

Sulfonierung von Zimtaldehyd.

5 g Zimtaldehyd (frisch destilliert) wurden in ein bei 0° bereitetes Gemisch von 50 ccm Eisessig-Essigsäure-anhydrid (1:1) und 5 ccm Schwefelsäure eingetragen. Die Lösung nahm sofort eine rote Farbe an, die bald dunkelgrün wurde. Nach 5 Tagen wurde in 300 ccm Wasser gegossen, wobei sich 1.9 g eines dunklen Verharzungsproduktes abschieden. Durch Ausschütteln mit Äther ließen sich aus der sauren Lösung noch 0.7 g einer nach Zimtaldehyd riechenden Substanz gewinnen.

Die wäßrige Lösung wurde durch vorsichtiges Eindunsten im Vakuum (wiederholte Zugabe von Wasser) von Essigsäure befreit und dann mit überschüssigem Bariumcarbonat gekocht. Die Abtrennung des entstandenen Sulfonierungsproduktes von dem sulfo-essigsäuren Barium gelingt nur durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser und 70-proz. Alkohol und erinnert sehr an das Verhalten der Lignin-sulfonsäure. Schließlich konnten 4 g eines krystallinen, gelbgefärbten Bariumsalzes erhalten werden, mit einem Gehalt von 27.02% Ba. Die freie Säure stellt einen gelb gefärbten Sirup dar und hat 43.07% C, 4.12% H und 13.13% S.

0.1304 g Sbst.: 0.1898 g CO₂. 0.0446 g H₂O. — 0.1818 g Sbst.: 0.1738 g BaSO₄(S),
— 0.1437 g Sbst.: 0.0660 g BaSO₄(Ba).

Die Substanz ist also noch nicht frei von Sulfo-essigsäure.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, mit deren Hilfe vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, spreche ich für ihre Unterstützung meinen ergebenen Dank aus.

335. Erich Krause und Paul Nobbe: Experimentelle Beiträge zum Valenz-Problem des Bors, VI.: Die Valenz-Äußerungen des Bors im Tri-*p*-anisyl-, Tri-*tert.*-butyl- und Tri-*sek.*-propylbor, sowie Versuche über die Existenzfähigkeit gemischter Trialkylborverbindungen.

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

(Eingegangen am 3. August 1931.)

Wie früher gezeigt wurde, vereinigen sich die Bortriaryle mit Alkalimetallen zu eigentümlichen Verbindungen der Zusammensetzung R₃B.Me¹). Bortrialphyle zeigen die Reaktion nicht, wohl dagegen das Tribenzylbor²). Zweck der vorliegenden Arbeit war es zunächst, weitere, noch nicht bekannte Bortriaryle und Bortrialphyle darzustellen, um sie neben sonstiger Untersuchung auf ihre Fähigkeit, sich mit Alkalimetall zu verbinden, zu prüfen. Beschrieben werden im folgenden das Tri-*p*-anisyl-, -*tert.*-butyl- und -*sek.*-propylbor. Das Tri-*p*-anisylbor besitzt in normaler Weise das Vermögen, Natriummetall zu addieren; die *p*-Substitution durch Methoxyl stört also die Reaktion nicht. Das Tri-*tert.*-butyl- und Tri-*sek.*-propylbor vereinigen sich nicht mit Natriummetall. Es genügt also — wenn man bei der Betrachtung das Bortriäthyl ins Auge faßt — weder eine Belastung des an das Bor gebundenen Kohlenstoffatoms mit einer noch mit zwei zusätzlichen Methyl-

¹) E. Krause u. Mitarb., B. 57, 216 [1924], 59, 777 [1926], 61, 271 [1928].

²) E. Krause u. P. Nobbe, B. 63, 934 [1930].

gruppen, um eine ähnliche Wirkung hervorzubringen, wie sie bei der Benzylverbindung die Substitution der Methylgruppe durch Phenyl bewirkt.

Mit Ammoniak ergibt das Tri-*p*-anisylbor ähnlich dem Triphenylbor eine schön krystallisierte, praktisch luft-beständige Komplexverbindung. Die Ammoniakate des Tri-*tert*-butyl- und Tri-*sek*-propylbors ähneln den bisher bekannten höheren aliphatischen Bortrialkyl-Ammoniakaten: sie sind flüssig und geben ihr Ammoniak verhältnismäßig leicht wieder ab.

Der zweite Teil unserer Versuche betraf die Prüfung des Bors auf seine Fähigkeit zur Bildung gemischter Bortri-aryle bzw. -alphylyaryle. Das Vermögen, beständige Alkylverbindungen zu bilden, in denen verschiedene Radikale an dasselbe Element gekettet sind, ist nicht allen Elementen in gleicher Weise eigen. In der IV., V. und VI. Gruppe des periodischen Systems sind Vertreter dieser Körperklasse allgemein stabil. In der II. Gruppe dagegen sind gemischte Zink-³⁾ und Quecksilberdialkyle⁴⁾ nur schwierig zu erhalten und lagern sich rasch in Gemische der symmetrischen Verbindungen um.

Unsere Versuche beim Bor lassen zwar die Möglichkeit offen, daß geeignete gemischte Verbindungen hier wie bei den eben genannten Elementen bei niedriger Temperatur isolierbar sein könnten, ergaben jedoch, daß zum mindesten sehr leicht Symmetrierung erfolgt. Die Symmetrierung gemischter Elementalkyle ist bei genauerer Betrachtung eigentlich ein recht merkwürdiger Vorgang. Eine ausführliche Bearbeitung des Problems ist von uns schon vor längerer Zeit in Angriff genommen.

Beschreibung der Versuche.

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

Die in der üblichen Weise aus Magnesium, *p*-Brom-anisol und Borfluorid bereitete ätherische Lösung, aus der die Magnesiumsalze durch Wasser-Zusatz entfernt wurden, ist gelbbraun gefärbt und durch Spuren von fein verteiltem Oxyd leicht getrübt. Bei dem Versuch, das Präparat in der sonst gewohnten Weise aufzuarbeiten, schien Zersetzung einzutreten, da nur feine, seidig glänzende Nadelchen von Trianisylboroxyd erhalten wurden.

Wir isolierten deshalb diesmal die Verbindung auf dem Wege über das Ammoniakat. Hierzu wurde die Roh-Äther-Lösung mit Ammoniakgas gesättigt und ein Teil des Äthers durch Evakuieren entfernt. Es fällt die luft-beständige Anlagerungsverbindung, die abgesaugt und mit etwas Äther gewaschen wird. Sie kann durch Umkrystallisieren aus Alkohol, allerdings unter nicht unbeträchtlichem Substanzverlust, gereinigt werden. Man erhält aus diesem Lösungsmittel das Ammoniakat als ein rein weißes, aus mikroskopischen Stäbchen mit schräger Endbegrenzung bestehendes Pulver, das in den Löslichkeits-Verhältnissen den Ammoniak-Additionsprodukten der bereits bekannten Boraryle ähnelt. Es schmilzt im Vakuum bei 191° (unkorr.) unter Gasentwicklung.

0.2394 g Sbst.: 6.8 ccm n_{10} -KOH (Subst. direkt mit Lauge dest.).

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{NB}$ (349.02). Ber. N 4.01. Gef. N 3.98.

Zur Darstellung des Tri-*p*-anisylbors selbst wurde die ätherische Suspension des Ammoniakats unter Luft-Ausschluß mit kalter 30-proz. Schwefel-

³⁾ E. Krause u. W. Fromm, B. 59, 931 [1926].

⁴⁾ S. Hilpert u. G. Grüttner, B. 48, 906 [1915].

säure geschüttelt, wobei fast alles als Trianisylbor sich im Äther löste. Die Äther-Lösung wurde unter Luft-Abschluß von der Säure abgehoben, über Chlorcalcium getrocknet und in der Drei-Kugel-Apparatur⁵⁾ durch Evakuieren eingeeengt. Hierbei krystallisierte das Tri-*p*-anisylbor in schnee-weißen Nadeln aus. Schmp. im evakuierten Röhrchen 128° (korr.). Das Bortrianisyl verhält sich in seiner Löslichkeit in den verschiedenen Solvenzien, wie auch in dem Grade seiner Luft-Empfindlichkeit ungefähr wie die Phenylverbindung.

Mit Ammoniak erhält man das oben beschriebene Ammoniakat zurück, mit Pyridin fast augenblicklich eine krystallisierte Anlagerungsverbindung. Mit Natrium-Metall bildet sich in typischer Weise eine citronengelbe Lösung der Natrium-Verbindung.

0.1234 g Sbst.: 0.3374 g CO₂, 0.0704 g H₂O.

C₂₁H₂₁O₃B (331.99). Ber. C 75.90; H 6.38. Gef. C 74.57, H 6.38.

Tri *tert*.-butylbor, [(CH₃)₃C]₃B.

Für die Darstellung des Tri-*tert*.-butylbors ist es am vorteilhaftesten, entsprechend der von E. Krause und R. Nitsche⁶⁾ für die Darstellung von Boralkylen gegebenen Vorschrift zu arbeiten. Weder die Bereitung der Grignard-Lösung bei teilweiser Anwesenheit von Borfluorid, noch die namentlich für die Darstellung der hochsiedenden Arylverbindungen zweckmäßige Entfernung der Magnesiumsalze mittels Wassers schienen hier empfehlenswert zu sein. Nach dem Eintragen der ätherischen Lösung des Borfluorids (gewonnen durch Einleiten der aus 52 g KBF₄, 8 g B₂O₃ und 100 ccm H₂SO₄ entwickelten Menge Borfluorid in gekühlten Äther) in die Grignard'sche Magnesiumverbindung aus 1½ Mol. *tert*.-Butylchlorid wird aus dem Reaktionsgemisch heraus zunächst bei gewöhnlichem Druck der Äther und nicht umgesetztes Butylchlorid abdestilliert und dann eine Destillation im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe vorgenommen, bei der man den oberhalb 60° (30 mm) übergehenden Anteil auffängt. Das farblose Destillat besteht aus 2 Flüssigkeits-Schichten. Die nur aus wenigen Tropfen gebildete, zähflüssige untere besteht aus *tert*.-Butylborfluoriden; sie ist chlorfrei. Die obere besteht aus dem nur geringe Mengen Fluoride gelösten enthaltenden Trialkyl. Eine vollständige Reinigung gelingt durch Destillation allein nicht. Deshalb wurde die obere Schicht zunächst unter Luft-Ausschluß mit Wasser ausgeschüttelt, abgehoben, mit Chlorcalcium getrocknet und dann mehrmals im Vakuum fraktioniert. Sdp.₁₂ 71°.

Das Tri-*tert*.-butylbor krystallisiert auch bei starkem Abkühlen nicht; beim Abkühlen mit flüssiger Luft erstarrt es glasig. Es ähnelt den bisher bekannten Alkylverbindungen des Bors. Es ist eine farblose, sehr leicht bewegliche, licht-beständige Flüssigkeit, die sich an der Luft schnell oxydiert und dabei stark erhitzt. Auf Filtrierpapier getropft, ver Raucht sie augenblicklich, häufig unter Verkohlungs des Papiers; Entflammung tritt gewöhnlich aber nicht ein.

0.0890 g Sbst.: 0.2564 g CO₂, 0.1184 g H₂O. — 0.2464 g Sbst.: 13.0 ccm *n*₁₀-KOH (nach Carius zersetzt, dann übliche Bor-Titration unter Mannit-Zusatz).

C₁₂H₂₇B (182.04). Ber. C 79.10, H 14.95, B 5.94. Gef. C 78.57, H 14.89, B 5.71.

⁵⁾ E. Krause u. H. Polack, B. 59, 779 [1926].

⁶⁾ B. 54, 2784 [1921].

Wie die anderen, rein aliphatischen Bortrialkyle reagiert das Tri-*tert.*-butylbor nicht mit Natrium-Metall, wohl aber mit Ammoniak. Beim Einleiten von luft-freiem Ammoniakgas in das mit ungefähr der doppelten Menge Äther verdünnte Boralkyl erwärmte sich die Lösung um etwa 7° . Eine krystallisierte Anlagerungsverbindung konnte nicht erhalten werden. Das nach Entfernung des Äthers verbleibende Produkt war flüssig und gab das Ammoniak beim Erwärmen auf etwa 85° unter Atmosphären-Druck wieder ab.

tert.-Butyl-borsäure: Die bei gemäßigter Oxydation des Tri-*tert.*-butylbors neben etwas Borsäure entstehende *tert.*-Butyl-borsäure schließt sich in ihren Eigenschaften an die bereits bekannten Alkyl-borsäuren an. Sie ist luft- und licht-beständig, auch in wäßriger Lösung, besitzt charakteristischen campher-artigen Geruch und ist leicht flüchtig, sowohl in trockenem Zustande, als auch mit Wasserdämpfen. Die Verbindung ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Wasser löst in der Hitze leicht, in der Kälte mäßig und eignet sich zum Umkrystallisieren. Man erhält daraus die Säure in äußerst leichten, rechteckigen Blättchen, die bei 113° (korr.) schmelzen. Der Schmelzpunkt ist — wohl infolge vorherigen Wasser-Verlustes — nicht ganz scharf. Im Vakuum über Phosphor-pentoxyd verliert die Säure Wasser und geht dabei in das flüssige Oxyd über. Beim Zutropfen von Wasser wird sofort, beim Stehen an feuchter Luft allmählich die krystallisierte Säure zurückgebildet.

Die luft-trockne Säure enthält außer dem Konstitutionswasser noch Krystallwasser, jedoch scheint es schwierig zu sein, ein bestimmtes Hydrat rein zu erhalten; die Analysenwerte lagen zwischen 37 und 41% C; über Chlorcalcium geht bei längerem Stehen schon etwas Konstitutionswasser verloren (gef. bei kurzem Trocknen über CaCl_2 C 45.7%, ber. für $\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{B}(\text{OH})_3$ 47.1%).

Die wäßrige Lösung der Säure reduziert Kaliumpermanganat und Silbernitrat beim Erwärmen; bei Anwesenheit einer Spur Ammoniak erhält man einen Silberspiegel.

Tri-*sek.*-propylbor, $[(\text{CH}_2)_2\text{CH}]_3\text{B}$.

Darstellung analog der *tert.*-Butylverbindung. Bei der Reinigung wurde die Substanz zunächst bei gewöhnlichem Druck destilliert, wobei sie zwischen 148° und 154° überging. Eine Vakuum-Destillation beschloß die erste Reinigung: Sdp.₁₂ $33-35^{\circ}$.

Die uns bei der Verbrennung von Bortrialphylen schon von früher⁷⁾ her bekannten Schwierigkeiten — man findet leicht zu wenig Kohlenstoff — traten hier in verstärktem Maße auf: Substanz wie oben gereinigt: Gef. C 73.23, 73.54, H 14.00, 14.29; nochmals im Vak. dest.: C 74.05, H 14.70; mit H_2O gewaschen u. destilliert: C 75.13, 75.12, H 14.95, 14.99, B 8.10. Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{B}$ (139.99): C 77.15, H 15.12, B 7.73.

Die offenbar vorliegende sauerstoff-haltige Verunreinigung könnte außer in etwas Oxyd bzw. Alkoholat auch in als Ätherat festgehaltenem Äther bestehen, jedenfalls wurde bei der Destillation im Stickstoffstrom mit Kalilauge in vorgelegter Ferrocyanwasserstoffsäure eine geringe Abscheidung erhalten. Die unverhältnismäßig mühsame genaue Untersuchung mußte verschoben werden.

Versuche zur Darstellung von Diäthyl-phenyl-bor.

Phenyl-boroxyd reagiert beim Eintragen in überschüssiges Äthylmagnesiumbromid lebhaft. Bei der Aufarbeitung durch direkte Destillation des Reaktionsproduktes im Vakuum wurden eine leicht bewegliche,

⁷⁾ E. Krause u. R. Nitsche, B. 54, 2788 Anm. [1921].

selbstentzündliche Flüssigkeit — Bortriäthyl — und ein krystallin erstarrendes Öl — Bortriphenyl — erhalten.

Bei einem anderen Versuche wurden die Magnesiumsalze vor der Destillation durch Wasser-Zusatz entfernt, die Äther-Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, der Äther abdestilliert und versucht, den Rückstand im Vakuum zu fraktionieren. Zwischen 100° und 200° ging nur sehr wenig über; das Destillat bestand aus einem Gemisch von einer festen Substanz (Bortriphenyl) mit einer Flüssigkeit, die an der Luft heftig verrauchte. Das oberhalb 200° Übergehende war Bortriphenyl.

Man scheint also eine Destillation überhaupt vermeiden zu müssen. Die beim Abdestillieren des Äthers im Vakuum hinterbleibende breiige Masse enthielt vielleicht die gemischte Verbindung, jedoch gelang uns ihre anderweitige Isolierung bis jetzt noch nicht.

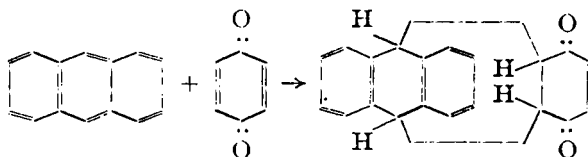
Die Untersuchungen, für deren Förderung wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft dankbar sind, werden fortgesetzt.

336. Otto Diels und Kurt Alder: Bemerkungen zu der Mitteilung von E. Clar: Über die Konstitution des Anthracens (Zur Kenntnis mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe und ihrer Abkömmlinge, IX. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]

(Eingegangen am 20. Juli 1931.)

Im Juli-Heft der „Berichte“ veröffentlichte E. Clar eine Abhandlung über die Konstitution des Anthracens¹⁾. Nachdem bereits Kremann²⁾ und seine Mitarbeiter gelegentlich ihrer Untersuchungen über Chinhydrone die Existenz einer Verbindung aus Benzochinon und Anthracen nachgewiesen und als äquimolekulares Chinhydrone formuliert hatten, gelingt es Clar, die Verbindung aus Anthracen und Benzochinon durch Kochen in Xylol-Lösung zu isolieren, und er kommt auf Grund ihres Verhaltens zu dem Ergebnis, daß der Vorgang, im Gegensatz zur Kremannschen Auffassung, eine „Dien-Synthese“ des Anthracens mit Chinon im Sinne folgender Gleichung vorstellt:



Es lagert sich also das Benzochinon — in derselben Weise wie wir dies für zahlreiche „Diene“ nachgewiesen haben — in 9,10-Stellung an Anthracen an, eine Reaktion, die, wie Clar hervorhebt, „wohl vom chemischen Standpunkt die stärkste Stütze für die modifizierte *o*-chinoide Formulierung des Anthracens sein dürfte.“

Daran ist nicht zu zweifeln. Aber wir müssen in diesem Zusammenhange Wert auf die Feststellung legen, daß wir im Rahmen unserer seit Jahren durchgeführten Arbeitsreihe über „Synthesen in der hydro-aromatischen

¹⁾ B. 64, 1676 [1931].

²⁾ Monatsh. Chem. 43, 269 [1922].