

der bekannten Reductionsproducte des Nitrobenzols, also weder Anilin noch Phenylhydroxylamin, Nitrosobenzol, Azoxy-, Azo- oder Hydrazo-Benzol irgendwie nachzuweisen sind.

Ich hoffe, bald über die Fortsetzung der Untersuchung berichten zu können, die auch auf andere Nitroverbindungen ausgedehnt werden soll.

512. **A. Wohl und C. Neuberg:** Ueber saure Ester der Borsäure.

[Mittheilung aus dem I. Berliner chem. Universitäts-Laboratorium.]
(Eingegangen am 27. November.)

Von sauren Estern der Borsäure ist nur das Baryumsalz einer Mannitborsäure¹⁾ beschrieben, das sich aus der Schmelze von Mannit mit Borsäure isoliren lässt und von Wasser leicht in die Componenten zerlegt wird.

Auf den sonst üblichen Wegen, durch Einwirkung von Bortrichlorid auf Alkohole oder von Boraten auf Alkylhaloïde entstehen, soweit bisher bekannt, stets und ausschliesslich normale Ester.

Bei Gelegenheit der kürzlich beschriebenen Darstellung des Akroleins²⁾ aus Glycerin mittels Borsäure haben wir, um die Zwischenproducte der Reaction näher kennen zu lernen, versucht, eine Glycerinverbindung zu gewinnen, die der Mannitborsäure entspricht.

Zu diesem Zweck wurde Borsäureanhydrid oder auch Borsäure nach wechselnden Mengenverhältnissen in heissem Glycerin gelöst und die Masse nach längerem oder kürzerem Erhitzen sich selbst überlassen. Sobald noch etwas Wasser zugegen war oder zugesetzt wurde, trat Krystallisation ein. Die abgeschiedenen Krystalle gaben nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Aceton beim Erhitzen den Geruch des Acroleins, bestanden aber doch zum grössten Theil aus nicht organisch gebundener Borsäure, denn es wurde bei der Analyse nur etwa 3 pCt. Kohlenstoff gefunden. Ebensowenig gelang es, als das Reactionsproduct mit absolutem Alkohol oder Natriumäthylat oder concentrirter Potaschelösung aufgenommen wurde, aus den neutralen Lösungen durch Krystallisation oder Fällung ein glycerinborsaures Salz zu erhalten. Es scheint demnach, dass sich aus Borsäure und Glycerin ein Gemenge der verschiedenen möglichen Ester bildet, die sich gegenseitig an der Krystallisation hindern und bei Wasserzusatz sämmtlich verseift werden.

Dies steht in Uebereinstimmung mit der bekannten und für die Titration der Borsäure wichtigen Thatsache, dass dieselbe in alko-

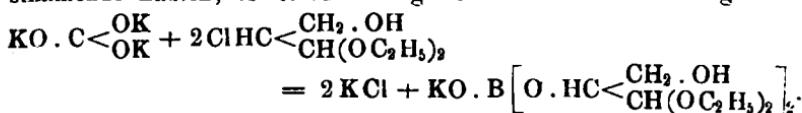
¹⁾ Bl. 29, 363 (1878).

²⁾ Diese Berichte 32, 1352.

holischer Lösung durch Glycerin in eine starke einbärsische Säure verwandelt wird, die bei zunehmender Verdünnung mit Wasser ihre Acidität wieder mehr und mehr verliert.

Unter diesen Umständen entbehrt es nicht des Interesses, dass man auf anderem Wege zu durchaus beständigen und wohlcharakterisierten Salzen der Glycerinborsäure und verwandten Verbindungen gelangen kann.

Das Diäthylacetal des Glycerinaldehyds¹⁾, HO . CH₂ . CH(OH) . CH(OC₂H₅)₂, wird durch Kochen des Oxychlorpropionacetals, HO . CH₂ . CHCl . CH(OC₂H₅)₂, mit wässriger Kaliumcarbonatlösung erhalten. Das Oxychlorpropionacetal selbst entsteht durch Aulagerung von unterchloriger Säure, d. h. Borsäure und Chlorkalk in wässriger Lösung, an das Acroleinacetal, CH₂ : CH . CH(OC₂H₅)₂, es wird der Lösung durch Ausäthern entzogen. Versucht man nun, das Glycerinaldehydacetal direct aus der noch borsaures Calcium enthaltenden Lösung durch Kochen mit Pottasche darzustellen, so nimmt beim Ausäthern der Aether das Kaliumsalz einer organischen Borverbindung auf. Dasselbe bleibt nach dem Abdampfen des Aethers als reinweisse Krystallmasse zurück und giebt nach der Reinigung durch Umkristallisiren aus Wasser bei der Analyse auf die Formel C₁₄H₃₀O₉BK stimmende Zahlen; es ist offenbar gebildet nach der Gleichung



0.1810 g Sbst.: 0.2827 g CO₂, 0.1271 g H₂O.
 0.2003 g Sbst.: 0.3125 g CO₂, 0.1410 g H₂O.
 0.2477 g Sbst.²⁾: 0.0534 g K₂SO₄.
 0.4980 g Sbst.³⁾: 0.0515 g K, 0.0906 g B(OH)₃.
 C₁₄H₃₀O₉BK. Ber. C 42.86, H 7.65, K 9.95, B 2.81.
 Gef. » 42.50, 42.55, » 7.80, 7.82, » 9.65, 10.34, » 3.23.

Die Substanz, die, wie erwähnt, einer wässrigen Lösung durch Aether entzogen wird, löst sich, einmal abgeschieden, nur schwer in

¹⁾ Diese Berichte 31, 1799.

²⁾ Die Substanz wurde zur Entfernung des Bors wiederholt mit Fluorammonium und concentrirter Schwefelsäure im Platintiegel abgeraucht und schliesslich unter Zugabe kleiner Mengen Ammoniumcarbonat bis zur Gewichtsconstanz geäugt.

³⁾ Diese Werthe für Kalium und Bor wurden nach der von Capaux (Compt. rend. de l'acad. des sciences 127, 756—759) angegebenen titrimetrischen Methode folgendermassen bestimmt. 0.4980 g Kaliumsalz wurden mit einer zur Bindung des wahrscheinlich vorhandenen Bors als neutrales Borat [B(OK)₃] nötigen Menge 1/5-normal-Kaliauge versetzt und zwar mit 15 ccm. Dann wurde in einer Platinschale zur Trockne eingedampft und geäugt, und in dem mit 5 ccm Wasser aufgenommenen Rückstand das Kali mit Helianthin

wasserfreiem Aether, leichter in wasserhaltigem. Ausser in Wasser ist sie auch in Methyl- und Aethyl-Alkohol beträchtlich löslich, schwerer in Amylalkohol und garnicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essigester, Ligroin, Benzol und Homologen. Der Schmelzpunkt des Kaliumsalzes liegt oberhalb 320°. Die wässrige Lösung gibt mit den Salzen der Schwermetalle Fällungen, die sich verhalten wie die entsprechenden Borate. Dagegen wird die Lösung, im Gegensatz zur Borsäure, durch Erdalkalien oder Magnesiumsalze nicht gefällt.

Die Existenz dieses Borsäure-di-oxypropionacetalesesters liess vermutben, dass man zu einem ähnlich constituirten Borsäure-diglycerinester von einer dem Chloroxypropionacetal entsprechenden Halogenverbindung des Glycerins, also einem der Chlorhydrine, aus gelangen könne. In der That gelang dieses mit dem β -Bromhydrin, $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}^1$). Diese Verbindung wurde folgendermaassen gewonnen.

Zu 58 g Allylalkohol wurde unterbromige Säure, d. i. CaOBr_2^2) und Borsäure, im mässigen Ueberschuss gesetzt und das Gemenge in

durch $\frac{1}{5}$ n-Schwefelsäure bestimmt, ohne von den vorhandenen Kohlespuren abzufiltriren:

Verbraucht $\frac{1}{5}$ n- H_2SO_4 21.6 ccm
Zur abgewogenen Substanz zuvor gefügt $\frac{1}{5}$ n-KOH 15.0 *

also vom Alkali der Substanz verbraucht 6.6 ccm = 0.0515 g K.

Zu der jetzt ca. 27 ccm betragenden Flüssigkeit wurde nun das doppelte Volumen alkoholischer Glycerinlösung (2 Vol. Glycerin von 30° und 1 Vol. Alkohol von 95 pCt.) gesetzt und unter Anwendung von Phenolphthalein mit $\frac{1}{4}$ n-Natronlauge auf Borsäure titriert. Verbraucht $\frac{1}{4}$ n- NaOH 6 ccm.

Zum Vergleich wurden nun 0.4997 g reiner Borsäure in 33 ccm Wasser gelöst, einer Flüssigkeitsmenge, die dem bei der voraufgegangenen Operation er haltenen Gesamtvolumen von Alkali, Säure und Wasser gleich ist, und nach Zusatz von ebenfalls 54 ccm der erwähnten alkoholischen Glycerinlösung bei Gegenwart von Phenolphthalein mit $\frac{1}{4}$ n- NaOH titriert. Verbraucht $\frac{1}{4}$ n- NaOH 32 ccm, d. h. 1 ccm $\frac{1}{4}$ n- NaOH = 0.0156 g H_3BO_3 . Nun ist nach Capaux in Rechnung zu setzen 32 ccm $\frac{1}{4}$ n- NaOH = 0.4997 - 0.0156 = 0.4841 g H_3BO_3 , also 1 ccm $\frac{1}{4}$ n- NaOH = 0.0151 g H_3BO_3 .

Aus dem Verhältniss der in beiden Fällen verbrauchten Mengen von $\frac{1}{4}$ n- NaOH ergibt sich für das angewandte Kaliumsalz ein Gehalt an H_3BO_3 von 0.0906 g = d. i. 0.0161 g B.

1) Die Bromverbindung wurde gewählt, da die entsprechende Chlorverbindung schwieriger erhältlich ist. Dieselbe Beobachtung ist inzwischen auch von Wladimir Mokiewsky (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 30, 885-900 u. Ch. C. 99, I, 591) bei der Addition von HOCl und HOBr an Isopren (C_5H_8) gemacht worden, wo gleichfalls die Bildung des Dibromhydrins, $\text{C}_5\text{H}_8\text{Br}_2(\text{OH})_2$, schneller und reichlicher erfolgt, als die des Dichlorhydrins, $\text{C}_5\text{H}_8\text{Cl}_2(\text{OH})_2$.

2) Der Bromkalk wurde durch Einleiten von Bromdämpfen in kalt gehaltene Kalkmilch und Entfernung des überschüssigen Halogens durch einen Luftstrom bereitet.

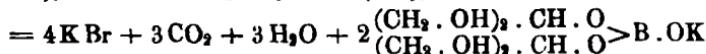
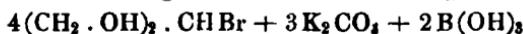
einer verschlossenen Flasche 5 Tage sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit wurde es, trotz des noch vorhanden starken Allylgeruches, ausgeäthert. Aus dem nach Abdestilliren des Aethers verbleibenden Rückstand schieden sich nach Abdestilliren der bis 120° übergehenden Flüssigkeit weisse Krystalle aus, die nach dem Umkristallisiren aus Wasser unscharf zwischen 227 und 230° schmolzen.

0.3220 g Sbst.: 0.3888 g Ag Br.

$C_3H_7O_3Br$. Ber. Br 51.55. Gef. Br 51.30.

Die Ausbeute, die nur 4 g betrug, konnte weder durch kürzere oder längere Einwirkung, noch durch Vermehrung der unterbromigen Säure erhöht werden.

3.1 g des beschriebenen β -Bromhydrins wurden mit 2.1 g Kaliumcarbonat und 0.7 g Borsäure in 50 ccm Wasser am Rückflasskühler gekocht, bis eine ausgeätherte Probe durch rauchende Salpetersäure und Silbernitrat nur noch eine schwache Trübung ergab und sich die Umsetzung im Sinne der Gleichung



vollzogen hatte. Nun wurde die Flüssigkeit bis zur beginnenden Krystallisation eingeeengt und mit Aether ausgeschüttelt. Dieser nahm ein Kaliumsalz auf, für welches die Analyse nach der Reinigung folgende Zahlen ergab:

0.2101 g Sbst.: 0.2218 g CO_3 , 0.1094 g H_2O .

0.2288 g Sbst.: 0.0720 g K_2SO_4 .

$C_6H_{11}O \cdot BK$. Ber. C 29.03, H 4.65, K 15.73.

Gef. » 28.80, » 5.79, » 16.08.

Für einen weiteren Versuch nach dieser Richtung wurde vom Allyläthyläther ausgegangen, welcher durch Einwirkung von Bromäthyl auf Natriumallylat dargestellt wurde. An die reine Verbindung, $CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$, wurde in der beim β -Bromhydrin beschriebenen Weise unterbromige Säure angelagert. Die nur in geringer Menge isolirte Verbindung

β -Bromhydrin- α -äthyläther, $CH_2(OH) \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$, wurde dann, wie vorher angegeben, mit Kaliumcarbonat und Borsäure gekocht. Aus dem Reactionsproduct konnte mit Aether wenig Kaliumsalz ausgezogen werden, dessen Menge zu einer quantitativen Bestimmung nicht ausreichte, qualitativ aber K, C und B unzweideutig erkennen liess. Dagegen wurde nicht eine Spur eines ätherlöslichen und borhaltigen Kaliumsalzes erhalten, als primäre Haloälderivate, Bromäthyl, Benzylchlorid oder α -Chlorhydrin, $HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot Cl$, der Reaction unterworfen wurden; ebensowenig liess sich die Umsetzung mit den einfachen secundären Haloälderbindungen (Isopropylchlorid und Isopropylbromid) erzielen.

Da die Bildung saurer Borsäureester demnach nur mit β -Halogenhydrienen des Glycerins eintritt, wird für das von dem Einen von uns dargestellte *Oxychlorpropionacetal*¹⁾ die Formel $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ wahrscheinlich, während seine Bildung aus dem Acroleinacetal, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OC}_3\text{H}_5)_2$, auch die Möglichkeit der isomeren Form, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, offen liess.

Im Gegensatz zu den schon länger bekannten neutralen Estern der Borsäure, die durch Wasser leicht verseift werden, besitzen die beschriebenen Salze der sauren Borsäureester eine bemerkenswerthe Beständigkeit gegen Wasser; die Löslichkeit ihrer Kaliumsalze in Aether findet sich in der aliphatischen Reihe sonst wohl nur bei der Glycerinphosphorsäure.

518. Roland Scholl: Constitution und synthetische Verwendung des Knallquecksilbers. I. Mittheilung: Die directe Aldoximirung des Benzols.

(Eingegangen am 30. November.)

Es giebt wenig organische Verbindungen, die wie das Knallquecksilber so früh aus der Werkstatt des Chemikers hervorgegangen sind und doch den Angriffen der wissenschaftlichen Forschung so lange und erfolgreich Widerstand geleistet haben. Der Grund für diese Erscheinung liegt zum Theil in dem Respekte, in den sich dieser »so gefährliche« Körper zu setzen verstand, zum grösseren Theile aber wohl in seiner grossen Neigung, sich bei Umsetzungen gewissermaassen ein beständigeres Dasein zu erringen und in Verbindungen überzugehen, welche die ursprüngliche Gruppierung der Bestandtheile nicht mehr erkennen lassen.

Die erste eigentliche Structurformel für Knallquecksilber wurde 1856 von Kekulé²⁾ aufgestellt, der die Knallsäure als Nitroacetonitrit ansprach. Diese Formel ist der beste Ausdruck für die Thatsachen gewesen, bis 1883 fast gleichzeitig Ehrenberg und Carstanjen³⁾, sowie Steiner⁴⁾ die wichtige Beobachtung machten, dass bei der Spaltung des Knallquecksilbers durch Salzsäure der gesammte Stickstoff als Hydroxylamin austrete, was als einwandfreier Beweis gegen die Kekulé'sche und dieser nahestehende Formeln betrachtet werden

¹⁾ A. Wohl, Diese Berichte 31, 1799.

²⁾ Ann. d. Chem. 101, 200.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. (2) 25, 232 u. 30, 38.

⁴⁾ Diese Berichte 16, 1484 u. 2420.