

Über die Herstellung quaternärer bororganischer Verbindungen

Von HEINZ HOLZAPFEL und CLAUS RICHTER¹⁾

Inhaltsübersicht

Die WITTIGsche Methode zur Herstellung von Natriumtetraphenylboranat aus Borfluorid und Phenylmagnesiumbromid in Äther konnte durch Verwendung von Tetrahydrofuran an Stelle von Äther wesentlich verbessert werden. Billiger jedoch ist die Umsetzung von Borsäuretrialkylestern mit der GRIGNARD-Verbindung. Die Darstellung von Natriumtetra-*p*-chlorphenylboranat und Natriumtetra-*p*-diphenylboranat wird beschrieben.

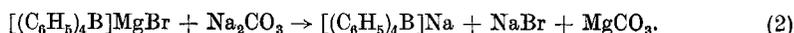
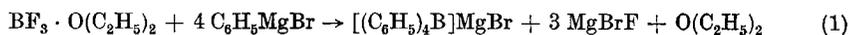
Das von G. WITTIG und Mitarbeitern²⁾³⁾ 1949 als erste quaternäre bororganische Verbindung, deren vier „Liganden“ über eine C—B-Bindung verknüpft sind, beschriebene Lithiumtetraphenylboranat (LiTPB) fand sehr schnell analytisches Interesse, da die entsprechenden Salze aller einwertigen Kationen mit einem großen Ionenradius in Wasser schwer löslich sind. Es eignet sich also zur Bestimmung von Kalium, Rubidium, Caesium, Ammonium, Silber, Kupfer(I), Thallium(I), organischen N-Basen wie Aminen, Alkaloiden usw. und Oniumverbindungen. Auch Quecksilber ist bestimmbar, und komplexe Kationen, wie z. B. Dicyclopentadienylchrom(III)-salze, sind fällbar. Weit über 400 Veröffentlichungen sind allein dem ebenso leicht wasserlöslichen Natriumsalz (NaTPB) gewidmet, das unter dem geschützten Warennamen „Kalignost“ im Handel ist. Zur Herstellung im halbertechnischen Maßstab ist das ursprüngliche WITTIGsche Verfahren, nach dem Borfluoridätherat mit Phenyllithium in ätherischer Lösung umgesetzt wird, nicht gut geeignet. Auch die entsprechende Umsetzung mit Phenylnatrium hat in die Praxis kaum Eingang gefunden, wohl aber das von G. WITTIG und P. RAFF 1950 auf der Basis einer GRIGNARD-Reaktion beschriebene Ver-

¹⁾ Vorliegende Arbeit ist eine gekürzte Fassung eines Teiles der Dissertation von C. RICHTER, Leipzig 1962.

²⁾ G. WITTIG u. G. KEICHER, *Naturwiss.* **34**, 216 (1947).

³⁾ G. WITTIG, G. KEICHER, A. RÜCKERT u. P. RAFF, *Liebigs Ann. Chem.* **563**, 110 (1949).

fahren⁴⁾, das patentiert⁵⁾ und noch minimal variiert wurde⁶⁾⁷⁾⁸⁾. Bei dieser Methode, die auch die Grundlage für die industrielle Herstellung des NaTPB in den meisten Ländern bildet, wird Borfluoridätherat mit Phenylmagnesiumbromid in Äther umgesetzt und das erhaltene MgBrTPB mit Soda in das Natriumsalz übergeführt (vgl. Gl. (1) und (2)).



1955 empfahlen A. N. NESSMEJANOW und Mitarbeiter⁹⁾¹⁰⁾ einen anderen Syntheseweg. Sie setzten Phenylmagnesiumbromid mit Natrium- oder Kaliumborfluorid in Äther um, wobei NaTPB bzw. KTPB in 62–68proz. bzw. 70proz. Ausbeute erhalten werden soll. Später wurde diese Reaktion auch in Tetrahydrofuran (THF) durchgeführt¹¹⁾¹²⁾. Dennoch blieb das WITTIGSche Verfahren das gebräuchlichste und wurde von uns eingehend untersucht.

Die Umsetzung des Borfluoridätherats mit Phenylmagnesiumbromid wird gewöhnlich wie folgt durchgeführt:

Zur ätherischen Lösung von Phenylmagnesiumbromid tropft man Borfluoridätherat, bis der GILMAN-Test¹³⁾ gerade noch positiv ist, d. h. bis noch ein geringer Überschuß an der GRIGNARD-Verbindung vorhanden ist. Während der Reaktion tritt Trübung und bald darauf Trennung in zwei Schichten ein, von denen die untere schwer und ölig ist und sich gegen Ende der Umsetzung kaum noch mit der leichteren Ätherschicht mischen läßt. Diese untere Schicht enthält fast das gesamte Produkt und erstarrt schnell nach Beendigung der Reaktion. Der Äther wird nun vollständig abdestilliert (am Ende im Vakuum bei 100°) und der Rückstand in Wasser aufgenommen, das sich dabei bis fast zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird klar filtriert und das Filtrat mit Kochsalz gesättigt. Dabei bildet sich ein dicker weißer Niederschlag von NaTPB, der abgesaugt, getrocknet und staubfein gemahlen wird. Das NaTPB ist noch mit großen Mengen Kochsalz und eini-

4) G. WITTIG u. P. RAFF, Liebigs Ann. Chem. **573**, 195 (1950).

5) G. WITTIG, H. BÜEHL u. P. RAFF, DAS. 872493; DAS. 883147; EP. 705719; FP. 1043726; A. P. 2853525.

6) J. MÝL, J. KRAPIL u. O. LEMAN, Chem. prumsyl **9**, 77 (1959).

7) A. F. IJEWINSCH u. E. JU. GUDRINJEZE, Isw. Akad. Nauk Latw. SSR **1954**, 131.

8) A. F. IJEWINSCH u. E. JU. GUDRINJEZE, Zurn. anal. chim. **9**, 270 (1954).

9) A. N. NESSMEJANOW u. W. A. SSASONOWA, Isw. Akad. Nauk otd. chim. Nauk **1955**, 187.

10) A. N. NESSMEJANOW, W. A. SSASONOWA, G. S. LIBERMAN u. L. I. EMELJANOWA, Isw. Akad. Nauk otd. chim. Nauk **1955**, 48.

11) CH. R. KOSLOWA u. W. A. PALM, Zurn. obsch. chim. **31** (93), 2922 (1961).

12) H. HOLZAPFEL u. G. RICHTER, Zurn. obsch. chim. **32** (94), 1358 (1962).

13) H. GILMAN u. F. SCHULZE, J. Amer. chem. Soc. **47**, 2002 (1925).

gen Nebenprodukten verunreinigt und wird zur Reinigung mit Aceton extrahiert. Aus dem Extrakt wird das Aceton vertrieben und der pulverisierte Rückstand bei 100° im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute soll 63% der Theorie betragen.

Mit dieser Methode ist auch die von A. F. LJEWINSCH und E. JU. GUDRI-NIJEZE⁷⁾⁸⁾ später beschriebene nahezu identisch. Sie setzen lediglich nach der Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser zur Verbesserung der Filtrierbarkeit und Entfärbung Aktivkohle zu und fällen das Magnesium mit Soda, wobei gleichzeitig das MgBrTPB in das Natriumsalz übergeführt wird (vgl. Gl. (2)). Fällern mit Soda wird auch von G. WITTIG³⁾ angegeben, in den Patentbeschreibungen wird jedoch unverständlicherweise darauf verzichtet. Auch die von J. MÝL und Mitarbeitern⁶⁾ beschriebene Variante bietet keine Vereinfachung. Statt das NaTPB direkt mit NaCl aus dem Filtrat auszusalzen, fällen sie das schwerlösliche Ammoniumsalz, das in einem weiteren Arbeitsgang mit Natriummethylat in das Natriumsalz übergeführt wird. Aber auch diese Aufarbeitungsmethode hat bereits G. WITTIG beschrieben. Seine Methode mit den einzelnen Varianten wurde von uns mehrfach nachgearbeitet. Dabei konnten aber maximal nur 33% Ausbeute erreicht werden. Die geringe Ausbeute besitzt folgende Ursachen:

1. Das Auftreten der beiden Schichten verhindert namentlich gegen Ende der Reaktion ein gleichmäßiges Durchreagieren, da sich, wie schon beschrieben, zwei Schichten bilden, die sich nur schwer mischen. Bei wiederholten Ansätzen erstarrte die untere Schicht noch während der Umsetzung.

2. Das restlose Abdestillieren des Äthers erfordert lange Zeit, wobei das Produkt bis auf 100° erhitzt werden muß und dabei zu einem hochviskosen Öl zerfließt. Hierbei tritt sicherlich teilweise Zersetzung ein, denn es wird dann relativ viel Diphenyl beobachtet.

3. Auch bei der Zugabe von Wasser zum Reaktionsgemisch muß man mit einer teilweisen Zersetzung rechnen, wenn man bedenkt, daß sich das NaTPB in wäßriger Lösung bei Temperaturen von über 40° merklich¹⁴⁾ und bei 70–80° schneller zersetzt¹⁵⁾.

4. Der nach der Zersetzung mit Wasser vorliegende dicke Brei von Magnesiumhydroxyd bzw. -carbonat ist sehr schwer filtrierbar und hält noch bedeutende Mengen NaTPB adsorbiert zurück.

Zur Vermeidung der angeführten Mängel muß die Reaktionsführung und vor allem die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches gänzlich geändert werden. Für beide Möglichkeiten wurden von uns brauchbare Methoden gefunden.

¹⁴⁾ W. GEILMANN u. W. GEBAUHR, Z. analyt. Chem. **139**, 161 (1953).

¹⁵⁾ M. KOHLER, Z. analyt. Chem. **138**, 9 (1953).

In THF, das in letzter Zeit vielfach als Lösungsmittel bei GRIGNARD-Reaktionen benutzt wurde, konnte man auf Grund seiner polaren Struktur ein gutes Lösungsmittel für NaTPB und damit auch für MgBrTPB erwarten. Dies bestätigt sich auch bei der Durchführung der WITTIGschen Reaktion in THF statt Äther. Man erhält eine dunkle, viskose, aber noch gut fließende Lösung, die man zur berechneten Menge Sodalösung fließen läßt.

Aus dem erhaltenen Brei kann das NaTPB nach Zusatz von Kochsalz leicht mit THF extrahiert werden.

Das Borfluoridätherat ist aber ein recht teurer Rohstoff. Wesentlich billiger sind Borsäuretrialkylester, die wohl bereits häufig mit GRIGNARD-Reagenzien umgesetzt wurden, wobei aber bisher quarternäre Borverbindungen noch nicht isoliert werden konnten. Erst unlängst diskutierten R. M. WASHBURN und Mitarbeiter¹⁶⁾ den Mechanismus der Reaktion von Phenylmagnesiumbromid mit Borsäuretrimethylester. Sie betonten dabei die Tendenz des Bors, sich koordinativ abzusättigen, nehmen dann aber doch nur Reaktion bis zum Triphenylbor an, obwohl sich an dieses ein weiteres Mol Phenylmagnesiumbromid ganz glatt anlagert. Borsäuretrialkylester lassen sich also in völlig gleicher Weise wie Borfluoridätherat zu NaTPB umsetzen. Bei der Reaktion von Borsäuretrimethylester mit Phenylmagnesiumbromid in Äther statt THF treten wieder, wie schon erwähnt, zwei Schichten auf, wobei aber die untere nicht zum Erstarren neigt, und die Aufarbeitung somit wie bei Verwendung von THF erfolgen kann. Die wesentlich geringeren Ausbeuten dürften auf ein schlechteres Durchreagieren infolge der Schichtenbildung zurückzuführen sein. Die Ausbeuten an reinem NaTPB sind in Tab. 1 zusammengestellt. Das zunächst durch Aussalzen erhaltene Rohprodukt,

Tabelle 1
Ausbeute an reinem NaTPB

Borkomponente	Lösungsmittel	% der Theorie
Borfluoridätherat	THF	83
Borsäuremethylester	THF	83
-propylester	THF	71
-isoamylester	THF	56
-methylester	Äther	49

das neben anderen Verunreinigungen vor allem Diphenyl und etwa 50% Kochsalz enthält, muß durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln zunächst vom Kochsalz abgetrennt werden.

Dazu sind vor allem stark polare, sauerstoffhaltige Lösungsmittel geeignet, wie z. B. Ketone, Ester, Acetale usw. Aus den so erhaltenen Lösungen kann NaTPB nur durch Eindunsten oder durch Fällen mit unpolaren

¹⁶⁾ R. M. WASHBURN, F. A. BILLIG, M. BLOOM u. CH. F. ALBRIGHT, *Advances in Chem. Ser.* **32**, 143 (1959).

Lösungsmitteln isoliert werden. Aber nicht jedes unpolare Lösungsmittel ist zum Fällen geeignet, da NaTPB oft sehr stark von polaren Lösungsmitteln solvatisiert wird und beim Versetzen mit einem unpolaren Lösungsmittel dann nur eine ölige Abscheidung des solvatisierten NaTPB eintritt. Geeignete Lösungsmittelsysteme sind Äther/Cyclohexan⁴⁾ und Methylal/Chloroform⁷⁾⁸⁾, hierbei ist aber der Lösungsmittelbedarf sehr groß bzw. ist die Qualität des erhaltenen NaTPB nicht zufriedenstellend. Gleichfalls von unbefriedigender Qualität ist das durch Eindunsten erhaltene NaTPB, wobei gewöhnlich Aceton als Extraktionsmittel benutzt wird⁵⁾. Interessanterweise ist die Löslichkeit des NaTPB in manchen Lösungsmitteln in der Kälte größer als in der Hitze, was auf starke Solvatation und deren Zurückdrängung in der Hitze zurückgeführt werden kann. Hierzu wird gewöhnlich Äther benutzt, aber ein Umkristallisieren unter alleiniger Ausnutzung dieses Effektes ist einerseits mit größeren Verlusten verbunden und erfordert andererseits große Mengen Äther. Auch der Vorschlag von A. F. IJEWINSCH⁹⁾, das rohe NaTPB lediglich durch Extrahieren mit Äther von Nebenprodukten und Diphenyl weitgehend zu befreien, dürfte kaum diskutabel sein, da ein Teil des NaTPB mit weggelöst wird und zum anderen das NaTPB noch mindestens 50% Kochsalz enthält, das seine analytische Anwendung stark beeinträchtigt. Alle bisher beschriebenen Reinigungsverfahren sind also insbesondere für die Herstellung größerer Mengen NaTPB ungeeignet. Mit dem System Aceton, Essigsäuremethyl- oder -äthylester/Benzol wurde von uns aber eine Reinigungsmethode gefunden, die allen Anforderungen entspricht. NaTPB-Lösung in einem der angeführten polaren Lösungsmittel wird mit einer zur Fällung noch unzureichenden Menge Benzol versetzt und das Lösungsmittel dann unter Rühren weitgehend abdestilliert, wobei das NaTPB auskristallisiert und noch heiß abgesaugt wird. Die Verluste sind dabei kleiner als 2%. Das Produkt ist farblos, kristallin, fast geruchlos und hat einen Gehalt von über 99%. Besonders markant ist die gute Löslichkeit in Wasser. Die wäßrige Lösung ist nur leicht getrübt und für die meisten Titrationen ohne vorherige Klärung mit Aluminiumoxyd verwendbar. Die geringe Trübung wird vorwiegend durch den geringen Kaliumgehalt im Reagenz (0,01–0,02%) oder eventuell im benutzten Wasser (auch NH_4^+) verursacht¹⁷⁾.

Neben dem NaTPB als Grundverbindung sind in der Folgezeit zahlreiche andere quarternäre Borverbindungen vor allem durch die Schulen von G. WITTIG, B. M. MICHAÏLOW und A. N. NESSMEJANOW hergestellt worden. Diesen Arbeiten lagen jedoch vor allem präparative Interessen zugrunde,

¹⁷⁾ Die hier beschriebenen Herstellungs- und Reinigungsverfahren wurden zum Patent in der DDR, UdSSR, ČSSR und DBR angemeldet.

so daß die analytische Anwendbarkeit dieser Verbindungen nur ungenügend untersucht wurde. Eingang in die Analytik, wenn auch ohne merkliche Resonanz, haben nur das Natriumtriphenylecyanoborant¹⁸⁾¹⁹⁾²⁰⁾, das Kaliumtetra-2-phenylborant²¹⁾²²⁾ und das Lithiumtetra-p-tolylborant gefunden. Letzteres wurde von W. A. SSASONOWA und W. W. LEONOW²¹⁾ zur Natriumbestimmung vorgeschlagen, da das entsprechende Natriumsalz relativ schwer löslich ist. Für analytische Zwecke ist das Natriumtetra-p-tolylborant aber doch noch zu leicht löslich, so daß die Reagenzlösung vorher mit dem Natriumsalz gesättigt werden muß, und das Fällen in konzentrierterer Lösung erforderlich ist. Wir nahmen an, daß durch Vergrößerung des p-Substituenten die Löslichkeit der Natriumsalze herabgesetzt werden kann und synthetisierten aus diesem Grunde das Natrium- und Lithiumtetra-p-diphenylborant und Natriumtetra-p-chlorphenylborant. Die Herstellung ersterer Verbindung war auch deshalb interessant, weil bereits G. WITTIG versucht hatte, die entsprechende o-Diphenylverbindung darzustellen, aber offenbar aus sterischen Gründen nur das Tri-o-diphenylbor erhalten konnte.

Die Synthese der genannten Verbindungen gelang entsprechend unserem Verfahren durch Umsetzung von p-Diphenylmagnesiumbromid mit Borfluoridätherat oder Lithiumborfluorid bzw. von p-Chlorphenylmagnesiumbromid mit Borfluoridätherat oder Borsäuretrimethylester. Zur Reinigung mußten andere Methoden angewendet werden, da das für NaTPB so gut geeignete Verfahren hier vollständig versagte; die Substanzen fielen als ölige Masse an.

Erwartungsgemäß ist Natriumtetra-p-diphenylborant wie das entsprechende Kaliumsalz in Wasser unlöslich, aber gleichfalls auch das Lithiumsalz. Das Filtrat der Aufschlammung dieser Salze in Wasser gab mit den anderen Alkalisalzen keine Niederschläge — alle Alkalisalze dieser Borverbindung sind also unlöslich, eine analytische Anwendung ihrer Verbindungen ist nicht möglich. Das Natriumtetra-p-chlorphenylborant ist wasserlöslich, die 0,1 n Lösung aber sehr viskos, so daß für die analytischen Untersuchungen nur eine 0,05 n Lösung verwendet werden konnte. Außerdem ist diese Lösung sehr instabil. Nach 6 Tagen hatte sie sich bereits stark getrübt, und nach 14 Tagen war ein dicker schleimiger Bodensatz entstanden. Auch die Empfindlichkeit gegenüber Kalium ist wesentlich geringer als

¹⁸⁾ J. HAVIR, Coll. czech. Chem. Comm. **26**, 1775 (1961).

¹⁹⁾ O. E. SCHULTZ u. H. GOERNER, Arch. Pharm. **288**, 520 (1955).

²⁰⁾ E. HANNIG u. H. HAENDLER, Arch. Pharm. **290**, 131 (1957).

²¹⁾ W. A. SSASONOWA u. W. W. LEONOW, Zurn. anal. chim. **14**, 483 (1959).

²²⁾ W. A. SSASONOWA, E. P. SSEREBRJKOW u. L. C. KOWALEWA, Dokl. Akad. Nauk SSSR **113**, 1295 (1957).

die des NaTPB. Gaben z. B. 2 ml einer 0,01 n NaTPB-Lösung mit 1 ml einer Kaliumchlorid-Lösung mit einem Gehalt von 0,01 mg K/ml noch einen deutlichen Niederschlag, so mußte bei Verwendung von Natriumtetra-p-chlorphenylboranat die Kaliumkonzentration mindestens 0,2 mg/ml betragen. Die Empfindlichkeit ist also etwa 20mal geringer als bei Verwendung von NaTPB. Eine Anwendung der neuen Verbindung in der Analytik ist aus allen diesen Gründen nicht zu erwarten.

Experimenteller Teil

Natriumtetraphenylboranat

a) Zu 27 g Magnesiumspänen gibt man zunächst 25 ml einer Lösung von 160 g Brombenzol in 160 ml absolutem THF. Nach dem „Anspringen“ der Reaktion, was in 5–15 Minuten ohne jegliche Kunstgriffe erfolgt, setzt man noch 100 ml absolutes THF zu und tropft dann unter Rühren die restliche Brombenzollösung und danach 32 g Borfluoridätherat in 50 ml THF zu, bis der GILMAN-Test nur noch schwach positiv ist. Das Reaktionsgemisch läßt man dann unter Rühren zu einer Lösung von 300 g Soda (krist. reinst) in 2 l Wasser fließen, trennt nach Sättigung mit Kochsalz die THF-Schicht ab und extrahiert die wäßrige Schicht noch zweimal mit Methylal oder besser mit THF. Der Extrakt wird zur Trockne eingedampft (am Ende im Vakuum) und der Rückstand in 1 l destilliertem Wasser gelöst und filtriert. Wenn sich in einer kleinen Probe das NaTPB beim Aussalzen noch schleimig abscheidet, muß die wäßrige Lösung zur Entfernung von noch enthaltenem THF durch Andestillieren im Vakuum befreit werden. Dann erst kann mit Kochsalz ausgesalzen, abgesaugt und bei 50° getrocknet werden. Das staubtrockene Rohprodukt wird mit etwa 150 ml Essigsäureäthylester (mit CaCl_2 und Soda sicc. getrocknet und frisch destilliert) ausgelaut, mit 300 ml Benzol verdünnt, filtriert und unter Rühren eingeeengt.

Ausbeute: 65 g = 83% der Theorie.

Gehalt an NaTPB: 99,8%.

An Stelle des Borfluoridätherates können die äquivalenten Mengen an Borsäuretrialkylester eingesetzt werden. Bei Verwendung von Propyl- oder Isoamylester muß die THF-Menge bei der Umsetzung verdoppelt werden.

b) Zu 350 ml ätherischer GRIGNARD-Lösung, die 16,8 g Mg enthält, tropft man unter Rühren die Lösung von 17,7 g Borsäuretrimethylester in 50 ml Äther. Es entstehen wieder zwei Schichten, von denen die untere nicht erstarrt. Das Reaktionsgemisch läßt man zur Lösung von 200 g $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ in 1,5 l Wasser fließen, trennt die Ätherschicht ab und extrahiert die wäßrige Schicht noch zweimal mit 500 bzw. 200 ml Methylal. Die Extrakte werden zur Trockne eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst, filtriert, ausgesalzen und wie beschrieben gereinigt.

Ausbeute: 27,7 g = 49% der Theorie, bezogen auf $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$.

Gehalt an NaTPB: 100,0%.

Natriumtetra-p-chlorphenylboranat

a) Zur GRIGNARD-Lösung aus 24 g Mg und 190 g p-Chlorbrombenzol in 550 ml THF tropft man 23 g Borfluoridätherat und läßt das Reaktionsgemisch unter Rühren zur Lösung von 300 g Soda krist. in 2 l Wasser fließen und extrahiert nach Zusatz von Kochsalz zweimal mit je 300 ml THF, dampft den Extrakt zur Trockne ein und löst den Rückstand in 500 ml Wasser. Die wäßrige Lösung wird 45 Minuten im Vakuum andestilliert und ausgesalzen. Da-

bei scheidet sich das Produkt zunächst ölig ab, steigt an die Oberfläche und erstarrt bald. Es wird abgesaugt und im Vakuum über CaCl_2 getrocknet. Die so erhaltenen 71 g Rohprodukt extrahiert man im Soxhlett mit Äther, läßt die Ätherlösung mit etwas Aktivkohle über Nacht stehen, filtriert, setzt 100 ml Cyclohexan zu und destilliert das Lösungsmittel restlos ab. Der Rückstand wird mit 100 ml Benzol und nochmals mit 100 ml Cyclohexan ausgekocht, abgesaugt und im Vakuum auf dem Wasserbad getrocknet.

Ausbeute: 51 g = 65,6% der Theorie.

Analyse: $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-$ berechnet 92,95%; gefunden 91,10%, 90,88%; Cl berechnet 29,55%; gefunden 28,29%. Gehalt: 98,35%, 98,12%.

b) Zur GRIGNARD-Lösung aus 12 g Mg und 95 g p-Chlorbrombenzol in 275 ml THF werden unter Rühren 12,5 g Borsäuretrimethylester in 20 ml THF getropft. Man arbeitet den Ansatz dann wie üblich auf. Das Natriumsalz wird nicht ausgesalzen, sondern das Tetra-p-chlorphenylboranat als schwerlösliches Ammoniumsalz isoliert, indem die klar filtrierte wäßrige Lösung mit Essigsäure auf pH 5 angesäuert wird. Bei Befolgung dieser Vorschrift entstand ein weißer Niederschlag, der abfiltriert, aber nicht näher untersucht wurde. Nun wurde mit Ammoniumchlorid gefällt, abgesaugt, nochmals in destilliertem Wasser aufgeschlämmt, wieder abgesaugt und im Vakuum über CaCl_2 getrocknet.

Ausbeute: 20,8 g = 42% der Theorie.

Gehalt: 92,5%.

Natriumtetra-p-diphenylboranat

Zu 8 g Mg gibt man zunächst etwa 30 ml einer Lösung von 77 g p-Bromdiphenyl in 150 ml THF und erwärmt bis die Reaktion in Gang kommt. Dann werden 50 ml THF zugesetzt und unter Rühren die restliche p-Bromdiphenyllösung und 30 Minuten danach 8 g Borfluoridätherat, in 20 ml THF gelöst, zugetropft. Die Reaktionslösung läßt man dann zur Lösung von 40 g Soda sicc. in 1 l Wasser fließen, extrahiert mit THF, trocknet den Extrakt mit Soda sicc., filtriert, destilliert auf dem Wasserbad das THF ab und trocknet 1 Stunde im Vakuum bei etwa 12 Torr. Es werden so 51,5 g eines gelben spröden Produktes erhalten, das in Aceton gelöst wird. Diese Lösung wird filtriert und mit dem dreifachen Volumen an Benzol verdünnt und unter Rühren auf etwa $\frac{1}{4}$ des Volumens eingengt, wobei sich das Produkt bereits zum Teil schmierig abscheidet. Es wird nun mit Cyclohexan auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllt und wieder weitgehend abdestilliert, abgesaugt und bei etwa 40° getrocknet und zu einem schwach gelblichen Pulver zerrieben.

Ausbeute: 23,6 g = 64,8% der Theorie.

Analyse: C_{12}H_9 berechnet 94,77%; gefunden 94,57%; 95,26%;

Na berechnet 3,56%; gefunden 3,37%; 3,19%.

Lithiumtetra-p-diphenylboranat

a) 6 g des Natriumsalzes werden in 200 ml absolutem Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 2 g LiBF_4 in 30 ml absolutem Alkohol versetzt. Es tritt schnell Trübung und etwas später die Bildung eines weißen Niederschlages von NaBF_4 ein, der nach 3 Stunden abfiltriert wird. Nach dem Eindunsten des Filtrates löst man den Rückstand in wenig Essigsäureäthylester, verdünnt mit dem doppelten Volumen an Benzol und engt fast vollständig ein, saugt ab und wäscht gut mit Cyclohexan. Getrocknet wird bei 80°.

Ausbeute: 5 g.

Gehalt: 99,2%.

b) Zur GRIGNARD-Lösung aus 50 g p-Bromdiphenyl und 5 g Mg in 150 ml THF tropft man die Suspension von 4 g über P_2O_5 getrocknetem LiBF_4 in 50 ml THF. Nach Beendigung

der heftigen Reaktion ist der GILMAN-Test noch schwach positiv und 40 ml einer gesättigten wäßrigen LiCl-Lösung können vorsichtig zugegeben werden. Am nächsten Tag wird die erhaltene Emulsion mit etwa 200 ml Methylal geschüttelt, das THF/Methylal-Gemisch abfiltriert und eingedampft. Den Rückstand löst man in Aceton, filtriert, dampft ein und kocht nochmals mit 100 ml Äther aus und trocknet bei 80°.

Ausbeute: 4 g = 16% der Theorie.

Gehalt: 86,5%.

Dem VEB Laborchemie Apolda, in dessen Auftrag die Untersuchungen durchgeführt wurden, sei auch an dieser Stelle für die großzügig gewährte Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit gedankt.

Leipzig, Institut für Anorganische Chemie der Karl-Marx-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Oktober 1963.