

Molekulargewicht des Päonol-Zinnchlorids: I. 0.3722 g Zinnverbindung in 14.21 g Naphthalin: $\Delta t = 0.490^{\circ}$. — II. 0.5552 g Zinnverbindung in 14.24 g Naphthalin: $\Delta t = 0.713^{\circ}$.

Ber. Mol.-Gew. (für Monomolekularität) 390.5. Gef. Mol.-Gew. 369, 377.

4. Molekulargewichts-Bestimmung der Zinnverbindung des Salicylsäure-methylesters.

Die nach P. Pfeiffer dargestellte SnCl_2 -Verbindung des Salicylsäure-methylesters (XI) bildete farblose, glänzende Blättchen, die mit absol. Benzol gewaschen und auf Ton im Vakuum neben Phosphorpentoxyd und Paraffin getrocknet wurden.

0.3260 g Sbst.: 0.1303 g SnO_2 , 0.3715 g AgCl .

Ber. Sn 31.61, Cl 28.26. Gef. Sn 31.50, Cl 28.19.

Sn : Cl = 1 : 3.00.

Molekulargewichts-Bestimmung: I. 0.0588 g Zinnverbindung in 13.57 g Naphthalin: $\Delta t = 0.070^{\circ}$. — II. 0.1036 g Zinnverbindung in 13.59 g Naphthalin: $\Delta t = 0.120^{\circ}$.

Ber. Mol.-Gew. (für Monomolekularität) 376. Gef. Mol.-Gew. 427, 438.

15. Ernst Wilke-Dörfurt und Günther Balz: Über einige organische Salze der Borfluorwasserstoffsäure.

[Aus d. Laborat. für anorgan. Chemie u. anorgan.-chem. Technologie
d. Techn. Hochschule Stuttgart.]

(Eingegangen am 20. November 1926.)

K. A. Hofmann und seine Mitarbeiter haben eine Reihe organischer Perchlorate dargestellt. Seit mehreren Jahren mit der Untersuchung der Borfluorwasserstoffsäure und ihrer Salze beschäftigt¹⁾, haben wir eine sehr weitgehende Analogie der beiden Säuren HClO_4 und HBF_4 in ihren Verbindungs-Typen aufgefunden und sie weiter verfolgt. Dabei hat sich gezeigt, daß den von K. A. Hofmann und Arnoldi²⁾ dargestellten, schwerlöslichen Diazonium-Perchloraten ganz ähnliche Borfluoride entsprechen. Wir haben das Benzol- und *o*-Toluoldiazonium-Borfluorid bereitet. In der Borfluorwasserstoffsäure glauben wir ein Reagens gefunden zu haben, mit dessen Hilfe man bequem und gefahrlos Diazoniumsalze isolieren kann. Die entsprechenden Perchlorate sind wegen ihrer Explosivität für solche Zwecke weniger geeignet und die bisher üblichen Methoden zur Isolierung von Diazoniumsalzen alle mehr oder weniger kostspielig. Über die Diazonium-Borfluoride wird man den BF_4 -Komplex in organische Verbindungen einführen können.

K. A. Hofmann, Roth, Höbold und Metzler³⁾ haben eine Anzahl ziemlich schwerlöslicher Perchlorate organischer Stickstoffbasen beschrieben und die Verwendung von Perchlorsäure zur Unterscheidung von Alkaloiden empfohlen, von denen einige schwerlösliche Perchlorate bilden. Wir haben festgestellt, daß sich in ganz entsprechender Weise gewinnen lassen: ein Neurin-, Tetramethyl- und Tetraäthyl-ammonium-Borfluorid, ferner, daß sich Chinidin, Brucin, Strychnin, Morphin und Cocain der Borfluorwasserstoffsäure gegenüber genau so verhalten wie gegenüber

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. **37**, 712 [1924]; Chem.-Ztg. **1924**, 426.

²⁾ B. **39**, 3146 [1906].

³⁾ B. **43**, 2624 [1910].

Perchlorsäure: Chinidin, das in essigsaurer Lösung von Perchlorsäure nicht gefällt wird, reagiert auch mit Borfluorwasserstoffsäure nicht. Dagegen liefern die übrigen Alkaloide zum Teil recht schwerlösliche Borfluoride. Auch die Fällung von Malachitgrün und anderen Farbstoffen (Methylenblau, Methylviolett, Fuchsin) ist eine Eigenschaft, die beiden Säuren gemeinsam ist. Bei genügendem Überschuß von BF_4' werden die drei ersten praktisch quantitativ niedergeschlagen; vielleicht wird sich auf eine dieser Reaktionen eine colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen von Borfluoriden gründen lassen, analog der für die Bestimmung von ClO_4' bereits bekannten Methode. Die Reaktion mit Malachitgrün gibt auch die Übermangansäure. Sie und einige andere Säuren, wie die Fluorsulfonsäure, Fluorchromsäure und die Überschwefelsäure, zeigen in manchen ihrer Verbindungen gewisse Analogien⁴⁾ der hier behandelten Art: So haben wir aus völlig entsprechenden Reaktionen Salze gewonnen, in denen wir nach ihren krystallographischen und Löslichkeits-Eigenschaften ein Brucin-Fluorsulfonat und ein Brucin-Persulfat sehen müssen.

Beschreibung der Versuche.

Benzoldiazonium-Borfluorid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{BF}_4$.

3 g Anilin werden in salzsaurer Lösung in bekannter Weise unter Eiskühlung diazotiert, so daß das Volumen der Flüssigkeit etwa 50 ccm beträgt. Auf Zusatz von wäßriger, etwa 40-proz. Borfluorwasserstoffsäure⁵⁾ gesteht die Lösung zu einem dicken Krystallbrei, der abgesaugt, mit etwas Wasser und dann mit Alkohol und Äther gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wird. Farblose, doppelbrechende Krystallnadeln, schwer löslich in Wasser, in Alkohol und Äther praktisch unlöslich. Sehr beständig, selbst bei Zimmer-Temperatur. Im Schmelzpunktsröhrchen verflüchtigt sich das Salz unter Aufsieden bei etwa 100^0 .

Die Analyse der Diazonium-Borfluoride durch Stickstoff-Bestimmung gelingt in folgender Weise: Die gewogene Substanz wird in die Mitte eines Rundfilters gebracht und durch Zusammenfalten eingewickelt. Das entstandene Papiersäckchen wird mit einem dünnen Nähfadenzugebunden und in einem 200-ccm-Erlenmeyer-Kolben, der einen mit Gas-Zu- und -Ableitungsrohr versehenen Gummistopfen trägt, mit dem Faden aufgehängt. Im Kolben befindet sich reine verd. Schwefelsäure unter einer Kohlendioxid-Atmosphäre. Durch Umschwenken des Kolbens oder durch Abreißen des Fadens wird die Substanz mit der Schwefelsäure in Berührung gebracht, dann durch Erwärmen der Stickstoff in Freiheit gesetzt und mittels eines Kohlensäure-Stromes in ein Azometer übergeführt. Die Werte sind sehr genau.

0.2974 g Sbst.: 39.2 ccm N (19^0 , 723 mm). — 0.3490 g Sbst.: 46.1 ccm N (21^0 , 723 mm).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{BF}_4$. Ber. N 14.6. Gef. N 14.7, 14.6.

⁴⁾ Die mehrfachen Analogien zwischen den hier erwähnten Säuren hat inzwischen auch Willy Lange, B. 59, 2107 [1926], beobachtet, der, ohne von unserer Untersuchung zu wissen, von anderer Richtung her auf dieses Gebiet geführt wurde.

⁵⁾ Leicht aus mehrfach umkrystallisierter reiner Borsäure und Acid. Hydrofluor. puriss. pro Anal. von E. Merck-Darmstadt zu erhalten: Man gibt die berechnete Menge Borsäure in kleinen Anteilen unter Kühlung zu der Flußsäure und filtriert; die benützten Glasgefäße müssen mit einem Paraffin-Überzug versehen sein.

o-Toluoldiazonium-Borfluorid, $C_7H_7N_2BF_4$.

Darstellung in entsprechender Weise aus *o*-Toluidin und Borfluorwasserstoffsäure. Entspricht in seinen Eigenschaften völlig dem Perchlorat; in Wasser ist es schwer löslich.

0.3249 g Sbst.: 40.3 ccm N (21°, 723 mm). — 0.3081 g Sbst.: 38.0 ccm N (21°, 723 mm).

$C_7H_7N_2BF_4$. Ber. N 13.60. Gef. N 13.7, 13.6.

Tetramethyl-ammonium-Borfluorid, $(CH_3)_4NBF_4$.

Reines Tetramethyl-ammoniumchlorid wird in möglichst wenig warmem Wasser gelöst und im Überschuß mit 40-proz. wäßriger HBF_4 versetzt. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, mit HBF_4 , dann mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Tetragonale, farblose, doppelbrechende Krystalle mit paralleler Auslöschung; in Wasser schwer löslich, mit dem Perchlorat isomorph.

0.1707 g Sbst.: 0.1872 g CO_2 , 0.1163 g H_2O .

$C_4H_{12}NBF_4$. Ber. C 29.81, H 7.51. Gef. C 29.9, H 7.6.

Tetraäthyl-ammonium-Borfluorid, $(C_2H_5)_4NBF_4$.

In ganz analoger Weise aus Tetraäthyl-ammoniumchlorid und wäßriger HBF_4 unter Alkohol-Zusatz dargestellt. In den Eigenschaften entspricht dieses Salz dem vorigen; nur ist es erheblich leichter löslich als jenes.

0.1499 g Sbst.: 0.2442 g CO_2 , 0.1261 g H_2O .

$C_8H_{20}NBF_4$. Ber. C 44.22, H 9.28. Gef. C 44.4, H 9.4.

Neurin-Borfluorid, $C_9H_9.N(CH_3)_3.BF_4$.

Entsprechend aus konz. Neurin-Lösung und alkohol. HBF_4 erhalten; der weiße Niederschlag wird mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Schwach doppelbrechende Prismen, in Wasser ähnlich wie das Perchlorat löslich.

0.1425 g Sbst.: 0.1823 g CO_2 , 0.0915 g H_2O .

$C_9H_{12}NBF_4$. Ber. C 34.68, H 6.99. Gef. C 34.9, H 7.2.

Brucin-Borfluorid, $C_{23}H_{26}N_2O_4.BF_4H$.

Versetzt man eine Lösung von Brucin- und Ammonium-acetat mit wäßriger Borfluorwasserstoffsäure, so beginnt je nach der Konzentration sofort oder nach einiger Zeit die Ausscheidung des Salzes. Der Niederschlag entsteht nur aus essigsaurer, nicht aus mineral-saurer Lösung. Glitzernde Krystallblättchen mit rhombischem Umriß, doppelbrechend, schwerlöslich in Wasser, schmilzt bis 250° nicht.

0.1582 g Sbst.: 0.3331 g CO_2 , 0.0777 g H_2O . — 0.3126 g Sbst.: 17.6 ccm N (22°, 706 mm).

$C_{23}H_{26}N_2O_4.BF_4$. Ber. C 57.25, H 5.64, N 5.81. Gef. C 57.4, H 5.5, N 6.05.

Strychnin-Borfluorid, $C_{21}H_{22}N_2O_2.BF_4H$.

Aus Strychninacetat- und Ammoniumacetat-Lösung und wäßriger Borfluorwasserstoffsäure (nur in essigsaurer, nicht in mineral-saurer Lösung) erhältlich. Seidenglänzende, lange Nadelchen, doppelbrechend, in Wasser schwer löslich, schmilzt bis 280° nicht.

0.1521 g Subst.: 0.3318 g CO₂, 0.0734 g H₂O. — 0.3360 g Subst.: 20.3 ccm N (22°, 724 mm).

C₂₁H₂₉N₂O₂, HBF₄. Ber. C 59.71, H 5.49, N 6.64. Gef. C 59.5, H 5.4, N 6.7.

Morphin-Borfluorid, C₁₇H₁₉NO₃, HBF₄.

Durch Zusammengeben der Lösungen von 2 g Morphin-Hydrochlorid in Wasser von 30°, etwas Ammoniumacetat und von etwa 3 g Ammoniumborfluorid dargestellt. Nach kurzer Zeit beginnt die Krystallisation. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, mit Ammoniumborfluorid-Lösung und dann mit eisgekühltem Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Freie Mineralsäure muß vor der Fällung mit Ammoniumacetat-Lösung beseitigt werden. Feine, seidenglänzende Nadeln, doppelbrechend mit paralleler Auslöschung, schwerlöslich in Wasser.

0.1524 g Subst.: 0.3045 g CO₂, 0.0889 g H₂O. — 0.3138 g Subst.: 10.9 ccm N (22°, 722 mm).

C₁₇H₁₉NO₃, HBF₄. Ber. C 54.69, H 6.80, N 3.76. Gef. C 54.5, H 6.5, N 3.8.

Cocain-Borfluorid, C₁₇H₂₁NO₄, HBF₄.

Eine etwas ammoniumacetat-haltige Lösung von 2 g Cocain-Hydrochlorid wird mit einer Lösung von 3 g Ammoniumborfluorid versetzt; zunächst trübt sich die Lösung, dann erscheint das Borfluorid in zähen Öltröpfen, die beim Rühren nach einiger Zeit in das krystallisierte Salz übergehen. Seidenglänzende Nadeln, doppelbrechend mit paralleler Auslöschung, schwerlöslich in Wasser.

0.1554 g Subst.: 0.2961 g CO₂, 0.0806 g H₂O. — 0.3310 g Subst.: 11.3 ccm N (21°, 721 mm).

C₁₇H₂₁NO₄, HBF₄. Ber. C 52.16, H 5.67, N 3.58. Gef. C 52.0, H 5.8, N 3.8.

Brucin-Persulfat.

Zur Darstellung versetzt man eine mäßig konz. Brucinacetat-Lösung mit Ammoniumpersulfat-Lösung im Überschuß. Der nach kurzer Zeit auskrystallisierte Niederschlag wird abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Dünne, schräg abgeschnittene Nadeln, doppelbrechend mit gerader Auslöschung, in Wasser schwer löslich. Die Lösung in verd. Mineralsäure gibt die Reaktionen der Überschwefelsäure; beim Stehenlassen färbt sie sich in kurzer Zeit schön rot-orange, viel rascher noch beim Erwärmen.

Brucin-Fluorsulfonat.

In entsprechender Weise durch Vermischen von Ammoniumfluorsulfonat- und Brucinacetat-Lösung bereitet. Dünne Blättchen und Prismen, doppelbrechend mit gerader Auslöschung, in Wasser schwer löslich.

Über anorganische Salze der Borfluorwasserstoffsäure und über diese Säure selbst berichten wir zusammenfassend an anderer Stelle.