

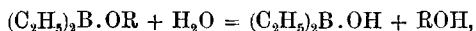
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

## Über die Diäthylborsäure

Von **Hans Meerwein** und **Heinz Sönke**

(Eingegangen am 12. Oktober 1936)

Die vorstehend beschriebene Darstellung von Diäthylborsäure-estern und deren glatt verlaufende Spaltung mit Wasser in die entsprechenden Alkohole und Diäthylborsäure



gab uns Veranlassung, uns etwas näher mit dieser, bisher nur von Frankland<sup>1)</sup> ganz kurz erwähnten Verbindung zu beschäftigen.

Von den verschiedenen in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Diäthylborsäureestern erwies sich der Diäthylborsäure-p-chlorbenzylester infolge der günstig liegenden Siedepunkte für die Darstellung der Diäthylborsäure am geeignetsten.

Die Diäthylborsäure bildet eine farblose, in Wasser schwer lösliche Flüssigkeit von widerwärtigem, an Bortriäthyl erinnerndem Geruch. Im Gegensatz zum Bortriäthyl erstarrt sie beim Abkühlen zu farblosen Krystallen, Erstarrungspunkt  $-51$  bis  $-48^\circ$  und entzündet sich nicht an der Luft;  $d_4^{20} = 0,7921$ .

Die Diäthylborsäure ist eine außerordentlich schwache Säure, die in wäßriger Lösung keine normalen Salze zu bilden vermag. Wenn sie trotzdem in methylalkoholischer Lösung bis zum allerdings unscharfen Umschlag gegenüber Thymolphthalein etwa 85 % der berechneten Menge Alkalimethylat verbraucht, so ist dies auf die Bildung komplexer Salze der Formel  $\left[ (C_2H_5)_2B \begin{array}{l} OH \\ OCH_3 \end{array} \right] Me^I$  zurückzuführen. Sie gleicht in

<sup>1)</sup> J. 1876, 469.

dieser Beziehung vollkommen dem Bortriäthyl. Die Reindarstellung derartiger Salze ist uns jedoch infolge ihrer geringen Krystallisationsfähigkeit nicht gelungen. Auf der Bildung einer komplexen Säure mit koordinativ vierwertigem Bor beruht es auch, daß man die Diäthylborsäure in Gegenwart von Mannit einbasisch titrieren kann. Doch werden auch die Salze dieser komplexen Säure durch Wasser hydrolysiert, so daß die Titration nur in konz. Lösung zu brauchbaren Ergebnissen führt.

Der Siedepunkt der Diäthylborsäure (etwa 80°) liegt überraschenderweise niedriger als derjenige des Bortriäthyls (94°). Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck spaltet sie z. T. Wasser ab unter Bildung des Diäthylboroxyds



einer farblosen, bei 142—144° unzersetzt siedenden Flüssigkeit.

Versuche, die Diäthylborsäure durch Einwirkung von Wasser auf Bortriäthyl darzustellen, führte nicht zu einem reinen Produkt. Zwar reagiert das Bortriäthyl beim Erhitzen mit Wasser auf 90—100° unter langsamer Äthanentwicklung, doch war es nicht möglich, aus dem erhaltenen Reaktionsgemisch die Diäthylborsäure rein zu isolieren.

Ebensowenig hatten Versuche Erfolg, die Diäthylborsäure durch Umsetzung von Bortriäthyl mit Borsäure zu gewinnen. Borsäure, wie auch die Borsäureester reagieren nicht mit Bortriäthyl. Die Boralkyle zeigen demnach in dieser Beziehung ein vom Borwasserstoff abweichendes Verhalten, da sich letzterer nach den Versuchen von Burg und Schlesinger<sup>1)</sup> mit Borsäureestern unter Bildung von Verbindungen der Formel  $\text{BH}_2\text{.OR}$  umsetzt.

Säurederivate der Diäthylborsäure der allgemeinen Formel  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B.O.CO.R}$  ließen sich leicht durch Einwirkung von Säuren auf Bortriäthyl gewinnen. Auf diese Weise wurde das Diäthylboracetat  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B.O.CO.CH}_3$  und das Diäthyl-o-chlorbenzoat  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B.O.CO.C}_6\text{H}_4\text{Cl}$  dargestellt.

Bei der Einwirkung von Säuren auf Bortriäthyl wird die erste Äthylgruppe sehr leicht abgespalten, die Reaktion geht jedoch unter Äthanabspaltung weiter, ohne daß ein fester Endpunkt erreicht wird. Dies sei gegenüber den Angaben

<sup>1)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 55, 4020 (1933).

von Frankland<sup>1)</sup> hervorgehoben, der angibt, daß das Bortriäthyl selbst bei längerem Erhitzen mit konz. Salzsäure nur eine Äthylgruppe verliert.

Schließlich haben wir auch die Franklandschen Versuche über die Produkte der Autoxydation des Bortriäthyls<sup>2)</sup> wiederholt. Hierbei entstehen neben- bzw. nacheinander Diäthylborsäure-äthylester, Äthylborsäure-diäthylester und Borsäuretriäthylester



Im Gegensatz zu Franklands Angaben ist es uns nicht gelungen, den Äthylborsäure-diäthylester in reinem Zustande zu isolieren. Er ist stets vermischt mit den beiden anderen Oxydationsprodukten. Rein erhält man lediglich das Endprodukt der Autoxydation, den Borsäuretriäthylester.

## Beschreibung der Versuche

### Darstellung der Diäthylborsäure

35,5 g Diäthylborsäure-p-chlorbenzylester werden auf der Schüttelmaschine mit 3,2 ccm Wasser geschüttelt, wobei unter Abscheidung von p-Chlorbenzylalkohol die Umsetzung eintritt. Unter Zwischenschaltung eines Chlorcalciumrohres zum Zurückhalten des Wassers, wird die gebildete Diäthylborsäure i. V. von 1—2 mm abdestilliert und in einer mit Äther-Kohlensäure gekühlten Vorlage kondensiert; erhalten 6,2 g. Der Destillationsrückstand (29,3 g) wird erneut in gleicher Weise mit 2 ccm Wasser behandelt und liefert noch 6,7 g Diäthylborsäure; Gesamtausbeute 12,9 g = 88,9% d. Th. Die Säure wird mit etwas Chlorcalcium getrocknet und erneut destilliert; Siedepunkt<sub>75</sub> 35—37°. Unter gewöhnlichem Druck siedet die Diäthylborsäure bei etwa 80° unter teilweiser Zersetzung und Übergang in das Diäthylboroxyd.

Die Diäthylborsäure bildet eine farblose, ähnlich wie Bortriäthyl riechende Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einer weißen Krystallmasse erstarrt. Erstarrp. —51 bis —48°. Sie

<sup>1)</sup> Ann. Chem. **124**, 137 (1862).

<sup>2)</sup> A. a. O. S. 139.

ist in Wasser schwer löslich und im Gegensatz zum Bortriäthyl nicht selbstentzündlich.

0,1381 g Subst.: 0,2791 g CO<sub>2</sub>, 0,1583 g H<sub>2</sub>O. — 0,1069 g Subst.: 30,5 ccm CH<sub>4</sub> (20°, 747 mm).

C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> OB	Ber.	C 55,88	H 12,9	OH 19,79
	Gef.	„ 55,12	„ 12,82	„ 19,43

Titration der Diäthylborsäure in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Zusatz von Mannit.

0,2745 g Substanz in 10 ccm Wasser und 10 ccm Methylalkohol gelöst verbrauchten nach Zusatz von 3,3 g Mannit 3,07 ccm n/1-NaOH.

C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> OB	Ber.	Äquiv.-Gew. 85,8	Gef. 89,4
-----------------------------------	------	------------------	-----------

#### Diäthylboryoxyd, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>B.O.B(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>

7,2 g Diäthylborsäure werden in einem Ladenburgkolben unter gewöhnlichem Druck destilliert. Die Temperatur steigt langsam vom Siedepunkt der Diäthylborsäure (etwa 80°) bis auf 150° an. Von 140—147° gingen 3,9 g eines farblosen Öles über, das bei nochmaliger Destillation bei 142—144° siedete. Zur Entfernung von etwas noch anhaftendem Wasser wird das Diäthylboryoxyd mit etwas Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,0839 g Subst.: 1,08 ccm n/1-NaOH (nach Mannitzusatz).

C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> OB <sub>2</sub>	Ber.	B 14,06	Gef. B 13,93
--	------	---------	--------------

Die Substanz zeigte einen Hydroxylgehalt von 0,18%.

#### Diäthylboracetat, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>B.O.CO.CH<sub>3</sub>

Zu 5,5 g Bortriäthyl läßt man 3,9 g Eisessig langsam zutropfen. Jeder Tropfen bewirkt eine lebhafte Reaktion unter gleichzeitiger Äthanentwicklung. Die Temperatur des Reaktionsgemisches steigt auf 90—100°. Beim Abkühlen kristallisiert das Diäthylboracetat in sternförmig angeordneten Nadelbüscheln, die im Vakuum leicht sublimieren; Schmp. 86—87°. An der Luft zerfließt es rasch unter starker Erwärmung, die sich bei etwas größeren Mengen bis zur Entzündung steigert.

Zur Analyse wurde mit alkalischem Wasserstoffsperoxyd oxydiert, die Essigsäure nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure abgetrieben und im Rückstand die Borsäure in üblicher Weise titriert.

0,2365 g Subst. verbrauchten für Essigsäure 29,42 ccm, für Borsäure 27,31 ccm n/10-NaOH, ber. 29,30 ccm.

Diäthyl-o-chlorbenzoat,  $(C_2H_5)_2B.O.CO.C_6H_4Cl$ 

In 11 g Bortriäthyl werden 9,5 g o-Chlorbenzoesäure portionsweise eingetragen. Unter starker Erwärmung und lebhafter Äthanentwicklung geht die Säure in Lösung. Beim Abkühlen erstarrt das Reaktionsgemisch zu strahlenförmig angeordneten langen Nadeln vom Schmp. 50—52°; Sdp.<sub>1</sub> 96—97°.

Zur Analyse wird mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd oxydiert und die o-Chlorbenzoesäure und Borsäure nebeneinander unter Verwendung von Methylrot bzw. Phenolphthalein-Mannit titriert.

0,3298 g Subst.: 14,83 ccm n/10-NaOH (gegen Methylrot) und 14,81 ccm (gegen Phenolphthalein), ber. 14,70 ccm n/10-NaOH.

**Druckfehlerberichtigung**

- zu H. Wislicenus, Porenviscosimetrie usw., dies. Journ. N. F. 147,  
S. 128, Textzeile 24 von oben lies: Form **B** (statt Form),  
S. 131, Tabelle I (Wasserwert) unter d) lies: 22,5° C (statt 21,5).