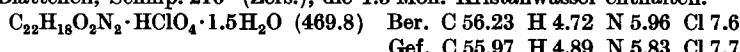


c) Aus dem ölichen Benzyloxy-malondialdehyd-enolmethyläther (0.15 g) in wenig Methanol mit Anilin (0.2 g) und konz. Salzsäure (5 Tropfen). Nach wenigen Minuten erfolgt beim Animpfen Kristallisation. Ausb. 0.18 g. Schmp. und Misch-Schmp. 165–167° (Zers.).

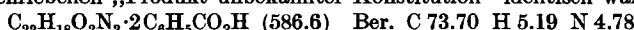
d) Aus einer Lösung von „Dibenzoyl-redukton“ (0.08 g) in wenig Methanol bei 50° nach Zugabe von Anilin (0.08 g) und konz. Salzsäure (3 Tropfen). Ausb. ca. 0.08 g. Schmp. und Misch-Schmp. 165–167° (Zers.).

Das Perchlorat des Benzyloxy-malondialdehyd-dianils wurde erhalten: a) durch Zutropfen von 60-proz. Perchlorsäure zur konz. methanol. Lösung des Hydrochlorids. Gelbe Blättchen, Schmp. 216° (Zers.), die 1.5 Moll. Kristallwasser enthalten.



b) „Monobenzoyl-redukton“ (0.08 g) wurde in wenig Methanol gelöst. Bei Zugabe von Anilin (0.1 g) begann nach 1–2 Min. Abscheidung eines gelben Niederschlags (vermutlich Monoanil). Als nun 60-proz. Perchlorsäure (0.1 g) zugesetzt wurde, löste sich der Niederschlag; nach 5 Min. fiel beim Animpfen das Perchlorat aus. Schmp. und Misch-Schmp. 216° (Zers.).

Das saure Benzoat des Benzyloxy-malondialdehyd-dianils wurde erhalten, als „Dibenzoyl-redukton“ (0.25 g) bei gewöhnlicher Temperatur in wenig Chloroform gelöst und mit 1.5 Moll. Anilin (0.12 g) versetzt wurde. Beim Anreiben zitronengelbe Kriställchen, Schmp. 142° (Zers.), die offenbar mit dem von H. Hasselquist³⁰⁾ beschriebenen „Produkt unbekannter Konstitution“ identisch waren.



Das saure Benzoat gibt in methanol. Lösung mit FeCl_3 zunächst nur eine sehr schwache Farbreaktion, die beim Stehenlassen infolge teilweiser Hydrolyse allmählich zunimmt. Bei Zugabe von 60-proz. Perchlorsäure zur methanolischen Lösung unter Eiskühlung und Anreiben kristallisieren sofort die gelben Blättchen des Perchlorats aus. Schmp. und Misch-Schmp. 216° (Zers.).

137. Georg Wittig und Walter Herwig: Über neue Triaryl-bor-Verbindungen und ihre Tetraarylo-borat-Komplexe (V. Mitteil.¹⁾)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen]

(Eingegangen am 23. April 1955)

Herrn Kollegen Fritz Arndt, Istanbul, zum 70. Geburtstag gewidmet

Im Hinblick auf die analytische Bedeutung des Natrium-tetraphenoxy-borats wurden weitere Tetraarylo-borat-Komplexe hergestellt: Die drei isomeren Lithium-tetratolylo-borate und im Zusammenhang damit die zugehörigen Natrium-tritolylo-cyano-borate, von denen das Paraisomere als Cäsiumreagens Interesse besitzt. Während das Tri-*o*-diphenylyl-bor nur eine geringe Neigung zur Komplexbildung zeigt, ließ sich das Lithium-bis-[2,2'-diphenyleno]-borat als Spiran ohne Schwierigkeit synthetisieren. Eine Sonderstellung in theoretischer Hinsicht nehmen die abschließend besprochenen 4-Dimethylamino-phenyl-bor-Verbindungen ein.

Das von G. Wittig und Mitarbeitern²⁾ durch Addition von Phenyllithium an Triphenyl-bor gewonnene Lithium-tetraphenoxy-borat und

¹⁾ IV. Mitteil.: G. Wittig u. H. Schloeder, Liebigs Ann. Chem. 592, 38 [1955]; III. Mitteil.: G. Wittig u. P. Raff, Liebigs Ann. Chem. 573, 195 [1951].

²⁾ G. Wittig u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. 563, 114 [1949].

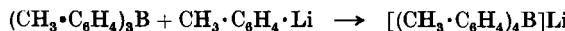
das entsprechende unter dem Handelsnamen Kalignost³⁾ bekannt gewordene Natriumsalz haben sich als brauchbare Reagenzien zum qualitativen Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Kalium-, Rubidium- und Cäsium-Ionen sowie komplexer Kationen erwiesen, wie zahlreiche inzwischen erschienene Arbeiten belegen^{3).} Es bestand daher ein Interesse, weitere im Kern substituierte Tetraarylo-borat-Komplexe herzustellen und auf ihre analytische Eignung hin zu untersuchen.

Zunächst wurden außer dem durch E. Krause und H. Polack⁴⁾ beschriebenen Tri-*p*-tolyl-bor das entsprechende *o*- und *m*-Isomere durch Umsetzung von Tolyl-magnesiumbromid mit Bortrifluorid-ätherat synthetisiert; sie schmelzen und sieden bei den folgenden Temperaturen:

	Tri- <i>p</i> -tolyl-bor	Tri- <i>m</i> -tolyl-bor	Tri- <i>o</i> -tolyl-bor
Schmp.	142—144°	59—60°	67—69°
Sdp. ₁₂	231—235°	218—222°	208°

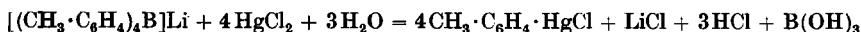
Bemerkenswert ist ihre gelblichweiße Fluorescenz bei UV-Bestrahlung, die auch bei allen anderen Triaryl-bor-Verbindungen zu beobachten war, während die Tetraarylo-borat-Komplexe keine, oder doch nur eine geringe Fluorescenz zeigen. Wahrscheinlich ist dieser Effekt auf die koplanare Anordnung der drei Aryle am Bor zurückzuführen.

Zur Herstellung der Tetraarylo-borat-Komplexe nach dem Schema:



wurde Tolyllithium an Tritolyllbor angelagert, wobei die erwarteten Lithiumsalze als feinkristalline Pulver ausfielen. Entsprechend ihrem heteropolaren Charakter sind sie in unpolaren Solvenzien wie Benzol unlöslich, gut löslich dagegen in Aceton, Alkohol und Wasser. Das *m*-Isomere ließ sich aus Äther umkristallisieren, und für die beiden anderen Komplexsalze war Chloroform-Cyclohexan geeigneter.

Ihre Analysen auf der Basis des Sublimat-Abbaus²⁾ gemäß der Gleichung:



bestätigten die erwartete Zusammensetzung, als man hier und bei den noch zu besprechenden Komplexsalzen eine von H. Flaschka, A. M. Amin und A. Holasek⁵⁾ gegebene Arbeitsvorschrift anwendete. Die genannten Autoren fügten dem Analysengut nach der Zersetzung mit Quecksilber(II)-chlorid in schwach alkalischem Medium Natriumjodid hinzu, das die Quecksilberverbindung komplex bindet. Unter diesen Bedingungen ist die freiwerdende Säure exakt zu titrieren.

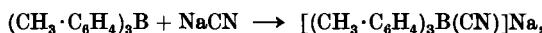
Die wässrigen Lösungen der drei Komplexsalze, die zunächst neutral reagieren, zersetzen sich in einigen Tagen, wobei die Haltbarkeit mit zunehmen-

³⁾ Fa. Heyl & Co., Berlin-Steglitz, Werk Hildesheim; in dem von der Firma herausgegebenen Prospekt findet man eine umfassende Literaturzusammenstellung.

⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 272 [1928]. ⁵⁾ Z. analyt. Chem. 188, 241 [1953].

der Konzentration und außerdem jeweils vom *o*- über das *m*- zum *p*-Derivat hin absinkt. Während nun die mit Lithium-tetra-*p*-tolylborat durchgeführten Fällungsreaktionen (u. a. mit K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Ag^+) qualitativ keine Unterschiede gegenüber den Reaktionen des Lithium-tetraphenyloborats erkennen lassen, nimmt die Löslichkeit der Niederschläge offenbar über das *m*-isomere zum *o*-isomeren Komplexsalz zu, da in der angegebenen Richtung die Kationenkonzentration erhöht werden mußte, um eine Fällung zu erzielen.

In diesem Zusammenhang war das analytische Verhalten der zugehörigen Natrium-trityl-cyano-borate von Interesse, da die Einführung eines Cyan-Liganden die Komplexbeständigkeit steigert und ein spezifisches Verhalten der Cäsiumsalze erwarten ließ, wie das bereits beim Natrium-triphenyl-cyano-borat⁶⁾ beobachtet war. Ihre Synthese, entsprechend dem Schema:



gelang ohne Schwierigkeiten, als man die ätherische Tritolyl-bor-Lösung mit Natriumcyanid umsetzte oder noch einfacher die Komponenten verschmolz.

Wie sich herausstellte, nimmt die Löslichkeit der Cäsiumsalze, die bei der Umsetzung der anscheinend unbegrenzt haltbaren wäßrigen Lösungen der Komplexsalze mit Cäsium-Ionen ausfallen, wieder in der Folge *p* < *m* < *o* zu. Bemerkenswert ist die sehr geringe Löslichkeit des Cäsium-tri-*p*-tolyl-cyano-borats, die angenähert mit 15 mg Cs/100 ccm H_2O etwa viermal geringer als die des Cäsium-triphenyl-cyano-borats ist und der des besonders schwerlöslichen Cäsium-hexachloroplatinats⁷⁾ (12 mg Cs/100 ccm H_2O) nahe kommt. Da zudem die Löslichkeiten des Cäsium- und Rübigium-tri-*p*-tolyl-cyano-borats deutlich differieren, dürfte eine nähere Untersuchung auf analytische Brauchbarkeit lohnend sein.

Um noch größere Liganden mit dem Bor zu verknüpfen, wurde die Synthese vom Lithium-tetra-*o*-diphenylborat angestrebt. Hierzu bereitete man aus 2-Jod-diphenyl und metallischem Lithium eine ätherische Lösung von 2-Lithium-diphenyl, das mit Quecksilber(II)-chlorid über das *o*-Diphenyl-quecksilberchlorid durch nachfolgende Behandlung mit äthanolischem Natriumjodid, entsprechend dem Schema⁸⁾:



in das noch unbekannte Di-*o*-diphenyl-quecksilber vom Schmp. 161 bis 162° verwandelt wurde. Dessen Umsetzung mit Lithium führte zu der gewünschten salzfreien Ätherlösung von 2-Lithium-diphenyl, das mit Borfluorid-ätherat Tri-*o*-diphenylbor bildete.

Die in tetragonalen Kristallen ausgefallene Verbindung, die nach dem Umlösen aus Isooctan bei 201.5–203° schmolz, war gegenüber anderen Triarylbor-Verbindungen durch ihre große Stabilität ausgezeichnet. Sie war an der Luft beständig und selbst anhaltendes Kochen mit methanolischer Salzsäure

⁶⁾ G. Wittig u. P. Raff, Liebigs Ann. Chem. 573, 200 [1951].

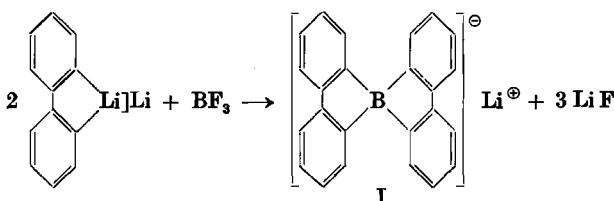
⁷⁾ Gmelins Handbuch d. anorgan. Chemie, Systemnummer 24, S. 95 (Berlin 1937).

⁸⁾ F. C. Whitmore u. R. J. Sobatzki, J. Amer. chem. Soc. 55, 1128 [1933].

blieb ohne Wirkung. Dagegen ließ sie sich mit Quecksilber(II)-chlorid in Methanol quantitativ zum *o*-Diphenyl-quecksilberchlorid abbauen. Ihre bemerkenswerte Indifferenz ist auf die nahezu lückenlose Umhüllung des Boratoms durch die drei *o*-Diphenyl-Reste zurückzuführen, die noch dichter als die beim relativ luftbeständigen Tri- α -naphthyl-bor⁹⁾ ist.

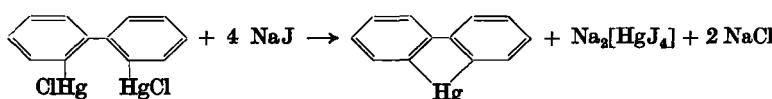
Aus sterischen Gründen ließ sich daher das Tri-*o*-diphenylbor nicht mit 2-Lithium-diphenyl zum gewünschten Tetraarylo-borat-Komplex vereinigen. Hingegen konnte Phenyl-lithium mit seinem kleineren Anionenvolumen zum Lithium-[phenylo-tri-*o*-diphenylylo]-borat angelagert werden. Sein Kaliumsalz ist löslich, und ebenfalls bleiben Fällungen mit Rubidium- und Cäsium-Ionen in verdünnteren Lösungen aus.

Während also die Darstellung des Tetra-*o*-diphenylylo-borat-Komplexes an dem zu großen Raumbedarf der Liganden scheitern mußte, ließ sich das Lithium-bis-[2.2'-diphenyleno]-borat (I) gemäß dem Schema:



glatt synthetisieren. Das bereits bekannte¹⁰⁾ Diphenylen-quecksilber wurde mit Lithium in Äther in eine salzfreie Lösung von 2.2'-Dilithium-diphenyl übergeführt, das sich mit Borfluorid-ätherat zum Spirankomplex I umsetzte. Da I durch Umkristallisieren aus Äther oder Aceton nicht von dem gleichzeitig entstandenen Lithiumfluorid befreit werden konnte, obwohl dieses für sich in den Solvenzien unlöslich ist, wurde aus der wässrigen Lösung mit Tetramethyl-ammoniumchlorid das Tetramethyl-ammonium-bis-[2.2'-diphenyleno]-borat ausgefällt, das sich aus wässrigem Aceton reinigen ließ. Es kristallisierte in glänzenden Blättchen, die sich bei 370° unter Aufschäumen zersetzen. Eine Stickstoffbestimmung und der Sublimat-Abbau bestätigten die erwartete Zusammensetzung des Spiransalzes.

Wurde I erst mit Säure zersetzt und dann mit Quecksilber(II)-chlorid behandelt, erhielt man — offenbar über die zunächst entstehende 2-Diphenylborsäure — das bereits oben beschriebene 2-Diphenyl-quecksilberchlorid. Beim Sublimat-Abbau in alkalischem Medium hingegen erhielt man Bis-[chlormercuri]-diphenyl-(2.2'), das nach dem Umkristallisieren aus Toluol bei 246–247.5° schmolz; seine nachfolgende Behandlung mit alkoholischem Natriumjodid führte quantitativ zum Diphenylen-quecksilber:



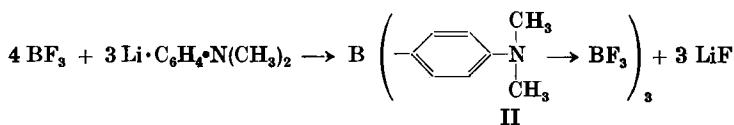
⁹⁾ Vergl. H. C. Brown u. Sei Sujishi, J. Amer. chem. Soc. 70, 2793 [1948].

¹⁰⁾ G. Wittig u. W. Herwig, Chem. Ber. 87, 1511 [1954].

Die wäßrige Lösung des Lithiumsalzes I war sehr beständig; selbst nach Wochen war keine Zersetzung festzustellen. Erst verdünnte Mineralsäure hydrolysierte den Komplex zur 2-Diphenylyl-borsäure. Analytisch zeigte die Lösung von I keine Besonderheiten¹¹⁾. Fällungsreaktionen waren nur bei Zugabe von großen Kationen (Cs^+ , $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$) oder in höherer Konzentration (Rb^+ , K^+) zu beobachten. Das Komplexsalz I, in dessen Koordinationsbereich die beiden Diphenylen-Liganden senkrecht zueinander fixiert sind, nähert sich also in seinen analytischen Eigenschaften dem Lithium-tetra-*o*-tolylo-borat und Lithium-phenylo-tri-*o*-diphenylo-borat, in deren komplexen Anionen die Drehbarkeit der Arylgruppen stark gehemmt ist.

Weiterhin wurde versucht, Lithium-tetrakis-[4-dimethylamino-phenylo]-borat durch Anlagerung von 4-Lithium-dimethylanilin an Tris-[4-dimethylamino-phenyl]-bor (III) zu gewinnen. Die letztere Verbindung bot ein besonderes Interesse, da sie isoster mit dem Kation des Kristall-violetts sein muß.

Die Umsetzung von ätherischem 4-Lithium-dimethylanilin mit Borfluorid-ätherat wich in ihrem Verlauf von den bisher aufgeführten Bildungsweisen der Triaryl-bor-Verbindungen ab. Beim Zutropfen der in Äther gelösten metallorganischen Verbindung bildete sich ein zunehmend dichter werdender flockiger Niederschlag, der angenähert beim Mol.-Verhältnis Lithium-dimethylanilin zu Borfluorid wie 3 zu 4 in eine viscose Masse mit überstehender klarer Lösung überging; der Gilman-Test blieb auch bei anhaltendem Kochen des Reaktionsgutes positiv. Dieser Befund spricht dafür, daß Borfluorid entsprechend dem Schema:



zusätzlich verbraucht wurde, da drei von den vier Molekülen komplex am Stickstoff gebunden wurden. Diese zu einer kompakten Masse zusammengeballte und in Äther kaum lösliche Anlagerungsverbindung II¹²⁾ entzog sich dem weiteren Zugriff des Lithium-dimethylanilins.

Bei der Aufarbeitung löste sich das Reaktionsgut im Wasser bis auf das Lithiumfluorid, von dem abfiltriert wurde; die ätherische Phase enthielt nur geringe Mengen Dimethylanilin. Die neutrale Reaktion der wäßrigen Lösung (gegenüber Mercks Universalindikatorpapier) weist darauf hin, daß II – wenn überhaupt, dann nur zu einem geringen Anteil¹³⁾ – im Hydrolysen-Gleichgewicht dem Bortrifluorid entstammende Flußsäure abgespalten hat,

¹¹⁾ Sterisch dürften hingegen Spirankomplexe mit substituierten Diphenylen-Liganden Interesse bieten, da ihre vorauszusehende Spaltbarkeit in optische Antipoden die Tetraederstruktur der Tetraarylo-borat-Salze beweisen würde.

¹²⁾ H. Meerwein u. Mitarb., J. prakt. Chem. 141, 123, 149 [1934], haben ein stabiles Addukt von Borfluorid an Dimethylanilin beschrieben.

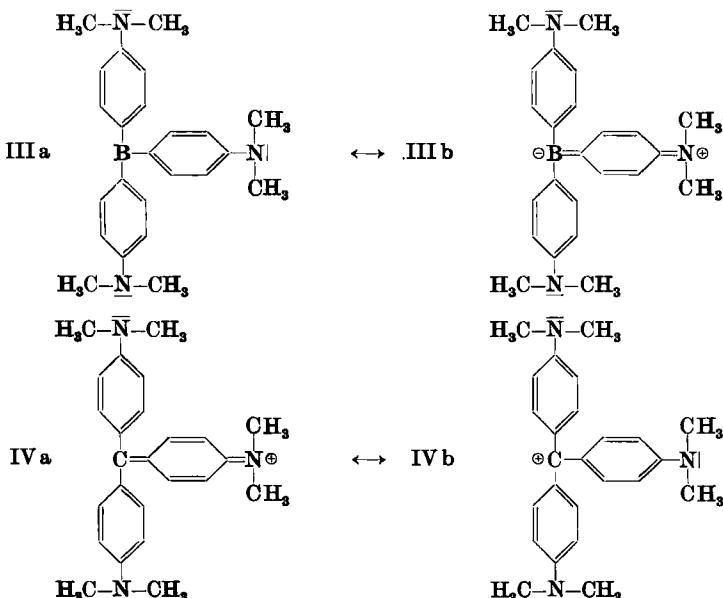
¹³⁾ C. A. Kraus u. E. H. Brown, J. Amer. chem. Soc. 51, 2690 [1929], haben Borfluorid-alkylamine hergestellt, die z.Tl. in Wasser löslich und beständig sind.

deren Protonen am freiwerdenden Stickstoff gebunden werden. Bei Zugabe von geeigneten Basen wie Triäthylamin¹⁴⁾ oder Natriumhydrogencarbonat zu der wässrigen Phase schied sich das von Borfluorid und H-Ionen befreite Tris-[4-dimethylamino-phenyl]-bor in 70-proz. Rohausbeute ab. Die aus Aceton umkristallisierte Verbindung lieferte bei der Vereinigung mit ätherischem Borfluorid wiederum die vorher genannte viscose Masse mit allen beschriebenen Eigenschaften, womit die gebrachte Interpretation des Reaktionsablaufes hinreichend gesichert sein dürfte.

Tris-dimethylanilino-bor bildete nach wiederholtem Umlösen aus Aceton unter Stickstoff hellgelbgrüne Blättchen, die bei 209–212° schmolzen und bei 1 Torr etwa bei 210° unter schwacher Zersetzung sublimierten. Der Sublimat-Abbau sowie eine C, H- und N-Bestimmung bestätigten die Zusammensetzung der Verbindung. Sie war bemerkenswert beständig; an der Luft begann sie sich erst im Laufe einer Woche unter Verschmierung zu zersetzen. Diese Resistenz wird hier mit dem mesomeren Zustand IIIa ↔ IIIb erklärt, während die Stabilität des Tri-o-diphenylyl-bors – wie oben geschehen – sterisch zu begründen ist.

Auch in reinster Form behält III seinen gelbgrünen Farbton, der sich besonders deutlich in einer gesättigten acetonischen Lösung zu erkennen gibt. In festem Zustande fluoresciert die Verbindung bei UV-Bestrahlung in einem leichten Gelb, in verdünnter acetonischer Lösung prächtig blau.

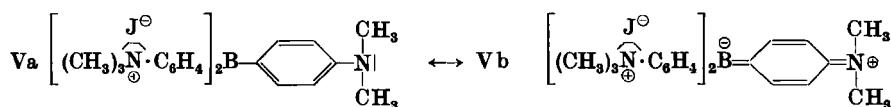
Wie sind nun die so kontrastierenden Farbunterschiede beim Kation des Kristallvioletts und beim Tris-dimethylanilino-bor angesichts des weitgehend übereinstimmenden Atomgerüstes beider isosterer Verbindungen zu erklären?



¹⁴⁾ Mit überschüss. Triäthylamin geht das Tris-dimethylanilino-bor wieder in Lösung, da sich offenbar das Anlagerungsprodukt: [(CH₃)₂N·C₆H₄]₃B ← N(C₂H₅)₃ bildet.

Entsprechend Überlegungen von H. Kuhn¹⁵⁾ dürfte beim Kristallviolett im Grundzustand die Ammoniumstruktur IVa¹⁶⁾ überwiegen, während im angeregten Zustand die mesomere Carbeniumstruktur IVb an Gewicht zunehmen wird. Demgegenüber würde beim Tris-dimethylanilino-bor der Grundzustand vornehmlich durch die Grenzform IIIa, ein energetisch bevorzugter Anregungszustand durch eine Gewichtsverlagerung in Richtung auf die Ammoniumstruktur IIIb gegeben sein. Da nun IIIa „neutral“, IIIb aber zwitterionisch aufgeladen ist, wird eine Verschiebung IIIa → IIIb energetisch schwieriger erfolgen als ein Übergang in der Richtung IVa → IVb beim Kristallviolett-Kation; denn zu seiner positiven Ladung im Grundzustand IVa treten bei energetischen Verschiebungen der π -Elektronen in einfachen Anregungszuständen keine neuen Ladungen hinzu. Daher absorbiert das gelbgrüne Tris-dimethylanilino-bor im kurzwelligeren Licht als das Kristallviolett, wie die in Methanol aufgenommenen Absorptionskurven der beiden Verbindungen (beim Kristallviolett Maximum bei 580 m μ , beim Tris-dimethyl-anilino-bor Maximum im UV mit Steilabfall zum Sichtbaren hin) bestätigen.

In Übereinstimmung mit diesen Überlegungen, die sich auf die Beanspruchung einsamer N-Dublette durch das zentrale Kohlenstoff- bzw. Bor-Atom gründen, ist das Tri-jodmethylyat der Kristallviolett-carbinolbase nicht in das zugehörige Farbsalz überzuführen, sondern geht bei Einwirkung von Säuren unter Abspaltung von 2 Moll. Methyljodid in das der Elektronenstruktur und Farbe nach dem Malachitgrün entsprechende Mono-jodmethylyat¹⁷⁾ über. Aus dem gleichen Grunde vermochte daher III bei Einwirkung von Methyljodid – auch unter verschärften Bedingungen – nur 2 Moll. des Reagens zu addieren. In quantitativer Ausbeute entstand das farblose, in Wasser leicht lösliche Di-jodmethylyat V vom Schmp. 160–161°, wie eine Jodbestimmung bestätigte:



Daß andererseits Tris-dimethylanilino-bor, wie dessen Grenzform IIIa erwarten läßt, einer nucleophilen Addition zugänglich ist, bewies die glatt erfolgende Anlagerung von Lithium-dimethylanilin an III, bei der das gesuchte Lithium-tetrakis-[4-dimethylamino-phenylo]-borat entstand. Das farblose Komplexsalz war in Wasser leicht löslich und gab – analytisch dem Lithium-tetraphenoxy-borat vergleichbar – mit Kalium-Ionen auch in sehr verdünnter Lösung eine Fällung, die sich allerdings in verdünnten Säuren infolge einer Salzbildung am Aminstickstoff wieder löste. Zur Analyse wurde das komplexe Lithiumsalz in das schwer lösliche Tetramethyl-ammonium-tetrakis-[4-dimethylamino-phenylo]-borat übergeführt und dieses

¹⁵⁾ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 53, 165 [1949].

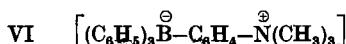
¹⁶⁾ Die beiden energetisch gleichwertigen und die weiteren mesomeren Grenzformen sind weggelassen.

¹⁷⁾ A. Rosenstiehl, Bull. Soc. chim. France [3] 18, 556 [1895]; Beilsteins Handbuch d. organ. Chem., 4. Aufl., Bd. XIII, S. 759.

aus Aceton umkristallisiert. Dessen Sublimat-Abbau sowie eine C,H- und N-Bestimmung entsprachen der geforderten Zusammensetzung.

Entsprechend ließ sich Natriumcyanid in siedendem Äther an III addieren, wobei Natrium-tris-[4-dimethylamino-phenylo]-cyano-borat als farbloses Salz in 84-proz. Ausbeute isoliert wurde. Diese Verbindung war unbeständig; ihre zunächst klare Lösung in Wasser trübte sich innerhalb einer Minute, wobei das Komplexsalz tiefgreifend zersetzt wurde.

Schließlich wurde aus Triphenyl-bor und 4-Lithium-dimethylanilin das Lithium-triphenylo-[4-dimethylamino-phenylo]-borat synthetisiert, da dessen Behandlung mit Methyljodid einen zwitterionischen Komplex erwarten ließ. In der Tat lieferte das in Wasser schwerlösliche Kaliumsalz beim Kochen mit Methyljodid in acetonischer Lösung in 89-proz. Ausbeute das Betain VI:



Aus Acetonitril kristallisierte VI in farblosen Nadelchen vom Schmp. 337–339° (Zers.). Die Analyse bestätigte die angenommene Struktur.

Beschreibung der Versuche

A. Lithium-tetratolylo-borat-Komplexe

Tri-[*o*-, *m*- und *p*-tolyl]-bor: In Anlehnung an eine Vorschrift von E. Krause und H. Polack⁴⁾ wurden die drei isomeren Tritolyt-bor-Verbindungen durch Umsetzung von Borfluorid-ätherat¹⁸⁾ mit je 3 Moll. *o*-, *m*- bzw. *p*-Tolyl-magnesiumbromid in absol. Äther unter Stickstoff hergestellt. Nachdem die Reaktion durch ca. 2stdg. Kochen zu Ende geführt war, wurde beim Ansatz des in Äther schwerer löslichen Paraisomeren das Solvens abdestilliert, der Rückstand wiederholt mit Benzol ausgekocht und die jetzt salzfreie Lösung vom Benzol befreit. Bei den in Äther wesentlich leichter löslichen *m*- und *o*-isomeren Verbindungen genügte es, die äther. Lösung von der Salzschicht zu dekantieren, diese mehrmals mit warmem absol. Äther nachzuwaschen und das Solvens abzudestillieren (alle Operationen unter Stickstoff).

Die so erhaltenen Rohprodukte wurden nach der von G. Wittig und G. Keicher¹⁹⁾ angegebenen Methodik bei 12 Torr destilliert und in Ampullen gedrückt. Ausbeuten, bezogen auf das eingesetzte Borfluorid: 74% (*o*), 78% (*m*) und 54% (*p*). Zur weiteren Reinigung kristallisierte man Tritolyt-bor im Doppelschlenkrohr mit Fritte aus absol. Äther um. Die Schmelz- und Siedepunkte der farblos kristallisierenden Verbindungen sind S. 963 zusammengestellt.

Zur Analyse nach der Sublimatmethode²⁾ wurde jeweils eine abgewogene Probe in etwa 20 ccm Methanol gelöst und mit 2 g Quecksilber(II)-chlorid und 2 g Natriumchlorid versetzt. Hierauf titrierte man die freigewordene Salzsäure und Borsäure nach gegebener Vorschrift.

(C₇H₇)₃B (284.2) Ber. C₇H₇ 96.2 B 3.81 Tri-*o*-tolyl-bor Gef. C₇H₇ 94.5 B 3.78
Tri-*m*-tolyl-bor Gef. C₇H₇ 94.5 B 3.75
Tri-*p*-tolyl-bor Gef. C₇H₇ 94.8 B 3.70

Das bei der Analyse ausfallende Tolyt-quecksilberchlorid schmolz bei 141–142° (*o*) bzw. 158–159° (*m*) bzw. 231.5–232.5° (*p*). Die Misch-Schmelzpunkte der nach Literatur²⁰⁾ hergestellten Vergleichspräparate waren ohne Depression.

¹⁸⁾ Hrn. Professor Dr. W. Reppe, Ludwigshafen, sei für die freundliche Überlassung des Präparates gedankt. ¹⁹⁾ Liebigs Ann. Chem. 563, 118 [1949].

²⁰⁾ A. Michaelis, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 244 [1894]; 28, 588 [1895]; W. König u. W. Scharrnbeck, J. prakt. Chem. 128, 153 [1930].

Lithium-tetra-[*o*-, *m*- und *p*-tolyl]-borat: Zur Bereitung der erforderlichen salzfreien Ätherlösungen der drei isomeren Tolyllithium-Verbindungen wurden jeweils 7 g Ditolyliqueksilber²¹⁾ mit 0.3 g Lithium-Schnitzeln in 40 ccm absol. Äther unter Zusatz von Glassplittern ca. 20 Stdn. geschüttelt. Nach Absetzen des Niederschlaiges wurde die überstehende Lösung in eine Vorratsbürette übergeführt und der Gehalt an lithium-organischer Verbindung durch Titration mit 0.1*n*HCl ermittelt.

Jeweils 25 mMol Tolyllithium in Äther ließ man zu einer Lösung von 6.9 g (24 mMol) Tritolybor in 70 ccm absol. Äther unter Stickstoff zutropfen, wobei unter schwachem Sieden des Solvens ein farbloses Kristallpulver ausfiel. Anschließend wurde das Reaktionsgut noch 30 Min. lang leicht erwärmt, wonach der Gilman-Test schwach positiv ausfiel. Die unter Stickstoff abgesaugten und i. Vak. bei 100° getrockneten Tetralitylborat-Komplexsalze wurden in Ausbeuten von 86% (*o*), 72% (*m*) und 74% (*p*) erhalten.

Zur Analyse wurden das Lithium-tetra-*m*-tolylborat aus absol. Äther und das *o*- und *p*-Isomere aus Chloroform/Cyclohexan umkristallisiert und i. Hochvak. getrocknet. Zur Bestimmung des Lithium-, Bor- und Tolylgehaltes folgte man beim para-isomeren Komplexsalz der von G. Wittig und Mitarbb. ausgearbeiteten Vorschrift²²⁾ und bei den beiden anderen Isomeren der von H. Flaschka und Mitarbb.²³⁾ modifizierten Methodik. Hiernach wurden in Methanol oder Aceton gelöste Einwagen mit einem geringen Überschuß an 0.1*n*NaOH (über die berechneten 3 Moll.) versetzt, und es wurde nach Zugabe von 40-proz. methanolischer Quecksilber(II)-chlorid-Lösung (ca. 4.4 Moll. pro Mol. Komplexsalz) 40 Min. erhitzt. Anschließend ließ man eine 25-proz. methanoliche Natriumjodidlösung (ca. 10 Moll. pro Mol. Komplexsalz) zutropfen und titrierte nach 20 Min. langem Erwärmen die überschüssige Natronlauge mit 0.1*n*HCl zurück. Schließlich wurde nach Zusatz von Mannit die Borsäure titriert.

$[(C_7H_7)_4B]Li$ (382.3)	Ber. C ₇ H ₉ 95.35	B 2.83	Li 1.81
<i>o</i> -Salz	Gef. C ₇ H ₉	93.4	B 2.74 Li 1.80
<i>m</i> -Salz	Gef. C ₇ H ₉	93.8	B 2.71 Li 1.81
<i>p</i> -Salz	Gef. C ₇ H ₉	93.4	B 2.75 Li 1.82

Die bei den Analysen angefallenen Tolyliqueksilberhalogenide zeigten die nachfolgenden Schmelzpunkte: *p*-Tolyliqueksilberchlorid 232–232.5°, *m*-Tolyliqueksilberjodid 162–163° (aus Methanol) und *o*-Tolyliqueksilberjodid 172–173° (aus Äthanöl).

B. Natrium-tritylborat-Komplexe

Natrium-tri-*p*-tolylborat: In dem einen Schenkel eines Doppelschlenkrohres wurde eine Mischung von 2.0 g (7 mMol) Tri-*p*-tolylbor und 1.2 g (24 mMol) Natriumcyanid im Ölbad langsam bis auf 220° erhitzt, wobei ein fester Bodenkörper mit überstehender klarer Schmelze entstand. Nach Abkühlen und Zugabe von 20 ccm absol. Äther schüttelte man das Reaktionsgut 10 Stdn. und erwärmt die jetzt pulverige Masse im Äther auf 60°, filtrierte durch eine Fritte in den anderen Schenkel und wiederholte das Umlösen durch Zurückdestillieren in den ersten Schenkel dreimal. Beim Kühlen des anderen Schenkels auf -70° schied sich das Komplexsalz in farblosem Kristall ab. Durch Filtrieren der Mutterlauge in den ersten Schenkel und Zurückdestillieren des Äthers wurden die Kristalle dreimal umgelöst und dann i. Vak. bei 100° getrocknet. Ausb. 45%, bezogen auf das eingesetzte Tritolybor. – Da sich das Komplexsalz in Wasser mit schwacher Trübung löste, wurde es in einem Schlenk-Rohr mit Schliff unter Stickstoff mit 3 ccm Benzol versetzt, gut aufgerührt und zentrifugiert, das gelblich gefärbte Benzol abgegossen und dieselbe Operation noch viermal mit je 2 ccm Benzol wiederholt. Nach dem Trocknen i. Vak. lag das Natrium-tri-*p*-tolylborat als farbloses Pulver vor, das sich leicht und klar in Wasser löste.

Zur Natriumbestimmung wurde das Komplexsalz mit einem geringen Überschuß von 0.1*n*HCl zersetzt und der Säureüberschuß mit 0.1*n*NaOH gegen Bromphenolblau zurück-

²¹⁾ Dargestellt nach A. N. Nesmejanow u. E. J. Kahn, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 1018 [1929].

titriert. Die Cyanbestimmung erfolgte nach der bereits auf das Natrium-triphenylo-cyano-borat²²⁾ angewandten Methode von E. Schulek²²⁾. Zur Tolyl- und Borbestimmung wurde nach der Sublimatmethode mit der Abänderung verfahren, daß die Konzentration an Quecksilber(II)-chlorid verdoppelt und die Erhitzungstemperatur auf 100° gesteigert wurde (Indikator Methylrot).

$[(C_7H_7)_3(CN)B]Na$ (333.2)	Ber. C ₇ H ₇ 82.04	CN 7.80	B 3.24	Na 6.90
	Gef. C ₇ H ₇ 79.6	CN 7.69	B 3.15	Na 6.83

Die wässr. Lösung, die neutral (Merck's Universalindikatorpapier) reagiert, ist selbst bei höherer Konzentration über Wochen völlig beständig. Dagegen wird sie von verd. Säuren leicht zersetzt.

Zur analytischen Prüfung wurden zu einer 0.1 n Lösung des Komplexsalzes 0.1 n Lösungen der folgenden Kationen gegeben; keine Fällungen mit Zn²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺; schwache Fällung mit Cd²⁺, flockige Abscheidung mit Cu²⁺ und Ag⁺; keine Fällung mit Erdalkalimetall-Ionen und NH₄⁺; langsame Fällung mit Rb⁺, die sich beim Verdünnen wieder auflöst.

Sofortige dichte Fällung mit Cs⁺. Zur angenäherten Löslichkeitsbestimmung wurde das Cäsium-tri-p-tolylo-cyano-borat abgesaugt, mit Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. 70 mg davon wurden in 80 ccm Wasser 15 Stdn. geschüttelt, filtriert und je 25 ccm der Lösung nach Zugabe von 2 Tropfen 2-proz. wäßrigem Aluminiumchlorid²³⁾ mit 80 mg Natrium-tetraphenylo-borat in wenig Wasser versetzt. Nach dem Absaugen des ausgeschiedenen Cäsium-tetraphenylo-borates, nach dem Waschen und Trocknen bei 120° bis zur Gewichtskonstanz fand man: 1. 0.0128 g und 2. 0.0127 g. Unter Berücksichtigung der von W. Geilmann und W. Gebauer²⁴⁾ ermittelten Löslichkeit dieses Komplexsalzes (0.43 mg Cs/100 ccm Wasser) ergibt sich für die Löslichkeit des Cäsium-tri-p-tolylo-cyano-borates angenähert 15.4 mg Cs/100 ccm Wasser, für die Sättigungskonzentration in Mol/l 1.16×10^{-3} , woraus sich das Löslichkeitsprodukt zu 1.3×10^{-6} berechnet.

Natrium-tri-o-tolylo-cyano-borat: 7 g (25 mMol) Tri-o-tolylo-bor wurden mit 3.2 g (65 mMol) Natriumcyanid im Doppelschlenkrohr bei 100° zu einem zähen Brei verschmolzen, mit 30 ccm absol. Äther versetzt und 5 Stdn. geschüttelt. Nach der Filtration in den anderen Schenkel wurde die Lösung eingeeengt und auf -70° abgekühlt, wobei sich das Komplexsalz in kristallin erstarrenden ölichen Tröpfchen abschied. Wegen seiner großen Ätherlöslichkeit wurde das Solvens verjagt, der gepulverte Rückstand mit Benzol gewaschen und zentrifugiert. Ausbeute an dem farblosen Pulver 66%, bezogen auf das eingesetzte Tritolyt-bor. Die getrocknete Verbindung schmilzt auffallend tief zwischen 120° und 130° zu einer klaren Flüssigkeit, die sich erst bei weiterer Steigerung der Temperatur unter Blasenbildung zersetzt. Zur Analyse wurde wie beim Paraisomeren verfahren.

$[(C_7H_7)_3(CN)B]Na$ (333.2)	Ber. C ₇ H ₇ 82.0	CN 7.80	B 3.24	Na 6.90
	Gef. C ₇ H ₇ 82.1	CN 7.72	B 2.98	Na 6.79

Natrium-tri-m-tolylo-cyano-borat: Zu 4 g Natriumcyanid im Doppelschlenkrohr wurde eine Lösung von 9.2 g Tri-m-tolylo-bor in 25 ccm absol. Äther gefügt, wobei das Solvens ins Sieden geriet und ein dicker krist. Brei entstand. Nach Zusatz von weiteren 10 ccm Äther schüttelte man die Mischung einige Stunden und kristallisierte das entstandene Komplexsalz, wie beim Paraisomeren beschrieben, um. Ausb. 40%, bezogen auf das angewandte Tritolyt-bor. Nach dem Waschen mit Benzol und nach dem Zentrifugieren wurde die Verbindung bei 110° i. Vak. getrocknet. Zur Analyse wurde wie beim Paraisomeren verfahren.

$[(C_7H_7)_3(CN)B]Na$ (333.2)	Ber. C ₇ H ₇ 82.0	CN 7.80	B 3.24	Na 6.90
	Gef. C ₇ H ₇ 80.1	CN 7.74	B 3.10	Na 6.72

²²⁾ Z. analyt. Chem. 62, 337 [1923].

²³⁾ W. Rüdorff u. H. Zannier, Z. analyt. Chem. 187, 1 [1952].

²⁴⁾ Z. analyt. Chem. 189, 162 [1953].

C. Tri-*o*-diphenylyl-bor

Di-*o*-diphenylyl-quecksilber: Zu einer Lösung von 16 g Quecksilber(II)-chlorid (59 mMol) in 480 ccm absol. Äther fügte man anteilweise 160 ccm einer äther. Lösung von *o*-Lithium-diphenyl (57 mMol), die in der üblichen Weise aus *o*-Jod-diphenyl²⁵⁾ und Lithium in Äther bereitet war; nach 1 stdg. Kochen war der Gilman-Test negativ. Nach Abdestillieren des Äthers und Aufschlämmen des Rückstandes in 400 ccm heißem Wasser saugte man ab, wusch mit Wasser und kochte mit 700 ccm Äthanol aus. Zu dem Äthanol. Extrakt, der beim Erkalten Kristalle abschied, fügte man 30 g Natriumjodid und hielt die Mischung 8 Stdn. lang im Sieden, um noch vorhandenes *o*-Diphenylyl-quecksilberchlorid zum Di-*o*-diphenylyl-quecksilber umzusetzen²⁶⁾. Diese bei 0° auskristallisierte Verbindung wurde abgesaugt und aus Ligroin umkristallisiert. Ausbeute an den bei 161–162° schmelzenden Nadelchen 84% d. Theorie.

$C_{24}H_{18}Hg$ (507.0) Ber. C 56.85 H 3.58 Hg 39.57 Gef. C 56.93 H 3.51 Hg 39.55²⁶⁾

***o*-Diphenylyl-quecksilberchlorid:** Aus 2 g Di-*o*-diphenylyl-quecksilber und Lithiumschnitzeln in 45 ccm absol. Äther wurde durch 16 stdg. Schütteln eine Lösung von *o*-Lithium-diphenyl bereitet. Ausb. 98% d. Th., wie die Titration einer Probe ergab.

Zu einer Lösung von 0.4 g (1.5 mMol) Quecksilber(II)-chlorid in 20 ccm absol. Äther fügte man 5 ccm der salzfreien *o*-Lithium-diphenyl-Lösung (0.9 mMol), verjagte den Äther, wusch den Rückstand mit Wasser gründlich aus und kristallisierte die Verbindung aus Ligroin um. Farblose Nadeln vom Schmp. 161–162.5°²⁶⁾. (Der Misch-Schmp. mit Di-*o*-diphenylyl-quecksilber war erniedrigt.) Ausb. 78% d. Theorie.

Tri-*o*-diphenylyl-bor: Zu einer Lösung von 2.6 g (18 mMol) Borfluorid-ätherat in 60 ccm absol. Äther ließ man unter Rühren 160 ccm einer salzfreien 0.35 n *o*-Lithium-diphenyl-Lösung (56 mMol) zutropfen und kochte anschließend die Mischung noch 2 Stdn., wobei das Tridiphenylyl-bor z. Tl. auskristallisierte (Gilman-Test negativ). Nach dem Einengen auf das halbe Volumen wurde der verbliebene Äther dekantiert, der Rückstand mit siedendem Benzol ausgezogen und der Extrakt heiß filtriert. Hierauf verjagte man das Benzol und kristallisierte die Verbindung aus Isooctan um. Die tetragonalen Kristalle schmolzen bei 201.5–203°. Ausb. 55%, bezogen auf das eingesetzte Borfluorid.

$(C_{12}H_9)_3B$ (470.4) Ber. C₁₂H₉ 97.70 C 91.91 H 5.79 Gef. C₁₂H₉ 96.0 C 91.56 H 6.12

Das an der Luft und gegenüber Mineralsäure beständige Tri-*o*-diphenylyl-bor wurde in methanolischer Quecksilber(II)-chlorid-Lösung rasch und quantitativ zu *o*-Diphenylyl-quecksilberchlorid vom Schmp. 162–162.5° abgebaut (Mischprobe mit dem oben dargestellten Vergleichspräparat ohne Depression).

Tetramethyl-ammonium-[phenylo-tri-*o*-diphenylylo]-borat: Eine Suspension von 0.8 g (1.7 mMol) Tri-*o*-diphenylyl-bor in 50 ccm absol. Äther wurde mit einer salzfreien Ätherlösung von Phenyl-lithium (1.7 mMol) 8 Stdn. geschüttelt (Gilman-Test negativ). Nach dem Dekantieren des Äthers wurde das Komplexsalz mit Äther wiederholt ausgewaschen und i. Vak. bei 60° getrocknet.

0.6 g dieses Lithiumsalzes wurden in 30 ccm Wasser gelöst und nach dem Abfiltrieren einiger Flocken mit 0.2 g Tetramethyl-ammoniumchlorid in wenig Wasser versetzt. Das sofort ausfallende komplexe Tetramethyl-ammoniumsalz wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet.

$[(C_{42}H_{32})B]N(CH_3)_4$ (621.6) Ber. C₄₂H₃₂ 86.33 Gef. C₄₂H₃₂ 85.4

D. Lithium-bis-[2.2'-diphenyleno]-borat²⁷⁾ (I)

115 ccm einer 0.16 m Ätherlösung von 2.2'-Dilithium-diphenyl (18.6 mMol), die aus Diphenylen-quecksilber vom Schmp. 335–336°²⁸⁾ und metall. Lithium in Äther

²⁵⁾ H. Gilman u. Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 51, 2260 [1929].

²⁶⁾ Vergl. C. Courtot u. M. G. Castani, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 203, 197 [1936].

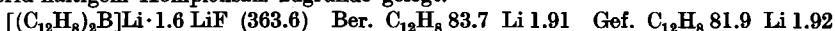
²⁷⁾ Mitbearbeitet von Dr. K. Claub.

²⁸⁾ Der Schmelzpunkt der Verbindung ist von G. Wittig u. W. Herwig, Chem. Ber. 87, 1512 [1954], irrtümlich bei 235–236° angegeben.

bereitet war, wurden mit 1.3 g (9.3 mMol) Borfluorid-ätherat in 10 ccm absol. Äther vereinigt. Nach 3 stdg. Erwärmen auf 70° war der Gilman-Test negativ. Nach weiterem Zusatz von 0.8 mMol der lithiumorganischen Verbindung war der Test nach 1 Stde. schwach positiv. Das abgeschiedene Öl erstarrte bei -70° zu einer krist. Masse, die nach dem Abgießen des Äthers mehrere Male mit dem gleichen Solvens gewaschen wurde.

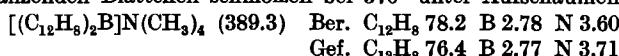
Nach der Aufnahme des Rückstandes in etwa 15 ccm trockenem Aceton filtrierte man vom ungelösten Lithiumfluorid, engte das Filtrat im Doppelschlenkrohr ein, wobei weiteres Lithiumfluorid ausfiel, von dem über der eingeschmolzenen Fritte abfiltriert wurde. Beim Einengen auf ein kleines Volumen schied sich das Lithium-bis-diphenyleno-borat in gelbfärbten Kristallen ab, die mit zurückdestilliertem Aceton gewaschen und nun in derselben Weise aus absol. Äther umkristallisiert wurden. Während dieser Operationen mußten die Kristalle auf -10° gehalten werden, da sie bei höherer Temperatur zu einem Öl verschmolzen. Das vom Lösungsmittel befreite und bei 100° i. Hochvak. getrocknete Produkt zeigte diese Eigenschaft nicht. Ausb. 44% d. Theorie.

Die Analyse des Komplexsalzes, die nach dem von H. Flaschka und Mitarbb.⁵⁾ modifizierten Sublimat-Abbau durchgeführt wurde, ergab einen Gehalt von 11.4% oder 1.6 Moll. LiF pro Mol. Komplexsalz, der bei den berechneten Werten mitberücksichtigt wurde. Nur dem berechneten Lithiumwert wurde 1 Grammatom Lithium pro Mol lithiumfluorid-haltigem Komplexsalz zugrunde gelegt.



Das aus dem Analysat abgeschiedene Diphenyleno-quecksilber schmolz nach dem Umkristallisieren aus Nitrobenzol bei 338-339° (Mischprobe mit Vergleichspräparat).

Tetramethyl-ammonium-bis-[2,2'-diphenyleno]-borat: Eine wäßrige Lösung des komplexen Lithiumsalzes wurde filtriert und mit Tetramethyl-ammoniumchlorid in Wasser versetzt, wobei ein farbloser flockiger Niederschlag ausfiel. Er wurde nach dem Absaugen und Trocknen aus wäßr. Aceton oder Methanol umkristallisiert. Die erhaltenen glänzenden Blättchen schmolzen bei 370° unter Aufschäumen.



2-Diphenyleno-quecksilberchlorid: Eine Lösung von 90 mg Tetramethylammonium-bis-[2,2'-diphenyleno]-borat in 50 ccm Aceton wurde mit 5 ccm 2 n H₂SO₄ versetzt und 1 Stde. gekocht. Nach Zusatz von 1 g Quecksilber(II)-chlorid in Methanol wurde eine weitere Stunde erhitzt, mit 20 ccm Wasser verdünnt und die Lösung bis zur beginnenden Kristallisation eingeeengt. Um das überschüssige Sublimat wieder zu lösen, fügte man 50 ccm siedendes Wasser hinzu, filtrierte heiß und behandelte den Rückstand solange mit siedendem Wasser, bis das Filtrat halogenfrei war. Das aus Ligroin umkristallisierte 2-Diphenyleno-quecksilberchlorid schmolz bei 162.5 bis 163°. Die Mischprobe mit dem S. 972 beschriebenen Präparat zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

Ein weiterer in gleicher Weise durchgeführter Ansatz wurde vor der Isolierung des Diphenyleno-quecksilberchlorides nach Zugabe von überschüssigem Natriumjodid 3 Std. im Sieden gehalten. Nach Einengen und Verdünnen mit heißem Wasser wurde der Niederschlag heiß abgesaugt und solange mit heißem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser halogenfrei war. Das aus Ligroin umkristallisierte Di-o-diphenyleno-quecksilber schmolz bei 161-162° (Mischprobe mit dem S. 972 beschriebenen Präparat).

Bis-[chlormercuri]-diphenyl-[2,2']: Eine Lösung von 0.6 g Tetramethylammonium-bis-[2,2'-diphenyleno]-borat in 12 ccm Aceton wurde mit 0.2 g Natriumhydroxyd in 8 ccm Wasser und 16 ccm Aceton vereinigt. Diese Mischung ließ man langsam zu einer Lösung von 2 g Quecksilber(II)-chlorid in 15 ccm Aceton und 3 ccm Wasser hinzutropfen. Nach 2 stdg. Erwärmen auf 50° wurde das Reaktionsgut auf 1/3 des Volumens eingeeengt und abgesaugt. Darauf wurde das Rohprodukt mit warmem Wasser solange gewaschen, bis das Filtrat halogenfrei war, und getrocknet. Zur weiteren Reinigung wurden zu der siedenden Lösung in 60 ccm Aceton 140 ccm 70° warmes Toluol gegeben, und die klare Lösung wurde auf etwa 40 ccm (bis zur Siede-

temperatur von 110°) eingeengt. Das bereits bei geringer Abkühlung ausfallende Bis-[chlormercuri]-diphenyl bildete nach nochmaligem Umlösen farblose Nadelchen vom Schmp. 246–247.5°. Ausbeute 51% d. Theorie.

$C_{12}H_8Cl_2Hg_2$ (624.3) Ber. C 23.09 H 1.29 Cl 11.36 Gef. C 23.72 H 1.33 Cl 11.18

40 mg Bis-[chlormercuri]-diphenyl und 90 mg Kaliumjodid wurden in etwa 15 ccm Äthanol 3 Stdn. gekocht. Das abgeschiedene Diphenylen-quecksilber schmolz nach dem Waschen mit Wasser und Methanol bei 334–336° (Mischprobe). Ausb. 90% d. Theorie.

E. 4-Dimethylamino-phenyl-bor-Verbindungen

Tris-[4-dimethylamino-phenyl]-bor (III): Zu einer Lösung von 12 g (85 mMol) Borfluorid-ätherat in 100 ccm absol. Äther ließ man unter kräftigem Umschütteln langsam eine 0.55 n Ätherlösung von *p*-Lithium-dimethylanilin zutropfen, das nach H. Gilman²⁹⁾ aus *p*-Brom-dimethylanilin und Lithium bereitet worden war. Zu Beginn der Umsetzung bildeten sich farblose und z. Tl. blaue Flocken, der Äther geriet in schwaches Sieden und nach Zugabe von 60.5 mMol (110 ccm) der lithium-organischen Lösung begann sich die Mischung zu klären, wobei sich am Boden des Gefäßes ein viscoses Öl absetzte. Erst nach weiterem Zusatz von 11 mMol (20 ccm) Lithium-dimethylanilin-Lösung war der Gilman-Test nach mehrstündigem Stehenlassen der Mischung schwach positiv. Bei anschließendem Schütteln mit 80 ccm Wasser bildeten sich zwei klare Schichten, von denen die ätherische verworfen wurde. Die wäßrige Lösung wurde durch gelindes Erwärmen vom gelösten Äther befreit und vom gallertartigen Lithiumfluorid (getrocknet 1.8 g = 69 mMol) abfiltriert.

Zur Abscheidung des Tris-[4-dimethylamino-phenyl]-bors wurde seine wäßrige neutral reagierende Lösung allmählich mit 7 g Triäthylamin in 20 ccm Äthanol versetzt. Als kurz vor Zugabe der gesamten Aminmenge die Fällung zum Stillstand kam, wurde der Aminzusatz unterbrochen, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser und Methanol wiederholt gewaschen und i. Vak. getrocknet. Rohausbeute 6.8 g (zur selben Ausbeute führte die Abscheidung des Tris-dimethylanilino-bors aus seiner wäßrigen Lösung mit Natriumhydrogencarbonat). – Bei Zusatz einer heißen Lösung von 12 g Tetraphenyl-arsoniumbromid in 120 ccm Wasser zum Filtrat fielen 6.8 g Tetraphenyl-arsonium-tetrafluorborat (1.5 mMol) aus, das nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 318–322° schmolz. Die Mischprobe mit einem Vergleichspräparat³⁰⁾ vom gleichen Schmelzpunkt zeigte keine Depression.

Das erhaltene rohe Tris-dimethylanilino-bor wurde in 130 ccm Aceton einige Zeit gekocht, heiß vom Lithiumfluorid (getrocknet 0.3 g) filtriert und das Filtrat eingeengt. Ausbeute an der in gelblichen Blättchen auskristallisierten und bei 40° i. Vak. getrockneten Verbindung 4.3 g (48% d. Th.). Zur weiteren Reinigung wurde 1 g aus 30 ccm Aceton im Doppelschenkrohr unter Stickstoff umkristallisiert. Die jetzt hell gelbgrüne Verbindung schmolz bei 209–212° ohne Zersetzung.

Zur Analyse auf der Basis des Sublimat-Abbaus wurde nach der von H. Flaschka und Mitarbb.⁵⁾ modifizierten Methodik verfahren. Zur Titration der überschüssigen Lauge ließ man 0.1 n HCl in Gegenwart von Bromkresolpurpur bis zur eben bleibenden Gelbfärbung zutropfen und titrierte den Säureüberschuß mit 0.1 n NaOH bis zum scharfen Umschlag nach Blau. Anschließend wurde wieder die Borsäure titriert.

$(C_8H_{10}N)_3B$ (371.3) Ber. $C_8H_{10}N$ 97.1 C 77.63 H 8.14 N 11.32 B 2.91

Gef. $C_8H_{10}N$ 96.5 C 78.82 H 8.05 N 11.10 B 2.78

Bei Zugabe von methanolischem Quecksilber(II)-chlorid zu einer Lösung von Tris-[4-dimethylamino-phenyl]-bor in warmem Aceton fiel [4-Dimethylamino-phenyl]-quecksilberchlorid in silbrig glänzenden Blättchen aus, die nach dem Umkristallisieren aus Chloroform bei 219–222° schmolzen. Die Mischprobe mit einem Vergleichspräparat, das aus äther. Quecksilber(II)-chlorid-Lösung und *p*-Lithium-dimethylanilin im Mol.-Verhältnis 1:1 bereitet war, schmolz ohne Depression.

²⁹⁾ H. Gilman u. Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 55, 1253 [1933].

³⁰⁾ L. G. Makarova u. A. N. Nesmejanow, Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. chim. 1945, 617 (C. A. 40, 4886 [1946]).

Dijodmethylat vom Tris-[4-dimethylamino-phenyl]-bor(V): 2 mMol Tris-[4-dimethylamino-phenyl]-bor gingen in 2 ccm Methyljodid rasch in Lösung, worauf nach einigen Minuten der Ansatz zu einem gelben Brei erstarrte. Nach dem Abdunsten des überschüssigen Methyljodids wurde das Dijodmethylat in wenig warmem Methanol gelöst und mit Essigester bis zur beginnenden Trübung versetzt, wonach es beim Abkühlen in farblosen Nadeln auskristallisierte. Nach dreimaligem Umlösen schmolz es bei 160–161° unter Aufschäumen, erstarrte dann wieder, um sich erst oberhalb von 250° zu zersetzen³¹⁾.

$C_{26}H_{38}N_3J_2B$ (655.2) Ber. J 38.74 Gef. J 37.97

Tetramethyl-ammonium-tetrakis-[4-dimethylamino-phenylo]-borat: Zu einer Suspension von 1.1 g (3.2 mMol) Tris-[4-dimethylamino-phenyl]-bor in 40 ccm absol. Äther ließ man 3.5 mMol einer äther. *p*-Lithium-dimethylanilin-Lösung zutropfen, schüttelte die Mischung, wobei die gelbe Farbe des Triarylbors rasch verschwand und ein feinpulviger Niederschlag entstand. Nach 1 stdg. Erwärmen auf 60° (alle Operationen unter Stickstoff) war der Gilman-Test nur noch schwach positiv. Der in ein dickwandiges Glas übergeführte Ansatz wurde zentrifugiert, der Bodenkörper zweimal mit Äther nachgeschleudert und bei 60° getrocknet. Ausbeute an dem Komplexsalz 89% d. Theorie.

Eine wäßrige Lösung von 0.9 g des Lithiumsalzes wurde mit 0.4 g Tetramethylammoniumchlorid in Wasser versetzt, worauf sich Tetramethyl-ammonium-tetrakis-[4-dimethylamino-phenylo]-borat als dichter farbloser Niederschlag ausschied. Nach dem Absaugen, Waschen und Trocknen i. Vak. wurde das Komplexsalz in 130 ccm heißem Aceton gelöst. Nach dem Einengen saugte man die farblosen Kristalle ab. Ausb. 72% d. Theorie.

Zur Analyse verfuhr man wie beim Tri-dimethylanilino-bor beschrieben.

$[(C_8H_{10}N)_4B]N(CH_3)_4$ (565.6) Ber. $C_8H_{10}N$ 85.0 C 76.44 H 9.27 N 12.38
Gef. $C_8H_{10}N$ 83.1 C 75.79 H 9.44 N 12.43

Natrium-tris-[4-dimethylamino-phenylo]-cyano-borat: 0.8 g (2 mMol) Tris-[4-dimethylamino-phenyl]-bor und 0.35 g (7 mMol) Natriumcyanid in 30 ccm Äther wurden im Doppelschlenkrohr 6 Stdn. auf 85° erhitzt. Durch Filtrieren der farblos gewordenen Lösung über einer Fritte in den anderen Schenkel und durch Zurückdestillieren des Äthers wurde das Reaktionsgut gründlich extrahiert, und beim Abziehen des Solvens blieb im zweiten Schenkel der Cyanoborat-Komplex als farbloses Pulver zurück. Nach dreimaligem Zentrifugieren in Benzol wurde er getrocknet. Ausbeute 84%, bezogen auf das eingesetzte Triarylbor.

$[(C_8H_{10}N)_3(CN)B]Na$ (420.3) Ber. CN 6.19 Gef. CN 6.25

Eine Probe des Komplexsalzes wurde in wenig Wasser gelöst; nach wenigen Sekunden begann sich die Lösung zu trüben, wobei ein farbloses kristallines Produkt vom Schmp. 107–110° abgeschieden wurde. Beim Lösen in Aceton und Einengen ließ sich das erwartete Tris-[4-dimethylamino-phenyl]-bor nicht nachweisen.

F. Triphenylo-[*N,N,N*-trimethyl-4-phenylo-ammonium]-borat (VI)

Lithium-[triphenylo-4-dimethylamino-phenylo]-borat: Zu einer Lösung von 2.2 g (9.1 mMol) Triphenyl-bor in 50 ccm absol. Äther ließ man 16 ccm 0.58 n *p*-Lithium-dimethylanilin-Lösung (9.3 mMol) zutropfen, wobei sich unter Erwärmung zunächst eine milchige Suspension bildete, die sich am Ende der Zugabe plötzlich klärte. Nach Zusatz von 1 ccm der lithiumorganischen Lösung erhitzte man die Mischung 1 Stde. lang auf 60°, wonach der Gilman-Test schwach positiv blieb. Da das abgeschiedene Öl nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte, wurde der Ansatz mit Wasser durchgeschüttelt und der wäßrige Auszug (60 ccm) mit 2 g Kaliumnitrat in 20 ccm Wasser versetzt. Das ausgefallene Kalium-[triphenylo-4-dimethylamino-phenylo]-borat wurde sofort abzentrifugiert, zweimal mit Wasser nachgeschleudert und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.5 g.

³¹⁾ Das Dijodmethylat wurde auch nach mehrstündigem Kochen in Methyljodid unverändert zurück erhalten.

Triphenylo-[*N,N,N*-trimethyl-4-phenylo-ammonium]-borat: Die klare farblose Lösung von 0.4 g des Kaliumsalzes in 50 ccm Aceton wurde mit 1.5 ccm Methyljodid versetzt und 1 Stde. gekocht. Nach dem Einengen der Lösung saugte man das ausgefallene Betain ab und kristallisierte es aus Acetonitril um. Die farblosen Nadelchen schmolzen bei 337–339° unter Aufschäumen. Ausb. 89% d. Theorie. Zur Analyse verfuhr man wie beim Tris-[4-dimethylamino-phenyl]-bor beschrieben. Als Indikator diente hier Methylrot.

[C₂₇H₂₈NB] (377.3) Ber. C₂₇H₂₈N 97.13 N 3.71 Gef. C₂₇H₂₈N 93.8 N 4.20

138. Rudolf Tschesche und Hans Barkemeyer: Über Pteridine, XI. Mitteil.¹⁾: Über Furanopteridine, ein Beitrag zur Konstitution des Erythropterins

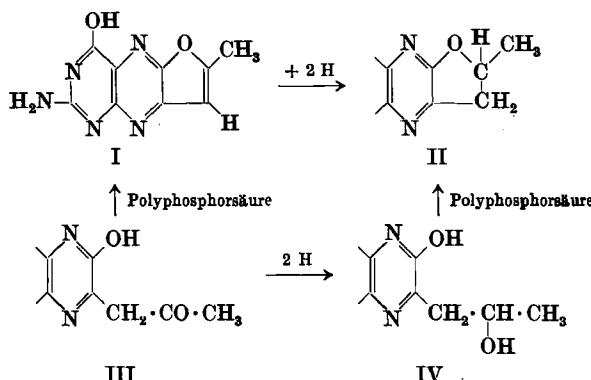
[Aus der Biochemischen Abteilung des Chemischen Staatsinstituts der Universität Hamburg]

(Eingegangen am 25. April 1955)

Herrn Prof. Dr. Fritz Arndt zum 70. Geburtstag gewidmet

Es wird die Herstellung einiger Derivate des 4-Oxy-2-amino-5'-methyl-[dihydrofuran-2',3':6,7-pteridins] beschrieben und deren Beständigkeit gegen hydrolysierende Agenzien untersucht. Die Alkali-Behandlung des 4'-Keto-5'-oxymethyl-Derivates führt nicht zu Erythropterin. Für das Erythropterin, das sehr wahrscheinlich kein Endiol-System enthält, wird eine neue Cyclohalbacetal-Formel vorgeschlagen.

In der vorhergehenden Mitteilung haben Tschesche und Schäfer¹⁾ über die Herstellung eines Furanopteridins (I) berichtet, das durch Ringschluß von 7-Acetyl-xanthopterin (III) mit Polyphosphorsäure erhalten wurde. Damit ist eine Möglichkeit eröffnet worden, die Reaktionsfähigkeit hydrierter und nicht hydrierter Derivate dieser Verbindungsklasse zu studieren. Es schien



¹⁾ X. Mitteil.: R. Tschesche u. H. Schäfer, Chem. Ber. 88, 81 [1955]. In dieser Mitteil. sind auf S. 85 die Bezeichnungen für die UV-Absorptionskurven in der Abbild. 3 unterblieben. Die obere Kurve im Bild ist Nr. 1, die untere Nr. 3, aufgenommen in $n/10$ NaOH.