1930].

²⁾ A. Stock u. Zeidler, B. 54, 531 [1921].

parate — am deutlichsten ließ sich die Erscheinung beim hydroaromatischen Tri-cyclohexyl-bor verfolgen — eine mit zunehmendem Alter des Präparates nach dem Erstarren aus dem Schmelzfluß fortschreitende Polymerisation bemerkbar machte.

Die von uns untersuchten Komplexverbindungen der Boraryle mit Stickstoffbasen — wir wählten uns möglichst beständige aus — besaßen meist einfaches Molekulargewicht und erlitten auch bei der Temperatur des siedenden Benzols keinen Zerfall.

Beschreibung der Versuche.

Um bei den Molekulargewichts-Bestimmungen den nötigen Abschluß von Sauerstoff zu erreichen, benutzten wir den untenstehend skizzierten Apparat (Fig. 1). Die Arbeitsweise war folgende:

Man bringt eine gemessene Menge Lösungsmittel in das Gefäß A, setzt den in üblicher Weise elektromagnetisch betätigten Rührer B und das Thermometer (verkürzt gezeichnet)

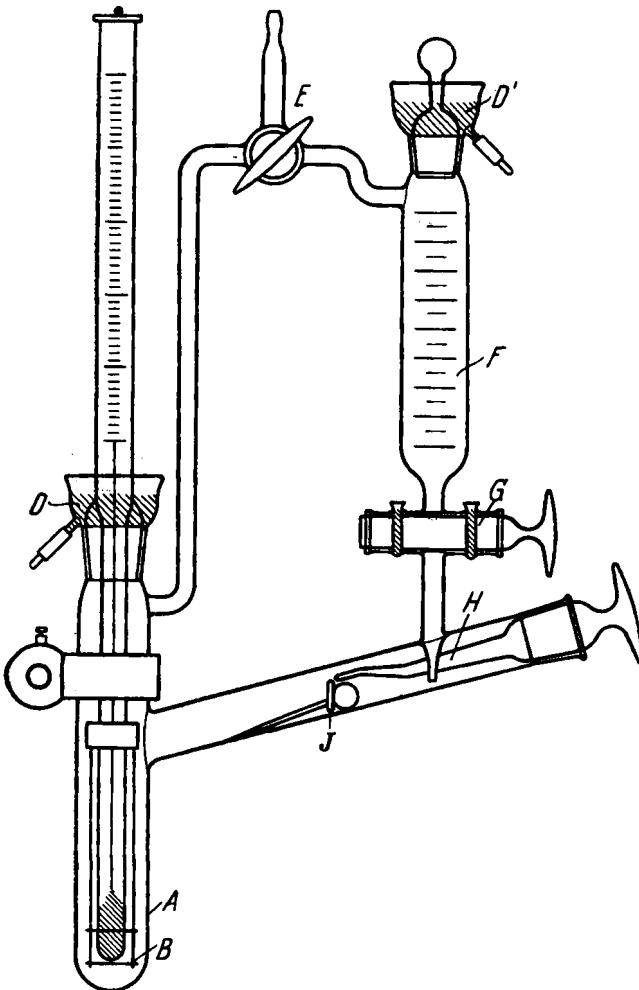


Fig. 1.

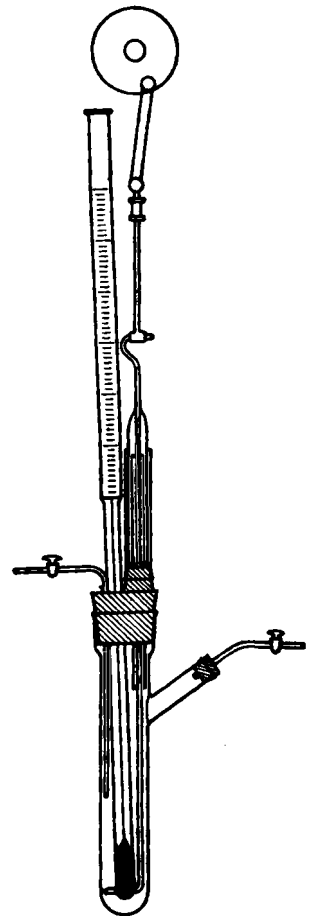


Fig. 2.

ein, füllt die Dichtung D mit Quecksilber und legt die Ampulle mit der eingewogenen Substanz in den Bügel J. Nun wird der ganze Apparat von E aus über A-J-F-D' mit einem indifferenten Gas³⁾ gefüllt. Ist alle Luft verdrängt, so wird der Hahn G geschlossen und das Gefäß F mit Benzol gefüllt, während das Gas von E nach D' weiterströmt. Schließlich wird bei E und D' völlig abgeschlossen. Nachdem der Schmelzpunkt des reinen Lösungsmittels festgestellt ist, wird die Ampulle durch Drehen von H zertrümmert⁴⁾ und die Substanz mit einer abgelesenen Menge Benzol aus dem Gefäß F in das Gefriergefäß gespült. Die Anordnung gestattet, nach Beendigung einer Messung bei geschlossener Apparatur eine neue (meßbare) Menge Lösungsmittel zuzugeben, so daß man eine neue Ablesung des Gefrierpunktes bei größerer Verdünnung vornehmen kann.

Ein größerer Teil der kryoskopischen Molekulargewichts-Bestimmungen wurde mit ebenso gutem Erfolge in einem anderen Gefrierrohr ausgeführt, das den Vorzug besonderer Einfachheit besitzt (Fig. 2).

Der Antrieb des Rührers erfolgt hier mechanisch von außen; der als Rührer dienende, unten zu einem horizontalen Ring gebogene Glasstab ist mittels eines engen Glasrohres durch den Gummistopfen hindurchgeführt und oben mit einem zweiten, weiteren Glasrohr verschmolzen. Dieses ist in einem dritten, unten abgeschlossenen und mit Quecksilber gefüllten Rohr senkrecht beweglich. Das ganze System von Glasrohren ist so angeordnet, daß bei der Tätigkeit des Rührers die Außenluft stets durch Quecksilber abgesperrt bleibt. Zum Zertrümmern der Ampulle diene der Rührer.

Bei den ebullioskopischen Bestimmungen im Apparat nach Beckmann erwies sich das Hindurchleiten eines indifferenten Gases als undurchführbar, weil unvermeidliche Druckschwankungen die Einstellung des konstanten Siedepunktes unmöglich machten. Das indifferente Gas ließ sich jedoch entbehren, da die Luft aus dem zur Aufnahme der Substanzlösung dienenden Siedegefäß bei anhaltendem Sieden vollständig durch den Dampf des Lösungsmittels verdrängt wird. Zu beachten ist hierbei, daß während der Einführung der Substanz das Sieden nicht unterbrochen und die Ampulle erst beim Einsetzen des Thermometers in den Glasschliff durch dieses selbst zerdrückt wird.

Die Resultate unserer Molekulargewichts-Bestimmungen geben die folgenden Tabellen. Die experimentellen Schwierigkeiten bei der Handhabung der Substanzen dürften eine etwas größere Toleranz bei der Beurteilung der Werte rechtfertigen, und wir möchten nicht jede kleine Abweichung als Dissoziation oder Assoziation gedeutet wissen.

Zur Eichung von Apparatur und Benzol dienten jeweils Kontroll-Bestimmungen an Naphthalin.

Bortriphenyl, $(C_6H_5)_3B$.

A. ebullioskopisch.

Einwaage in g	Benzol in g	Sdp.- Erhöh. Δ^0	Konz. in Mol/l b. Sdp.	Gef. Mol.-Gew.	Ber. Mol.-Gew.
0.0679	10.04	0.078	0.0227	222.8	
0.3689	8.38	0.480	0.1481	235.6	241.9

Eine Probe des Präparates wurde im Hochvakuum 10 Min. auf 180—185° — also bis nahe an den Siedepunkt bei 15 mm Druck — erhitzt. Die Sub-

³⁾ Wir benutzten Wasserstoff oder besonders gereinigten Stickstoff.

⁴⁾ Damit sich die Ampullen ohne Gefährdung des Apparates leicht zerbrechen lassen, müssen sie so dünnwandig sein, daß sie bei einem Inhalt von etwa 1 ccm mit Capillare nicht mehr als 0.1 g wiegen.

stanz zeigte hierbei Siedebewegungen. Die so behandelte Probe wurde ebenfalls der Molekulargewichts-Bestimmung unterworfen:

Einwaage in g	Benzol in g	Sdp.- Erhöhh. Δ^0	Konz. in Mol/l b. Sdp.	Gef. Mol.-Gew.
0.1600	9.30	0.175	0.0579	252.8
0.1945	8.30	0.232	0.0788	259.5

B. kryoskopisch

Einwaage in g	Benzol in g	Gefrp.- Erniedr. Δ^0	Konz. in Mol/l (18°)	Gef. Mol.-Gew.
0.0832	26.46	0.062	0.0115	258.8
0.1092	26.46	0.097	0.0150	217.0
0.1677	25.58	0.130	0.0239	257.2
0.3490	26.46	0.294	0.0481	228.8

Bei einem weiteren Versuch wurde eine Steigerung der Konzentration durch Zugabe weiterer Substanzmengen nach jeder Ablesung bewirkt:

	I	II	III	IV	IVa	
Zeit in Stunden	—	0.83	1.83	3.33	20.30	
Einwaage in g	0.2080	0.3119	0.4916	0.6950	0.6950	
Erniedrigung Δ^0	0.192	0.287	0.437	0.602	0.539	22.05 g
Konz. Mol/l (18°)	0.0344	0.0516	0.0813	0.115	0.115	Benzol
Gef. Mol.-Gew.	259.5	260.4	269.5	276.6	308.9	

Die Werte zeigen ein Ansteigen des Molekulargewichtes mit wachsender Konzentration. Die Bestimmung IVa, bei der die Ablesung des Gefrierpunktes ohne Zugabe neuer Substanz nach 17 Stdn. wiederholt wurde, deutete auf ein Fortschreiten der Polymerisation mit der Zeit hin; der folgende Versuch bestätigte dies:

Zeit in Stunden	—	4.2	20.0	Benzol in g	22.05
Erniedrigung Δ^0	0.290	0.231	0.211	Einwaage in g ...	0.3143
Gef. Mol.-Gew.	259.6	326.0	356.9	Konz. Mol/l (18°) ..	0.0520

Die Erscheinung wird noch weiter verfolgt werden.

Tri-*p*-tolyl-bor, $(\text{CH}_3^4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{B}$. ebullioskopisch

Einwaage in g	Benzol in g	Sdp.- Erhöhh. Δ^0	Konz. in Mol/l b. Sdp.	Gef. Mol.-Gew.	Ber. Mol.-Gew.
0.1772	8.58	0.187	0.0592	283.8	
0.4816	8.80	0.495	0.1572	284.1	284.0

Tri-cyclohexyl-bor, $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{B}$.

Diese Verbindung zeigt „Alterungserscheinungen“ insofern, als mit wachsendem Alter nach dem Erstarren aus dem Schmelzfluß fortschreitende Polymerisation eintritt, wie die folgenden kryoskopischen Bestimmungen zeigen:

Alter der Substanz	Einwaage in g	Benzol in g	Gefrpt.-Erniedr. Δ°	Konz. in Mol/l (18 ^o)	Gef. Mol.-Gew.	Ber. Mol.-Gew.
einige Stdn.	0.1600	26.46	0.108	0.0205	285.6	
1 Tag	0.2182	26.46	0.145	0.0280	290.0	
1 „	0.2990	22.05	0.240	0.0460	298.5	
4 Tage	0.1095	26.46	0.056	0.0140	376.9	260.1
4 „	0.2947	22.05	0.205	0.0453	344.4	
11 Monate ..	0.1596	22.05	0.088	0.0245	434.5	

Das Ansteigen des Molekulargewichtes kann nicht auf einer Oxydation, die überdies durch die Aufbewahrung in zugeschmolzenen Kügelchen ausgeschlossen ist, beruhen, weil hierbei schon theoretisch nur ein zu niedriges Molekulargewicht gefunden werden könnte. Dies bestätigt der folgende Versuch, der den Einfluß fortschreitender Oxydation auf das Molekulargewicht prüft. Eine Probe der Substanz wurde ohne Ausschluß des Luft-Sauerstoffs in Benzol gelöst und der Gefrierpunkt der Lösung in größeren Zeitabständen gemessen. Das Ergebnis dieser Versuchsreihe veranschaulicht die beigefügte Kurve (Fig. 3). Zuerst geht die Oxydation so schnell vor

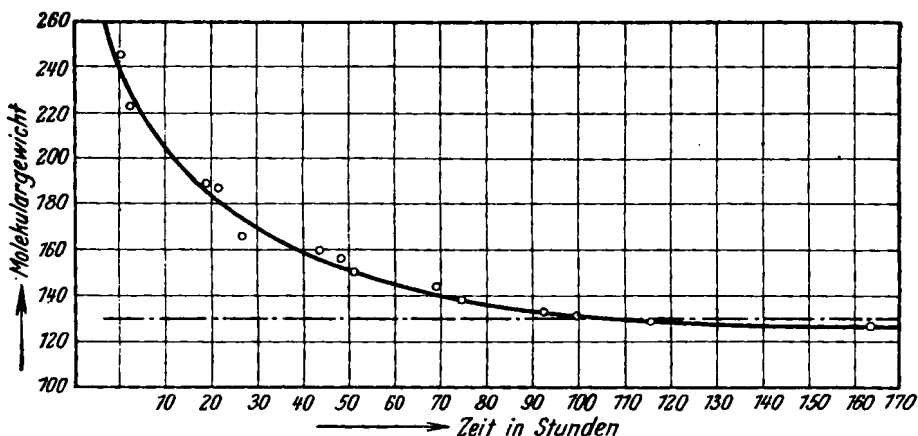
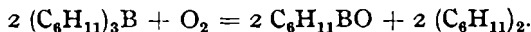


Fig. 3.

sich, daß bereits bei der ersten Ableseung das scheinbare Molekulargewicht unter dem einfachen Wert liegt. Allmählich verflacht sich dann die Kurve und nähert sich erst etwa nach 4 Tagen dem halben Wert des theoretischen Molekulargewichtes. Die Oxydation verläuft wahrscheinlich nach der Gleichung:



Wenn, wie aus den kryoskopischen Bestimmungen hervorzugehen scheint, das Tri-cyclohexyl-bor sich mit der Zeit polymerisiert, tritt, wie die folgenden ebullioskopischen Messungen zeigen, beim Siedepunkt des Benzols in der benzolischen Lösung Zerfall in die Einzelmoleküle ein:

Alter der Substanz	Einwaage in g	Benzol in g	Sdp.-Erhö. Δ°	Konz. in Mol/l b. Sdp.	Gef. Mol.-Gew.
3 Monate .	0.2477	10.52	0.210	0.0737	288.1
14 „ .	0.1409	10.52	0.120	0.0419	286.8

Tri- α -naphthyl-bor, (α -C₁₀H₇)₃B.

Das reine, aus Äther in Nadeln vom Schmp. 203° krystallisierende Tri- α -naphthyl-bor ergab die folgenden Molekulargewichts-Werte:

A. kryoskopisch

Einwaage in g	Benzol in g	Gefrp.- Erniedr. Δ°	Konz. in Mol/l (18°)	Gef. Mol.-Gew.	Ber. Mol.-Gew.
0.1219	26.46	0.060	0.0104	391.6	
0.3739	22.05	0.233	0.0382	384.4	392.0

B. ebullioskopisch

Einwaage in g	Benzol in g	Sdp.- Erhöhh. Δ°	Konz. in Mol/l b. Sdp.	Gef. Mol.-Gew.
0.0979	9.41	0.064	0.0216	417.8

Auch das Dibenzolat des Tri- α -naphthyl-bors, das aus Benzol in Würfeln vom Schmp. 170° erhalten wird, zeigte das berechnete Molekulargewicht:

A. kryoskopisch

Einwaage in g	Benzol in g	Gefrp.- Erniedr. Δ°	Konz. in Mol/l (18°)	Gef. Mol.-Gew.	Ber. Mol.-Gew.
0.3904	22.05	0.165	0.0285	566.8	
0.3947	22.05	0.170	0.0288	556.2	
0.7407	26.46	0.271	0.0450	545.7	548.1
0.7407	22.05	0.327	0.0541	542.7	

B. ebullioskopisch

Einwaage in g	Benzol in g	Sdp.- Erhöhh. Δ°	Konz. in Mol/l b. Sdp.	Gef. Mol.-Gew.
0.2197	9.41	0.117	0.0347	512.9
0.4132	8.58	0.223	0.0715	555.0

Zum Vergleich wurde im Rahmen dieser Untersuchung auch das Molekulargewicht des Tri-phenyl-wismuts kryoskopisch bestimmt. Das Präparat war 4 Jahre alt.

Einwaage in g	Benzol in g	Gefrp.- Erniedr. Δ°	Konz. in Mol/l (18°)	Gef. Mol.-Gew.	Ber. Mol.-Gew.
1.142	26.46	0.510	0.0865	431.6	
1.142	52.92	0.255	0.0432	431.6	440.1

Komplexverbindungen der Boraryle.

Tri-*p*-tolyl-bor-Pyridin, (CH₃⁽⁴⁾.C₆H₄)₃B, C₅H₅N.

Die kryoskopischen Bestimmungen ergaben im wesentlichen das einfache Molekulargewicht; bei größerer Verdünnung findet allmählich eine geringe Dissoziation statt.

Einwaage in g	Benzol in g	Gefrp.- Erniedr. Δ°	Konz. in Mol/l (18 $^{\circ}$)	Gef. Mol.-Gew.	Ber. Mol.-Gew.
0.1356		0.100	0.0149	324.9	
0.2525		0.181	0.0278	334.2	
0.4022		0.280	0.0443	344.1	
0.5256		0.360	0.0579	349.8	
0.6649	22.05	0.446	0.0733	357.2	363.0
0.8061		0.530	0.0888	364.4	
0.9447		0.627	0.1041	361.0	
1.0885		0.719	0.1199	362.7	

Tri- α -naphthyl-bor-Pyridin, (α -C₁₀H₇)₃B, 3C₅H₅N.

Der Komplex zeigt bei der ebullioskopischen Bestimmung annähernd das der Formel entsprechende Molekulargewicht.

Einwaage in g	Benzol in g	Sdp.- Erhöh. Δ°	Konz. in Mol/l b. Sdp.	Gef. Mol.-Gew.	Ber. Mol.-Gew.
0.1120	9.69	0.047	0.0150	632.2	
0.1401	9.69	0.063	0.0187	590.0	629.1
0.1507	9.35	0.068	0.0209	609.0	

Tri-phenyl-bor-Pyridin, (C₆H₅)₃B, C₅H₅N.

Die Verbindung scheint etwas zu Assoziation zu neigen; vielleicht steht dies mit der geringen Löslichkeit im Zusammenhang, die nur ebullioskopische Untersuchungen erlaubt.

Einwaage in g	Benzol in g	Sdp.- Erhöh. Δ°	Konz. in Mol/l b. Sdp.	Gef. Mol.-Gew.	Ber. Mol.-Gew.
0.1378	9.69	0.104	0.0361	351.5	
0.1616	9.91	0.117	0.0413	358.0	321.0
0.2947	11.90	0.180	0.0628	353.6	

Noch deutlicher tritt die Neigung zur Assoziation bei den beiden folgenden Komplexverbindungen hervor, die ebenfalls durch erhebliche Schwerlöslichkeit ausgezeichnet sind und sich deshalb nur ebullioskopisch untersuchen ließen.

Tri-*p*-tolyl-bor-Ammoniak, (CH₃⁽⁴⁾.C₆H₄)₃B, NH₃.

Einwaage in g	Benzol in g	Sdp.- Erhöh. Δ°	Konz. in Mol/l b. Sdp.	Gef. Mol.-Gew.	Ber. Mol.-Gew.
0.1296	12.13	0.082	0.0289	334.9	
0.1620	11.35	0.100	0.0386	366.8	
0.1872	11.35	0.106	0.0446	399.9	301.0
0.3387	9.21	0.230	0.0994	410.9	

Tri-*p*-xylyl-bor-Ammoniak, ((CH₃⁽²⁻⁵⁾.C₆H₃)₃B, NH₃.

Einwaage in g	Benzol in g	Sdp.- Erhöh. Δ°	Konz. in Mol/l b. Sdp.	Gef. Mol.-Gew.	Ber. Mol.-Gew.
0.1276	11.48	0.071	0.0264	402.3	
0.1406	8.44	0.097	0.0395	441.3	343.1
0.2483	11.79	0.115	0.0500	470.7	

Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft erleichterte uns die Untersuchung, indem sie Apparate und Hilfsmittel zur Verfügung stellte.