

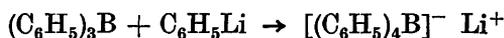
Versuche zur Darstellung optisch aktiver bororganischer Verbindungen. I. Über Ester der Arylborsäuren

KURT TORSELL

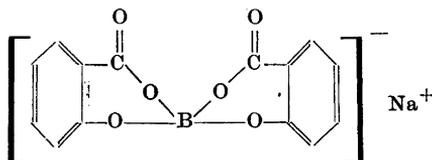
*Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität, Stockholm, Schweden, und
Chemisches Institut der Universität, Tübingen, Deutschland*

Es wird über die Darstellung und Eigenschaften der Arylborsäureester berichtet. Diese Substanzen sind alle farblose, feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeiten. Eine Berechnung der Atomrefraktion des Bors ist durchgeführt worden. Bei der Umsetzung von Zinkdiphenyl mit Bortrifluoridätherat entsteht Phenylbordifluorid. Die Absicht ist, über die genannten Verbindungen optisch aktive bororganische Verbindungen darzustellen.

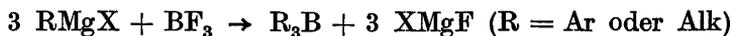
Bortriphenyl lagert in ätherischer Lösung Phenyllithium an und bildet das stabile Tetraphenylborlithium-Salz ¹:



Es liegt dann die Frage nahe, ob es möglich wäre, eine Tetraarylborverbindung mit vier verschiedenen an Bor gebundenen Resten darzustellen. Eine Verbindung dieser Art enthält ein asymmetrisches Boratom und könnte demgemäss optische Aktivität zeigen. Böeseken und Muelenhoff ² spalteten schon 1924 das Natriumdisalicylborat in seine Antipoden auf. In diesem Salze fehlen jedoch die B-C-Bindungen.



Die symmetrischen Bortrialkyle oder Bortriaryle werden durch Grignardierung von Bortrifluorid in ätherischer Lösung dargestellt ³⁻⁵.



Asymmetrische Bortrialkyle oder -aryle vom Typus $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{B}$ sind noch nicht bekannt.

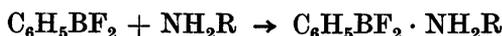
Bei der Umsetzung von Bortrifluorid in ätherischer Lösung mit Phenylmagnesiumbromid bildet sich nach Krause und Nitsche ⁴ Phenylbordifluorid,

das jedoch nicht isoliert werden konnte. Auch unsere Versuche, nach der Methode von Krause das Phenylbordifluorid darzustellen, sind gescheitert*. Wegen der grossen Reaktivität der Grignard-Verbindungen und des Bortrifluorids ist es schwierig, die Reaktion auf der Stufe des Monophenylbordifluorids zu halten. Auch bei Überschuss von Bortrifluorid bilden sich Diphenylborfluorid und Triphenylbor. Die zinkorganischen Verbindungen sind weniger reaktiv als die Grignard-Verbindungen, und wir haben deshalb die Reaktion von Zinkdiphenyl mit Bortrifluoridätherat untersucht. Noch weniger reaktiv sind die quecksilberorganischen Verbindungen. Bei der Umsetzung von Quecksilberdiphenyl mit Bortrifluoridätherat bei 130—40° konnte kein Phenylbordifluorid nachgewiesen werden.

Zinkdiphenyl⁶ reagiert unter Wärmeentwicklung mit Bortrifluorid, wobei sich Phenylbordifluorid als eine farblose, feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeit bildet. Nur die eine der beiden Phenylgruppen des Zinkdiphenyls lässt sich zur Reaktion bringen.



Phenylbordifluorid bildet mit Aminen feste kristalline Addukte.

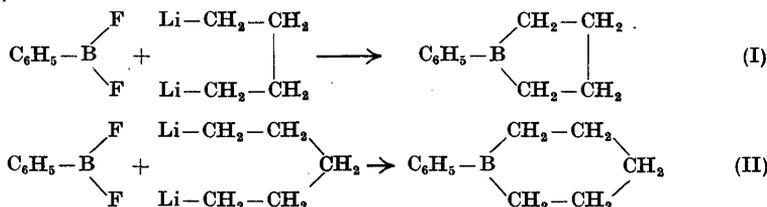


Lässt man nun eine andere Grignard-Verbindung auf das Phenylbordifluorid einwirken, so könnte man erwarten, dass sich das Diarylborfluorid bilden sollte:



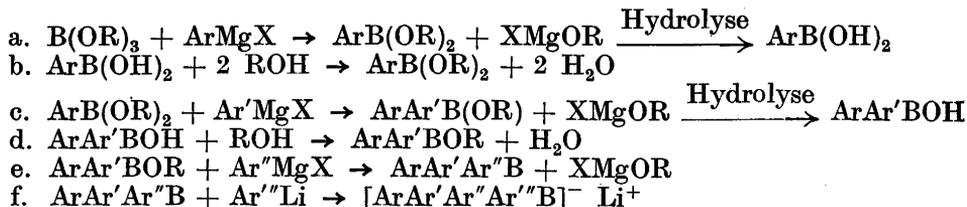
Es erwies sich als schwierig, die Reaktion auf der Stufe der Diarylborverbindung zu halten. Auch bei -60° bildet sich zum grossen Teil die Triarylborverbindung. Beim Aufarbeiten konnte ein Teil der Ausgangssubstanz zurückgewonnen werden. Das Diarylborfluorid wurde unrein und in schlechter Ausbeute gewonnen. Man muss also eine Monoarylborverbindung finden, die reaktionsträger als das Difluorid ist. Es ist zu erwarten, dass die Arylborsäuredialkylester bessere Ausbeuten von Diarylborverbindungen ergeben werden. Die Trialkylborate liefern z.B. bessere Ausbeuten von Arylborsäure als das Borfluorid^{7,8}.

Nach West und Rochow¹⁷ lassen sich 1,4-Dilithiumbutan und 1,5-Dilithiumpentan in guter Ausbeute darstellen. Bei der Umsetzung von Phenylbordifluorid mit den Dilithiumverbindungen tritt Ringschluss ein. Es bilden sich Phenyl-cyklotetramethylenborin (I) und Phenyl-cyklopentamethylenborin (II).



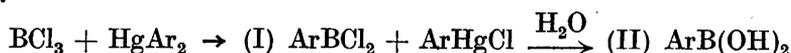
* Nach einer Privatmitteilung von Herrn Prof. Dr. J. Goubeau, Stuttgart, ist es ihm nach der Methode von Krause und Nitsche, allerdings in etwas abgewandelter Form, gelungen, die Substanz in ungefähr 20 %-iger Ausbeute herzustellen.

Der Weg, den wir angetreten haben, um eine optisch aktive bororganische Verbindung darzustellen, wird über folgende Zwischenstufen gehen:

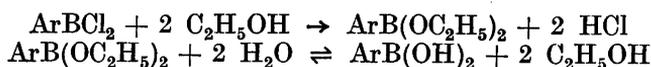


Die Hydrolysen und Umesterungen b. und d. sind notwendig. Es ist nicht möglich, die Mono- oder Diarylborsäureester aus dem Reaktionsgemisch herauszudestillieren, denn sie werden von den Magnesiumsalzen infolge Komplexbildung festgehalten.

Die Arylborsäuren wurden zuerst von Michaelis und Mitarbeitern⁹ durch Einwirkung von Bortrichlorid oder Bortribromid auf Diarylquecksilber dargestellt.



(I) wird leicht von Wasser hydrolysiert, wobei (II) entsteht. Äthylalkohol ergibt Arylborsäurediäthylester, der auch leicht hydrolysierbar ist.



Es handelt sich hier um ein Gleichgewicht zwischen Ester und Säure, das zur Seite der Säure stark verschoben ist. Eine Lösung von Arylborsäure in Propanol oder Butanol lässt sich vom Wasser durch azeotrope Destillation befreien. Bei der Darstellung des Methylesters wurde das Wasser in einem Soxhlet-Apparat mit wasserfreiem Kupfersulfat extrahiert.

Die Arylborsäureester bilden farblose, leicht bewegliche Flüssigkeiten. Anfangs wurden die Destillationen unter Stickstoff ausgeführt. Es zeigte sich jedoch, dass man sie ebenso gut an der Luft ausführen kann.

In wässriger Lösung wird nach Ainley und Challenger¹⁴ die Dioxyborgruppe der Phenylborsäure durch Halogen abgespalten, und es bilden sich dabei Halogenbenzol und Borsäure. Wir fanden jedoch, dass die reinen Ester von Brom und Jod nicht angegriffen werden. Die Hydrolysierbarkeit nimmt mit wachsender Grösse des Alkylrestes ab, was wahrscheinlich auf eine sterische Hinderung zurückzuführen ist. In Tabelle 1 sind die physikalischen Daten zusammengestellt.

In Kolumne 8 ist die Molekularrefraktion berechnet. Die Unterschiede zwischen den verschiedenen isomeren Tolylborsäureestern sind nicht grösser als die, die man bei sonstigen isomeren Benzolderivaten gefunden hat. Der Unterschied zwischen zwei homologen Estern beträgt im Durchschnitt 9,36. Eisenlohr¹⁰ gibt für 2 CH₂ den Wert 9,24 an.

In Kolumne 9 findet man die Atomrefraktion des Bors wieder. Je grösser die Zahl der Substituenten am Benzolkern ist, um so grösser wird der Beitrag des Phenyls zur Molekularrefraktion, d. h. um so stärker tritt der ungesättigte

Tabelle 1.

Säure	Ester	Molekular- gewicht	Siedepunkt		Brech- ungs- indices n_D^{25}	Dichte d_4^{25}	Mole- kular- refrak- tion	Atom- refrak- tion des Bors	Aus- beu- te %	Analysen	
			°C	Torr						Ber. Bor	Gef. Bor
Phenyl- borsäure	Dimethyl	150,0	74—5	11	1,4926	1,0024	43,46	3,63	83	7,21	7,04
	Diäthyl	178,1	90—1	11	1,4760	0,9480	52,99	3,93	77	6,08	6,16
	Dipropyl	206,1	112—3	10	1,4738	0,9297	62,28	3,98	83	5,25	5,20
<i>p</i> -Tolyl- borsäure	Dibutyl	234,1	139—40	10	1,4718	0,9166	71,49	3,96	96	4,62	4,65
	Dimethyl	164,0	89—90	10	1,4948	0,9860	48,49	3,82	71	6,60	6,64
	Diäthyl	192,1	106—7	12	1,4793	0,9389	58,05	4,15	67	5,63	5,48
<i>o</i> -Tolyl- borsäure	Dipropyl	220,1	128—9	11	1,4770	0,9225	67,42	4,28	85	4,92	4,91
	Dibutyl	248,2	159—60	13	1,4758	0,9127	76,67	4,30	92	4,36	4,26
	Dimethyl	164,0	74—5	9	1,4870	0,9798	48,14	3,47	86	6,60	6,50
<i>m</i> -Tolyl- borsäure	Diäthyl	192,1	91—2	10	1,4737	0,9351	57,70	3,80	74	5,63	5,76
	Dipropyl	220,1	116—7	9	1,4721	0,9206	66,96	3,82	66	4,92	4,94
	Dibutyl	248,2	139—40	9	1,4706	0,9099	76,19	3,82	93	4,36	4,39
<i>m</i> -Tolyl- borsäure	Dimethyl	164,0	85—6	10	1,4926	0,9846	48,37	3,70	79	6,60	6,59
	Diäthyl	192,1	101—2	11	1,4796	0,9388	58,09	4,19	57*	5,63	5,72
	Dipropyl	220,1	128—9	11	1,4757	0,9226	67,25	4,11	96	4,92	4,93
	Dibutyl	248,2	146—7	8	1,4744	0,9126	76,49	4,12	90	4,36	4,45

* 36 % wurde als Säure zurückgewonnen.

Charakter der Doppelbindungen des Benzols in Erscheinung. Auch verschiedene Substituenten haben verschieden grosse Einflüsse. Es ist deshalb schwierig zu schätzen, wie gross der Einfluss der Dialkoxyborgruppe auf die Refraktion des Phenyls ist. Die Refraktion des Phenyls haben wir aus Toluol berechnet, das wie die Phenylborsäureester ein monosubstituiertes Benzol ist. (Refraktion des Phenyls = Refraktion des Toluols minus Refraktion des Methyls = 25,34.) In ähnlicher Weise haben wir die Refraktion des Tolyls aus Xylol berechnet¹¹. (Refraktion des Tolyls = Refraktion des Xylols minus Refraktion des Methyls = 30,18.) Der Mittelwert der Molekularrefraktion der drei Isomeren ist bei der Berechnung verwendet worden. In Tabelle 2 ist die Atomrefraktion des Bors für einige Verbindungsklassen zusammengestellt. Man findet, dass die Atomrefraktion des Bors in folgender Reihe zunimmt:



Bisher sind keine bei Zimmertemperatur flüssigen Triarylborverbindungen bekannt. Über die Diarylborsäureester wird in der nächsten Arbeit dieser Serie berichtet. Zum Vergleich sind aber hier einige Messungen veröffentlicht (Tabelle 2).

Tabelle 2.

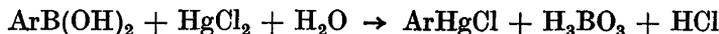
Verbindung oder Verbindungsklasse	Atomrefraktion des Bors	Literatur
Trialkylborat	3,07 ^a	Arbuzov u. Vinogradova ^{12 b}
Bortrichlorid	3,07	Ghira ^{13 b}
Bortribromid	3,26	» ^b
Bortrialkyl	3,66 ^a	Krause u. Nitsche ³
Monoarylborsäureester	3,94 ^a	Diese Arbeit
Diarylborsäureester	5,27 ^a	Torssell ^c

^a Mittelwert.

^b Vom Verfasser auf Grund der Literaturangaben berechnet.

^c Wird demnächst in *Acta Chem. Scand.* erscheinen.

Die Arylborsäuren reagieren mit Quecksilberdichlorid unter Bildung von Arylquecksilberchlorid, Borsäure und Chlorwasserstoff.



Nach Wittig und Mitarbeitern¹ ist diese Reaktion für die quantitative Analyse verwendbar. Der Arylborsäureester wird in Wasser hydrolysiert und mit wässriger Quecksilberdichlorid-Lösung versetzt. Festes Natriumchlorid wird zugegeben, um die Hydrolyse der Quecksilberionen zurückzudrängen. Die Salzsäure wird mit 0,1 *N* Natriumhydroxyd und Methylrot titriert. Nach Zusatz von Mannit und ein paar Tropfen Phenolphthalein-Lösung wird die Borsäure in derselben Probe titrimetrisch bestimmt. Es zeigt sich dabei, dass das Verhältnis Salzsäure zu Borsäure gleich 1 : 1 ist. Über Einzelheiten siehe "Experimenteller Teil".

EXPERIMENTELLER TEIL

Phenylborsäure

Diese Säure wurde hauptsächlich nach der Methode von Bean und Johnson⁷ dargestellt. Wir fanden es vorteilhafter, das Reaktionsprodukt mit Petroläther (50–60°) zu extrahieren, wobei die öligen Bestandteile gelöst wurden. Die Phenylborsäure, die in Petroläther schwerlöslich ist, blieb zurück. Unten ist die von uns verwendete Aufarbeitungsmethode beschrieben worden.

Nach den Vorschriften von Bean und Johnson wurde Tributylborat¹⁸ mit Phenylmagnesiumbromid umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde hydrolysiert und die ätherische Schicht von der wässrigen getrennt. Der Äther wurde auf dem Wasserbad abdestilliert. Nachdem man die Lösung im Destillierkolben mit Kaliumhydroxyd deutlich alkalisch gemacht hatte, wurde das Butanol im Vakuum abgetrieben. Die zurückgebliebene Lösung wurde mit Schwefelsäure schwach angesäuert, wobei die Phenylborsäure zum grössten Teil ausfiel. Nachdem der Kristallbrei über Nacht im Kühlschrank gestanden war, wurde er abfiltriert, mit etwas kaltem Wasser gewaschen und dann durch Pressen möglichst vom Wasser befreit. Die an der Luft getrocknete Substanz wurde in einen Kolben mit Rückflusskühler übergeführt und mit Petroläther (etwa 200 ml pro 100 g Säure) eine Viertelstunde auf dem Wasserbad gekocht. Nach Filtrieren wurde die Extraktion noch einmal wiederholt. Man wusch mit etwas Petroläther nach. Aus den vereinigten Filtraten liess sich nach Stehen etwas ausgefallene Phenylborsäure zurückgewinnen. Die Phenylborsäure wurde aus Wasser umkristallisiert. F. 214–16°. Ausbeute 60 %.

Analog wurden die *o*-, *m*- und *p*-Tolylborsäuren dargestellt. Die Ausbeuten waren 47 %, 49 % und 51 %.

Phenylborsäuredimethylester

Eine Lösung von 5 g Phenylborsäure in 25 ml Methanol und 60 ml Chloroform wurde in einem Soxhlet-Apparat auf dem Wasserbad über Nacht gekocht. Der kondensierte Dampf wurde mit geglühtem Kupfersulfat in der Extraktionshülse entwässert. Die Lösung wurde vor Luftfeuchtigkeit mit einem Chlorcalcium-Rohr geschützt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Ester im Vakuum überdestilliert. Im Kolben hinterblieb eine geringe Menge nicht umgesetzter Phenylborsäure. Nach erneuter Destillation unter Stickstoff über eine kleine Kolonne wurde der Ester als eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit analysenrein gewonnen. Kp. $74-5^{\circ}/11$ Torr; $d_4^{25} = 1,0024$; $n_D^{25} = 1,4926$. Sie hydrolysiert sich schnell an feuchter Luft, und es ist deshalb bei der Herstellung darauf zu achten, dass sie vor Feuchtigkeit sorgfältig geschützt wird. Der Ester ist sonst an der Luft stabil. Er wurde in zugeschmolzenen Ampullen aufbewahrt. $C_8H_{11}O_3B$ (150,0): Ber. B 7,21; Gef. B 7,04. Ausbeute 83 %.

Die Methylester der verschiedenen Tolylborsäuren wurden analog dargestellt.

Umsetzungen von Phenylborsäuredimethylester mit Halogenen

Umsetzung mit Brom. 2,4 g Phenylborsäuredimethylester wurden mit 2,5 g Brom und 3 ml wasserfreiem Benzol 3 Stunden bei etwa 80° erwärmt. Man konnte keine Reaktion beobachten. Bei der nachfolgenden Destillation wurde der Ester grössenteils zurückgewonnen.

Umsetzung mit Jod. 1,1 g Phenylborsäuredimethylester wurden mit 1,9 g Jod 3 Stunden bei $120-30^{\circ}$ unter Stickstoff erwärmt. Der Methylester wurde grössenteils zurückgewonnen.

Phenylborsäurediäthylester

In einem kleinen Kolben wurden zu 5 g Phenylborsäure 25 ml Äthanol und 30 ml Benzol gegeben. Die Lösung wurde vorsichtig über eine Kolonne destilliert, wobei zuerst das ternäre Azeotrop Wasser-Äthanol-Benzol überging. Dann kam das binäre Azeotrop Äthanol-Benzol und zuletzt der Überschuss von Äthanol. Im Kolben hinterblieb der Phenylborsäurediäthylester, der im Vakuum überdestilliert wurde. Eine erneute Destillation ergab ein für eine Analyse genügend reines Produkt. Phenylborsäurediäthylester bildet eine farblose, feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeit vom Kp. $90-1^{\circ}/11$ Torr. $n_D^{25} = 1,4760$; $d_4^{25} = 0,9480$. Sie ist an trockener Luft stabil. Zum Aufbewahren wurde die Substanz in Ampullen gefüllt. $C_{10}H_{15}O_3B$ (178,1): Ber. B 6,08; Gef. B 6,16. Ausbeute 77 %.

Die Tolylborsäurediäthylester wurden analog dargestellt.

Phenylborsäuredipropylester

Eine Lösung von 5 g Phenylborsäure in 20 ml Propanol wurde über eine Kolonne destilliert. Das konstant siedende Gemisch Wasser-Propanol ging zuerst über, dann der Überschuss von Propanol. Der Rest wurde im Vakuum destilliert, wobei der Phenylborsäuredipropylester als eine farblose Flüssigkeit bei $112-3^{\circ}/10$ Torr überging. Der Propylester ist wie die anderen Ester feuchtigkeitsempfindlich. $n_D^{25} = 1,4738$; $d_4^{25} = 0,9297$. $C_{12}H_{19}O_3B$ (206,1) Ber. B 5,25; Gef. B 5,20. Ausbeute 83 %.

In ähnlicher Weise lassen sich die *Dibutylester* herstellen. 4–5 ml Butanol pro g Arylborsäure wurden verwendet.

Phenylbordifluorid

In einem Mörser wurden Ampullen mit 18 g Zinkdiphenyl⁶ rasch zertrümmert und dann sofort in einen Claisenkolben von 100 ml Inhalt unter Stickstoff eingeführt. Durch einen Tropftrichter wurden langsam 20 g frisch destilliertes Bortrifluoridätherat hinzugegeben, wobei sich die Masse erwärmte. Nach dem Zusatz wurde das Gemisch auf dem Wasserbad vorsichtig auf 90° erwärmt, und man liess es bei dieser Temperatur eine Stunde stehen. Das gebildete Phenylbordifluorid wurde aus dem Reaktionskolben abdestilliert,

bis das innere Thermometer ungefähr 105° zeigte. Nach wiederholten Destillationen über eine Kolonne wurden 7,0 g Phenylbordifluorid vom Kp. 82–5°/730 Torr gewonnen. Ausbeute 68 % (oder 34 %, wenn angenommen wird, dass die beiden Phenyle des Zinks reagieren).

Bei schneller Destillation traten weisse Dämpfe von Phenylbordifluorid auf, die schwierig zur vollständigen Kondensation zu bringen waren. Es erwies sich auch als schwierig, den Siedepunkt konstant zu halten, was wahrscheinlich darauf beruht, dass das Phenylbordifluorid immer etwas Bortrifluoridätherat enthielt. Phenylbordifluorid bildet eine farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit. Sie ist sehr feuchtigkeitsempfindlich, weshalb sie bei der Destillation sorgfältig vor Feuchtigkeit geschützt werden muss. Unter Stickstoff oder trockener Luft ist sie für längere Zeit haltbar.

Umsetzung von Phenylbordifluorid mit Anilin. Zu 1,52 g Phenylbordifluorid in 10 ml Benzol wurden 1,10 g Anilin in 5 ml Benzol unter Stickstoff und Feuchtigkeitsschluss gegeben. Es fiel sofort ein weisser Niederschlag vom Anilinaddukt heraus. Rohschmp. 176°. Ein Teil wurde aus einer Mischung von abs. Benzol und etwas Tetrahydrofuran umkristallisiert. F. 178–9°. Ausbeute von Rohprodukt 92 %. Leicht löslich in Tetrahydrofuran, schwerlöslich in Äther und Benzol. (C₆H₅BF₂·NH₂C₆H₅ (219,1): Ber. C 65,77; H 5,53. Gef. C 65,35; H 5,79).

Umsetzung von Phenylbordifluorid mit Methylamin. Beim Zusammengeben von Phenylbordifluorid in wenig Benzol und einer gesättigten, benzolischen Lösung von Methylamin fiel das weisse Methylaminaddukt aus. Farblose, blätterförmige Kristalle vom F. 98–101°. (Aus wenig Benzol umkristallisiert.) (C₆H₅BF₂·NH₂CH₃ (157,0): Ber. C 53,52; H 6,42, Gef. C 53,01; H 6,59).

Phenyl-cyklotetramethylenborin

Tetramethyldilithium wurde nach West und Rochow¹⁷ aus Lithium und Tetramethyldibromid hergestellt und die Lösung in eine Vorratsbürette übergeführt. Die Lösung scheint einige Tage haltbar zu sein.

Zu 7,5 g Phenylbordifluorid in 20 ml absol. Äther wurden in einem Kolben unter Stickstoff und Kühlung mit Eiswasser 160 ml 0,38 M Tetramethyldilithium-Lösung langsam hinzugesetzt. Die Lösung wurde gut geschüttelt. Ein weisser Niederschlag von Lithiumfluorid bildete sich allmählich. Man liess die Lösung nach dem Zusatz eine Stunde stehen und destillierte dann den Äther unter Stickstoff bei Atmosphärendruck ab. Der Rest wurde im Vakuum destilliert. Die Hauptfraktion ging bei 80–100°/11 Torr über. Erneute Destillation über eine Kolonne ergab eine farblose Flüssigkeit vom Kp. 85–87°/11 Torr. Ausbeute 3,8 g. Sie entzündet sich von selbst an der Luft. (C₁₆H₁₃B (144,0): Ber. C 83,39; H 9,09; B 7,52: Gef. C 81,93; H 9,02; B 7,60).

In ähnlicher Weise wurde das *Phenyl-cyklopentamethylenborin* aus Phenylbordifluorid und Pentamethyldilithium dargestellt. Es bildet eine an der Luft selbstentzündliche farblose Flüssigkeit vom Kp. 105–107°/11 Torr. (C₁₁H₁₅B (158,1): Ber. B 6,85; Gef. B 6,97).

Phenyl-di-o-tolyborin

In einem Claisenkolben wurden 7,4 g Phenylbordifluorid in 10 ml Äther tropfenweise mit einer o-Tolylmagnesiumbromid-Lösung unter Stickstoff bei –60° im Mol-Verhältnis 1:1 versetzt. Es trat ein weisser Niederschlag auf, und ein Öl bildete sich am Boden des Reaktionsgefässes. Man liess die Lösung über Nacht in der Kältemischung stehen und langsam Zimmertemperatur erreichen. Der Äther wurde abdestilliert. Bei der Vakuumdestillation wurden folgende Fraktionen erhalten:

I	60–90°/12 Torr	~ 0,2 ml	} Phenyl-o-tolyborfluorid?
II	90–140	» ~ 0,3 »	
III	140–190	» ~ 0,5 »	
IV	190–210	» ~ 3,0 »	

Fraktion IV bildete eine farblose visköse Flüssigkeit, die bei erneuter Destillation zum grössten Teil bei 203–205°/12 Torr überging. Sie begann nach einigen Stunden zu erstarren. Ausbeute 3,5 g. (C₂₀H₁₉B (270,2): Ber. C 88, 90; H 7,09. Gef. C 87, 75; H 7,18).

Wegen der geringen Ausbeute wurden die anderen Fraktionen nicht weiter bearbeitet.

Messungen von Brechungsindices und Dichten

Die Brechungsindices wurden für die D-Linie mit einem Abberfraktometer bei $25^{\circ} \pm 0,1$ gemessen. Eine schnelle Ablesung beiseitigte die Hydrolysegefahr.

Die Dichtemessungen wurden mit einem Ostwaldpyknometer¹⁵ unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluss ausgeführt.

Analytisches

Eine Ampulle, 50–100 mg Arylborsäureester enthaltend, wird in einem E-Kolben unter 20 ml Wasser zertrümmert. Ausgefallene Arylborsäure wird durch Erwärmen in Lösung gebracht. Zusatz von etwas Methanol erhöht die Löslichkeit der Arylborsäure erheblich. 10 ml bei Zimmertemperatur gesättigter Quecksilberdichlorid-Lösung und 4–5 g festes Natriumchlorid werden zugegeben. Die Arylquecksilberchloridverbindung fällt als ein weisser Niederschlag aus. Man lässt die Lösung etwa 10 Min. stehen. Sie wird mit ein paar Tropfen Methylrotindikator versetzt und dann (bei Zimmertemperatur) mit 0,1 N Natriumhydroxyd bis zum gelben Umschlag titriert. Die verbrauchte Lauge entspricht der gebildeten Salzsäure.

Derselben Probe werden Mannit und einige Tropfen Phenolphthalein-Indikator zugesetzt. Man titriert dann weiter bis zum hellroten Umschlag. Die Farbe darf bei weiterem Zusatz von Mannit nicht verschwinden. Die verbrauchte Lauge entspricht der gebildeten Borsäure.

Es ist nicht notwendig, die Titration in zwei Stufen auszuführen. Die Gesamtsäuremenge lässt sich durch Titration mit Lauge in Anwesenheit von Mannit und Phenolphthalein als Indikator bestimmen. Dabei ist zu bemerken, dass die Borsäure nur der Hälfte der verbrauchten Laugenmenge entspricht. Bei den Diarylborsäuren oder Triarylborsäurenverbindungen ist das Verhältnis Borsäure zu Gesamtsäure gleich 1:3 bzw. 1:4.

Herrn Prof. Dr. G. Wittig spreche ich hiermit für sein Entgegenkommen, mir in seinem Laboratorium einen Arbeitsplatz zur Verfügung gestellt zu haben, meinen ergebensten Dank aus. Durch meine dortige Arbeit erhielt ich viele wertvolle Anregungen. Für einen Reisebeitrag bin ich dem *Statens Naturvetenskapliga Forskningsråd*, Stockholm, zu Dank verpflichtet.

LITERATUR

1. Wittig, G., Keicher, G., Rückert, A. und Raff, P. *Ann.* **563** (1949) 110.
2. Böeseken, J. und Muelenhoff, J. *Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd.* **33** (1924) 23.
3. Krause, E. und Nitsche, R. *Ber.* **54** (1921) 2784.
4. Krause, E. und Nitsche, R. *Ber.* **55** (1922) 1261.
5. Krause, E. und Polack, H. *Ber.* **59** (1926) 777.
6. Wittig, G., Meyer, F. J. und Lange, G. *Ann.* **571** (1951) 167.
7. Bean, F. R. und Johnson, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **54** (1932) 4415.
8. König, W. und Scharrnbeck, W. *J. prakt. Chem.* [2] **128** (1930) 153.
9. Michaelis, A. und Becker, P. *Ber.* **13** (1880) 58; **15** (1882) 180.
10. Eisenlohr, F. *Spektrochemie organischer Verbindungen*, Stuttgart 1912.
11. Landolt-Börnstein. *Physikalisch-Chemische Tabellen*, Hw. II (1923) 976.
12. Arbuzov, B. A. und Vinogradova, V. S. *Compt. rend. acad. sci. U.R.S.S.* **55** (1947) 411.
13. Ghira, A. *Z. physik. Chem.* **12** (1893) 764.
14. Ainley, A. D. und Challenger, F. J. *Chem. Soc.* **1930** 2171.
15. Bauer, N. in Weissberger, A. *Physical Methods of Organic Chemistry I*, p. 77. Interscience Publ. Co., New York 1945.
16. *Org. Synth.* Coll. Vol. II, p. 106.
17. West, R. und Rochow, E. G. *Naturwiss.* **40** (1953) 142.

Eingegangen am 14. Juli 1954.