

Die Darstellung in alkoholischer Lösung ist jedenfalls derjenigen in Essigsäure-Lösung vorzuziehen, zumal die letztere leicht zur Bildung von Osazonen führt.

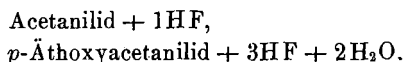
Agrikulturchemisches Laboratorium Göttingen, Oktober 1908.

575. R. F. Weinland und F. Reischle: Über Hydrofluoride einiger, zum Teil sehr schwacher, organischer Basen.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 17. Oktober 1908.)

Wie der eine von uns im Verein mit H. Lewkowitz¹⁾ beobachtet hat, ist die Flußsäure befähigt, mit so schwachen Basen wie den Säureaniliden gut krystallisierte und zum Teil sehr saure Hydrofluoride zu bilden, z. B.



Es war daher möglich, daß auch sehr schwach basische Verbindungen, von denen bis jetzt keine Salze oder nur sehr unbeständige bekannt waren, mit der Flußsäure sich zu Salzen vereinigen konnten. Zu denjenigen Aminen, von denen bis jetzt keine Salze bekannt waren, gehört das Triphenylamin.

Für die Überführung der oben genannten Anilide in die flußsauren Salze hatte sich besonders eine alkoholische Flußsäure bewährt. Man kann sich vorstellen, daß sie wie wasserfreier Fluorwasserstoff wirkt. Eine selbst 70-prozentige wäßrige Säure liefert weniger saure Fluoride, als alkoholische 40-prozentige. Triphenylamin löst sich nicht in wäßriger Flußsäure. In alkoholischer, etwa 33-prozentiger Säure löst es sich zwar reichlich (in Alkohol ist es schwer löslich), aber es scheidet sich aus dieser Lösung wieder als solches aus. Löst man es dagegen in gesättigter, alkoholischer, stark rauchender Säure²⁾, so erhält man bei langsamer Abscheidung ein Monohydrofluorid in Form eines blaßgrünen Pulvers. Die Verbindung ist nicht sehr beständig. In trockenem Zustande hält sie sich zwar in einem Gläschen verschlossen längere Zeit, aber im Exsiccator über Natronkalk und Schwefelsäure verliert sie im Laufe einiger Tage ihren Fluorwasserstoff. Hierbei geht die Farbe in dem Maße, wie die Verbindung an Flußsäure ärmer wird, von blaßgrün

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. **45**, 39 [1905].

²⁾ Von W. C. Heräus in Hanau dargestellt.

in hellgrau über. Beim Übergießen mit Wasser zerfällt das Fluorid vollständig in Triphenylamin und Flußsäure, welche letztere man mit $\frac{1}{10}$ -*n*. Kalilauge titrieren kann.

Zum Vergleich haben wir untersucht, welche Fluoride die schwache Base Diphenylamin zu liefern vermag. Wir erhielten aus wäßriger Säure ein Dihydrofluorid und aus alkoholischer ein Trihydrofluorid. Vom Anilin existieren ein Mono-, ein Di-, und ein Trihydrofluorid¹⁾.

Das Azobenzol bildet, wie Werigo²⁾ fand, ein Chlor- und ein Bromhydrat, aber diese sind sehr zersetzlich. Wir fanden, daß aus einer Lösung von Azobenzol in höchst konzentrierter alkoholischer Flußsäure beim Abkühlen ein Monohydrofluorid in langen orangeroten Nadeln krystallisiert. Diese sind zunächst glänzend, aber sobald die Mutterlauge durch Abdrücken auf Papier von ihnen entfernt ist, trüben sie sich oberflächlich rasch. In diesem Zustande sind sie im Exsiccator ziemlich lange beständig. Wasser zersetzt sie sogleich vollkommen.

Wir haben endlich noch die stickstofffreie Base Dimethyl-pyron, die sich bekanntlich mit 1 Mol. Salzsäure verbindet, in Bezug auf ihre Fähigkeit, Fluoride zu bilden, untersucht. Aus wäßriger Flußsäure krystallisiert das Dimethylpyron mit 3 Mol. Fluorwasserstoff und $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser; aus starker alkoholischer Flußsäure scheidet es sich mit 3.5 Mol. Fluorwasserstoff und $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser aus. Beide Salze sind im Exsiccator ganz beständig. Auch bei dieser Base tritt die Neigung des Fluorwasserstoffs, sehr saure Salze zu bilden, deutlich hervor.

Experimenteller Teil.

1. Triphenylamin-hydrofluorid.

Man löst etwa 1 g Triphenylamin in 10 g höchst konzentrierter, alkoholischer, rauchender Flußsäure. Die Lösung erfolgt sehr rasch, und man erhält eine tiefgrün gefärbte Flüssigkeit. Nach mehrtägigem Stehen derselben im Exsiccator über Schwefelsäure hat sich ein feines, hellgrün gefärbtes Pulver ausgeschieden, das häufig, wenn die Verdunstung zu rasch vor sich ging, noch Krystalle von unverändertem Triphenylamin enthält. Man trennt diese vom übrigen, löst sie von neuem in alkoholischer Flußsäure und verwandelt sie in das Hydrofluorid. Man kann auch das Hydrofluorid aus der Lösung des Triphenylamins in Flußsäure durch Zugabe von Alkohol zur Ausscheidung bringen. Das Hydrofluorid läßt sich über Schwefelsäure mehrere Tage unzersetzt aufbewahren. Über Natronkalk ver-

¹⁾ Weinland u. Lewkowitz, Zeitschr. f. anorg. Chem. **45**, 47 [1905].

²⁾ Ann. d. Chem. **165**, 207 [1873].

liert es im Laufe einiger Tage den Fluorwasserstoff. Dabei wird das ursprünglich blaßgrüne Pulver hellgrau.

I. 0.1766 g Sbst.: 6.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH. — 0.1598 g Sbst.: 7.2 ccm N (24°, 735 mm). — II. 0.0984 g Sbst.: 3.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH. — 0.1412 g Sbst.: 6.7 ccm N (17°, 740 mm). — III. 0.3548 g Sbst.: 13.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH.

(C₆H₅)₂N.HF. Ber. F 7.19, N 5.30.
Gef. » 7.22, 6.77, 7.12, » 5.01, 5.44.

2. Hydrofluoride des Diphenylamins.

a) (C₆H₅)₂NH, 2HF.

Man löst 1.5 g Diphenylamin unter Erwärmen auf dem Wasserbade in 10 ccm 40-prozentiger wäßriger Flußsäure und stellt die Lösung behufs Krystallisation in eine Eis-Kochsalz-Mischung. Das Salz bildet kleine, farblose, schuppenförmige Kryställchen und ist an der Luft, sowie über Schwefelsäure völlig beständig.

I. 0.2002 g Sbst.: 19.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH. — 0.1214 g Sbst.: 7.5 ccm N (19°, 736 mm). — II. 0.0852 g Sbst.: 8.23 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH. — III. 0.2392 g Sbst.: 22.47 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH.

(C₆H₅)₂NH, 2HF. Ber. F 18.2, N 6.71.
Gef. » 18.4, 18.4, 17.9, » 6.99.

b) (C₆H₅)₂NH, 3HF.

In starker alkoholischer Flußsäure ist Diphenylamin leicht löslich. Man erhält das Fluorid am besten, indem man die alkoholische Lösung abkühlt. Es bildet farblose Blättchen, die über Natronkalk und Schwefelsäure keinen Fluorwasserstoff verlieren. Dieses Trifluorid ist auch erhältlich in Form ansehnlicher Krystallnadeln aus einer Lösung in mit Fluorwasserstoff gesättigtem Eisessig¹⁾.

I. 0.1968 g Sbst.: 25.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH. — II. 0.2728 g Sbst. 33.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH. — 0.1376 g Sbst.: 7.2 ccm N (20°, 736 mm).

(C₆H₅)₂NH, 3HF Ber. F 24.68, N 6.12.
Gef. » 24.97, 24.90, » 5.90.

3. Azobenzol-hydrofluorid.

Man löst etwa 1 g Azobenzol in 10 ccm höchst konzentrierter, alkoholischer Flußsäure und stellt die Lösung in eine Eis-Kochsalz-Mischung. Das Fluorid bildet lange, orangerote, glänzende Nadeln. Aus der Mutterlauge herausgenommen und auf Filtrierpapier gebracht, verlieren die Krystalle rasch ihren Glanz, indem sie oberflächlich verwittern. In diesem Zustande sind sie über Schwefelsäure ziemlich beständig.

¹⁾ Von W. C. Heräus in Hanau dargestellt.

I. 0.2024 g Sbst.: 19.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH. — II. 0.1330 g Sbst.: 12.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH. — III. 0.1228 g Sbst.: 11.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH. — 0.1116 g Sbst.: 14 ccm N (22°, 726 mm).

(C₆H₅)₂N₂, HF. Ber. F 18.02, N 13.86.
Gef. » 18.30, 18.02, 18.16, » 13.87.

4. Hydrofluoride des Dimethyl-pyrans.

a) C₇H₈O₂, 3HF, 0.5 H₂O.

Dimethylpyron löst sich leicht in wäßriger Flußsäure unter gelinder Erwärmung. Läßt man die Lösung über Schwefelsäure verdunsten, so erhält man ein Hydrofluorid in Form von farblosen, großen, parallel aggregierten Prismen. Das Salz ist über Natronkalk vollkommen beständig.

I. 0.1628 g Sbst.: 25.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH. — II. 0.1430 g Sbst.: 22.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH. — 0.1744 g Sbst.: 0.2780 g CO₂¹⁾. — III. 0.2820 g Sbst.: 43.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH.

C₇H₈O₂, 3HF, 0.5 H₂O. Ber. F 29.58, C 43.48.
Gef. » 29.60, 29.40, 29.50, » 43.48.

b) C₇H₈O₂, 3.5 HF, 0.5 H₂O.

Dieses Fluorid, das noch reicher an Fluorwasserstoff ist, als das vorhergehende, gewinnt man durch Lösen des Dimethylpyrons in starker, alkoholischer Flußsäure. Beim Verdunsten dieser Lösung über Schwefelsäure erhält man zunächst eine Abscheidung des prismatischen Salzes a), und erst hierauf erscheinen die Blättchen des Salzes b). Auch dieses Salz ist über Natronkalk und Schwefelsäure ganz beständig.

I. 0.2688 g Sbst.: 46.84 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH. — II. 0.1812 g Sbst.: 31.45 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH. — 0.1410 g Sbst.; 0.2154 g CO₂.

C₇H₈O₂.3.5 HF.0.5 H₂O. Ber. F 32.84, C 41.38.
Gef. » 33.20, 33.07, » 41.66.

Tübingen, 15. Oktober 1908.

¹⁾ Substanz mit Bleichromat verbrannt.