

Dauer 7 Stdn. Bei Fructose und Xylose trat sofort Dunkelfärbung auf, etwas geringere bei Stroh und Fichtenholz. Bei Xylose pech-artiger Rückstand. Die Reaktionsprodukte wurden ohne Trennung des löslichen und unlöslichen Anteils mit 500 ccm Wasser verdünnt, nach 24 Stdn. filtriert, der Niederschlag getrocknet und gewogen. Die Glucose-Lösung blieb hell und gab keinen Niederschlag. Die relativen Mengen an Reaktionsprodukt nahmen ab, wenn größere Ansätze im Kolben gemacht wurden. Wir führen das auf langsamere Wärme-Übertragung durch die kleinere Oberfläche zurück. Die Menge nimmt naturgemäß auch mit der Konzentration des Chlorwasserstoffs ab (s. Tab. 1). Bei Stroh, Fichtenholz und Rotbuche wurde in Form feiner Späne mit der 8-fachen Menge Dioxan in der gleichen Weise erhitzt, dann wurde vom Rückstand abgessen, der mit Dioxan ausgewaschen wurde. Weiterverarbeitung wie oben (s. dazu Tab. 3). Auffällig hoch ist die Menge des Reaktionsproduktes bei Rotbuche.

### 133. O. Ruff und M. Giese: Das Trifluor-nitroso-methan, CF<sub>3</sub>.NO (III.).

[Aus d. Anorgan.-chem. Institut d. Techn. Hochschule u. Universität Breslau.]  
(Eingegangen am 20. Februar 1936.)

Nachdem die Bildung von Trifluor-nitroso-methan bei der Fluorierung von AgCN erwiesen war<sup>1)</sup>, mußte festgestellt werden, aus welcher Quelle der Sauerstoffgehalt der Verbindung stammte (a), inwieweit die sie enthaltende Fraktion einheitlich war (b), bzw. ob sie nicht etwa ein Gemisch der beiden möglichen Isomeren F<sub>3</sub>C.NO (blau) und CO(F).NF<sub>2</sub> (farblos) enthielt (c).

a) Um die Herkunft des Sauerstoffs zu ermitteln, mischten wir dem Fluor, das wir dem AgCN zuführten, zunächst Sauerstoff und Sauerstofffluorid zu, erzielten damit aber keine merkbare Steigerung der gewöhnlichen Ausbeute von etwa 1%. Sie ließ sich etwas erhöhen, wenn das Fluor unter vermindertem Druck (~ 20 mm) verwendet wurde, und gar auf 3—4%, wenn das AgCN einen Zusatz von AgNO<sub>3</sub> oder Ag<sub>2</sub>O erhielt. AgNO<sub>3</sub> war bereits in dem von uns verwendeten AgCN als Verunreinigung enthalten.

Zur Erzielung einer möglichst großen Ausbeute an der CF<sub>3</sub>.NO-Fraktion fluorierten wir deshalb eine Mischung aus 1 Tl. AgCN, 2 Tln. CaF<sub>2</sub> (<sup>1</sup>/<sub>2</sub>—1 mm Korngröße) und 0.3 Tln. KNO<sub>3</sub> nebst 0.3 Tln. Ag<sub>2</sub>O. Mit dieser Mischung erreichten wir in den Reaktionsprodukten den erwähnten Gehalt.

b) Die Einheitlichkeit der Fraktion: Die Rohgase wurden vermittelst einer Quarz-Kolonnen durch Destillation so weit getrennt, daß sich alles Blaue in der bei einem Druck von etwa 10 mm zwischen —130 und —70° übergehenden Fraktion befand. Aus dieser wurde das CF<sub>4</sub> bei —165° (CF<sub>4</sub>-Druck etwa 30 mm) abdestilliert; dann wurde das Restgas mit 2-proz. eiskalter Natronlauge derart gewaschen, daß es nicht mehr als 2 Min. mit der Lauge in Berührung war. Unter diesen Bedingungen wurde die Nitrosoverbindung nicht umgelagert, aber von COF<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> und SiF<sub>4</sub> befreit. Die weitere Reinigung von N<sub>2</sub>O, CF<sub>3</sub>.NF<sub>2</sub> und C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> geschah durch fraktioniertes

<sup>1)</sup> s. B. 69, 600 [1936].

Destillieren in der schon früher beschriebenen Weise, bis das Molekulargewicht 99.6 erreicht war.

**Eigenschaften:** Die Fraktion ist als Flüssigkeit tiefblau, etwa wie eine konz. Kupfertetramin<sup>2</sup>-Lösung, gasförmig in 5 cm tiefer Schicht hellblau, in 15 cm tiefer Schicht azurblau mit einem Stich ins Grüne. Keine andere Nitrosoverbindung zeigt als Gas eine so stark blaue Färbung. Die Färbung des Gases ist auch derart beständig, daß wir innerhalb zweier Jahre keine Änderung haben feststellen können.

Der Geruch des Gases ist mulmig-faul; ein tieferer Atemzug erregt Kopfschmerz und Unwohlsein.

**Analyse:** Kohlenstoff, Fluor und Stickstoff wurden durch Verbrennen des Gases mit Natrium, Stickstoff außerdem noch nach Dumas aus der Verbindung abgeschieden und bestimmt.

Da wir die Verbrennung derartiger Gase mit Natrium sehr oft verwenden, weil sie sich immer als zuverlässig erwiesen hat, sei sie im Nachstehenden näher beschrieben: Das gut gesäuberte und im Hochvakuum entgaste Na befindet sich in einem Nickel-Schiffchen und dieses in einem Quarzrohr. An die beiden Enden des Rohres werden 2 Dichte-Kolben mit Hahn bekannten Volumens (etwa 200 ccm) angekittet; außerdem ist das Rohr durch ein T-Stück mit dem Spiral-Manometer unserer Apparatur<sup>3</sup>) und der Pumpe verbunden. Das Volumen des Quarzrohres + Schiffchen + Na + Rohrleitungen wird volumetrisch ermittelt. In einem der Dichte-Kolben befindet sich die Einwaage an Gas. Wenn das Na auf dunkle Rotglut gebracht ist und kein Gas mehr abgibt, wird der Hahn zur Pumpe und zum Manometer geschlossen und der Hahn des Dichte-Kolbens mit dem Gas langsam geöffnet. Ist die erste Reaktion abgeklungen, wird der Hahn auch des zweiten gut evakuierten Dichte-Kolbens geöffnet; die Reaktion geht weiter. Schließlich wird der zweite Kolben auch noch mit flüssiger Luft gekühlt, um das Reaktionsgas möglichst weit herüberzuziehen. Die flüssige Luft wird wieder weggenommen, zur Kühlung des ersten Kolbens verwendet und der zweite mit warmem Wasser erwärmt. Nach etwa 10-maligem Hin- und Herziehen ist das Gas ausreichend verbrannt. Nach dem Abkühlen des Na-Rohres wird der Hahn zur Apparatur mit Manometer geöffnet und der Druck abgelesen; darauf werden die Hähne der Dichte-Kolben geschlossen und diese zwecks Bestimmung der Dichte des Restgases gewogen. Aus den ermittelten Dichten, dem bekannten Volumen des Na-Rohres der Apparatur mit Manometer und der beiden Dichte-Kolben, sowie dem Druck wird die Menge des unverbrannten Gases im Restgas und des Stickstoffs (evtl. auch Wasserstoffs) berechnet. Der Inhalt des Na-Rohrs wird erst mit Alkohol, dann mit Wasser aufgenommen. Die Lösung wird bei C-haltigen Verbindungen durch einen Gooch-Tiegel vom C abfiltriert, der nach dem Trocknen bei 110° gewogen und dann verglüht wird. Der Glühverlust des Tiegels gibt nur einen ungefähren Anhalt für die C-Menge. Die Lösung enthält bei C-N-F-Verbindungen NaF und NaCN. CN' wird alkalisch nach Liebig<sup>3</sup>) titriert, F' als CaF<sub>2</sub> bestimmt.

Die Fluor-Bestimmung ist genau. Der N-Gehalt ergibt sich als Summe des CN-Stickstoffs und des elementar gefundenen; entsprechend weniger genau ist sein Wert. Der C-Gehalt ist wegen der Bildung von CN' und evtl. auch CO<sub>2</sub> noch weniger genau. So findet man für N und C zwar etwas zu kleine, aber für eine erste Informierung ausreichende Werte.

Wir bestimmen den Stickstoff deshalb, soweit irgend möglich, auch noch nach Dumas. Das in einer Glasfalle mit 2 Hähnen eingewogene Gas wird durch luft-freie CO<sub>2</sub>

<sup>3</sup>) schematisch z. B. O. Ruff u. F. Laass, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **188**, 214 [1929].

<sup>3</sup>) Treadwell, Analyt. Chemie II, S. 538.

in ein Verbrennungsrohr mit CuO-Cu gespült und der gebildete Stickstoff am Ende des Rohres in üblicher Weise in einem Azotometer aufgefangen.

Angewandt: 296.0 mg CF<sub>3</sub>.NO für C- und F-Bestimmung bzw. 94.4 mg (21.38 ccm) Gas für N-Bestimmung.

Ber. 35.9 mg C, 170.5 mg F, 10.69 ccm N. Gef. 32.5 mg C, 171.7 mg F, 10.50 ccm N.

Für die Messung des Dampfdrucks befand sich die Substanz in einer doppelwandigen, unten erweiterten Röhre; das Thermo-element war nackt in der Flüssigkeit. Die doppelwandige Röhre wurde in Petroläther-Bädern geeigneter Temperatur gekühlt; der Raum zwischen den beiden Mänteln wurde, nachdem die Substanz eindestilliert war, luft-leer gemacht. Zur Druckmessung fand wieder ein Quarz-Spiralmanometer als Nullinstrument in bekannter Weise Verwendung.

#### Einige Dampfdrucke der blauen Fraktion.

T °C abs.	T ° abs.	Pmm
—131.4	141.8	21.5
—114.4	158.8	90.0
—105.8	167.4	177.7
— 93.2	180.0	450.4
— 84.4	188.8	747.3

Die Siedetemperatur extrapoliert sich zu —84° bzw. 189.2° abs. Die Verdampfungswärme nach Clausius-Clapeyron beträgt 4018 cal/Mol. Die Troutonsche Konstante hat den Wert 21.2.

Schmelztemperatur: Die Schmelzkurve, aufgenommen mit einem zweifachen Kupferkonstantan-Thermo-element, das gegen ein Sauerstoff-Dampfdruck-Thermometer geeicht war, zeigte eine Haltezeit bei —196.6°. Das CF<sub>3</sub>NO hatte auch noch bei —205° die blaue Färbung.

Durch die Molekulargewichts-Bestimmung und die Analyse der blauen Fraktion erschien ihre Einheitlichkeit gesichert; auch der Verlauf der logarithmischen Dampfdruck-Kurve war mit der Annahme einer solchen im Einklang — nur die außerordentlich tiefe Lage der Schmelztemperatur und im Zusammenhang damit der weite Flüssigkeits-Bereich waren verdächtig. Die Untersuchung der chemischen Eigenschaften brachte denn auch wirklich den Beweis von dem Vorliegen einer Mischung der beiden möglichen Isomeren.

#### c) Die Fraktion ein Gemisch von Isomeren.

Das chemische Verhalten der Fraktion: Bekannte Mengen Gas wurden in Glaskölbchen bei Zimmertemperatur mit den Reagenzien zusammengebracht und soweit letztere flüssig waren, mit ihnen durchgeschüttelt. Nach jedem Versuch wurde die Menge und die Dichte des zurückgewonnenen Gases gemessen.

Das Ergebnis der Versuche zeigt die folgende Tabelle; die mit einem \* versehenen Versuche werden im Anschluß an die Tabelle noch genauer beschrieben.

Reagens:	Ergebnis:
Gewöhnl. Glas	} in 3 Stdn. keine Einwirkung; Menge, Dichte und Farbe erhalten.
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (96%); HNO <sub>3</sub> (60%);	
HCl (35%)	
HJ (25%)	
Hg	In 3 Stdn. keine Einwirkung.
CH <sub>3</sub> .COOH (100%)	Gas mit blauer Farbe gelöst, unter vermindertem Druck wieder abgegeben.
NaOH (8%)	Farbe verschwindet allmählich, innerhalb 2,5 Stdn. völlig*).
A-Kohle (1 g)	Gas in flüssig. Luft auf Kohle verdichtet, dann aufgegas, Farbe verschwunden**).
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ; CrO <sub>3</sub> in Eisessig; Carosche Säure; KMnO <sub>4</sub> + 10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; KMnO <sub>4</sub> + Eisessig, Perhydrol	} In 2 Stdn. keine Reaktion; Menge, Dichte und Farbe erhalten.
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in Eisessig	
H <sub>2</sub> S	Farbe in 30 Min. verschwunden*****). Gleiche Volumina Gas und H <sub>2</sub> S; keine Reaktion, Gase unverändert zurückerhalten.
Zinkstaub und Eisessig	In 3 Min Farbe verschwunden***).
H <sub>2</sub> mit Pd-Mohr mit verd. HCl	In 24 Stdn. Farbe verschwunden*****).
F <sub>2</sub>	Farbe rasch zerstört; wahrscheinlich CF <sub>4</sub> und NOF gebildet.

Für die angekreuzten Reaktionen geben wir nachstehend die Belegzahlen:

\*) Reaktion mit NaOH (8%): 42.1 ccm CF<sub>3</sub>.NO mit der Dichte M = 99.6 mit etwa 25 ccm NaOH (8%) geschüttelt; nach 2.5 Stdn. Gas aus dem Kolben gezogen, in einem Petroläther-Bad von -50° von seinem Wasser-Gehalt befreit und untersucht. Zurück-erhalten 40.6 ccm mit M = 100. In der Lauge nur Spuren F' und NO<sub>2</sub>'. Das neue Gas in flüssiger Luft fest und auch als Flüssigkeit farblos.

\*\*\*) Auf 1 g A-Kohle 50 ccm CF<sub>3</sub>.NO (= 99.6) in einer kleinen, durch flüssige Luft gekühlten Ampulle mit Hahn verdichtet; Kohle langsam auf Zimmertemperatur gebracht. Gas zunächst noch schwach blau, nach erneutem Verdichten auf der Kohle farblos. Gas durch Erwärmen der Ampulle auf 200° im Ölbad der Kohle wieder entzogen; zurückerhalten 48.4 ccm mit M = 100.4; nach Aussehen und Verhalten identisch mit dem in vorhergehenden Versuchen erhaltenen.

Da die Gasmenge und Gasdichte bei beiden, hier näher beschriebenen Versuchen praktisch unverändert geblieben waren, und da Versuche, die neuen Gase durch Fraktionieren aufzuspalten, nicht nur die Konstanz ihrer Dichte, sondern auch die Gleichheit ihres Dampfdrucks erwiesen, mußten die neuen Gase wirklich identisch und aus der Nitrosoverbindung CF<sub>3</sub>.NO einfach durch eine Umlagerung zu dem Isomeren CO(F).NF<sub>2</sub> entstanden sein.

#### Das Carbonylfluoramminfluorid CO(F).NF<sub>2</sub>.

Die Eigenschaften der neuen Verbindung haben wir bestmöglich ermittelt.

Für ihren Dampfdruck haben wir die folgenden Zahlen gefunden:

#### Dampfdruck des CO(F).NF<sub>2</sub>.

T <sub>abs.</sub>	Pmm	T <sub>abs.</sub>	Pmm
154	79.5	185.2	547.5
167.6	160	187	612.1
176	301.4	190.2	723.4

Die logarithmische Dampfdruckkurve läuft derjenigen der blauen Fraktion, nur um 2° verschoben, parallel und liefert als Siedetemperatur —82.4° C.

Die Schmelztemperatur des CO(F).NF<sub>2</sub> fanden wir durch Aufnehmen einer Schmelzkurve zu —152.5° gegenüber —196.6° der blauen Fraktion.

Das neue Gas ist außerordentlich indifferent. Es reagiert mit keinem der das CF<sub>3</sub>.NO verändernden Reagenzien. Um seine Aufspaltung zu COF<sub>2</sub> und NF<sub>3</sub> zu erzwingen, haben wir es z. B. mit Fluor in einem Platinrohr bei schwacher Rotglut behandelt — ohne Erfolg. Seine Beständigkeit gegen Fluor ist also noch größer als diejenige des ClF<sub>3</sub>.NF<sub>2</sub> (s. die Arbeit I); wir sehen in dieser Beständigkeit eine weitere Rechtfertigung seiner Formulierung als Derivat des NF<sub>3</sub>. Wie das CF<sub>3</sub>.NF<sub>2</sub> ist auch das CO(F).NF<sub>2</sub> gegen 30-proz. HJ beständiger als das NF<sub>3</sub>, welches bei 110° durch diese Säure allmählich unter Ausscheidung von Jod zu Stickstoff reduziert<sup>4)</sup> wird. Selbst tagelange Behandlung bei 110° verändert diese Substitutionsprodukte des NF<sub>3</sub> nicht. Eine Überraschung bringt auch der Vergleich des CO(F).NF<sub>2</sub> mit dem COF<sub>2</sub>. Das COF<sub>2</sub> wird durch Wasser schon bei Zimmertemperatur sehr schnell hydrolytisch zerstört; das CO(F).NF<sub>2</sub> auch bei höherer Temperatur nicht.

In Anbetracht der Beständigkeit des CO(F).NF<sub>2</sub> und der Leichtigkeit, mit der es aus CF<sub>3</sub>.NO entsteht, in Anbetracht auch der Ähnlichkeit des Dampfdrucks beider Verbindungen, mußte damit gerechnet werden, daß auch schon in der blauen Fraktion nicht nur das ClF<sub>3</sub>.NO, sondern auch das CO(F).NF<sub>2</sub> enthalten war. Der Unterschied in der Reaktionsfähigkeit beider Gase ermöglichte uns auch die Prüfung dieser Vermutung.

\*\*\*) Mit Zinkstaub und Eisessig wurden 57.5 ccm CF<sub>3</sub>.NO in einem Glas-kölbehen behandelt; nach 3 Min. war die blaue Farbe verschwunden. Das Gas wurde sofort wieder abgezogen und aus einem Petroläther-Bad von —50° vom Eisessig getrennt. Es blieb ein farbloser Gasrest von 28.2 ccm mit M = 101.2. 29.3 ccm waren verschwunden und, wie sich zeigte, basisch im Eisessig gebunden.

Die Zinkstaub-Eisessig-Lösung wurde alkalisch gemacht und im Vakuum bei vorgelegter, mit flüssiger Luft gekühlter Falle ausgekocht. Das ausdestillierende Wasser reagierte stark alkalisch und enthielt Methylamin; die im Kölbchen verbliebene Lösung enthielt das Fluor = 71.3 mg gegenüber 74.4 mg für die 29.3 ccm verschwundenen Gases.

\*\*\*\*) Mit Pd-Mohr in schwacher Salzsäure und 150 ccm H<sub>2</sub> wurden 36.9 ccm CF<sub>3</sub>.NO in einem 200-ccm-Kolben mit Hahn geschüttelt. Nach 24 Stdn. war die blaue Farbe verschwunden. Im Kolben verblieben nach Entfernen des Wasserstoffs und Trocknen des Restgases 17.1 ccm; M = 100.1.

In der sauren Lösung fanden sich zunächst nur Spuren Fluor. Wurde die Lösung aber alkalisch gemacht und dann wieder angesäuert, so war das Fluor in reichlicher Menge nachweisbar (48.2 mg F gegenüber 50.4 mg theor. für 19.8 ccm CF<sub>3</sub>.NO). Die alkalische Lösung ergab mit Nessler's Reagens die erwartete starke Reaktion.

Durch die Reaktionen mit Zinkstaub in Eisessig bzw. mit Platin-Mohr und Wasserstoff sind also in dem einen Fall 51%, in dem andern 53.7% des Ausgangs-Gases der blauen Fraktion reduziert und entfernt worden. Die farblosen Restgase hatten in beiden Fällen dieselbe Molekulargröße und waren offenbar als unser Isomeres CO(F).NF<sub>2</sub> schon im Ausgangs-Gas enthalten. Zu dem gleichen Schluß führte auch noch eine Oxydation des Ausgangs-Gases mit einer Lösung von Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in Eisessig.

<sup>4)</sup> Otto Ruff, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **197**, 280 [1931].

\*\*\*\*\*) 90.1 ccm des Ausgangsgases wurden mit der bereits erwähnten Lösung von Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (dargestellt durch Verreiben von KMnO<sub>4</sub> mit konz. Schwefelsäure zu gleichen Teilen und Dekantieren) geschüttelt. Nach 30 Min. war die blaue Farbe verschwunden. Das Gas wurde sofort abgezogen und aus einem Petroläther-Bad von —50° von mitübergegangenen Eisessig befreit. Seine Menge betrug jetzt 95.6 ccm. Das Molekulargewicht war auf 87.8 zurückgegangen. Die Erhöhung der Gasmenge war vermutlich durch einen kleinen CO<sub>2</sub>-Gehalt veranlaßt, der durch die Oxydation von im Hahn-Ansatz verbliebenem Fett gebildet war; deshalb wurde das Gas rasch mit Barytwasser gewaschen und dann aus einem Petroläther-Bad von —130° destilliert. Im Rückstand verblieb nun ein Tropfen Flüssigkeit, deren nähere Untersuchung wir uns noch vorbehalten; über gingen 44.8 ccm mit M = 100.6.

Wir haben aus 90.1 ccm CF<sub>3</sub>.NO bei der Oxydation mit Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> somit 44.8 ccm = 49.8% unverändert zurückerhalten, während 45.2 ccm, entsprechend 50.2%, unter Bildung des oben genannten Flüssigkeits-Tropfens mehr oder weniger weitgehend zerstört wurden.

Aus all diesen Versuchen ergibt sich eindeutig, daß die blaue Fraktion neben dem blauen Trifluor-nitroso-methan bzw. neben 50—52 Vol.-% CF<sub>3</sub>.NO auch 50—48% des farblosen Isomeren CO(F).NF<sub>2</sub> enthält. Die Farbe und der Geruch des reinen Trifluor-nitroso-methans dürften also doppelt so intensiv sein, als wir sie eingangs beschrieben haben und sein Dampfdruck etwa gleich dem von uns beobachteten. Dagegen wird die Schmelztemperatur des reinen CF<sub>3</sub>.NO wesentlich höher liegen, als die von uns beobachtete — vielleicht nahe derjenigen des CO(F).NF<sub>2</sub>, d. h. bei etwa —152°.

#### Zusammenfassung.

1) Das Trifluor-nitroso-methan entsteht bei der Einwirkung von Fluor auf technisches AgCN dank dem AgNO<sub>3</sub>-Gehalt, evtl. auch Ag<sub>2</sub>O-Gehalt dieses Cyanids. — 2) Die aus den Reaktionsprodukten der Fluorierung isolierbare, von uns zunächst als reines Trifluor-nitroso-methan angesprochene blaue Fraktion entspricht nach Molekulargröße und Analyse in allen ihren Teilen dem Atomverhältnis CF<sub>3</sub>NO. Ihr Dampfdruck und die Schmelztemperatur wurden gemessen, ihr chemisches Verhalten untersucht. — 3) Die Fraktion enthält aber, neben dem CF<sub>3</sub>.NO auch noch dessen Umlagerungsprodukt CO(F).NF<sub>2</sub>. Das CO(F).NF<sub>2</sub> ist chemisch so reaktionsträg, daß das festgestellte chemische Verhalten der blauen Ausgangs-Fraktion praktisch gleich demjenigen des reinen CF<sub>3</sub>.NO ist.