

ansehen; sie weichen zu stark voneinander ab und zeigen auch einen vom Verhältnis der angewendeten B_2H_6 - und BCl_3 -Mengen abhängigen Gang. Wir haben die Versuche nicht fortgesetzt, weil sich der dafür erforderliche Aufwand nicht zu lohnen schien. Die vorliegenden Ergebnisse ermöglichen schon einen in praktischer Hinsicht genügenden Einblick in die Reaktion, die sich zwischen B_2H_6 und BCl_3 abspielt.

Zusammenfassung: Das Verfahren von Schlesinger und Burg zur Darstellung des B_2H_6 aus BCl_3 und H durch Einwirkung einer elektrischen Entladung wurde in seinen Einzelheiten untersucht. In der Entladungsstrecke entsteht augenscheinlich zunächst nur B_2H_5Cl ; das im Reaktionsgas auftretende B_2H_6 bildet sich erst sekundär durch den Zerfall des B_2H_5Cl in B_2H_6 und BCl_3 . — Für die völlige Befreiung des B_2H_6 von dem bei der Reaktion entstehenden HCl erwies sich Behandlung mit metallischem Kalium als brauchbares, genügend schnelles Verfahren. — B_2Cl_4 trat unter den Reaktionsprodukten nur dann und in sehr kleiner Menge auf, wenn ein Gemisch von besonders viel BCl_3 und wenig H mit der elektrischen Entladung behandelt wurde. BH_2Cl oder $BHCl_2$ waren nicht nachzuweisen. — Die Reaktion von B_2H_6 und HCl führt über B_2H_5Cl zu einem Gleichgewicht zwischen diesem und dessen Zerfallsprodukten B_2H_6 und BCl_3 . Kleine Mengen von HCl wie von B_2H_6 verschwinden dabei allmählich praktisch vollständig. Die Reaktion verläuft mit einem von der B_2H_6 -Darstellung herrührenden B_2H_6 - HCl -Gemisch viel schneller als mit einem aus reinem B_2H_6 und HCl hergestellten. Ersteres muß eine katalytisch wirksame Beimischung unbekannter Art in kleiner Menge enthalten. Quecksilber beeinflußt die Reaktionsgeschwindigkeit nicht. — Das Gleichgewicht $6B_2H_6Cl \rightleftharpoons 5B_2H_6 + 2BCl_3$ wurde quantitativ untersucht. — Für die praktische Gewinnung des B_2H_6 eignet sich BBr_3 wesentlich besser als BCl_3 (s. die anschließende Mitteilung).

82. Alfred Stock und Walther Sütterlin: Borwasserstoffe, XIX. Mitteil.¹⁾: Darstellung von B_2H_6 aus Bortribromid und Wasserstoff.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]
(Eingegangen am 3. Februar 1934.)

Wie aus Bortrichlorid und Wasserstoff (s. die voranstehende XVIII. Mitteil.) läßt sich B_2H_6 auch aus Bortribromid und Wasserstoff durch die Einwirkung der elektrischen Entladung und den späteren Selbstzerfall des dabei nach $2BBr_3 + 5H_2 = B_2H_5Br + 5HBr$ gebildeten B_2H_5Br gewinnen. B_2H_5Br zersetzt sich ebenfalls schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch etwas langsamer als B_2H_5Cl , größtenteils in B_2H_6 und Bortribromid²⁾: $6B_2H_5Br \rightleftharpoons 5B_2H_6 + 2BBr_3$.

BBr_3 bietet gegenüber dem BCl_3 als Ausgangsmaterial mehrere wesentliche Vorteile: Mit dem flüssigen Bromid arbeitet es sich schon im ganzen angenehmer als mit dem gasförmigen Chlorid. Bei der Sättigung des Wasserstoffstroms mit BBr_3 bedarf es keines Kühlbades. Die Umsetzung in der Entladungsstrecke vollzieht sich glatter; es entstehen weniger Bor, feste Borhydride usw. als mit BCl_3 . Die Weiterverarbeitung der Reaktionsprodukte zu B_2H_6 gestaltet sich recht einfach. In dem Bromwasserstoff, der aus dem ersten Kondensat abdestilliert wird, befindet sich fast kein B_2H_6 ³⁾. Und

¹⁾ XVIII. Mitteil. voranstehend.

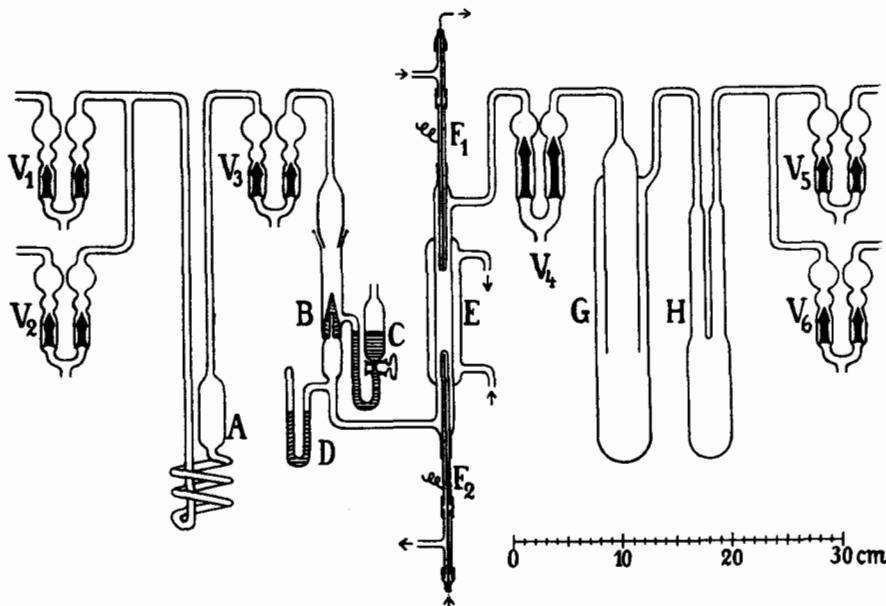
²⁾ vergl. A. Stock u. E. Kuss, B. 56, 800 [1923].

³⁾ B_2H_6 entsteht also nicht schon in der Entladungsstrecke, eine Stütze für die Annahme, daß dies beim BCl_3 ebensowenig geschieht (vergl. XVIII. Mitteil.).

schließlich als Hauptvorzug: B_2H_6 lässt sich von HBr viel leichter trennen als von HCl; bei einfachem fraktioniertem Destillieren wird es ganz halogenfrei.

Vom BBr_3 tritt allerdings im Entladungsraum weniger in Reaktion (16–17 %) als vom BCl_3 (25 %), doch wird dies dadurch wettgemacht, daß über 80 % vom Bor des angegriffenen Bromids als reines B_2H_6 zu erhalten sind, gegenüber 50 % beim BCl_3 . Daher ist die auf das insgesamt verwendete Borhalogenid bezogene Ausbeute in beiden Fällen gleich (13–14 %)⁴⁾.

Die maßstäbliche Abbildung zeigt unsere Apparatur. Im wesentlichen entspricht sie der von Schlesinger und Burg bei der B_2H_6 -Darstellung aus BCl_3 verwendeten⁵⁾. V_1 bis V_6 sind Quecksilber-Schwimmer-Ventile (V_4 etwas größer als das gewöhnliche Modell)⁶⁾. V_1 verbindet links mit dem Vorrat an reinem BBr_3 und mit der Haupt-Vakuum-Apparatur (V.-A.), damit auch diese Seite der Apparatur schneller evakuert werden kann, als es durch das poröse Ventil B hindurch möglich wäre. Durch V_2 , an das sich links zunächst ein Riesenfeldsches Strömungs-Manometer anschließt, wird der Wasserstoff zugeleitet. V_5 führt ebenfalls zur V.-A., V_6 zur Ölpumpe, die während des ganzen Versuches läuft und den überschüssigen Wasserstoff entfernt. In A sättigt sich der Wasserstoff mit BBr_3 -Dampf; zum Eindestillieren des BBr_3 (aus einem mit Volum-Teilung versehenen Vorratsgefäß) wird A auf -40° gekühlt, d. h. bis dicht an den Schmelzpunkt des BBr_3 (-46°). B ist ein regelbares poröses Ventil⁷⁾ mit dem Queck-



Apparatur zur Darstellung von B_2H_6 aus BBr_3 und H.

⁴⁾ Wir haben die beim BCl_3 erprobten Versuchs-Bedingungen (Borhalogenid-Gehalt im Ausgangsgas, Strömungsgeschwindigkeit, Druck im Entladungsraum) beibehalten. Vielleicht lässt sich durch Änderungen in einer oder der anderen Hinsicht die Ausbeute verbessern.

⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 4324 [1931]; vergl. XVIII. Mitteil.

⁶⁾ Zusammenfassende Beschreibung unseres Vakuum-Verfahrens und seiner Apparaturen: A. Stock „Hydrides of Boron and Silicon“, Cornell University Press, Ithaca, N. Y.; London, Humphrey Milford, 1933, S. 173–205.

⁷⁾ A. Stock, Ztschr. Elektrochem. **39**, 256 [1933].

silber-Gefäß C. Darunter befindet sich das kurze Quecksilber-Manometer D, das zur Ablesung des im Entladungsrohr E herrschenden Druckes dient. E ist von einem angeschmolzenen Wasser-Kühler umgeben. In seine Enden sind die wasser-durchflossenen Elektroden F₁ und F₂ (7 cm Abstand; Kupferrohr von 6 mm lichter Weite; Kühlwasserrohre aus Glas, mit Gummischläuchen befestigt) mit Picein eingekittet; weiter schließen sich die Kondensationsrohre G und H an.

Wir beschreiben einen bestimmten Versuch: Der Bomben-Wasserstoff wurde durch Überleiten über 600° heißen Platin-Asbest und durch Kühlen mit flüssiger Luft gereinigt. Das Borbromid (Schering-Kahlbaum), das nur etwas HBr und Borsäure enthielt, fraktionierten wir⁸⁾ bis zur einheitlichen 0°-Tension 19.0 mm; angewendet wurden 16400 ccm (etwa 70 ccm flüssig). Temperatur des Sättigungsgefäßes A + 20° (Tension des BBr₃: 54 mm, gleich derjenigen des BCl₃ bei -40°). Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs unter Atmosphärendruck 14000 ccm/Stde., entspr. 235 ccm/Min.; im ganzen kamen bei dem 17 Stdn. erfordernden Versuch etwa 240000 ccm H₂ zur Anwendung. Hinter B wurde der Druck mittels des porösen Ventils auf 9-10 mm gehalten. Die elektrische Entladung (15000 Volt)⁹⁾ ging während der ganzen Versuchsdauer ohne Störung vor sich. Bei der Reaktion entstand auch etwas freies Brom. Im Entladungsgefäß E setzte sich nur ein so dünner brauner Beschlag an, daß man die Entladungsstrecke bis zum Schluß sehen konnte (bei BCl₃ dicker, undurchsichtiger Beschlag). Die Kondensationsgefäße G und H standen in flüssiger Luft. Die Reaktionsprodukte kondensierten sich praktisch vollständig schon in G; H trat nur in Tätigkeit, wenn, etwa alle 5 Stdn., zur Vermeidung von Verstopfungen das Kondensat im Innenrohr von G heruntergeschmolzen werden mußte. Das Kondensat war durch Brom braun gefärbt (etwa wie Bromwasser), das jedoch beim ersten Destillieren restlos verschwand.

Behandlung des Kondensats, Abtrennung des HBr: Inhalt von G und H in die V.-A. destilliert und fraktionierter Kondensation unterworfen: Badtemperatur -40°, I. Vorlage auf -80° (CO₂-Aceton); II. auf -120°; III. auf -185° (flüssige Luft). Von der Substanz unter häufigem Schütteln in 3 Stdn. etwa die Hälfte abdestilliert. Es kondensierten sich: in I die Hauptmenge des Gemisches von BBr₃ und B₂H₅Br in flüssiger Form; in II ein kleiner Rest (1 ccm flüssig) desselben Gemisches, fest; in III fast alles bei der Reaktion entstandene HBr. Die Kondensate I und II wurden mit der nicht-destillierten Hälfte wieder vereinigt.

Die HBr-Fraktion (III): Volum: 7760 ccm. Nach Analyse und Eigenschaften HBr mit 0.15% B₂H₆. 82.5 ccm (nach völligem Vergasen durch poröses Ventil entnommen; vergl. XVIII. Mitteil., Aumerk. 13) gaben bei der Zersetzung mit H₂O 0.7 ccm H₂, entspr. 0.12 ccm B₂H₆ in der Probe oder 11 ccm B₂H₆ im ganzen Gas.

Die Darstellung des B₂H₆: Die Restsubstanz war eine Mischung von BBr₃ und B₂H₅Br mit wenig HBr. Trotz ihrer verschiedenen Flüchtigkeiten (0°-Tension des BBr₃ 19 mm, des B₂H₅Br über 1/2 Atm.) sind BBr₃ und B₂H₅Br durch Fraktionieren nicht voneinander zu trennen¹⁰⁾; dieselbe auffallende Erscheinung wurde auch bei den BCl₃-B₂H₅Cl-Gemengen beobachtet. Zur Entwicklung des B₂H₆ erwärmtten wir das Gemisch 1^{1/2} Stdn.

⁸⁾ Alles wieder in der V.-A. Die Substanzmengen werden, soweit nichts anderes erwähnt, als ccm Gas von 0°, 760 mm angegeben, auch bei den nicht gasförmigen Stoffen wie BBr₃ oder B. ⁹⁾ vergl. XVIII. Mitteil., Anmerk. 8.

¹⁰⁾ Bei einem anderen Versuch isolierten wir den flüchtigsten und den wenigst-flüchtigen Teil, je 1^{1/2} ccm Flüssigkeit. Jener lieferte bei längerem Stehen 16 ccm, dieser 10^{1/2} ccm B₂H₆.

auf etwa 60° oder hielten es 12 Std. auf Zimmer-Temperatur. Die Substanz befand sich dabei in einem mit der V.-A. verbundenen Kondensations-Rohr, an das sich ein darüber angebrachter, zur Aufnahme des entwickelten B_2H_6 dienender 2000-ccm-Kolben anschloß¹¹⁾; ein Manometer gestattete, die B_2H_6 -Bildung an der Druckzunahme zu verfolgen. Anfangs stieg der Druck schnell; nach $1 - 1\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmung der Substanz nahm er kaum noch zu, ein Zeichen, daß das Gleichgewicht zwischen BBr_3 , B_2H_5Br und B_2H_6 erreicht war.

Abtrennung des B_2H_6 : Nachdem zunächst alles in flüssiger Luft kondensiert war, entfernten wir das Kühlgefäß, ließen die Substanz an freier Luft warm werden und fraktionierten das Destillat: Vorlage I. -120° , II. -160° ¹²⁾, III. -185° . Beim Schmelzen des Gemisches destillierte das B_2H_6 schnell unter deutlichem Sieden ab. Sobald dieses aufhörte, wurde die Destillation unterbrochen; die Hauptmenge der Substanz befand sich noch im Ausgangsgefäß. Bei dem vorliegenden Versuch waren bei der nach dem ersten Erwärmen vorgenommenen Destillation in I und II etwa 5 ccm (flüssig) Substanz, in III etwas über 1 ccm (flüssig) B_2H_6 (noch schwach Br-haltig). Der Inhalt von I und II wurde zu dem nicht-destillierten Rückstand zurückdestilliert und mit ihm für die weiteren B_2H_6 -Darstellungen benutzt. Diese wurden so lange wiederholt, wie noch nennenswerte B_2H_6 -Mengen entstanden. Wir erhielten nacheinander: 424, 182, 161, 85, 67, 63, 41, 18, 17 ccm (zusammen 1058 ccm) B_2H_6 ; das Erwärmen ließ sich im Laufe eines Tages 3-mal durchführen; über Nacht wurde eine B_2H_6 -Darstellung bei gewöhnlicher Temperatur eingeschaltet.

Das schließlich zurückbleibende BBr_3 enthielt nur wenig B_2H_5Br : 0.5 ccm (flüssig) des flüchtigsten (also B_2H_5Br -reichsten) Teils gaben 4.3 ccm Hydrolyse- H_2 entspr. 0.8 ccm B_2H_5Br . B_2Br_4 ließ sich (Prüfung der wenig-flüchtigen Fraktionen) in dem BBr_3 nicht nachweisen. Auch waren keine Anzeichen für das Auftreten von BH_2Br oder $BHBr_2$ zu beobachten.

Reinigung des B_2H_6 : Das gesammelte B_2H_6 reinigten wir durch fraktioniertes Kondensieren: Wir ließen es sich innerhalb eines leeren, vorgekühlten Dewar-Zylinders langsam von -185° erwärmen; I. Vorlage -160° , II. -185° . In I: ein Gemisch von $1\frac{1}{2}$ ccm B_2H_6 (oder einer entsprechenden Menge B_2H_5Br) und $10\frac{1}{2}$ ccm BBr_3 ¹³⁾. In II: 1045 ccm B_2H_6 von größter Reinheit: 34.3 ccm gaben bei der Hydrolyse 206.0 ccm H_2 (ber. 206.0 ccm); die Lösung war Br-frei (gar keine Reaktion mit Ag); Schmp. -165.7° (früher an reinstem, aus B_4H_{10} dargestelltem B_2H_6 gefunden: -165.5°). Tensionen: bei -140° 17.5 mm (18.0 mm), -126.2° 69.5 mm (70 mm), -114.5° 191 mm (192 mm).

Bilanz des Versuchs: Vom angewendeten BBr_3 waren, der gefundenen HBr-Menge (7750 ccm) zufolge, in der Entladungsstrecke durch den Wasserstoff $7750/3 = 2580$ ccm, d. s. 16 % reduziert worden¹⁴⁾. An reinem B_2H_6 wurden 1045 ccm erhalten, entspr. 2090 ccm B, d. h. 81 % des in Reaktion getretenen Bors. Außer diesen 2090 ccm waren an „B“ noch nachzu-

¹¹⁾ Es empfiehlt sich, ein kurzes Stück zwischen Rohr und Kolben durch Wasser-Kühlung auf niedrigerer Temperatur als die Umgebung zu halten. Es wirkt als Rückflußkühler und verhüttet, daß BBr_3 in die Ventile destilliert.

¹²⁾ In Vorlage II kondensiert sich nur sehr wenig; doch ist sie nützlich, weil sie das Destillieren bremst und die Reinheit des nach III gehenden B_2H_6 erhöht. Allenfalls kann sie wegbleiben.

¹³⁾ Analyse durch Zersetzen mit H_2O : 9.4 ccm Hydrolyse- H_2 , entspr. 1.6 ccm B_2H_6 ; 31.9 ccm Br, entspr. 10.6 ccm BBr_3 . ¹⁴⁾ Bei einem anderen Versuch fast 17 %.

weisen: 22 ccm in der HBr-Fraktion und 3 ccm bei der B_2H_6 -Reinigung, zusammen 2115 ccm. Die fehlenden $(2580 - 2115) = 465$ ccm B (225 mg B) werden größtenteils in den Beschlägen im Entladungsraum gesteckt haben. Der Verlauf der Reaktion liegt damit klar.

Durch dieses Verfahren ist die Darstellung größerer Mengen von reinem B_2H_6 weiter vereinfacht.

Wir danken der Schering-Kahlbaum A.-G. für die Überlassung von Ausgangsmaterial.

83. Yasuhiko Asahina und Yaitiro Tanase: Untersuchungen über Flechtenstoffe, XXXVI. Mitteil.: Über Fumar-protocetrarsäure.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokyo.]
(Eingegangen am 10. Februar 1934.)

Auf Grund der Analysen-Zahlen (C 55.21—55.62, H 3.65—3.81) sprach Hesse¹⁾ der Fumar-protocetrarsäure aus Cetraria islandica die Bruttoformel $\text{C}_{62}\text{H}_{50}\text{O}_{35}$ zu und drückte ihre Spaltung mittels der Gleichung aus: $\text{C}_{62}\text{H}_{50}\text{O}_{35} = \text{C}_{62}\text{H}_{46}\text{O}_{33} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ (Fumarsäure) + $\text{C}_{54}\text{H}_{42}\text{O}_{27}$ (Protocetrarsäure). Da nach neueren Untersuchungen der Protocetrarsäure²⁾ die einfache Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_9$ zukommt, ist die obige Gleichung so aufzufassen, daß die Fumar-protocetrarsäure durch Zusammentritt von 2 Molen Fumarsäure und 3 Molen Protocetrarsäure ohne Wasser-Austritt entstanden ist. Hesse betrachtete dieses Wasser als „akzessorisch“ für die Verbindung; es soll zulassen, daß sich die Verbindung unter gewissen Umständen in ihre Komponenten zersetzen kann.

Unsere Analysen und Titrationen der Fumar-protocetrarsäure ergaben die Zahlen C 55.66—55.98, H 3.54—3.66 und das Molekulargewicht (als Dicarbonsäure) 466—478, mit denen die Formel $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_{12}$ besser im Einklang steht. Mit Anilin verbindet sich die Fumar-protocetrarsäure zu einem Mono-anil, daß sich von dieser Formel ebenfalls zwanglos ableiten läßt. Es liegt mithin nahe, anzunehmen, daß die Fumar-protocetrarsäure aus je 1 Mol Fumarsäure und Protocetrarsäure unter Austritt von 1 Mol Wasser entstanden ist.

Bei der Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf Fumar-protocetrarsäure unter Zusatz von einem Tropfen konz. Schwefelsäure werden 4 Acetyl-Gruppen eingeführt, von welchen 2 in Aldehyd-diacetat-Form vorhanden sind. Bei gleicher Behandlung von Protocetrarsäure wird eine Pentaacetyl-Verbindung erhalten, die ebenfalls 2 Acetyl-Gruppen in Aldehyd-diacetat-Form enthält. Vor einiger Zeit haben Koller und Passler³⁾ Caprarsäure nach der Pyridin-Methode acetyliert. Nach dem Acetyl-Gehalt dieses Derivates läßt sich vermuten, daß es sich um ein unvollständig acetyliertes Produkt handelt.

Bemerkenswert ist, daß die Cetrarsäure (Monoäthyläther-protocetrarsäure) und die Monomethyläther-protocetrarsäure bei der

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **70**, 458 [1904].

²⁾ B. **66**, 1218, 1257 [1933].

³⁾ Monatsh. Chem. **56**, 212 [1930].