

4. Titration der Odén-Sole nach der Sulfitmethode von Kurtenacker¹²⁾: Zu 30 ccm einer auf 70–80° erwärmten 1 n Na₂SO₃-Lösung fügt man unter Umschütteln tropfenweise 10 ccm Odén-Sol. Nach jedem Zusatz muß man schütteln, bis die Trübung oder die Gelbfärbung verschwunden ist; gibt man alles Sol auf einmal zu, so kann es – besonders bei konzentrierteren Solen – zu einer Zusammenballung des ausgefallenen Schwefels kommen, der sich dann nur sehr langsam in der Sulfitlösung auflöst. Nach Abkühlen der zuletzt wasserhellen Flüssigkeit wird das überschüss. Sulfit durch Zusatz von 10 ccm 40-proz. Formaldehydlösung gebunden. Man säuert mit 40 ccm 10-proz. Essigsäure an und titriert das gebildete Thiosulfat mit n_{10} Jod.

5. Versuch zur Fraktionierung eines submikroskopischen Odén-Sols mittels [Co(en)₂Cl₂]Cl-Lösung: Ein frisch vorbereitetes, submikroskopisches Odén-Sol wird mit 10-proz. [Co(en)₂Cl₂]Cl-Lösung fraktioniert. Die Niederschläge fallen zuerst fast weiß aus; beim Trocknen nehmen sie jedoch die grüne Farbe des Praseo-kobaltions an. Die Salze werden auf die l. c.¹⁰⁾ beschriebene Weise analysiert. Die Ergebnisse der Fraktionierung zeigt Tafel 4.

Tafel 4. Versuch zur Fraktionierung eines Odén-Sols mit Kobalt(III)-praseo-dien-chlorid-Lösung

Fraktion	Ausbeute g	[Co(en) ₂ Cl ₂]Cl-Lösung ccm	% S	% [Co(en) ₂ Cl ₂]	Atomzahl x des Schwefels
C ₁	0.2	1	75.6	17.75	66.5
C ₂	0.4	1	76.8	17.65	67.9
C ₃	0.4	1	75.4	16.9	69.5
C ₄	1.4	1	75.2	17.1	68.5

6. Prüfung auf Vollständigkeit der Koagulation der Odén-Sole mit [Co(en)₂Cl₂]Cl-Lösung: Hierzu wurden von 5 verschiedenen Odén-Solen jeweils 2 Proben von 10 ccm entnommen. In der einen Probe wurde der Gesamtschwefel nach Bromoxydation durch Fällung als BaSO₄ bestimmt. Die andere Probe wurde mit einem Überschuß an [Co(en)₂Cl₂]Cl-Lösung versetzt, der erhaltene Niederschlag gewaschen, getrocknet und analysiert. Die im Niederschlag und im Sol gefundenen Schwefelmengen zeigen nur unwesentliche Unterschiede:

Gesamtschwefel	im Sol	24.8	61.2	125.3	128.0	154.5 mg
	im Koagulat	23.3	60.0	123.5	125.2	152.0 mg

335. Georg Oláh, Ladislaus Noszkó, Stefan Kuhn und Michael Szelke: Darstellung von Nitrosaminen, Alkylnitriten und Alkylnitraten mit Nitrosyl- bzw. Nitryl-tetrafluoro-borat

[Aus dem Chemischen Zentralforschungsinstitut der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest]

(Eingegangen am 25. Juni 1956)

Durch Umsetzung von Nitrosyl-tetrafluoro-borat mit sekundären Aminen können Nitrosamine, von Nitrosyl- bzw. Nitryl-tetrafluoro-borat mit Alkoholen Alkylnitrito bzw. Alkylnitrate dargestellt werden.

A. Nitrosierung sekundärer Amine (mit L. Noszkó)

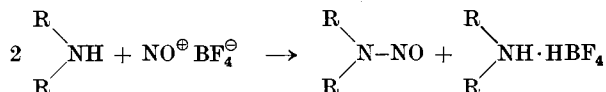
Bereits S. A. Wosnessenski und P. P. Kurski¹⁾ haben die Umsetzung von NOBF₄ mit Anilin über Phenyldiazonium-tetrafluoro-borat zu Fluorbenzol untersucht. Neuerdings haben U. Wannagat und G. Hohlstein²⁾ über die

¹⁾ J. Chim. gén. USSR. 8, 524 [1938]; C. 1938 II, 1747.

²⁾ Chem. Ber. 88, 1842 [1955].

Umsetzung von NOBF_4 mit aromatischen primären Aminen in wasserfreien Lösungsmitteln über die Diazonium-tetrafluoro-borate zu den entsprechenden Arylfluoriden berichtet, während über die Umsetzung von NOBF_4 mit sekundären Aminen bisher noch nichts bekannt geworden ist.

Wir konnten feststellen, daß das Nitrosyl-tetrafluoro-borat zur Nitrosierung sekundärer Amine im Sinne folgender Gleichung allgemein anwendbar ist, wobei der Überschuß des Amins als Säurebindungsmitel dient.



Die Reaktion kann in wasserfreiem Medium mit guter Ausbeute durchgeführt werden. Diese neue Darstellungsmethode von Nitrosoaminen ist gleichzeitig ein weiterer präparativer Beweis für den elektrophilen Charakter der Nitrosierung durch NO^{\oplus} .

Die Ergebnisse der Nitrosierungen sekundärer Amine mit NOBF_4 zeigt Tafel 1.

Tafel 1. Übersicht über die dargestellten Nitrosamine

Nitrosamin von	Sdp. °C	Ausbeute % d. Th.	Formel Äquiv.-Gew.	N %	
				ber.	gef.
Diäthylamin	175	88	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{ON}_2$ (102.1)	27.43	27.36
Äthylanilin	130/20 Torr	80	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{ON}_2$ (150.2)	18.66	18.40
Methylbenzylamin .	158/26 Torr	86	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{ON}_2$ (150.2)	18.66	18.53
Morpholin	139–140/25 Torr	78	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$ (116.1)	24.14	24.16
Piperidin	215	88	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{ON}_2$ (114.2)	24.54	24.42

B. Darstellung von Alkylnitriten und Alkylnitrat

(mit S. Kuhn und M. Szelke)

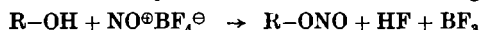
Vor kurzem berichteten wir³⁾ über die Anwendung von Nitrosyl- bzw. Nitryl-tetrafluoro-borat zu aromatischen Substitutionsreaktionen. Letzteres erwies sich als ein allgemein anwendbares, kräftiges neues Nitrierungsmittel von rein elektrophiler Natur. Das Nitrosyl-tetrafluoro-borat konnte in einigen Fällen auch zur Nitrosierung aktivierter aromatischer Kerne benützt werden. Die primär entstehenden Nitrosoverbindungen reagieren aber mit Nitrosyl-tetrafluoro-borat zu harzigen, stickstoff-freien Produkten weiter.

Zur Darstellung von Alkylnitriten und Alkylnitrat untersuchten wir die Reaktion von Nitrosyl- bzw. Nitryl-tetrafluoro-borat mit Alkoholen. E. Wilke-Dörfurt und G. Balz⁴⁾, die das Nitrosyl-tetrafluoro-borat zuerst dargestellt haben, erwähnten bei der Beschreibung seiner Eigenschaften, daß es „mit Methylalkohol sofort Methylnitrit bildet“. Weitere Angaben zur Herstellung von Alkylnitriten bzw. -nitrat durch Nitrosyl- bzw. Nitryl-tetrafluoro-borat waren uns aus der Literatur nicht bekannt geworden.

³⁾ G. Oláh u. S. Kuhn, Chem. and Ind. 1956, 98; Naturwissenschaften 43, 59 [1956]; G. Oláh, S. Kuhn u. A. Mlinko, J. chem. Soc. [London], im Druck.

⁴⁾ Z. anorg. allg. Chem. 159, 219 [1927].

Alkohole reagieren mit Nitrosyl-tetrafluoro-borat nach folgender Gleichung:

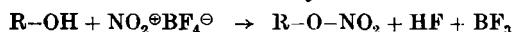


Da das entstehende Alkylnitrit sehr säureempfindlich ist, muß es der Wirkung der Fluorwasserstoffsäure möglichst schnell entzogen werden. Methyl- und Äthylnitrit destillieren während der Reaktion zum größten Teil sofort über und werden so durch die gleichzeitig entstehende Fluorwasserstoffsäure nicht in größerem Maße hydrolysiert. Während Methylnitrit, in Bestätigung der Angaben von Wilke-Dörfurt und Balz, und ebenso Äthylnitrit nach dieser Methode präparativ dargestellt werden können, muß zur Darstellung der höheren Homologen dem Reaktionsgemisch wasserfreies Natriumcarbonat zugesetzt werden, um die Fluorwasserstoffsäure zu neutralisieren. Die Ergebnisse der Darstellung einiger Alkylnitrite zeigt Tafel 2.

Tafel 2. Übersicht über die dargestellten Alkylnitrite (RONO)

R	Sdp. °C	Ausbeute % d. Th.	Darstellungs- methode
CH ₃	-14 bis -10	56	a)
C ₂ H ₅	16-20	57.5	
<i>n</i> -C ₃ H ₇	45-50	36.4	b)
<i>n</i> -C ₄ H ₉	72-78	42	
<i>iso</i> -C ₆ H ₁₁	87-105	48	

Bei der Reaktion von Alkoholen mit Nitryl-tetrafluoro-borat



ist das entstehende Alkylnitrat gegen Säurehydrolyse nur wenig empfindlich, und es bedarf daher keines Säurebindungsmittels. Die Ergebnisse der Darstellung von einigen Alkylnitraten zeigt Tafel 3.

Tafel 3. Übersicht über die dargestellten Alkylnitratre (RONO₂)

R	Sdp. °C	<i>n</i> _D ²⁰	Ausbeute % d. Th.	Summen- formel Äquiv.-Gew.	N %		F %	
					ber.	gef.	ber.	gef.
CH ₃	64-65		87					
C ₂ H ₅	87-88		92.5					
<i>n</i> -C ₃ H ₇	109-110		87					
<i>n</i> -C ₄ H ₉	135-136		91					
<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	109-111/19 Torr		85.5					
C ₂ H ₄ F ^{*)}	126-128	1.394	88	C ₂ H ₄ O ₃ NF (109.1)	12.84	12.53	17.43	17.21
C ₂ H ₄ Cl	149-150		85					
C ₂ H ₄ Br	164-165		85.5					
CF ₃ CH ₂ ^{*)}	72-73	1.320	72	C ₂ H ₂ O ₃ NF ₃ (145.0)	9.65	9.62	39.31	38.97

*) In der Literatur noch nicht beschriebene Nitratre.

Da Nitryl- und Nitrosyl-tetrafluoro-borat heute leicht zugänglich sind, können auf die beschriebene Weise beliebige Alkylnitratre und Alkylnitrite leicht dargestellt werden.

Beschreibung der Versuche

Nitrosyl-tetrafluoro-borat bereiteten wir nach der von Wosnessenski und Kurski¹⁾ beschriebenen Modifikation der Methode von G. Balz und E. Mailänder⁵⁾ (siehe auch l. c.²⁾), Nitryl-tetrafluoro-borat nach einer Modifikation⁶⁾ der Methode von M. Schmeißer und S. Elischer⁷⁾.

A. Reaktion von Nitrosyl-tetrafluoro-borat mit sek. Aminen

Zu einer absol. ätherischen Lösung von 0.2 Mol des sek. Amins gaben wir in kleinen Portionen unter kräftigem Rühren und Eiskühlung 11.7 g (0.1 Mol) frisch sublimiertes Nitrosyl-tetrafluoro-borat, rührten dann noch 10 Min. kräftig weiter, filtrierten das ausgeschiedene Aminsalz ab, trockneten das äther. Filtrat mit Na_2SO_4 und fraktionierten es durch eine kleine Laboratoriumskolonne. Ergebnisse siehe Tafel 1.

B. 1. Umsetzungen von Nitrosyl-tetrafluoro-borat mit Alkoholen

Methode a): In einem dreihalsigen, mit eingeschlipfemem Rührer, Rückflußkühler und geschlossenem Pulver-Zufüger versehenen Kolben gaben wir zu 0.5 Mol absol. Methanol bzw. Äthanol unter kräftigem Rühren und Eiskühlung 23.5 g (0.02 Mol) i. Vak. sublimiertes reines Nitrosyl-tetrafluoro-borat in kleinen Portionen. Das entstehende Methyl- bzw. Äthylnitrit führten wir von der Spitze des Rückflußkühlers (der Kühler wird im Falle des Äthylnitrits nur mit stehendem Wasser gekühlt) durch einen Wäscher mit 10-proz. Kalilauge und dann durch einen mit Calciumchlorid gefüllten Turm. Das Produkt wird in einer mit Aceton-Trockeneis bzw. Eis-Kochsalz-Mischung gekühlten Vorlage aufgefangen und destilliert.

Methode b): Zu 0.5 Mol absol. *n*-Propyl-, *n*-Butyl- bzw. Isoamylalkohol gaben wir 6 g wasserfreies Natriumcarbonat und dann bei -10° , wie unter Methode a) beschrieben, 0.2 Mol frisch sublimiertes Nitrosyl-tetrafluoro-borat. Nach Beendigung der Reaktion wurde filtriert, der anorganische Niederschlag mit einigen cem des entspr. Alkohols gewaschen und das Alkylnitrit durch eine normale kleine Laboratoriumskolonne abdestilliert. Ergebnisse siehe Tafel 2.

2. Umsetzung von Nitryl-tetrafluoro-borat mit Alkoholen

Zu 0.3 Mol des entspr. Alkohols gaben wir unter kräftigem Rühren in kleinen Portionen 13.3 g (0.1 Mol) trockenes Nitryl-tetrafluoro-borat. Im Falle des Methyl-, Äthyl-, *n*-Propyl- und *n*-Butylalkohols war die Reaktion heftig und mußte unter Wasserkühlung durchgeführt werden. Mit *n*-Octylalkohol verlief sie viel mäßiger, ähnlich wie mit Glykolchlor- bzw. Glykolbromhydrin, so daß Außenkühlung nicht erforderlich war. Beim Glykolfluorhydrin mußte sogar auf 40° erwärmt werden, und beim Trifluoräthanol vollzog sich die Reaktion so langsam, daß das Reaktionsgemisch bis zur völligen Umsetzung und zum Verschwinden des festen Nitryl-tetrafluoro-borats zum milden Sieden unter Rückfluß erwärmt werden mußte.

Nach beendeter Reaktion gossen wir das Reaktionsgemisch in Wasser; trennten die organische Phase ab, wuschen säurefrei, trockneten mit CaCl_2 und fraktionierten das Alkylnitrat in üblicher Weise.

⁵⁾ Z. anorg. allg. Chem. 217, 162 [1934].

⁶⁾ G. Oláh, S. Kuhn u. A. Mlinko, J. chem. Soc. [London], im Druck.

⁷⁾ Z. Naturforsch. 7 b, 583 [1952]; Dtsch. Bundes-Pat. 918506 [1955]; C. 1955, 4184.