

560 mg des synthet. Triacetylchinids werden mit einer Lösung von 550 mg Kaliumhydroxyd in 5 ccm Wasser 2 Stdn. auf dem Dampfbad erhitzt. Man entfernt die Kaliumionen durch den Austauscher IR 120, dampft die Lösung i. Vak. zur Trockne und kristallisiert den Rückstand aus wenig Alkohol um. Man erhält 350 mg Substanz (90% d. Th.) vom Schmp. 149°, identisch mit inaktiver Chinasäure vom Schmp. 149°, die man gewinnt, indem man nach O. Hesse¹⁰) natürliche (-)-Chinasäure trocken erhitzt und das gebildete Chinid (Schmp. 197°; $[\alpha]_D^{25}$: 0°) verseift.

Das Brucinsalz der inaktiven Chinasäure liefert aus Methanol eine schwerlösliche Fraktion vom Schmp. 200° (Zers.); $[\alpha]_D^{25}$: -7°, aus welchem nach dem Zerlegen durch den Austauscher IR 120 die (+) Säure vom Schmp. 168°, $[\alpha]_D^{25}$: +43° (in Wasser, $c = 2$) gewonnen wird. Wird dieses Produkt mit der gleichen Menge (-)-Chinasäure vom Schmp. 168°, $[\alpha]_D^{25}$: -43° (in Wasser, $c = 2$) gemischt, so entsteht wieder die inaktive Chinasäure vom Schmp. 149°; $[\alpha]_D^{25}$: 0°.

125. Richard Neu: Tetraphenyl-diboroxyd*) aus Natriumtetraphenylborat

[Aus dem Chemischen Forschungslaboratorium der Firma Dr. Willmar Schwabe G.m.b.H., Karlsruhe]

(Eingegangen am 30. Januar 1954)

Die Umsetzung von Natriumtetraphenylborat mit Salzsäure führt bei Zimmertemperatur zu Tetraphenyl-diboroxyd, das sich als Reagens auf Flavonole eignet.

Bei Untersuchungen über das Verhalten und die Bestimmung von Flavonolen¹⁾ erwies es sich als wünschenswert, den von K. Tauböck²⁾ angegebenen qualitativen Nachweis mit Borsäure und Oxalsäure oder Malonsäure in einem organischen Lösungsmittel durch eine Substanz mit organisch gebundenem Bor zu vereinfachen und gegebenenfalls zu einer quantitativen Bestimmung zu verwenden. Das Ziel erschien am besten mit Hilfe von Phenylborsäure erreichbar zu sein, bei der eine Oxy-Gruppe der Borsäure durch einen Phenylrest ersetzt ist. Diese Verbindung sollte nach G. Wittig³⁾ aus Natriumtetraphenylborat $[(C_6H_5)_4B]Na$ leicht zugänglich sein. Die Umsetzung von Natriumtetraphenylborat mit Salzsäure durch kurzes Erwärmen im Wasserbad bei 80° führte aber nicht zur Phenylborsäure.

Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde aus der oberen organischen Phase nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. bei Zimmertemperatur, Entfernung der Salzsäure i. Vak. über Kaliumhydroxyd, Aufnehmen in Methanol und nach dem Abdampfen zunächst ein Öl erhalten, das allmählich im Exsiccator kristallisierte. Die Substanz gab mit Flavonolen charakteristische Färbungen. Mit Morin trat z.B. eine am Tageslicht sichtbare stark grüne Fluoreszenz auf, die im Vergleich mit anderen Flavonolen und

*) I. Mitteil. über Tetraphenyl-diboroxyd.

¹⁾ R. Neu u. P. Hagedorn, Z. analyt. Chem. **139**, 96 [1953]; Naturwissenschaften **40**, 411 [1953].

²⁾ Naturwissenschaften **30**, 439 [1942]; Über die Zusammensetzung und Konstitution der beim Tauböck-Test entstehenden Komplexverbindungen vergl. L. Hörhammer, R. Hänsel u. F. Strasser, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. **285/57**, 286 [1952]; L. Hörhammer u. R. Hänsel, ebenda **286/58**, 447 [1953].

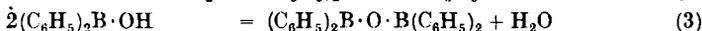
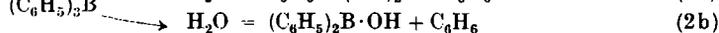
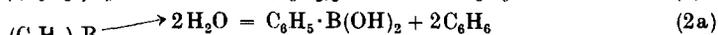
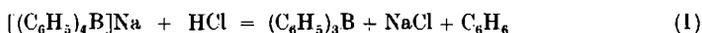
³⁾ G. Wittig, G. Keicher, A. Rückert u. P. Raff, Liebigs Ann. Chem. **563**, 114 [1949]; G. Wittig, Angew. Chem. **62**, 231 [1950].

ihren Glykosiden spezifisch ist. Das Öl zeigte im UV-Licht eine stark blaue Fluoreszenz; es war mit Wasserdampf flüchtig und schwerer als Wasser. Da Phenylborsäure auch mit Wasserdampf flüchtig ist, wurde auf diese Weise eine Reinigung versucht. Das Öl zeigte zwar die angegebenen Reaktionen, wurde aber nur schwierig kristallin. Da der Schmelzpunkt gegenüber dem in der Literatur angegebenen viel zu tief lag⁴⁾, konnte es sich nicht um Phenylborsäure handeln.

Es gelang schließlich, die Phenylborsäure durch längeres Erhitzen mit Salzsäure rein zu erhalten, jedoch gab sie die angegebene Reaktion mit Morin nicht. Es mußte sich also bei dem vorstehend beschriebenen, mit Wasserdampf flüchtigen Öl um eine andere Substanz handeln.

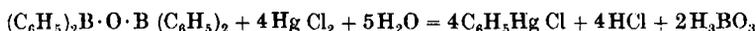
Die bei Zimmertemperatur aus Natriumtetraphenylborat und Salzsäure entstehende Borverbindung konnte rein erhalten werden, wenn man das Reaktionsgemisch durch Alkalilauge in einen löslichen und unlöslichen Anteil zerlegte. Aus der alkalischen Lösung konnte durch Petroläther eine im UV-Licht blau fluoreszierende Substanz ausgeschüttelt werden, die sich als Diphenyl erwies. Nach dem Ansäuern der alkalischen Lösung wurde mit Petroläther ein Öl ausgezogen, das in derben Nadeln vom Schmp. 116–118° kristallisierte und mit Wasserdampf flüchtig war. Das Reaktionsprodukt konnte mit Diphenylborsäure nicht identisch sein, da diese nach A. König und W. Scharnbeck bei 57° schmilzt⁵⁾. Unter der UV-Lampe war keine Fluoreszenz mehr festzustellen.

Der Unterschied zwischen der Herstellung nach G. Wittig und der hier beschriebenen besteht in der Umsetzungstemperatur. Während nach Wittig aus Natriumtetraphenylborat und Salzsäure durch längere Einwirkung bei höherer Temperatur nach Gl. (1) und (2a) Phenylborsäure entsteht, bildet sich bei Zimmertemperatur wahrscheinlich über Diphenylborsäure nach Gl. (2b) durch Wasserabspaltung – siehe Gl. (3) – das Tetraphenyl-diboroxyd.



Von anderen, organische Oxy-Gruppen enthaltenden Borverbindungen ist bekannt, daß sie leicht Wasser abspalten. So kann z. B. Phenylborsäure bereits bei entsprechend langer Aufbewahrung im Exsiccator unter Bildung von Phenyl-boroxyd Wasser abgeben⁶⁾. Wie ferner A. Michaelis und G. Thevénot⁷⁾ festgestellt haben, gehen *o*-Xylyl-borsäure nach 48 Stdn., *m*-Xylyl-borsäure bei ihrer Herstellung, *p*-Xylyl-borsäure nach drei Wochen unter Abspaltung von Wasser in das Oxyd über.

Die Konstitution der neuen organischen Borverbindung wurde nach dem von G. Wittig^{1, 8)} angegebenen Verfahren bewiesen. Bei der Umsetzung mit Quecksilber(II)-chlorid in Methanol-Wasser bildeten sich Phenylquecksilberchlorid, Salzsäure und Borsäure.



⁴⁾ F. R. Beau u. J. R. Johnson, J. Amer. chem. Soc. **54**, 4415 [1932], geben als Schmp. 214–216° an.

⁵⁾ J. prakt. Chem. (2) **128**, 157 [1930].

⁶⁾ A. Michaelis u. P. Becker, Ber. dtsh. chem. Ges. **15**, 181 [1882].

⁷⁾ Liebigs. Ann. Chem. **315**, 20 [1901]. ⁸⁾ Liebigs Ann. Chem. **573**, 195 [1950].

Die Titration ergab 4 Moll. Salzsäure und 2 Moll. Borsäure. Auch die Elementar-Analysen stimmten auf die angenommene Formel.

Das Tetraphenyl-diboroxyd ist recht beständig. Mit Wasserdampf kann es destilliert werden. Nach 10stdg. Erhitzen in Butanol auf etwa 100° gibt es noch die Fluorescenz-Reaktion mit Morin.

Bis jetzt ist nur eine dem Tetraphenyl-diboroxyd homologe Verbindung bekannt, und zwar das von A. Michaelis und E. Richter⁹⁾ dargestellte Tetra-*p*-tolyl-diboroxyd. A. Michaelis hatte bereits versucht, die Diphenylborsäure herzustellen, aber stets ein dillartig riechendes Öl erhalten und vermutet, daß es sich um ein niedrig schmelzendes Diphenylborsäure-anhydrid handelte, das nicht in reiner Form zu gewinnen war.

Das Tetraphenyl-diboroxyd zeigte alle die Eigenschaften, die von einem neuen organischen Bor-Reagens auf Flavonole erwartet wurden, wie starke Bathochromie, Auftreten einer Fluorescenz und Brauchbarkeit zu einer quantitativen Bestimmung; zusätzliche Chemikalien werden dabei nicht benötigt. Mit Tetraphenyl-diboroxyd lassen sich auch solche Atomgruppierungen erkennen, die z. B. an Stelle der Keto-Gruppe im Hetero-Ring der Flavonole ein Stickstoff-Atom enthalten. So entsteht z. B. mit 8-Oxy-chinolin eine gelbgrüne Färbung und es bildet sich ein Niederschlag mit definiertem Schmelzpunkt. Über weitere interessante analytische Einzelheiten des Tetraphenyl-diboroxys wird an anderer Stelle ausführlich berichtet¹⁰⁾.

Herrn Prof. Dr. G. Wittig danke ich verbindlich für sein Interesse an der vorliegenden Arbeit und seine Unterstützung durch wertvolle Hinweise, Fräulein Elisabeth Buhl für bewährte Mitarbeit. Die Chem. Fabrik Dr. F. Heyl & Co., Hildesheim, stellte Natriumtetraphenylborat (als Kalignost im Handel) zur Verfügung, wofür auch ihr Dank gesagt sei.

Beschreibung der Versuche

3 g Natriumtetraphenylborat werden mit 8,5 ccm 2*n*HCl und 8,5 ccm Wasser in einem 100-ccm-Kölbchen in der Schüttelmaschine geschüttelt, bis die Borverbindung verschwunden ist, was etwa 7 Stdn. erfordert. Das Reaktionsgemisch wird in einem Scheidetrichter viermal mit je 30 ccm Petroläther (Sdp. 35–45°) ausgeschüttelt. In einer Probe soll der Petroläther mit Morin keine Fluorescenz mehr geben. Die vereinigten Petroläther-Lösungen werden so oft mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr kongosauer ist und filtriert. Der Petroläther wird dann zweimal mit 25 ccm 2*n*NaOH ausgeschüttelt. Der Petroläther darf danach mit Morin keine Reaktion geben. Die vereinigten alkalischen Extrakte werden mit Petroläther ausgeschüttelt. Die vereinigten Petroläther-Lösungen werden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und i. Vak. durch Eintauchen des Kolbens in Wasser zur Trockne destilliert. Es bleibt ein Rückstand von 0.0691 g, der im UV-Licht eine stark blaue Fluorescenz zeigt, bei 62° schmilzt, mit Wasserdampf destilliert werden kann, dann bei 69° schmilzt und einen Misch-Schmelzpunkt mit Diphenyl von 69–70° aufweist. Die Natronlauge-Auszüge werden 1 Stde. in einer Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt und anschließend mit 2*n*H₂SO₄ kongosauer gemacht. Die schwach schwefelsaure Lösung wird viermal mit je 30 ccm Petroläther ausgeschüttelt. Der Petroläther darf danach mit Morin keine Reaktion mehr geben. Die vereinigten Petroläther-Lösungen werden zweimal mit etwas Wasser neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und i. Vak., durch Eintauchen des Kolbens in Wasser, zur Trockne destilliert. Der Rückstand wird in wenig Petroläther aufgenommen und abgesaugt; 0.6541 g weiße Kristalle vom Schmp. 116–118°.

⁹⁾ Liebigs Ann. Chem. **315**, 38 [1901].

¹⁰⁾ Z. analyt. Chem., i. Druck.

Das Filtrat wird i. Vak. vom Petroläther befreit und der Rückstand unter Einleiten von Wasserdampf destilliert. Das Tetraphenyl-diboroxyd geht in weißer krist. Form unlöslich über, nur ein geringer Teil ist in Wasser löslich. Das Destillat wird wiederholt mit Petroläther ausgeschüttelt, bis die wäßrige Lösung mit Morin keine Reaktion mehr gibt. Die vereinigten Petroläther-Lösungen werden mit etwas Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. (Es empfiehlt sich, die Petroläther-Lösungen nicht zu lange stehen zu lassen, da sonst die Kristalle gelb anstatt weiß sind.) Ausb. 0.0805 g vom Schmp. 116–118°; die Gesamtausbeute an Tetraphenyl-diboroxyd beträgt 1.1496 g (76% d.Th.). Wegen der Schwierigkeiten beim Verbrennen organischer Borverbindungen wurde mit Kaliumdichromat verbrannt.

$C_{24}H_{20}B_2O$ (346.0) Ber. C 83.30 H 5.83
 Gef. C 83.31, 83.43, 83.60 H 6.62, 6.43, 6.35

Die Sauerstoff-Bestimmung ergab 0.75%. Am Bor gebundener Sauerstoff ist nicht reduzierbar.

**Titrimetrische Bestimmung von Tetraphenyl-diboroxyd
 nach G. Wittig**

0.150 g Tetraphenyl-diboroxyd werden in 4.5 ccm Methanol + 0.5 ccm Wasser und 2.7 g Quecksilberchlorid in 18 ccm Methanol + 2 ccm Wasser gelöst. Die beiden Lösungen werden vereinigt. Es fällt das Phenylquecksilberchlorid aus. Danach werden 1 g Natriumchlorid und 2 Tropfen einer 0.5-proz. alkohol. Bromkresolpurpur-Lösung zugesetzt¹¹⁾ (die Lösung ist jetzt ganz leicht gelblich). Mit 1 n KOH wird auf blauviolett titriert. Der Umschlag erfolgt langsam, ist aber trotzdem sehr scharf. Dann werden 10 g Sorbit in 10 ccm Wasser*) zugesetzt, wodurch die Lösung wieder farblos wird, und nochmals mit 1 n KOH auf blauviolett titriert.

Titration der Salzsäure: 1.736 ccm n KOH = 0.06331 g HCl
 „ „ Borsäure: 0.867 ccm n KOH = 0.05362 g B(OH)₃

$(C_6H_5)_4B_2O$ (346) Ber. C₆H₅ 89.13 B 6.25 Gef. C₆H₅ 89.23 B 6.25

Das ausgefallene Phenylquecksilberchlorid wird nach der Titration mit Wasser gründlich gewaschen und im Exsiccator bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Schmp. 242 bis 244°.

150 mg Sbst. gaben 0.5332, 0.5282 g C₆H₅HgCl, d.s. 98.18%, 97.26% d.Theorie.

¹¹⁾ H. Schäfer u. A. Sieverts, Z. analyt. Chem. 121, 172 [1941], schlagen vor, bei der Titration von Borsäure als Indikator Bromkresolpurpur (Dibrom-o-kresulphthalein) zu verwenden.

*) An Stelle von Mannit wurde mit gutem Erfolg „Sorbit zur Borsäurebestimmung“ verwendet (E. Merck, Darmstadt).