

1-Phenyl-undecatriin-(1.3.5)-dien-(7.9) (X): 1. Zu einer Ylid-Lösung aus 5 g Äthyl-triphenyl-phosphoniumbromid (aus Äthylbromid und Triphenylphosphin im Bombenrohr bei 120°) und 5 ccm 1.4 n Lithiumbutyllösung in 50 ccm absol. Äther tropfte man unter Eiskühlung und magnetischer Rührung 1.7 g Aldehyd VII in 10 ccm Äther. Die orangefarbene Ylidlösung entfärbte sich sofort, und es bildete sich ein langsam dunkler werdender graubrauner Niederschlag. Nach 1stdg. Erwärmen saugte man den Niederschlag ab und schüttelte die Ätherlösung mit verd. Säure und Wasser. Nach dem Trocknen verdampfte man das Lösungsmittel und chromatographierte an Aluminiumoxyd (Brockmann, Akt.-Stufe I–II). Mit Petroläther unter Zusatz von 5% Benzol ließ sich der Kohlenwasserstoff X eluieren. Trotz sehr vorsichtigem Abdampfen des Lösungsmittels war das zurückbleibende Öl bereits wieder braun gefärbt. Durch Behandeln mit Aktivkohle in Petrolätherlösung ließen sich die Polymerisate weitgehend entfernen, und beim Abkühlen auf –70° erhielt man gelbliche Kristalle, die nach Umkristallisieren auf die gleiche Weise bei 64° schmolzen. Ausb. 5% d. Theorie. UV-Spektrum: Abbild. 3. IR-Spektrum: $C\equiv C$ 2200, 2180; $(CH=CH)_2$ 978; Ph- 1960, 1885, 1815, 755, 695 cm^{-1} (in Kaliumbromid); im öligen Anteil zusätzlich eine Bande bei 743 cm^{-1} .

2. 50 mg Aldehyd VII in 5 ccm Petroläther tropfte man zu einer Grignard-Lösung aus 5 g Äthylbromid in 20 ccm Äther. Nach 3 Min. zersetzte man mit Ammoniumchloridlösung. Das erhaltene Carbinol VIII wurde in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Das gelbliche Öl zeigte UV-Maxima bei 255, 277, 292, 310.5, 332, 356.5 μ . Aus der Extinktion berechnet sich eine Ausbeute von ca. 40 mg. Das Öl erwärmte man ohne weitere Reinigung in Benzol (5 ccm) zum Sieden und versetzte mit einer heiß gesättigten Lösung von Toluolsulfosäure in 10 ccm Benzol. Nach 5 Min. ließ man erkalten und neutralisierte mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Nach Verdampfen des Lösungsmittels reinigte man den Kohlenwasserstoff durch Chromatographie an Aluminiumoxyd, wobei die gesuchte Verbindung X mit Petroläther eluiert werden konnte. $\lambda_{max} = 279, 298, 311, 324, 332, 347, 373.5 \mu$, Ausb. nach Extinktion bei 373.5 $\mu = 32$ mg. Die Verbindung war identisch mit der oben beschriebenen.

Maleinsäure-anhydrid-Addukt von X (XI): 20 mg X löste man in 10 ccm Benzol und sättigte mit frisch sublimiertem Maleinsäure-anhydrid. Die Lösung wurde eingeschmolzen und 2 Stdn. auf 65° erwärmt. Nach dem Einengen auf 2 ccm versetzte man mit Petroläther, wobei das überschüss. Anhydrid zusammen mit dem gebildeten Addukt auskristallisierte. Das Maleinsäure-anhydrid ließ sich bei 0.001 Torr absublimieren (Badtemp. 50°). Der verbliebene Rückstand wurde in Benzol gelöst, mit Aktivkohle behandelt und durch Anspritzen mit Petroläther zur Kristallisation gebracht. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther schmolzen die farblosen Kristalle bei 173° unter Zersetzung. UV-Spektrum Abbild. 3.

252. Richard Neu: Aromatische Borverbindungen, V. Mitteil.¹⁾

[Aus dem Chemischen Forschungslaboratorium der Firma Dr. Willmar Schwabe, G.m.b.H., Karlsruhe]

(Eingegangen am 17. August 1955)

Die Darstellung von Tetraphenyl-diboroxyd und von Tetra-*p*-tolyl-diboroxyd aus Phenyl- und *p*-Tolyl-magnesiumbromid und Borsäureester wird beschrieben.

In vorangegangenen Mitteilungen wurde die Herstellung von Tetraphenyl-diboroxyd aus Natriumtetraphenylborat²⁾ und seine Verwendung als Reagens zum Nachweis und zur Bestimmung von Polyoxy- γ -benzopyronen, 1.4-Dioxy-

¹⁾ IV. Mitteil.: R. Neu, Fette u. Seifen **57**, 568 [1955].

²⁾ R. Neu, Chem. Ber. **87**, 802 [1954].

anthrachinonen, 8-Oxy-chinolinen u. a. Verbindungen beschrieben³⁾. Ferner wurde mit Hilfe von Tetraphenyl-diboroxyd und Polyoxy- γ -benzopyronen ein Nachweis für niedrig- und höhermolekulare quartäre Onium-Verbindungen gefunden, der in einem charakteristischen rotorangen Niederschlag besteht⁴⁾ und eine Unterscheidung von langkettigen Amin-Salzen ermöglicht¹⁾.

Die Vorstellung, daß eine aromatische Borsäure zum Nachweis von Flavonolen besonders brauchbar ist, hat sich als richtig erwiesen. Die Bildung eines kräftigen farbigen Komplexes, der durch Vertiefung oder Änderung der Eigenfarbe der nachzuweisenden Substanz bzw. eines Niederschlages zu erkennen ist, erfordert zweckmäßig das Vorhandensein von zwei aromatischen Resten in dem Reagens. Beim Vorliegen nur eines Benzolkernes, z. B. in der Phenylborsäure, sind die mit Flavonolen entstehenden bathochromen Farben noch zu sehr den mit Borsäure erhaltenen ähnlich⁵⁾.

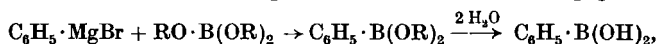
Über organische Borsäure-Verbindungen mit zwei aromatischen Resten bzw. ihren Anhydriden ist bisher wenig bekannt geworden.

A. Michaelis und M. Behrens⁶⁾ versuchten vergeblich Diphenylborsäure zu erhalten, und bei der Herstellung der Di-*p*-tolylborsäure aus Bortribromid und Quecksilber-ditolyl durch A. Michaelis⁷⁾ bildete sich das Anhydrid mit einem Schmp. von 78°. W. König und W. Scharnbeck⁸⁾ gewannen aus 2 Moll. Phenylmagnesiumbromid und 1 Mol. Borsäureester in geringer Ausbeute die Diphenylborsäure als weiße Blättchen vom Sdp.₂₀ 150–155° und Schmp. 57.5°. F. R. Bean und J. R. Johnson⁹⁾ vermuteten, daß das bei der Herstellung der Phenylborsäure aus Phenylmagnesiumbromid und Borsäure-trisobutylester als Nebenprodukt entstehende Öl die Diphenylborsäure ist, die auch aus molaren Mengen der Grignard-Verbindung und des Borsäureesters bei –70 bis –75° entsteht.

Zur Herstellung der Diarylborsäuren haben W. König und W. Scharnbeck⁸⁾ 2 Moll. Arylmagnesiumbromid mit 1 Mol. Borsäure-trisobutylester derart umgesetzt, daß der Ester zu der Grignard-Verbindung gegeben wurde. F. R. Bean und J. R. Johnson haben zur Herstellung der Phenylborsäure bei Verwendung molarer Mengen die Grignard-Verbindung dem Ester zugesetzt. In beiden Fällen bildet sich also stets auch die Diaryl-Verbindung. W. Scharnbeck¹⁰⁾ kennzeichnet bereits die Gegenwart von Diarylborsäuren in den Grignard-Ansätzen durch das Auftreten von mehr oder weniger in der Kälte erstarrenden, braun gefärbten Ölen, und die bei der Überführung in kristalline Form auftretenden Schwierigkeiten, einheitliche, nicht noch durch Monoarylbor-säuren verunreinigte Produkte zu erhalten.

Die Ausbeute an Diarylborsäuren ist weder nach A. Michaelis noch nach W. König und W. Scharnbeck befriedigend, die von F. R. Bean und J. R. Johnson ist nicht angegeben.

Die vorstehende Übersicht zeigt, daß bei der Umsetzung gemäß



entgegen den bis jetzt gültigen Anschauungen¹¹⁾, nicht ausschließlich Phenylborsäure entsteht, sondern daß außerdem noch eine zweite Reaktion, die Ein-

³⁾ R. Neu, Z. analyt. Chem. **142**, 335 [1954].

⁴⁾ R. Neu, Z. analyt. Chem. **143**, 30 [1954].

⁵⁾ R. Neu, Z. analyt. Chem. (im Druck). ⁶⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 246 [1894].

⁷⁾ A. Michaelis u. E. Richter, Liebigs Ann. Chem. **315**, 38 [1901].

⁸⁾ J. prakt. Chem. **236**, [N. F.] **128**, 166 [1932].

⁹⁾ J. Amer. chem. Soc. **54**, 4415 [1932]. ¹⁰⁾ Dissertat. Dresden 1915.

¹¹⁾ Vergl. F. Klages, Lehrbuch der Organischen Chemie I, Bd. 2, S. 712, Walter de Gruyter & Co., Berlin 1953.

wirkung einer zweiten Molekel Phenylmagnesiumbromid auf den zuerst gebildeten Phenylborsäure-diester, stattfindet,



die zur Bildung von Diphenylborsäure führt.

In vorliegender Arbeit wird untersucht, ob Tetraaryl-diboroxyd auch nach Grignard aus Arylmagnesiumbromiden und Borsäureestern herzustellen sind.

Wie bereits bei der Darstellung von Tetraphenyl-diboroxyd aus Natriumtetraphenylborat beschrieben, wurde auch hier das Reaktionsgemisch nach erfolgter Umsetzung nur mit Lösungsmitteln behandelt, und im Gegensatz zu der Arbeitsweise von F. R. Bean und J. R. Johnson jedes Erwärmen der sauren Lösung zur Entfernung der gebildeten aromatischen Borsäure vermieden. W. König und W. Scharrnbeck haben zur Isolierung der Diphenyl- und β -Dinaphthyl-borsäure den Rückstand der Ätherphase i. Vak. destilliert.

Auf diese Weise gelang es, aus Phenyl- bzw. *p*-Tolylmagnesiumbromid und Borsäure-tributylester Tetraphenyl-diboroxyd, grobe Kristalle vom Schmp. 112–113°, und Tetra-*p*-tolyl-diboroxyd in Ausbeuten zwischen 16 und 20% d. Th. zu gewinnen.

Die Ausbeuten an Tetraphenyl-diboroxyd liegen dabei niedriger als bei Verwendung von Natriumtetraphenylborat als Ausgangsmaterial. Als Nebenprodukt wurden, je nach der Beschaffenheit der verwendeten Magnesiumspäne, wechselnde Mengen von Diphenyl isoliert.

Der Schmelzpunkt des erhaltenen Tetra-*p*-tolyl-diboroxys lag bei 105 bis 106°, während A. Michaelis⁷⁾ für das von ihm dargestellte Diboroxyd 78° angibt. Bei einem weiteren Versuch wurde nun eine Substanz isoliert, die anfänglich einen Schmp. von 38–40° zeigte, der nach Aufbewahren über Schwefelsäure im Exsiccator auf 105–106° anstieg. Auf Grund der Elementaranalyse und des Verhaltens von Arylborsäuren²⁾ darf angenommen werden, daß sich zunächst die Di-*p*-tolylborsäure gebildet hat, die durch Wasserabspaltung in das Tetra-*p*-tolyl-diboroxyd übergeht.

Wie das aus Natriumtetraphenylborat hergestellte Tetraphenyl-diboroxyd geben auch die Umsetzungsprodukte aus Phenyl- bzw. *p*-Tolylmagnesiumbromid und Borsäureester mit Morin eine bei Tageslicht sichtbare charakteristische stark gelbgrüne Fluoreszenz.

Verfasser dankt Frl. Elisabeth Buhl für ihre Mitarbeit.

Beschreibung der Versuche

Borsäure-tributylester: Aus 70 g Borsäure-anhydrid und 350 g *n*-Butanol. Sdp.₁₇ 118–119°; Ausb. 238 g.

Tetraphenyl-diboroxyd: In einem 500-cm-Rundkolben mit Rückflußkühler, der mit einem Calciumchlorid-Rohr verschlossen ist, und Tropftrichter werden 2.4 g Magnesiumspäne (nach Grignard) und 50 cm wasserfreier Diäthyläther, der ein Plättchen resublimiertes Jod enthält, mit Hilfe eines Magnetrührers lebhaft bewegt und etwa $\frac{1}{3}$ einer Lösung von 20 g frisch dest. Brombenzol in 50 cm wasserfreiem Diäthyläther zugetropft. Die einsetzende Reaktion soll so verlaufen, daß praktisch kein Kondensat zurückfließt. Nach dem Abklingen der Umsetzung wird das nächste Drittel der Brombenzollösung zugetropft und ebenso mit dem Rest verfahren. Wenn dann die Reaktion nach-
ßt, wird im Wasserbad auf etwa 40° erwärmt, bis das Magnesium verschwunden ist.

Der Kolben wird mit Eis-Kochsalz gekühlt und durch den Tropftrichter eine Lösung von 40 g Borsäure-tributylester in 40 ccm wasserfreiem Diäthyläther unter dauernem lebhaftem Rühren so eingetropft, daß die dabei auftretende weiße Trübung gründlich verteilt wird; nach Zugabe des Esters wird noch $\frac{1}{2}$ Stde. nachgerührt. Das Gemisch wird durch Zusatz von kleinen Eisstückchen zersetzt und eiskalte 3-proz. Salzsäure solange zugegeben, bis eine schwach saure Reaktion bestehen bleibt und eine klare Trennung in zwei Phasen erfolgt. Die ätherische Schicht wird abgetrennt und die untere salzsaure Phase so oft mit Diäthyläther ausgeschüttelt, bis dieser mit Morin keine Fluoreszenz mehr gibt. Die vereinigten äther. Lösungen werden mit Wasser magnesiumfrei und kongeneutral gewaschen und mit 2nNaOH so oft ausgezogen, bis der Äther mit alkohol. Morin-Lösung keine grüne Fluoreszenz mehr aufweist.

Die verbleibende äther. Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther auf dem Wasserbad abdestilliert, der braun gefärbte ölige Rückstand mit Wasserdampf destilliert und aus den sich in der Vorlage auftrennenden zwei Schichten die untere wäßrige Phase entfernt. Die obere Schicht wird i. Vak. eingeeengt, bis Kristalle auftreten. Der Rückstand (3.4 g) wird nach dem Alkalischemachen wieder mit Wasserdampf destilliert. Die sich aus dem Destillat abscheidenden Kristalle werden abgesaugt und im Exsiccator getrocknet. Schmp. 69–70°, mit Diphenyl Misch-Schmp. 70–71°. Ausb. 2.3 g (9.85% des *p*-Brombenzols, ohne Berücksichtigung des Überschusses).

Der mit Eis-Kochsalz gekühlte Natronlauge-Auszug wird mit 2nH₂SO₄ kongosauer gemacht und mit Petroläther (Sdp. bis 44/45°) so oft ausgeschüttelt, bis dieser mit alkohol. Morin-Lösung keine grüne Fluoreszenz mehr zeigt. Die Petroläther-Lösung wird säurefrei gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, der Petroläther abdestilliert und der ölige Rückstand (5 g) zum Kristallisieren stehengelassen. Nach zwei Tagen wird abgesaugt (0.59 g Kristalle) und anhaftendes Öl mit eiskaltem Petroläther ausgewaschen. Das nach dem Abdampfen des Petroläthers i. Vak. übrigbleibende Öl wird mit Wasserdampf behandelt (hierbei scheint sich ein Zusatz von Bariumcarbonat günstig auszuwirken) und das Destillat erschöpfend mit Petroläther (Morin-Probe) ausgeschüttelt. Nach dem Abdampfen des Petroläthers kristallisiert der Rückstand sofort in Nadeln aus (1.44 g). Schmp. 112–113°, der Misch-Schmp. mit aus Natriumtetraphenylborat hergestelltem Tetraphenyl-diboroxyd vom Schmp. 116–118° ergibt keine Erniedrigung. Ausb., bezogen auf Brombenzol – ohne Berücksichtigung des Überschusses –, 7.85%. (Die Ausbeute bezieht sich auf drei Ansätze mit je 20 g Brombenzol, davon sind 12.9 g Überschuß.)

Die geringe Ausbeute konnte durch Verwendung besser reagierender Magnesiumspäne (Heyl & Co., Berlin-Steglitz, Werk Hildesheim) auf mehr als das Doppelte gesteigert werden. Dabei wurde nur eine ganz geringe Menge Diphenyl als Nebenprodukt erhalten. Bei Anwendung derselben Mengen (2.4 g Magnesium, 20 g Brombenzol und 40 g Borsäureester) wurden 1.40 g Tetraphenyl-diboroxyd (16.2% d. Th.) isoliert; Misch-Schmp. mit der aus Natriumtetraphenylborat hergestellten Borverbindung 118–119°.

Tetra-*p*-tolyl-diboroxyd: Bei gleicher wie für Tetraphenyl-diboroxyd beschriebener Arbeitsweise wurden aus 2.7 g Magnesium, 20 g *p*-Bromtoluol und 40 g Borsäure-tributylester 2.35 g (20%) bzw. aus 2.7 g Magnesium, 20 g *p*-Bromtoluol und 20 g Borsäureester 2.10 g (18.4%) Tetra-*p*-tolyl-diboroxyd erhalten. Schmp. 105 bis 106°. Zur Analyse wurde bei Zimmertemperatur i. Hochvak. getrocknet. Für die Elementaranalyse wurde mit Kaliumdichromat verbrannt.

C₂₈H₂₈OB₂ (402.2) Ber. C 83.62 H 7.02 Gef. C 83.50, 83.47 H 6.79, 6.93

Der Schmelzpunkt der Substanz aus einem Versuch betrug zunächst 38–40° und stieg nach Aufbewahren im Exsiccator über Schwefelsäure auf 105–106° an.

Die Elementaranalyse der bei 38–40° schmelzenden Substanz, nach dem Verbrennen mit Kaliumdichromat, ergab für Di-*p*-tolylborsäure:

C₁₄H₁₄OB (210.1) Ber. C 80.04 H 7.20 Gef. C 79.88 H 6.42

Untersuchung der aromatischen Borverbindungen

Nach dem von G. Wittig¹²⁾ zur Bestimmung von Aryl-borverbindungen angegebenen Verfahren, das mit gutem Erfolg bereits zur Analyse von Tetraphenyl-diboroxyd verwendet wurde²⁾, wurden ebenfalls die in dieser Arbeit beschriebenen Substanzen untersucht

¹²⁾ Liebigs Ann. Chem. 573, 195 [1950].

Tetra-*p*-tolyl-diboroxyd wurde mit wäbrig-methanol. Quecksilber(II)-chlorid-Lösung zu *p*-Tolyl-quecksilberchlorid umgesetzt.

140.3; 149 bzw. 145.4 mg Tetra-*p*-tolyl-diboroxyd ergaben 448.2 mg = 98.16%; 480.3 mg = 99.05% bzw. 460 mg = 97.25% d. Th. an *p*-Tolyl-quecksilberchlorid.

Beim Vorliegen von Di-*p*-tolylborsäure müßten bei gleichen Einwaagen die theoret. Auswaagen an *p*-Tolyl-quecksilberchlorid betragen: 429.9; 456.6 bzw. 452.9 mg.

Bei Einwaagen von 0.1414 und 0.149 g Tetra-*p*-tolyl-diboroxyd wurden nach dem Umsetzen mit Quecksilber(II)-chlorid und nach dem Titrieren mit 1*N* KOH (Bromkresolpurpur)

gef. 51.78 mg und 53.71 mg Salzsäure, ber. 51.29 mg und 54.04 mg Salzsäure.

Nach Zusatz von Sorbit „zur Borsäure-Bestimmung“ (Fa. E. Merck, Darmstadt) wurden bei der Titration mit 1*N* KOH

gef. 24.43 mg und 25.53 mg Salzsäure, entspr. 41.43 mg und 43.29 mg Borsäure,

ber. 25.64 mg und 27.00 mg Salzsäure, entspr. 43.49 mg und 45.83 mg Borsäure.

(CH₃·C₆H₄)₄OB₂ (402.2) Ber. CH₃·C₆H₄ 90.62 B 5.38

Gef. CH₃·C₆H₄ 91.49, 90.06 B 5.13, 5.08

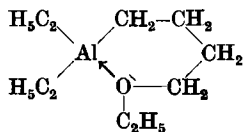
253. Gerhard Bähr und Gerhardt Ernst Müller: Metallorganische Innerkomplexe; II. Mitteil.¹⁾: γ -Äthylmercaptopropyl-diäthyl-aluminium

[Aus dem Institut für anorganische Chemie der Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald]

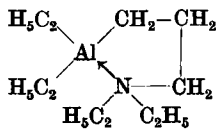
(Eingegangen am 30. Juli 1955)

Als weiterer Vertreter metallorganischer Innerkomplexe wurde das γ -Äthylmercaptopropyl-diäthyl-aluminium auf zwei Wegen synthetisiert und seine Konstitution ermittelt. Kurze quantitative Angaben über den Komplex Trimethylaluminium-dimethylsulfid.

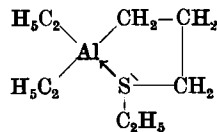
Den unlängst beschriebenen aluminiumorganischen Innerkomplexen I und II¹⁾ stellen wir in vorliegender Untersuchung einen Vertreter III mit Thioäther-Schwefel im Koordinationsring an die Seite:



I



II



III

Synthese: Die Darstellung von III erfolgte, ausgehend von Diäthylaluminiumjodid und γ -Äthylmercapto-propylchlorid, auf zwei Wegen, von denen indessen der zweite aus weiter unten erörterten Ursachen kein absolut formelreines Produkt lieferte. Weg a) führte zum Innerkomplex III durch Umsetzung von Diäthylaluminiumjodid mit γ -Äthylmercapto-propylmagnesiumchlorid in Stickstoffatmosphäre. Es zeigte sich nun, daß die koordinative Bindung Al→S der Einwirkung des anfänglich als Reaktionsmedium verwendeten Diäthyläthers offenbar nicht völlig standhält²⁾, so daß wir die

¹⁾ I. Mitteil.: G. Bähr u. G. E. Müller, Chem. Ber. 88, 251 [1955].

²⁾ Vergl. hierzu die Bemerkungen von G. E. Coates, J. chem. Soc. [London] 1951 2003.