

Nach dem Vermischen der Säure mit aus Erucasäure bereiteter Behensäure wurde keine Depression des Schmp. beobachtet.

4.333, 3.174 mg Säure: 12.455, 8.990 mg CO₂, 5.010, 3.630 mg H₂O. — 0.195, 0.216 mg Säure in 2.171, 2.643 mg Campher: Δ = 10.2°, 9.6°.

C₂₂H₄₄O₂. Ber. C 77.55, H 13.04, Mol.-Gew. 340.
Gef. „ 78.40, 77.25, „ 12.94, 12.80, „ 356, 341.

3.436 mg Anilid: 10.190 mg CO₂, 3.650 mg H₂O. — 2.389 mg Anilid: 0.071 ccm N (25°, 763 mm).

C₂₈H₄₀ON. Ber. C 80.88, H 11.89, N 3.37.
Gef. „ 80.88, „ 11.88, „ 3.39.

Wir danken der Justus-Liebig-Gesellschaft verbindlichst für das dem einen von uns (Grasshof) gewährte Stipendium, ferner danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung, die auf dem Gebiete des oxydativen Abbaues der Sapogenine gewährt wurde.

476. Paul Baumgarten und Eberhard Müller: Über das Anlagerungsprodukt von Borfluorid an Kaliumsulfat.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]
(Eingegangen am 31. Oktober 1936.)

Borfluorid ähnelt in seinem chemischen Verhalten vielfach dem Schwefeltrioxyd, besonders insofern, als es sich gleich diesem an die verschiedensten anorganischen und organischen Verbindungen anzulagern vermag. Begründet liegt diese Übereinstimmung in dem sehr wahrscheinlich gleichen (ebenen) Bau der Moleküle von Borfluorid und Schwefeltrioxyd¹⁾ und in der gleichen Konfiguration ihrer Valenzelektronen²⁾. In

beiden Molekülen haben wir Elektronen-Sextette, $\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{F}}\text{:} \\ \text{:}\ddot{\text{F}}\text{:B}\text{:}\ddot{\text{F}}\text{:} \end{array}$ und

$\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:S}\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \end{array}$, die sich durch Anlagerung an ein einsames Elektronenpaar einer anderen Verbindung zum Oktett zu ergänzen suchen.

So lagert sich Schwefeltrioxyd an Kaliumsulfat, $\text{K}_2 \left[\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:S}\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \end{array} \right]$, an

und bildet Kalium-pyrosulfat, $\text{K}_2 \left[\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \quad \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:S}\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:S}\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \quad \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \end{array} \right]$ ³⁾. Und ganz ähnlich verhält sich Borfluorid. Es addiert sich ebenfalls an Kaliumsulfat

¹⁾ W. H. Zachariasen, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 2129 [1931].

²⁾ G. N. Lewis, Die Valenz und der Bau der Atome und Moleküle [1927], S. 102.

³⁾ P. Baumgarten, B. **64**, 1504 [1931].

und gibt damit ein Anlagerungsprodukt, dem man, der Pyrosulfat-

Formulierung entsprechend, die Formel $K_2 \left[\begin{array}{ccc} \ddot{O} & \ddot{F} & \\ \vdots & \vdots & \\ \ddot{O} & \ddot{S} & \ddot{O} & \ddot{B} & \ddot{F} & \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \\ \ddot{O} & & \ddot{F} & & \ddot{F} & \\ \vdots & & \vdots & & \vdots & \end{array} \right]$ erteilen

wird. Während sich aber Schwefeltrioxyd mit fein gepulvertem Kaliumsulfat schon bei gewöhnlicher Temperatur vereinigt⁴⁾, geht die Umsetzung von Borfluorid, auch mit fein gepulvertem Sulfat, erst bei erhöhter Temperatur vor sich.

Beschreibung der Versuche.

Das zur Anwendung kommende Borfluorid wurde aus einem Gemisch von 39 g Natriumborfluorid, 7 g Bortrioxyd und 120 ccm konz. Schwefelsäure⁵⁾ durch Erhitzen (Schwefelsäure-Bad) in einem Glaskolben von etwa 250 ccm Inhalt entwickelt. Der eingeschliffene Verschluss trug ein mit Trichter versehenes Steigrohr und war durch ein Ableitungsrohr mit einer Schliff-Gaswaschflasche verbunden. Diese enthielt mit gepulvertem Bortrioxyd bestreute Glaswolle und wurde in einer Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt. Das so von etwa beigemischtem Fluorwasserstoff befreite Borfluorid traf dann in einem erweiterten Glasrohr auf ein mit Kaliumsulfat in dünner Schicht beschicktes Porzellanschiffchen. Das Reaktionsrohr war mit einer Kappe verschlossen, durch die das mit einem eingeschalteten Phosphor-pentoxyd-Rohr versehene Ableitungsrohr für das überschüssige Borfluorid ging. Sämtliche Verbindungen der einzelnen Teile der Apparatur bestanden aus Glasschliffen. Das zur Reaktion kommende Kaliumsulfat wurde zuvor fein gepulvert und ausgeglüht. Um es mit Borfluorid in Reaktion zu bringen, wurde der die Länge des Schiffchens ausmachende Teil des Reaktionsrohres mit einer Flamme, vorsichtig fächernd, erhitzt. Das Kaliumsulfat sinterte und gab schließlich unter Aufnahme von Borfluorid eine dünnflüssige Schmelze, wobei die Reaktion in Richtung des Borfluorid-Stromes langsam fortschritt. Man setzte das Erhitzen unter Vermeidung von Überhitzung, die leicht am Auftreten von Blasen in der Schmelze zu erkennen ist, so lange fort, bis alles Kaliumsulfat in angegebener Weise umgesetzt war. Dabei erwies es sich als günstig, das Reaktionsrohr gegen Ende der Reaktion um seine eigene Achse ein wenig hin und her zu drehen, um die Schmelze mit möglichst großer Oberfläche mit dem Borfluorid in Berührung zu bringen. Eine Untersuchung der bei der Umsetzung herrschenden Temperaturen zeigte, daß das Schmelzen von Kaliumsulfat in Borfluorid bei ungefähr 240° einzutreten beginnt (schon in Reaktion getretenes Sulfat schmilzt auch bei tieferer Temperatur) und daß bei etwa 270° bereits Zersetzung der Schmelze unter Blasenbildung einsetzt. Nach Beendigung der Reaktion läßt man im Borfluorid-Strom erkalten und verdrängt darauf das Borfluorid durch Überleiten von trockener Luft.

An Borfluorid nahmen auf:

0.5 g K_2SO_4 ; 0.19 (0.195) g BF_3 ; 1.2 g K_2SO_4 ; 0.465 (0.467) g BF_3 ; 1.5 g K_2SO_4 ; 0.58 (0.584) g BF_3 ; 2.0 g K_2SO_4 ; 0.74 (0.778) g BF_3 .

Die in Klammern stehenden Zahlen geben die Werte an, die sich für 1 Mol. Borfluorid auf 1 Mol. Kaliumsulfat berechnen.

⁴⁾ H. Schulze, B. 17, 2705 [1884].

⁵⁾ H. Schiff, A. Suppl. 5, 172 [1867].

Weiteres Überleiten von Borfluorid unter Erhitzen bedingte keine vermehrte Gewichtszunahme.

Das in angegebener Weise gewonnene Kaliumsulfat-Borfluorid stellt eine weiße, teilweise glasklare, krystallinisch erstarrte Schmelze dar. Die gepulverte Substanz ist außer in Wasser, worin aber Zersetzung eintritt, unlöslich. Sie wurde daher ohne weiteres zur Analyse verwandt.

Die Kalium-Bestimmung zeigte, in üblicher Weise ausgeführt, wegen im Kaliumsulfat verbleibenden Bors stets zu hohe Werte. Die Analysesubstanz wurde deswegen zuerst mit Schwefelsäure und Flußsäure und noch ein- bis zweimal mit Flußsäure allein abgeraucht, aber stets so, daß noch etwas Schwefelsäure zurückblieb. Nachdem die Dämpfe sich durch Prüfung mit der Flamme als borfrei erwiesen hatten, wurde wie üblich zur Gewichtskonstanz gebracht. Der Bor-Gehalt wurde volumetrisch nach einer von von Wherry und Chapin⁶⁾ gegebenen Vorschrift bestimmt, wobei die endgültige Titration mit Barytlaugé unter Verwendung von Mannit vorgenommen wurde. Zur Fluor-Bestimmung titrierte man mit salzsaurer Zirkonoxychlorid-Lösung und Purpurin als Indicator⁷⁾.

0.1029 g Sbst.: 0.0736 g K_2SO_4 . — 0.2265 g Sbst.: 0.2197 g $BaSO_4$. — 0.3005 g Sbst.: 12.45 ccm Barytlaugé (1 ccm äquivalent 1.058 mg B). — 28.85 mg Sbst.: 19.2 ccm $ZrOCl_2$ -Lsg. (1 ccm/0.824 mg Zr).

K_2SO_4 , BF_3 (242.08). Ber. K 32.30, SO_4 39.68, B 4.47, F 23.54.
Gef. „ 32.10, „ 39.91, „ 4.38, „ 22.65.

Die Zersetzung des Kaliumsulfat-Borfluorids beim Erhitzen ist bereits erwähnt worden. Hinzuzufügen ist, daß dabei ein farbloses Destillat auftritt, das bor- und fluorhaltig ist. Die Untersuchung dieses Zersetzungsproduktes steht noch aus. Sie soll wie auch das Studium der Einwirkung von Borfluorid auf Salze anderer Mineralsäuren weiter verfolgt werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sprechen wir für die Unterstützung dieser Arbeit unseren verbindlichsten Dank aus.

477. Ernst Koenigs, Hans Bueren und Gerhard Jung: Über 3.4-Pyrido-pyrazin und ein Pyridyl-benzotriazol.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]
(Eingegangen am 21. Oktober 1936.)

In drei in letzter Zeit erschienenen Arbeiten¹⁾ hat O. Bremer u. a. Triazol-Derivate beschrieben, die sich vom 3.4-Diamino-pyridin ableiten. Teilweise hat er dabei als Ausgangsmaterial das von K. Freter und dem einen von uns²⁾ dargestellte 3-Nitro-4-chlor-pyridin benutzt. Leider hat er übersehen, daß inzwischen über die Gewinnung eines sehr viel reineren Präparates berichtet worden ist³⁾. Hier ist auch erwähnt und durch Analyse belegt, daß das von uns erhaltene Chlorierungsprodukt des Oxy-nitro-pyridins als salzsaures Salz vorliegt, was O. Bremer besonders hervorhebt. Dies reinere Präparat ist viel reaktionsfähiger als das nach der alten Vorschrift dargestellte. Während

⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **30**, 1691 [1908].

⁷⁾ I. M. Kolthoff u. M. E. Stansby, Ind. Engin. Chem. Analyt. Edit. **6**, 118 [1934].

¹⁾ A. **514**, 279 [1934]; **518**, 274 [1935]; **521**, 286 [1936].

²⁾ E. Koenigs u. K. Freter, B. **57**, 1189 [1924].

³⁾ E. Koenigs u. A. Fulde, B. **60**, 2107 [1927].