

242. Egon Wiberg und Wilhelm Ruschmann: Über eine neue Borsäure („Unterborsäure“) der Formel $H_4B_2O_4$ und ihre Ester.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 24. Mai 1937.)

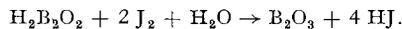
Einleitung.

Die Chemie der Sauerstoffsäuren des dreiwertigen Bors beschränkt sich bis heute auf die Oxydationsstufe der borigen Säure¹⁾, Borsäure und Perborsäure. Jedoch sprechen viele Angaben des chemischen Schrifttums für das Bestehen noch weiterer Borsäuren niederer Oxydationsstufe. Besonders zahlreich sind Beobachtungen, die auf die Existenz einer von einem Oxyd B_2O_2 sich ableitenden Unterborsäure schließen lassen.

So stellte beispielsweise R. C. Ray²⁾ fest, daß die wäßrige Lösung des Kaliumsalzes von Dioxy-diboran, $K_2[B_2H_2(OH)_2]$, beim Ansäuern 2 Mol. Wasserstoff entwickelt und anschließend 1 Mol. Jod zu entfärben vermag. Hiernach wird die Verbindung durch Jod in saurem Medium nur zu einer Oxydationsstufe B_2O_2 oxydiert:



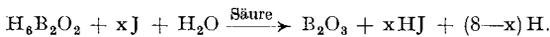
da ja eine Oxydation zur Stufe der Borsäure einen Verbrauch von 2 Mol. Jod bedingen würde:



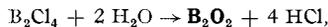
Übereinstimmend damit hatten schon einige Jahre vorher M. W. Travers, N. M. Gupta und R. C. Ray³⁾ gefunden, daß wäßrige Auszüge von Magnesiumborid — die nach ihren eingehenden Untersuchungen Magnesium- und Ammoniumsalze des eben genannten Dioxy-diborans enthalten — beim Ansäuern und bei anschließendem Jodzusatze Wasserstoffmengen entwickeln und Jodbeträge verbrauchen, welche dem Verhältnis $(H + J):B = 3:1$ entsprechen:



Fände eine Oxydation zu Borsäure statt, so müßte das Verhältnis 4:1 betragen:



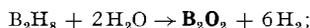
Auch A. Stock, A. Brandt und H. Fischer⁴⁾ machten die Feststellung, daß eine Borsäure der Oxydationsstufe B_2O_2 in saurer Lösung verhältnismäßig beständig sein muß; denn sie beobachteten bei der Hydrolyse des Dibor-tetrachlorids B_2Cl_4 keine Wasserstoff-Entwicklung:



während die Bildung von Borsäure zu einer solchen führen müßte:



Ähnliche Schlußfolgerungen ergeben sich bei der von A. Stock, W. Sütterlin und F. Kurzen⁵⁾ untersuchten Hydrolyse des Diboran-kaliums, $K_2[B_2H_6]$, in alkalischer Lösung. Die hierbei stattfindende Wasserstoff-Entwicklung kommt nach Bildung von 6 Mol. Wasserstoff praktisch zum Stillstand:



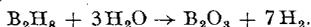
¹⁾ Das von A. B. Burg u. H. J. Schlesinger (Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 4020 [1933]) aufgefundene „Dimethoxyborin“ $BH(OCH_3)_2$ ist ja nichts anderes als der Dimethyl-ester einer „borigen Säure“ H_3BO_2 . ²⁾ Journ. chem. Soc. London **121**, 1088 [1922].

³⁾ Der überrichtlicheren Darstellung halber werden die Reaktionen hier und im folgenden Teil dieses Abschnitts mit den zugrundeliegenden Säuren formuliert; die Formeln der Reaktionsprodukte geben rein schematisch die Oxydationsstufe des Bors wieder. ⁴⁾ Journ. Indian Inst. Science **1**, 1 [1914].

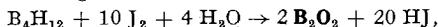
⁵⁾ „Some Compounds of Boron, Oxygen and Hydrogen“, London 1916.

⁶⁾ B. **58**, 643 [1925]. ⁷⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **225**, 225 [1935].

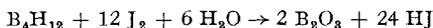
eine Oxydation zur Endstufe der Borsäure müßte demgegenüber eine Entwicklung von 7 Mol. Wasserstoff zur Folge haben:



Ganz entsprechend wird eine von R. C. Ray und P. C. Sinha⁸⁾ bei der Einwirkung von verd. Salzsäure auf Magnesiumborid bei -10° aufgefundene Verbindung der Formel $(\text{MgOH})_6[\text{B}_4\text{H}_8]$ durch Jod, wie aus dem experimentell ermittelten Verbrauch von 10 Mol. Jod je Mol. Substanz hervorgeht, nur zur Stufe einer Unterborsäure:

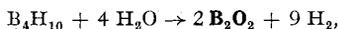


nicht aber zur Endstufe der Borsäure:



oxydiert, da im letzteren Fall 12 Mol. Jod verbraucht werden müßten. Auch hier ergibt sich also wie im obengenannten Falle der Oxydation von $\text{H}_6\text{B}_3\text{O}_2$ die Feststellung, daß die Unterborsäure der Oxydationsstufe B_2O_2 gegenüber Jod beständig ist. Andere Oxydationsmittel, wie beispielsweise Kaliumpermanganat, wirken oxydierend ein; so entspricht der Verbrauch an Oxydationsmittel bei der Oxydation von $(\text{MgOH})_6[\text{B}_4\text{H}_8]$ mit Kaliumpermanganat der Bildung von Borsäure.

Weiterhin geht aus Versuchen von A. Stock, E. Wiberg und H. Martini⁹⁾ hervor, daß das Ammoniumsalz des Borwasserstoffs B_4H_{10} , $(\text{NH}_4)_4[\text{B}_4\text{H}_8]$, bei der Behandlung mit Chlorwasserstoff und bei anschließender Hydrolyse des dabei entstehenden Reaktionsproduktes insgesamt 9 Mol. Wasserstoff entwickelt:



während für eine vollständige Oxydation zu Borsäure 11 Mol. Wasserstoff zu erwarten wären:

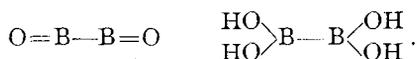


Schließlich zeigten M. W. Travers, N. M. Gupta und R. C. Ray⁴⁾⁵⁾, daß das beim Eindampfen wässriger Magnesiumborid-Auszüge und Erhitzen des dabei verbleibenden Rückstandes im Vakuum entstehende Reaktionsprodukt Magnesiumsaize einer Oxydationsstufe B_2O_2 des Bors enthalten muß; denn bei der Oxydation des enthaltenen Boroxyds zu B_2O_2 mittels konz. Salpetersäure trat eine dem Gewichtsverhältnis $g_{\text{nach}}^{10}) : g_{\text{vor}}^{10}) = 1.3:1$ entsprechende Gewichtsvermehrung ein (berechnet für $g_{\text{B}_2\text{O}_3} : g_{\text{B}_2\text{O}_2} 1.3:1$, für $g_{2\text{B}_3\text{O}_5} : g_{\text{B}_4\text{O}_6} 1.1:1$, für $g_{2\text{B}_3\text{O}_5} : g_{\text{B}_4\text{O}_6} 1.5:1$), und aus der Gefrierpunktniedrigung der wässr. Lösung folgte die Anwesenheit von zwei B-Atomen je Molekül Substanz.

In keinem Falle war es aber bis jetzt gelungen, die in den verschiedenen Reaktionslösungen und Reaktionsprodukten vermutete Unterborsäure in freiem Zustande oder in Form eines definierten Derivates zu isolieren. Bei den Untersuchungen der vorliegenden Arbeit wurde dieses Ziel erreicht. Es gelang, wie hier vorweggenommen sei, einen prinzipiell einfachen Weg zur Synthese von Unterborsäure-Estern aufzufinden und von diesen aus zur freien Unterborsäure zu gelangen.

Beschreibung der Ergebnisse.

Die dem Oxyd B_2O_2 entsprechende Säure muß die Zusammensetzung $\text{H}_4\text{B}_2\text{O}_4$ besitzen:



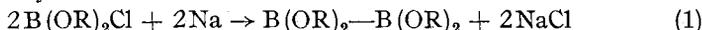
Da sie sich in gleicher Weise von der Borsäure ableitet wie die Unterphosphorsäure von der Phosphorsäure, erscheint die Bezeichnung „Unterborsäure“ für sie gerechtfertigt.

⁸⁾ Journ. chem. Soc. London **1935**, 1694.

⁹⁾ B. **63**, 2927 [1930].

¹⁰⁾ $g_{\text{nach}} = (\text{Gewicht des Rückstandes nach der Oxydation}) - (\text{Gewicht des enthaltenen Magnesiumoxyds})$, $g_{\text{vor}} = (\text{Gewicht des Rückstandes vor der Oxydation}) - (\text{Gewicht des enthaltenen Magnesiumoxyds})$.

Zur Darstellung von Estern dieser Unterborsäure wurde der Weg einer „Würtzchen Synthese“ nach dem Schema



eingeschlagen. Daß sich auf solche Weise B—B-Bindungen bilden lassen, ging aus der von A. Stock und E. Pohland¹¹⁾ durchgeführten Synthese von B_4H_{10} aus B_2H_5J hervor:



Die zur Synthese nach (1) notwendigen Chlor-borsäure-ester der Formel $B(OR)_2Cl$ waren bereits bekannt. Ihre Darstellung erfolgt entweder nach E. Wiberg und W. Sütterlin¹²⁾ durch Einwirkung berechneter Mengen Alkohol auf Borchlorid bei tiefen Temperaturen:



oder nach E. Wiberg und H. Smedsrud¹³⁾ durch einfaches Mischen von Borchlorid und Borsäure-ester im Mol.-Verhältnis 1 : 2 bei Zimmertemperatur¹⁴⁾:



Die Ausbeute ist in beiden Fällen nahezu quantitativ.

Die Umsetzung dieser Chlor-borsäure-ester mit ganz reinem, im Vakuum hergestellten Natriumamalgam unter völligem Ausschluß von Feuchtigkeit führt nun in der Tat, der erwarteten Reaktion (1) entsprechend, mit theoretischer Ausbeute zu Unterborsäure-estern der Zusammensetzung $B_2(OR)_4$. Arbeitet man mit weniger reinem Amalgam, so erhält man infolge von Sekundärreaktionen keine übereinstimmenden Ergebnisse.

Dargestellt wurden bisher der Methyl- und der Äthylester der Unterborsäure. Beide stellen wasserklare, farblose, leicht zersetzliche Flüssigkeiten von unangenehmem Geruch dar, der sich aber von dem der Borwasserstoffe charakteristisch unterscheidet. Eingehendere Untersuchung fand zunächst nur der Methylester, da die geringe Flüchtigkeit des Äthylesters (Tension bei Zimmertemperatur < 4 mm) seine Handhabung in der Vakuumapparatur erschwerte.

Der Schmelzpunkt des Unterborsäure-methylesters liegt bei -24° . Seine Tensionen werden, wie die nachfolgenden Messungsergebnisse an zwei getrennt dargestellten Substanzproben zeigen, durch die zwischen -20 und $+20^{\circ}$ gültige Dampfdruckgleichung

$$\log p_{\text{mm}} = 7.9815 - 1865.2/T \quad (5)$$

wiedergegeben:

Substanzprobe 1.							
t^0	...	-40.1	-30.4	-21.2	-9.7	± 0.0	+9.9 +21.0
Pgef.	...	1	2	4	8	13	26 44 mm
Pber.	...	(1)	(2)	4	8	14	25 44 mm.
Substanzprobe 2.							
t^0	...	-39.2	-31.5	-22.0	-10.0	± 0.0	+11.2 +19.8
Pgef.	...	2	2	4	9	15	28 45 mm
Pber.	...	(1)	(2)	4	8	14	27 41 mm.

¹¹⁾ B. 59, 2223 [1926]. ¹²⁾ Zstchr. anorgan. allgem. Chem. 202, 1 [1931].

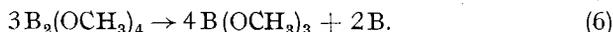
¹³⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 225, 204 [1935].

¹⁴⁾ Die Darstellung von Monochlor-borsäure-estern aus Borchlorid und Borsäure-estern war bisher nur am Beispiel der Methylverbindung untersucht worden. Wir überzeugten uns bei Gelegenheit der vorliegenden Arbeit davon, daß auch die entsprechende Äthylverbindung in gleicher Weise gewinnbar ist.

Die gefundenen Dampfdrucke können wegen der Zersetzlichkeit des Esters, die auch eine Messung von Tensionen bei höheren Temperaturen ausschloß, nur als angenäherte Werte betrachtet werden. Der Siedepunkt extrapoliert sich aus Gleichung (5) zu $+93^{\circ}$, die mittlere molekulare Verdampfungswärme im angegebenen Temperaturbereich zu 8.5 kcal.

Im gasförmigen Zustande (Zimmertemperatur, $\frac{1}{20}$ Atmosphäre Druck) besitzt die Verbindung nach der Dampflichtbestimmung (Mol.-Gew._{gef.} = 142.4) die Molekulargröße $B_2(OCH_3)_4$ (Mol.-Gew. ber. = 145.7). Bor- und Methoxylbestimmung ergaben in Übereinstimmung mit dieser Formel die Anwesenheit von zwei B-Atomen und vier OCH_3 -Gruppen je Molekül Substanz.

Gegenstand eingehender Untersuchung war die schon erwähnte Zersetzung des Esters. Überläßt man $B_2(OCH_3)_4$ im Vakuum bei Raumtemperatur sich selbst, so beobachtet man ein dauerndes Steigen der ursprünglich 13 bis 15 mm betragenden 0° -Tension, bis nach einigen Stunden ein — nunmehr konstant bleibender — Wert von 36 mm erreicht ist. Gleichzeitig damit läßt sich eine quantitative Zersetzung des Esters unter Bildung eines dunklen Beschlags an den Gefäßwänden und einer farblosen Flüssigkeit feststellen. Letztere erwies sich bei näherer Untersuchung als normaler Borsäure-methylester, ersterer als elementares Bor. Und zwar entstanden je Mol $B_2(OCH_3)_4$ stets $\frac{4}{3}$ Mol $B(OCH_3)_3$ und $\frac{2}{3}$ Gramm-Atome B. Das entspricht dem Disproportionierungsvorgang

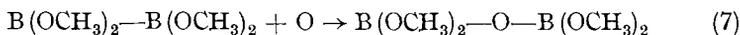


Die Verbindung B_2Cl_4 , die als Säurechlorid der Unterborsäure $B_2(OH)_4$ aufgefaßt werden kann, scheint nach den qualitativen Beobachtungen von A. Stock, A. Brandt und H. Fischer⁶⁾ eine ganz entsprechende Disproportionierung unter Bildung von Bor und Bortrichlorid zu erleiden.

Der Zerfall von $B_2(OCH_3)_4$ nach (6) eignet sich zur Darstellung kleinerer Mengen reaktionsfähigen elementaren Bors bei Zimmertemperatur, da der gleichzeitig entstehende Borsäure-methylester wegen seiner Flüchtigkeit (0° -Tension: 36 mm) leicht vom Bor abgetrennt werden kann. Auch bei erhöhter Temperatur — beispielsweise 120° — erfolgt die Disproportionierung einheitlich nach (6).

Die Zersetzung wird offenbar durch Feuchtigkeitsspuren, die sich auch in einer Vakuumapparatur nur schwer vermeiden lassen, katalysiert. Scharfe Trocknung des Reaktionsraums scheint die Disproportionierung zu hemmen. So zeigte der im abgeschmolzenen Darstellungsgefäß über Natriumamalgam im Vakuum aufbewahrte kleine Rest einer durch 2-stdg. Schütteln von $B(OCH_3)_2Cl$ mit Natriumamalgam hergestellten $B_2(OCH_3)_4$ -Probe noch nach Wochen den charakteristischen Geruch von $B_2(OCH_3)_4$, war also — zumindest teilweise — unzersetzt geblieben.

In einer Atmosphäre von reinem Sauerstoff erfolgt ebenfalls nur Disproportionierung nach Gleichung (6). Eine Bildung von Pyroborsäure-ester nach



wurde nicht beobachtet.

Durch Verseifen mit Wasser im Vakuum erhält man aus dem Unterborsäure-Methylester die freie Unterborsäure, eine feste weiße Substanz von reduzierenden Eigenschaften:



Allerdings läßt sich dabei eine teilweise Oxydation der Unterborsäure zu Borsäure schwer vermeiden:



So ergab beispielsweise ein Verseifungsversuch, bei dem $B_2(OCH_3)_4$ und H_2O im Mol.-Verhältnis 1 : 6 1 Min. bei Zimmertemperatur zur Einwirkung gebracht wurden, bei der Aufarbeitung der flüchtigen Reaktionsprodukte 1.6 Mol. H_2O , 4 Mol. CH_3OH und 0.2 Mol. H_2 je Mol. angewandten Unterborsäure-esters. Das entspricht einer Gesamtreaktion

$$B_2(OCH_3)_4 + 6HOH \rightarrow 0.8B_2(OH)_4 + 0.4B(OH)_3 + 1.6H_2O + 4CH_3OH + 0.2H_2,$$

wonach 20% (0.2 Mol.) der gemäß (8) gebildeten Unterborsäure nach (9) unter Wasserstoff-Entwicklung in Borsäure übergegangen waren, entsprechend einer 80-proz. Ausbeute an Unterborsäure. Gewicht und Borgehalt des beim Versuch erhaltenen festen Reaktionsproduktes stimmten mit den für ein Gemisch von 0.8 Mol. $B_2(OH)_4$ und 0.4 Mol. $B(OH)_3$ berechneten Werten genau überein.

Auch bei Vermeidung eines Wasserüberschusses über die zur Verseifung des Unterborsäure-esters nach (8) theoretisch notwendige Menge von 4 Mol. H_2O je Mol. $B_2(OCH_3)_4$ hinaus fand eine teilweise Oxydation zur Stufe der Borsäure statt. Doch werden sich sicherlich noch Reaktionsbedingungen finden lassen, unter denen die Borsäurebildung ganz zurücktritt.

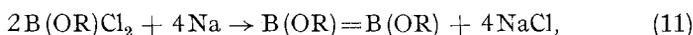
Die wäßrige Lösung der Unterborsäure zeigt reduzierende Eigenschaften. So wird Permanganat entfärbt und aus Silbernitrat-Lösung Silber abgeschieden. Eine Reduktion von Jod-Lösung wurde — in Übereinstimmung mit den eingangs erwähnten Angaben des Schrifttums über die Oxydation von $K_2[B_2H_2(OH)_2]$ und $(MgOH)_6[B_4H_6]$ durch Jod — nicht beobachtet. Bei Anwendung einer etwa $\frac{1}{4}$ -molaren Lösung von $B_2(OH)_4$ war die Reduktionswirkung nach etwa 2-stdg. Stehenlassen an der Luft verschwunden. Die Unterborsäure oxydiert sich also in wässriger Lösung an der Luft leicht zu Borsäure:



In saurer und alkalischer Lösung ist $B_2(OH)_4$ beständiger. Bei Anwendung doppeltnormaler Säure bzw. Base und gleicher $B_2(OH)_4$ -Konzentration wie zuvor konnte beim Aufbewahren an der Luft erst nach 4 Stdn. eine merkliche Abnahme, nach 6 Stdn. ein Verschwinden der Reduktionswirkung festgestellt werden. Mit der Reduktionswirkung verschwand in allen Fällen auch der typische Unterborsäure-Geruch.

Die gefundenen Eigenschaften der wäßrigen Unterborsäure-Lösung stimmen weitgehend mit den gelegentlichen Beobachtungen anderer Autoren über das Verhalten der Oxydationsstufe B_3O_2 (s. Einleitung) überein. So finden sich beispielsweise Angaben über die Oxydierbarkeit der Lösung an der Luft⁶⁾, die Reduktionswirkung gegenüber Permanganat und Silbernitrat⁶⁾, die größere Beständigkeit in saurem und alkalischem Medium⁵⁾.

Wie ein orientierender Versuch zeigte, setzen sich auch Chlor-borsäure-ester des Typus $B(OR)Cl_2$ mit Natriumamalgam unter Bildung chlorfreier Flüssigkeiten um. Ob hierbei Ester einer weiteren Borsäure, der Formel $H_2B_2O_2$, entstehen:



muß die weitere Untersuchung ergeben.

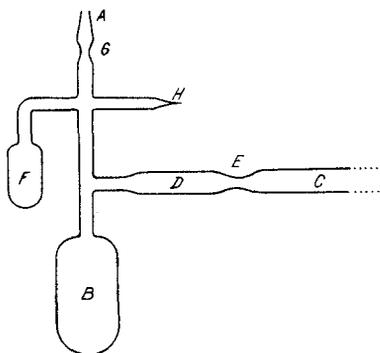
Beschreibung der Versuche.

Wegen der Empfindlichkeit der Ausgangsmaterialien und der im Verlaufe der Arbeit dargestellten Verbindungen gegenüber Luft, Feuchtigkeit und Fett erfolgte die Durchführung aller Versuche nach dem von A. Stock und Mitarbeitern entwickelten Hochvakuumverfahren¹⁵⁾. Als Hochvakuumapparatur diente dabei die von E. Wiberg und W. Sütterlin beschriebene Anordnung¹⁶⁾, die nach Bedarf durch entsprechende Zusatzapparate erweitert wurde.

Unterborsäure-methylester.

Darstellung: Die Umsetzung von $B(OCH_3)_2Cl$ mit Natriumamalgam wurde zuerst in dem von A. Stock und K. Somieski¹⁷⁾ zur Einwirkung von Natriumamalgam auf Chlor-silane benutzten Apparat vorgenommen. Zur Reaktion gelangten jeweils 50 ccm „ $B(OCH_3)_2Cl$ “¹⁸⁾ und 11.0 g eines 0.48-proz. Natriumamalgams, entsprechend 51 ccm „Na“ (die Umsetzung $2B(OCH_3)_2Cl + 2Na \rightarrow B_2(OCH_3)_4 + 2NaCl$ erfordert 50 ccm „Na“). Schon nach kurzer Zeit beobachtete man eine Veränderung der Oberfläche des Amalgams: sie beschlug sich, und es bildete sich eine grauweiße, auf dem Quecksilber schwimmende Masse. Nach 2-stdg. Schütteln wurden die flüchtigen Reaktionsprodukte in die Vakuumapparatur übergeführt: Neben etwa 5 ccm eines in flüssiger Luft unkondensierbaren Gases (wohl Wasserstoff) hatte sich eine Flüssigkeit gebildet, deren 0°-Tension uneinheitlich war (erste Hälfte 28, zweite Hälfte 19 mm) und sich schon während der kurzen

zur Hochvakuumapparatur



Abbild. 1.

Abbild. 1 wiedergegebenen Apparat durchgeführt, der eine Darstellung von sehr reinem Natriumamalgam und dessen Einbringen in das Reaktionsgefäß unter völligem Ausschluß von Feuchtigkeit ermöglichte¹⁹⁾:

¹⁵⁾ vergl. A. Stock, B. 54, (A) 142 [1921].

¹⁶⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 202, 1 [1931].

¹⁷⁾ B. 54, 524 [1921].

¹⁸⁾ Die Volumenangaben der in Anführungsstrichen wiedergegebenen Substanzen beziehen sich — auch bei nichtgasförmigen Verbindungen — auf Gase von 0° und 760 mm.

¹⁹⁾ Er stellt eine für den vorliegenden Zweck vereinfachte Form des von A. Stock, W. Sütterlin u. F. Kurzen (Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 225, 225 [1935]) zur Darstellung von Diboran-kalium verwendeten Apparates dar.

Zeit der Ablesung vergrößerte. Nach einigem Stehenlassen der Substanz bei Zimmertemperatur blieb die 0°-Tension beider Hälften bei einem Werte von 37 mm konstant; gleichzeitig hatte sich im Gefäß ein dunkler Belag an den Wänden abgeschieden. Bei einem zweiten Versuch entstanden etwa 15 ccm „ H_2 “ und eine Substanz mit einer 0°-Tension von zuerst 29, zum Schluß 37 mm, bei einem dritten Versuch etwa 10 ccm „ H_2 “ und eine Flüssigkeit von der 0°-Tension 23, schließlich 36 mm. —

Um besser reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, wurde die Umsetzung zwischen $B(OCH_3)_2Cl$ und Natriumamalgam nunmehr in dem in

Der etwa 100 ccm fassende Apparat war durch den piceingedichteten Schliff A mit der Vakuumapparatur verbunden. Im Gefäß B befanden sich 10 ccm im Vakuum destillierten Quecksilbers. Das (verkürzt gezeichnete) Rohr C war zunächst am Ende zugeschmolzen und wurde erst nach sorgfältigem Abheizen des Apparates im Hochvakuum durch Absprengen seines Endes geöffnet, während gleichzeitig ein trockner Luftstrom von der Seite der Vakuumapparatur her zugeleitet wurde. Nun wurden 110 mg = 107 ccm „Na“ in einem Nickelschiffchen in das Glasrohr C eingeschoben und letzteres erneut zugeschmolzen. Bei gleichmäßigem Erhitzen von C und E sowie dauerndem Pumpen mit der Quecksilberdampfstrahlpumpe destillierte jetzt das eingebrachte Natrium nach D, worauf das Rohr C an der Abschmelzstelle E abgeschmolzen wurde. Durch Kühlen von F mit flüssiger Luft wurden dann 100 ccm „ $B(OCH_3)_2Cl$ “ nach F destilliert. Entsprechendes Kippen des durch Abschmelzen bei G im Vak. von der Vakuumapparatur entfernten Gefäßes brachte das Quecksilber von B nach D, wo sich unter schwachem Erwärmen das Amalgam bildete. Inzwischen kam die in F kondensierte Substanz auf Zimmertemperatur, worauf sie durch 2-stdg. Schütteln des Apparates auf der Schüttelmaschine mit dem Amalgam zur Reaktion gebracht wurde. Das Reaktionsgefäß enthielt danach leicht bewegliches Quecksilber, ein graues Pulver (NaCl) und eine flüchtige Verbindung [$B_2(OCH_3)_4$]; ein in flüssiger Luft unkondensierbares Gas entstand bei der hier geschilderten Arbeitsweise nicht. Mittels der Abbrechcapillare H und eines Vakuumrohröffners konnte der gebildete Unterborsäure-methylester zwecks weiterer Untersuchung in die Vakuumapparatur übergeführt werden. Die Ausbeute betrug 50 ccm „ $B_2(OCH_3)_4$ “, entsprach also der theoretisch möglichen.

Analyse: 25 ccm einer durch Schütteln von 0.2668 g $B_2(OCH_3)_4$ mit 100 ccm Wasser erhaltenen Lösung verbrauchten 6.84 ccm 0.1345-n. Barytlauge, entspr. einem Borgehalt der Substanz von 14.9% (ber. für $B_2(OCH_3)_4$: 14.85% B). Die Unterborsäure $B_2(OH)_4$ wird demnach unter den bei der Bortitration üblichen Bedingungen (Ansäuern mit Salzsäure, 10 Min. langes Kochen am Rückflußkühler, Neutralisieren durch Jodid-Jodat, Beseitigen des entstandenen Jods durch Thiosulfat, Titrieren der Borsäure unter Mannitzusatz mit Phenolphthalein als Indikator) quantitativ zu Borsäure oxydiert.

Bei einer zweiten Analyse verbrauchten 25 ccm einer Lösung von 34.6 ccm „ $B_2(OCH_3)_4$ “ in 100 ccm Wasser 5.60 ccm 0.1345-n. Barytlauge, entspr. 67.5 ccm „B“ oder $67.5:34.6 = 1.95$ Atomen Bor je Molekül Substanz.

Die Prüfung auf Chlor fiel in beiden Fällen negativ aus. Zur Methoxylbestimmung vergl. den Abschnitt „Zersetzung“.

Molekulargewicht: 0.2668 (0.2023) g Sbst. nahmen ein Volumen von 42.00 (32.2) ccm — bezogen auf 0° und 760 mm — ein, entspr. einem Mol.-Gew. von 142.4 (141); ber. für $B_2(OCH_3)_4$: 145.7. Die Wägung der Substanz erfolgte in dem von A. Stock und C. Somieski²⁰⁾ angegebenen Apparat.

Tensionen: Zur Tensionsmessung wurden zwei frisch hergestellte $B_2(OCH_3)_4$ -Proben möglichst rasch auf die entsprechenden Temperaturen gebracht. Die gefundenen Dampfdruckwerte sind im vorangehenden Teil dieser Arbeit wiedergegeben.

Schmelzpunkt: Die Bestimmung des Schmelzpunktes erfolgte in dem von A. Stock²¹⁾ angegebenen Schmelzpunkts-Apparat. Zwei getrennt dargestellte $B_2(OCH_3)_4$ -Proben schmolzen bei —24.9 und —23.7°.

²⁰⁾ B. 49, 111 [1916].

²¹⁾ B. 50, 156 [1917].

Zersetzung: 36.8 (38.0) ccm „ $B_2(OCH_3)_4$ “ wurden in einem mit einer Abrechcapillare versehenen Einschlußröhrchen von etwa 10 ccm Inhalt durch Erwärmen auf 120^0 zersetzt. Dabei bildete sich ein brauner fester Beschlag und eine Flüssigkeit. Ersterer wog 12.7 (13.1) mg und war elementares Bor: 100 ccm der mit Wasser auf 200 ccm aufgefüllten salpetersauren Lösung des 12.7 mg wiegenden Beschlags verbrauchten 4.17 ccm 0.1345-n. Barytlauge, entsprechend 12.1 mg Bor. Der flüchtige Anteil nahm, auf 0^0 und 760 mm bezogen, ein Volumen von 47.6 (48.2) ccm ein. 0^0 -Tension (37 bzw. 35 mm) und Mol.-Gew. (102) — 57.8 ccm (0^0 ; 760 mm) wogen 0.2633 g — stimmten auf Borsäure-methylester $B(OCH_3)_3$ (0^0 -Tension: 36 mm; Mol.-Gew. 103.9).

$B(OCH_3)_3$ -Volumen und B-Gewicht entsprachen in beiden Fällen den nach der Zerfallsgleichung $3B_2(OCH_3)_4 \rightarrow 4B(OCH_3)_3 + 2B$ zu erwartenden Mengen (ber. 49.1 ccm und 11.8 mg bzw. 50.7 ccm und 12.2 mg). Berechnet man aus angewandtem $B_2(OCH_3)_4$ - und erhaltenem $B(OCH_3)_3$ -Volumen die Anzahl Methoxygruppen je Molekül Unterborsäure-ester, so erhält man in Übereinstimmung mit der Formel $B_2(OCH_3)_4$ die Zahlen $(47.6 \times 3) : 36.8 = 3.9$ bzw. $(48.2 \times 3) : 38.0 = 3.8$. —

Bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt der Zerfall von $B_2(OCH_3)_4$ in gleicher Weise wie in der Wärme: 42.0 ccm „ $B_2(OCH_3)_4$ “ ergaben nach 2-tägigem Aufbewahren bei Raumtemperatur 54.0 ccm „ $B(OCH_3)_3$ “ von der 0^0 -Tension 34 mm und 13.9 mg Bor [ber. 56.0 ccm „ $B(OCH_3)_3$ “ und 13.5 mg Bor].

Gleiches gilt für die Zersetzung von $B_2(OCH_3)_4$ bei Gegenwart von Sauerstoff: 32.0 ccm „ $B_2(OCH_3)_4$ “ wurden in der Vakuumapparatur in ein mit flüssiger Luft gekühltes U-Rohr destilliert, trockne Luft wurde eingelassen und die Luft durch einen trocknen Sauerstoffstrom verdrängt. Im abgeschlossenen U-Rohr gelangte dann der Sauerstoff 6 Stdn. zur Einwirkung auf den bei 0^0 gehaltenen Ester. Nach Kühlen des U-Rohres mit flüssiger Luft wurde schließlich alles Unkondensierbare auf dem Wege über eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle abgepumpt. Zurück blieben 40.5 ccm „ $B(OCH_3)_3$ “ von der 0^0 -Tension 35 mm und ein nicht näher untersuchter brauner Beschlag. Nach der oben angegebenen Zerfallsgleichung waren 42.7 ccm „ $B(OCH_3)_3$ “ zu erwarten.

Verseifung: 50.0 ccm „ $B_2(OCH_3)_4$ “ wurden im Vak. mit 300 ccm „ H_2O “, in das zuvor 6 ccm „ HCl “ eindestilliert worden waren, zusammengebracht. Nach dem Auftauen wurde das Gemisch 1 Min. bei Zimmertemperatur belassen und hierauf wieder auf die Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt. Hierbei blieben 5 ccm „ H_2 “ unkondensiert, die abgepumpt wurden. Beim anschließenden raschen Abdestillieren aller flüchtigen Reaktionsprodukte (Ausgangsgefäß 0^0 ; Vorlage — 185^0) entstanden nochmals 5 ccm „ H_2 “. Im Reaktionsgefäß hinterblieb ein weißgrauer fester Rückstand.

Letzterer wurde mit Salpetersäure herausgelöst, wobei ein Gewichtsverlust von 214.7 mg festzustellen war. 25 ccm der auf 100 ccm aufgefüllten Lösung verbrauchten bei der Borsäure-Titration 8.26 ccm 0.1345-n. Barytlauge, was einen Borgehalt von 48.1 mg ergibt. Den angewandten 50.0 ccm „ $B_2(OCH_3)_4$ “ entsprechen 48.3 mg Bor. Der Rückstand enthielt also das gesamte Bor, so daß sich unter den flüchtigen Reaktionsprodukten keine Borverbindung befinden konnte. Die zur Bor-Titration verwendete salpetersaure Lösung entfärbte Permanganat; nach 5 bis 6 Stdn. war die Reduktionswirkung verschwunden.

Das Volumen des flüchtigen Anteils betrug 290 ccm (0°, 760 mm). Durch einmalige fraktionierte Kondensation im Vak. (Ausgangsgefäß —10°, Vorlage I —50°, Vorlage II —185°) ließ er sich in 84 ccm (Ausgangsgefäß) einer Substanz von der +20.0°-Tension 19 mm (H_2O : 18 mm) und 193 ccm (Vorlage I) einer Verbindung von der 0°-Tension 30 mm (CH_3OH : 30 mm) trennen; das geringe Kondensat in Vorlage II (HCl) wurde nicht weiter geprüft.

Die Ergebnisse entsprechen der Reaktionsgleichung $B_2(OCH_3)_4 + 6H_2O \rightarrow 0.8B_2(OH)_4 + 0.4B(OH)_3 + 1.6H_2O + 4CH_3OH + 0.2H_2$. Gefunden wurden 1.7 Mol. H_2O , 3.9 Mol. CH_3OH und 0.2 Mol. H_2 je Mol. $B_2(OCH_3)_4$; Gewicht (214.7 mg) und Borgehalt (22.4%) des festen Rückstandes stimmen mit den für ein Gemisch im Mol.-Verh. 0.8 $B_2(OH)_4$:0.4 $B(OH)_3$ zu erwartenden Werten (215.2 mg bzw. 22.4%) überein; gefundenes (290 ccm) und berechnetes (286 ccm) Volumen des flüchtigen Anteils entsprechen einander. —

Auch bei Vermeidung eines Wasser-Überschusses über die nach $B_2(OCH_3)_4 + 4H_2O \rightarrow B_2(OH)_4 + 4CH_3OH$ notwendige Wassermenge hinaus fand eine teilweise Zersetzung der gebildeten Unterborsäure durch Wasser statt: 50 ccm „ $B_2(OCH_3)_4$ “ und 200 ccm „ H_2O “ wurden 5 Min. bei Zimmertemperatur zur Einwirkung gebracht. Es entstanden hierbei 15 ccm „ H_2 “, entspr. einer 30-proz. Oxydation des Unterborsäure-esters zur Stufe der Borsäure. Die entstandene alkoholische Lösung entfärbte Permanganat; nach etwa 6 Stdn. war die Reduktionswirkung verschwunden.

Reduktionswirkung: Saure, alkalische und neutrale wäßrige Lösungen von Unterborsäure-methylester entfärbten Permanganat und schieden aus Silbernitrat-Lösung metallisches Silber aus. Jod-Lösung wurde nicht reduziert. Zur Prüfung der Beständigkeit der Unterborsäure in diesen Lösungen wurden je 15 ccm „ $B_2(OCH_3)_4$ “ im Vak. in je 3 ccm a) 2-n.Säure, b) 2-n.Base, c) reines Wasser eindestilliert, die drei Reaktionsgefäße im Vak. abgeschmolzen, kräftig durchgeschüttelt und wieder geöffnet und Proben von je $\frac{1}{2}$ ccm nach bestimmten Zeiten herauspipettiert und mit Kaliumpermanganat versetzt. Das Versuchsergebnis findet sich im vorangehenden Teil der vorliegenden Arbeit.

Unterborsäure-äthylester.

Darstellung von $BCl_2OC_2H_5$ und $BCl(OC_2H_5)_2$ aus BCl_3 und $B(OC_2H_5)_3$: Entspr. der Reaktionsgleichung $2BCl_3 + B(OC_2H_5)_3 \rightarrow 3BCl_2OC_2H_5$ wurden 60 ccm „ BCl_3 “ und 30 ccm „ $B(OC_2H_5)_3$ “ zusammengedestilliert und im gasförmigen Zustande 1 Stde. bei Zimmertemperatur zur Einwirkung gebracht. Bei der fraktionierten Kondensation des Reaktionsproduktes (Ausgangsgefäß —40°, Vorlage I —85°, Vorlage II —185°) sammelte sich die Hauptmenge des Kondensats in Vorlage I. Die 0°-Tension betrug 35 mm und sank bei einer Wiederholung der Fraktionierung unter gleichen Bedingungen auf 27 mm. Eine dritte fraktionierte Kondensation änderte nichts mehr. Die Mol.-Gew.-Bestimmung ergab den Wert 127: 22.5 ccm (0°, 760 mm) wogen 0.1272 g. Tension und Molekulargewicht stimmen auf die Verbindung $BCl_2OC_2H_5$ (0°-Tension: 26 mm, Mol.-Gew. 126.8).

Zur Darstellung von $BCl(OC_2H_5)_2$ nach $BCl_3 + 2B(OC_2H_5)_3 \rightarrow 3BCl(OC_2H_5)_2$ wurden 30 ccm „ BCl_3 “ und 60 ccm „ $B(OC_2H_5)_3$ “ wie zuvor zur Reaktion gebracht. Nach 2-maliger fraktionierter Kondensation des Reaktionsproduktes (Ausgangsgefäß 0°, Vorlage I —50°, Vorlage II —85°, Vorlage III —185°) verblieben in Vorlage I 81 ccm eines Gases von der

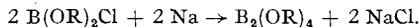
einheitlichen 0°-Tension 5 mm und dem Mol.-Gew. 137: 27.5 ccm (0°, 760 mm) wogen 0.1679 g. Tension und Molekulargewicht stimmen auf die Verbindung $\text{BCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (0°-Tension: 5 mm, Mol.-Gew. 136.4).

Umsetzung von $\text{BCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{BCl}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ mit Natriumamalgam: Der Reaktionsgleichung $2\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} + 2\text{Na} \rightarrow \text{B}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + 2\text{NaCl}$ entspr. wurden 36 ccm „ $\text{BCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ “ und 36 ccm „Na“ (in Form eines etwa 0.5-proz. Amalgams) zusammengebracht und etwa 6 Stdn. auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Außer einem auf dem Quecksilber schwimmenden grauweißen Pulver (NaCl) hatte sich eine schwer flüchtige Flüssigkeit gebildet, die bei 18° eine Tension von 4 mm zeigte. Beim Stehenlassen der Flüssigkeit im Vak. stieg die Tension bis auf 10 mm, während sich gleichzeitig an den Wandungen des Gefäßes ein dunkler Belag abschied. Offensichtlich zersetzte sich das primär gebildete $\text{B}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ in gleicher Weise wie der entspr. Methylester unter Bildung von normalem Borsäure-äthylester [18°-Tension von $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$: 10 mm] und elementarem Bor: $3\text{B}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 \rightarrow 4\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 + 2\text{B}$.

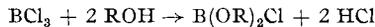
In der gleichen Weise wurden 22 ccm „ $\text{BCl}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ “ mit 49 ccm „Na“ zur Reaktion gebracht. Es entstanden hierbei etwa 0.1 ccm (flüssig) einer schwer flüchtigen, chlorfreien Flüssigkeit von der 18°-Tension 4 mm.

Zusammenfassung.

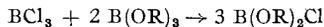
Durch Umsetzung von Chlor-borsäure-estern des Typus $\text{B}(\text{OR})_2\text{Cl}$ mit reinem Natriumamalgam im Vakuum lassen sich in praktisch quantitativer Ausbeute Unterborsäure-ester der Zusammensetzung $\text{B}_2(\text{OR})_4$ gewinnen:



Die für diese „Würtzsche Synthese“ erforderlichen Chlor-borsäure-ester sind durch Einwirkung von Alkohol auf Borchlorid:

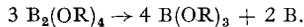


oder durch einfaches Mischen von Borchlorid und Borsäure-ester:



leicht zugänglich.

Die Unterborsäure-ester stellen wasserklare, farblose, unangenehm riechende Flüssigkeiten dar. Sie zerfallen bereits bei Zimmertemperatur leicht und quantitativ unter Bildung von normalen Borsäure-estern und elementarem Bor:

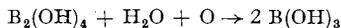


Die Reaktion eignet sich zur Darstellung kleinerer Mengen reaktionsfähigen Bors bei gewöhnlicher Temperatur.

Bei der Verseifung mit Wasser entsteht freie Unterborsäure, eine feste, weiße Substanz der Zusammensetzung $\text{B}_2(\text{OH})_4$:



Ihre wäßrige Lösung oxydiert sich leicht beim Stehenlassen an der Luft:



und reduziert Permanganat und Silbernitrat, aber nicht Jod. Zusatz von Säure oder Base erhöht die Beständigkeit der Lösung. —

Der Unterborsäure-methylester schmilzt bei -24° und siedet bei $+93^\circ$. Seine Tensionen zwischen -20° und $+20^\circ$ werden durch die Dampfdruckformel $\log p_{\text{mm}} = 7.9815 - 1865.2/T$ wiedergegeben. Die mittlere molekulare Verdampfungswärme ergibt sich hieraus zu 8.5 kcal. Im Dampfzustande besitzt die Verbindung die Molekulargröße $\text{B}_2(\text{OCH}_3)_4$.

Der Unterborsäure-äthylester stellt eine bei Zimmertemperatur wenig flüchtige Flüssigkeit dar.