

Verlust bei 100—125°, 15 mm: 5.6%; ber. für 1 H₂O 4.9%.

C₁₈H₂₄O₅N₂ (348). Ber. C 62.07, H 6.89.
Gef. ,, 61.48, 61.68, ,, 6.94 (M), 6.83 (M).

Zeisel-Probe negativ.

$[\alpha]_D^{20} = +0.86^\circ \times 200/1.426 \times 1 = +120.6^\circ$ I.) (in Wasser), $+119.7^\circ$ II.) (in Wasser).

Die katalytische Hydrierung ergab keine H₂-Aufnahme.

Das Acetyl-Derivat kristallisierte aus wenig Methanol in neutralen, farblosen Nadeln, die bei 245—247° unter Aufschäumen schmolzen. Menge: 80%. Leicht löslich in Wasser, Chloroform, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Aceton.

Verlust bei 100—125°, 15 mm: 6.7—9.2%; ber. für 2H₂O: 6.86%.

C₂₀H₂₆O₆N₂ (390). Ber. C 61.54, H 6.66, N 7.18.
Gef. ,, 61.57, 61.73, ,, 6.87 (M), 6.78 (M), ,, 7.44 (M).

$[\alpha]_D^{20} = +0.88^\circ \times 200/1.29 \times 1 = +136.4^\circ$ (in Wasser), $+134^\circ$ (in Eisessig).

CrO₃-Oxydation des Stoffes C₁₈H₂₄O₆N₂.

1 MM. in 20 ccm 3.6-n. H₂SO₄ behandelte man mit 4 Äquiv. Chromsäure zuerst bei 20°, dann bei 80—90°. Erst nach 2 Stdn. war das Oxydationsmittel verbraucht, 2 weitere Äquivalente erst nach 5—6 Stdn. Man arbeitete wie sonst mit Ammoniak und Baryt auf. Der Rückstand des NH₃- und Baryt-freien Endfiltrats war harzig. Man löste in wenig Wasser und fällte und beseitigte mit Alkohol und Aceton amorphe Flocken. Dann behandelte man in Methanol mit Tierkohle und wiederholte dies mit dem erhaltenen z. T. krystallinen Niederschlag. Man gewann neutrale, farblose Prismen vom Schmp. 273—275° (Aufschäumen). Die Mutterlauge schied noch schöne 6-seitige Tafeln mit dem gleichen Schmp. (Mischprobe) und derselben Drehung ab. Ausbeute 50 mg.

Verlust bei 100—120°, H.-Vak.: 7.96, 8.02, 8.74%.

C₁₇H₂₆O₆N₂ (354). Ber. C 57.63, H 7.34, N 7.91.
Gef. ,, 57.01, 57.67, ,, 7.41 (M), 7.39 (M), ,, 7.87 (M).

$[\alpha]_D^{20} = +0.30^\circ \times 200/0.92 \times 1 = +65.2^\circ$ (Prismen, in H₂O), $+63.0^\circ$ (Tafeln).

57. Egon Wiberg und Walther Sütterlin: Zur Darstellung und Bildungsweise von Borwasserstoffen, III. Mitteil.¹⁾: Einwirkung von wasser-freiem Natriumformiat auf Bor, Boroxyd und Bornitrid.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]
(Eingegangen am 9. Januar 1935.)

Nach Angabe von A. C. Vournasos²⁾ entstehen bei der Einwirkung von trocken naszierendem Wasserstoff — gewonnen durch Erhitzen von wasser-freiem Natriumformiat: $2 \text{H} \cdot \text{COONa} \rightarrow 2 \text{H} + \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ — auf Bor, Boroxyd oder Bornitrid borwasserstoff-haltige Reaktionsprodukte. Da bei diesen Versuchen die Borwasserstoffe nie isoliert, sondern nur durch die grünesäumte Verbrennungs-Flamme und die reduzierende

¹⁾ II. Mitteil.: E. Wiberg u. K. Schuster, B. **67**, 1805 [1934].

²⁾ A. C. Vournasos, B. **43**, 2272 [1910]; Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 464, 922 [1910].

Wirkung der entstandenen flüchtigen Reaktionsprodukte charakterisiert wurden, da weiterhin die gemachten apparativen Angaben nicht sehr genau sind und eine in Aussicht gestellte Weiterbearbeitung des Gebiets nicht erfolgte, schien es wünschenswert, die Vournasossche Darstellungs-Methode quantitativ nachzuprüfen.

Diese Nachprüfung, die in möglichster Anlehnung an die von Vournasos angegebenen Versuchs-Bedingungen vorgenommen wurde, ergab, daß bei der Einwirkung von Natriumformiat auf Bor, Boroxyd oder Bornitrid nicht einmal Spuren flüchtiger Borwasserstoffe entstehen. Die von Vournasos als Nachweis für die Anwesenheit von Borwasserstoffen betrachtete reduzierende Wirkung der Reaktionsgase rührte von gebildeten Zersetzungsprodukten des Natriumformiates, die grüne Färbung der Verbrennungs-Flamme von spurenweise mitgerissenen festen Borverbindungen her.

Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Natriumformiat auf in Aluminium gelöstes Bor: Eine Lösung von Bor in Aluminium (Gewichts-Verhältnis B:Al = 1:25) wurde bei 750° der Einwirkung von wasser-freiem Natriumformiat (Gewichts-Verhältnis B:H.COONa = 1:20) ausgesetzt. Die dabei benutzte Versuchs-Anordnung wird in Fig. 1 wiedergegeben:

Die in einer Wasserstoff-Atmosphäre unter Rühren hergestellte Lösung von Bor in Aluminium befand sich in einem hessischen Tiegel 1, der von einem Mantel aus Schamottesteinen umgeben war und mit einem Gebläse beheizt wurde. In das geschmolzene Gemisch tauchte ein Eisentiegel 2, in dessen Boden ein weites Rohr 3 zum Einwerfen des in 6 befindlichen, in Aluminium-Blättchen eingewickelten Natriumformiates und ein etwas weniger weites Rohr 5 zum Ableiten der Reaktionsgase eingelötet waren. Durch das Zweigrohr 4 wurde während der Dauer des Versuchs zwecks dauernder Entfernung der flüchtigen Reaktionsprodukte und zur Verhütung einer oxydativen Zerstörung ev. gebildeter Borwasserstoffe ein lebhafter Strom trocknen, gereinigten Wasserstoffs eingeleitet. Nach Passieren eines Watte-Filters 7 (Zurückhalten mitgerissener fester Teilchen) gelangten die Reaktionsgase

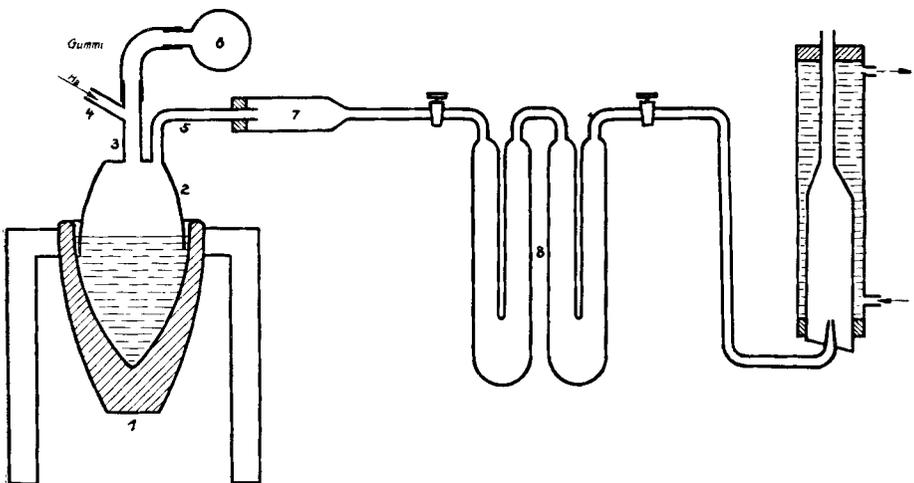


Fig. 1.

in zwei mit flüssiger Luft gekühlte Kondensationsgefäße 8 (Kondensation aller bei -185° kondensierbaren Stoffe). Die quantitative Untersuchung des hier erhaltenen Kondensats auf Borwasserstoffe erfolgte nach der von A. Stock und Mitarbeitern³⁾ angegebenen Methode durch Verbrennen des in einem Wasserstoffstrom langsam verdampften Kondensats an einer Quarzdüse, Auffangen der dabei gewonnenen wäßrigen Lösung und anschließende Borsäure-Titration mit Mannit und Barytlauge.

Eine Grünfärbung der Verbrennungs-Flamme war unter den angewandten Versuchs-Bedingungen nie zu beobachten; in Übereinstimmung damit enthielt die bei der Verbrennung gewonnene wäßrige Lösung keine Spur von Borsäure. Die von Vournasos festgestellte Grünfärbung der Flamme kann darnach nur von mitgerissenen oder mitverdampften bor-haltigen Produkten hervorgerufen worden sein, die bei unserer Versuchs-Anordnung vom Wattefilter und von den gekühlten Kondensationsgefäßen zurückgehalten wurden.

Die von Vournasos beobachtete Reduktionswirkung der Gase (Reduktion von Silber- und Kupfersalz-Lösungen) war auch bei unseren Versuchen deutlich festzustellen. Es zeigte sich aber, daß das reduzierende Agens auch nach dem Passieren der mit flüssiger Luft gekühlten U-Rohre 8 noch vorhanden war, also bei der Temperatur der flüssigen Luft nicht kondensiert wurde. Aller Wahrscheinlichkeit nach handelte es sich hier demnach um Kohlenoxyd (Sdp. -190°), das ja neben Oxalat, Carbonat, Kohle, Wasserstoff und Kohlendioxyd bei der thermischen Zersetzung von Natriumformiat entstehen kann⁴⁾.

Einwirkung von Natriumformiat auf Bor im elektrischen Lichtbogen: Ein geschmolzenes Gemisch von Bor und wasser-freiem Natriumformiat (Molverhältnis B:H.COONa = 1:1) wurde der Einwirkung eines elektrischen Lichtbogens ausgesetzt.

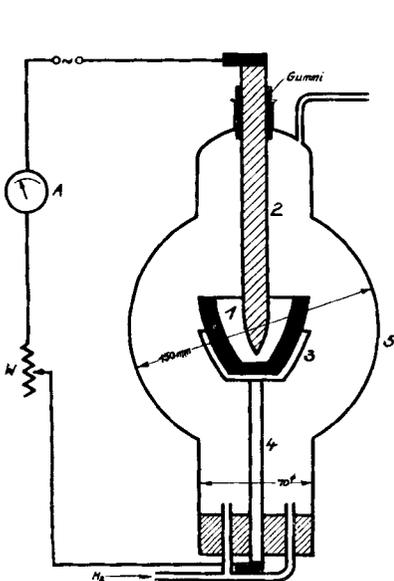


Fig. 2 a.

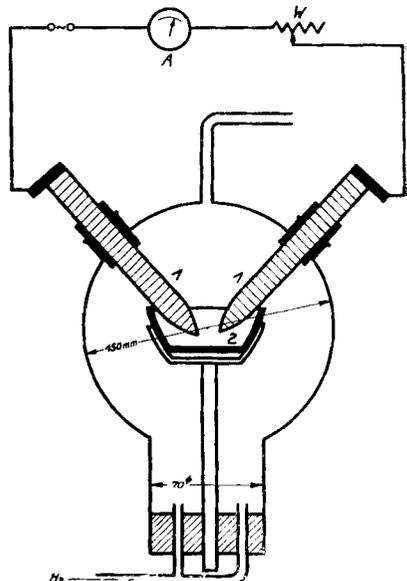


Fig. 2 b.

³⁾ I. Mittel.: A. Stock, E. Wiberg u. H. Martini, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 188, 32 [1930].

⁴⁾ G. Levi u. A. Piva, Ann. Chim. appl. 1, 1 [1914].

10 g eines Gemisches aus Bor und Natriumformiat befanden sich in einem Graphittiegel 1 (s. Fig. 2a), der mit einem Kupferbecher 3 samt ange­lötetem Kupferstab 4 leitend verbunden war. In den Tiegel ragte eine Bogen­lampen-Kohle 2. Die ganze Elektroden-Anordnung befand sich in einem großen, dauernd von Wasserstoff durchspülten Glaskolben 5. Bei einer zweiten Versuchs-Anordnung (s. Fig. 2b) waren zwei Bogenlampen-Kohlen 1 so angebracht, daß der Lichtbogen nicht in das Reaktionsgemisch hineinschlug, sondern dicht über dem Gemisch brannte. Hier befanden sich die Substanzen in einem Porzellantiegel 2. Die bei der Reaktion entstandenen Gase gelangten durch ein Watte-Filter wieder wie vorher in Kondensations-Gefäße und wurden anschließend quantitativ auf Borwasserstoffe geprüft. Die Elektroden waren an eine 120-Volt-Wechselstrom-Leitung angeschlossen, die Stromstärke betrug 25 Ampère.

Eine Grünfärbung der Verbrennungs-Flamme trat nicht auf, dementsprechend enthielt die beim Verbrennen entstandene wäßrige Lösung keine Borsäure. Die Reduktionswirkung war wiederum auf ein durch flüssige Luft nicht kondensierbares Gas, also vermutlich Kohlenoxyd, zurückzuführen.

Einwirkung von Natriumformiat auf Bornitrid: Zur Durch­führung der Reaktion diente ein mit einem Wasserstoff-Zuleitungsrohr und einem Thermometer versehener Fraktionierkolben von 300 ccm Inhalt. An das Ableitungsrohr schlossen sich wie bei den vorhergehenden Versuchen ein Watte-Filter, 2 Kondensations-U-Rohre und die Borwasserstoff-Zer­setzungsapparatur an. In den Reaktionskolben kamen 5 g eines innigen Gemisches von Bornitrid und wasser-freiem Natriumformiat (Molverhältnis $\text{BN}:\text{H.COONa} = 1:3$), das im Wasserstoffstrom schnell auf 360° gebracht wurde. Weiteres Erhitzen war nicht erforderlich, da durch die dann einsetzende lebhaftere Reaktion die Temperatur von selbst auf die nötige Höhe von 400° stieg; erst gegen Ende der Reaktion wurde wieder erhitzt.

Eine Grünfärbung der Wasserstoff-Flamme war nicht zu beobachten, das wäßrige Kondensat enthielt keine Borsäure. Borwasserstoffe waren also nicht entstanden. Wohl aber war die Reduktion bis zur Stufe des Bors vor sich gegangen: Das im Reaktionsgefäß zurückgebliebene Produkt ergab bei längerem Kochen mit Wasser einen tiefschwarzen Rückstand, der neben Kohlenstoff etwa 25 % Bor enthielt.

Einwirkung von Natriumformiat auf Boroxyd: Ebenso negativ verlief ein Versuch, der in der gleichen Apparatur mit 10 g eines Gemisches von Boroxyd und wasser-freiem Natriumformiat (Molverhältnis $\text{B}_2\text{O}_3:\text{H.COONa} = 1:6$) bei gleichzeitiger Anwesenheit von 4 g Natrium-Spänen durchgeführt und bei dem so stark erhitzt wurde, wie es das Jenaer Glas zuließ. In diesem Falle ließ sich nicht einmal die Reduktionsstufe des Bors erreichen.

Wir danken auch an dieser Stelle der Notgemeinschaft der Deut­schen Wissenschaft und der Karlsruher Hochschul-Vereinigung für die Unterstützung der Arbeit.