

Es kann hiernach die von Schiff als Digallussäure bezeichnete Substanz nicht erhalten werden.

Ich kann es hier nicht verschweigen, dass ein ähnlicher Zweifel mir auch bezüglich der mittelst Phosphoroxchlorid dargestellten Digallussäure gekommen ist, umsomehr als Schiff selbst gesteht, dieselbe noch niemals phosphorfrei in Händen gehabt zu haben. Statt sie mit wohlbestimmten Eigenschaften zu charakterisiren, vermuthet er nur deren Existenz und deren Identität mit dem natürlichen Tannin in Folge einiger indirecter Versuche. Hierüber kann ich jedoch nichts behaupten, da ich mich von der Richtigkeit der Untersuchungen Schiff's durch Wiederholung seiner Versuche weder überzeugt habe, noch es fernerhin zu thun gedenke.

Einen ausführlicheren Bericht über vorstehende Arbeiten werde ich in Kürze in der *Gazzetta chimica* veröffentlichen. Da die Resultate dieser Untersuchungen mir zur Genüge beweisend zu sein scheinen und Jedermann dieselben leicht wiederholen kann, so gedenke ich nicht wieder auf dieses Thema zurückzukommen.

Rom, Istituto chimico, im Juli 1879.

#### 400. Fr. Landolph: Ueber die Einwirkung des Fluorbors auf Aceton.

(Eingegangen am 5. August.)

Ich habe bereits vor längerer Zeit dargethan, dass das Fluorbor auf organische Substanzen, die leicht Wasser verlieren, wasserentziehend einwirkt. Campher zum Beispiel wird wie durch Chlorzink in Cymol übergeführt. Gleichzeitig entstehen aber dabei noch andere, theils flüssige, theils gasförmige Kohlenwasserstoffe, deren Auftreten auf die Constitution des Camphers nicht unwichtige Schlüsse ziehen lassen. (*Comptes rendus de l'academie des sciences de Paris* du 2. Juillet 1877.)

Fluorbor kann übrigens auch so auf organische Substanzen einwirken, dass eine directe Spaltung dieser Körper in verschiedene Produkte stattfindet, ohne dass bei dieser Reaction eigentlich Wasser entzogen wurde. Ein solches findet statt bei der Einwirkung des Fluorbors auf Anethol, das geradeauf in zwei Verbindungen zerlegt wird, nämlich in Anisol und in einen der Formel  $C_{11}H_{16}O$  entsprechenden Körper.

Auf gewisse Körperklassen, wie die Aldehyde und die Acetone, ist nun die Einwirkung des Fluorbors ganz anderer und eigenthümlicher Art, wie sogleich, was vorläufig das Aceton anbelangt, gezeigt werden soll.

Ich habe unlängst, (*Comptes rendus*, 10. Juin 1878) gestützt auf Versuche, die mit Acetaldehyd, Valeraldehyd, Benzaldehyd, Aceton, Methylnonylketon und Campher angestellt wurden, ein allgemeines Gesetz ausgesprochen, dahinlautend, dass die Aldehyde und die Acetone sich mit Fluorbor in bestimmten Gewichtsverhältnissen, und zwar Aequivalent für Aequivalent, vereinigen. Etwas ähnliches scheint mit den Amiden stattzufinden. Anilin z. B. vereinigt sich direct mit Fluorbor zu einer in kurzen, feinen, glänzenden Nadeln krystallisierenden Verbindung. Ein Gleiches gilt für Brucin, nur dass hier auf ein Aequivalent Brucin zwei Aequivalente Fluorbor kommen. Ich vermute, dass sämmtliche Amide sich in dieser Beziehung ähnlich verhalten werden, und dass weiter, wie mir scheint, jeder Amidogruppe ein Molekül Fluorbor entsprechen müsse. Dies zu entscheiden hängt natürlich von künftigen Untersuchungen ab.

Vorliegende Mittheilung hat vorläufig zum Zweck die durch Einwirkung des Fluorbors auf Aceton entstehenden Produkte etwas näher zu beschreiben, und es sollte mir im höchsten Grade angenehm sein, diese Verbindungen später genauer studiren zu können um ihre Constitution mit Sicherheit festzustellen.

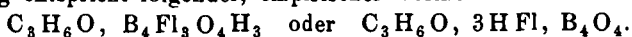
Das zu diesem Versuche verwandte Aceton war chemisch rein. Das Fluorbor wurde auf gewöhnliche Weise durch Erhitzen eines Gemisches von concentrirter Schwefelsäure mit geschmolzener, gepulverter Borsäure und Fluorcalcium dargestellt. Die Absorption des Gases durch Aceton ist ausserordentlich heftig und mit der Absorption von Ammoniak aber von Chlorwasserstoffsäure durch Wasser zu vergleichen. Es findet dabei eine nicht unbedeutende Temperaturerhöhung statt. Als Endprodukt resultirt eine schwere, dunkel gefärbte und etwas schwer flüssige Verbindung, die jedoch nicht unzersetzt flüchtig ist. Bei der ersten Destillation nämlich entweichen Ströme weisser, sauer reagirender Dämpfe von Fluorbor dem wahrscheinlich Fluorwasserstoffsäure beigemengt ist. Das auf diese Weise erhaltene Destillat siedet von 120—160° und stellt eine gelblich gefärbte Flüssigkeit dar. Gleichzeitig bilden sich dabei noch in geringer Menge Kohlenwasserstoffe, die in Folge ihres geringen specifischen Gewichtes leicht mittelst eines Scheidetrichters von dem Hauptprodukte getrennt werden können. Von 160—200° geht sehr wenig über und der Retortenrückstand besteht nun aus einer schwarzen, schwer flüssigen Masse, die erst bedeutend über 200° siedet und die ich auch, indem kein constanter Siedepunkt vorlag, keinem weiteren Studium unterzogen habe.

Das durch die erste Destillation des Fluorboracetons entstehende und zwischen 120 und 160° siedende Produkt, getrennt von den Kohlenwasserstoffen, wurde nun am Rückflusskühler so lange zum Sieden erhitzt, als noch eine merkliche Entwicklung der bereits er-

wähnten, weissen Nebel stattfand, und hierauf fractionirt. Auf diese Weise gelang es mir leicht, folgende Verbindungen zu isoliren:

### I. $\alpha$ -Fluorborsäureaceton.

Dieser Körper, eine leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit darstellend, siedet zwischen 120 und 122° und kann nicht in einem Kältegemisch zur Krystallisation gebracht werden. Seine Zusammensetzung entspricht folgender, empirischer Formel:



Die Resultate der Analyse sind folgende:

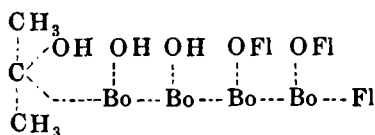
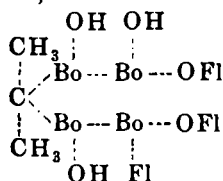
	Gefunden		Berechnet
C	16.88	16.79	15.93
H	4.01	4.02	3.98
Fl	25.3	—	25.22
Bo	20.15	—	19.47.

Man sieht, dass der Kohlenstoff etwas zu hoch ist. Dies ist jedenfalls dem Umstande zuzuschreiben, dass dem Körper eine geringe Menge des ursprünglichen Produktes beigemischt bleibt, das jedenfalls bedeutend reicher an Kohlenstoff ist.

Bei der Verbrennung dieses Körpers mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome findet beim Beginn des Erhitzen eine heftige Explosion statt. Die Substanz brennt momentan mit prachtvoll grünem Lichte, das blitzähnlich die Röhre durchzieht. Dabei wird das flüssige Fluorborsäureaceton durch Oxydation in eine feste, weisse Verbindung verwandelt, die bei stärkerem Erhitzen sublimirt und ruhig verbrennt.

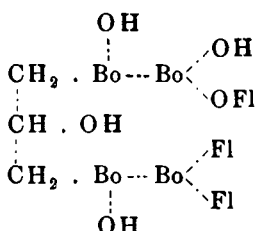
Was die Constitution dieses Körpers anbelangt, so kann darüber vor der Hand nichts Bestimmtes mitgetheilt werden. Es kann derselbe vielleicht als eine ätherartige Verbindung einer bestimmten Fluorwasserstoffborsäure aufgefasst werden. Vielleicht aber auch haben wir es hier mit einer neuen eigenthümlichen Klasse von organischen Verbindungen zu thun, was mir wahrscheinlicher scheint.

Ich erlaube mir, vermuthungsweise hier einige Formeln mitzutheilen, die vielleicht nicht ganz aus der Luft gegriffen sind.



Es wäre dies für den Fall denkbar, wo der Angriff der in das Acetonmolekül eintretenden Elemente in der Carboxylgruppe stattfinden würde, was, wie ich glaube, der Wahrheit am nächsten liegt.

Folgende Formel würde für den Fall aufgestellt werden können, wo der Angriff in den beiden Methylgruppen sich zeigen würde.



Dabei kann man nach Belieben die Gruppen OH, OFl, Fl mit einander vertauschen; ich ziehe jedoch vor, das Fluor an das Ende der Kette der Boratome zu versetzen, indem der sogleich zu beschreibende Körper kein Fluor, wohl aber noch Bor und Sauerstoff enthält.

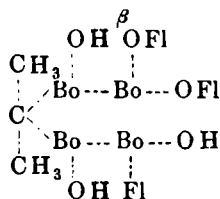
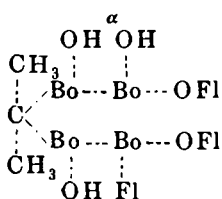
## II. $\beta$ -Fluorborsäureaceton.

Diese Verbindung, die sich ungefähr zu gleichen Theilen mit der vorigen bildet, ist mit  $\alpha$ -Fluorborsäureaceton isomer. Sie krystallisirt sehr leicht in kleinen, glänzenden, weissen Schuppen, siedet bei  $90-92^\circ$  und schmilzt bei  $36^\circ$ . Ihre Zusammensetzung entspricht ebenfalls der Formel:  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}, \text{B}_4\text{Fl}_3\text{O}_4\text{H}_3$ .

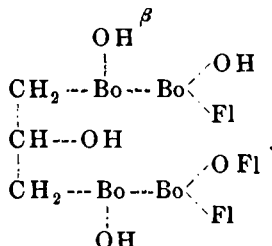
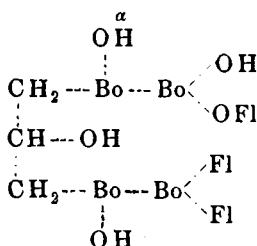
Die Resultate der Analyse sind folgende:

		Gefunden			Berechnet
C	15.61	15.85	15.61		15.93
H	4.05	3.99	3.92		3.98
Fl	25.58	—	—		25.22
Bo	20.23	—	—		19.47.

Nimmt man eine der bereits gegebenen Formeln, so sieht man, dass in der That zwei isomere Körper sehr leicht denkbar sind, man hat entweder:



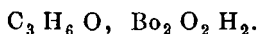
oder aber:



Es ist natürlich leicht, noch eine Menge anderer derartiger Formeln aufzustellen.

### III. Borsäureaceton.

Diese Verbindung ist eine sehr flüchtige, leicht bewegliche, klare Flüssigkeit und hat einen bei 50° liegenden Siedepunkt. Aehnlich wie  $\alpha$ -Fluorborsäureaceton kann dieselbe nicht durch ein Kältegemisch zum Erstarren gebracht werden. Dieser Umstand ist es, der mir erlaubte, die drei ausgeschiedenen, bei der gleichen Reaction sich bildenden Produkte zu isoliren und fast ganz rein zu erhalten. Die Zusammensetzung dieses Borsäureacetons wird durch folgende Formel gegeben:

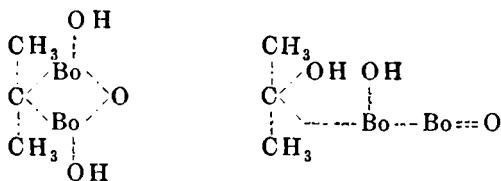


Die Analyse ergab:

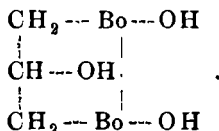
	Gefunden		Berechnet
C	32.25	32.24	31.58
H	7.56	7.02	7.02
Bo	18.79	—	19.30.

Ich habe gleichzeitig in dieser Verbindung ein wenig Fluor nachgewiesen. Es rührt dies ohne Zweifel von Spuren der bereits beschriebenen Körper her, die dem Borsäureaceton noch beigemengt waren.

Dieser Körper scheint mir das Endglied sämtlicher, durch längeres Erhitzen aus dem ursprünglichen Produkte resultirender Verbindungen zu sein. Ich glaube nämlich mit Bestimmtheit mittheilen zu können, dass durch lange fortgesetztes Erhitzen am Rückflusskühler  $\alpha$ - und  $\beta$ -Fluorborsäureaceton sich unter Abspaltung von  $\text{B}_2 \text{O}_2 \text{Fl}_3 \text{H}$  in Borsäureaceton verwandeln. Seine Constitutionformel, der obigen nachgebildet, wäre nun folgende: entweder



oder:



Alle diese Verbindungen haben nun folgende Eigenschaften gemein:

In Berührung mit feuchter Luft stossen sie dicke, weisse Nebel aus; sie brennen mit stark grün gefärbter Flamme; von Wasser wer-

den sie sofort zersetzt unter Abscheidung von Borsäure und unter Bildung flüchtiger und angenehm riechender Zersetzungsprodukte; ein Strom trockenen Sauerstoffgases bildet in der Hitze bestimmte Oxydationsprodukte. Ausserdem muss noch erwähnt werden, dass Natrium bei etwas erhöhter Temperatur sehr energisch auf  $\alpha$ - und  $\beta$ -Fluorborsäureaceton einwirkt, wobei sich gasförmige, an der Luft stark rauchende Zersetzungsprodukte und Fluornatrium bilden.

Es ist nun jedenfalls von grosser Wichtigkeit, sämtliche Reactionen einem eingehenden Studium zu unterwerfen, was, insofern die Verhältnisse es mir erlauben werden, ich auch zu unternehmen gedenke.

#### IV. Kohlenwasserstoffe.

Die beiden auftretenden Kohlenwasserstoffe müssen jedenfalls der wasserentziehenden Einwirkung des Fluorbors auf Aceton zugeschrieben werden, nur muss man bemerken, dass diese Kohlenwasserstoffe wasserstoffreicher sind als wie z. B. die durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Aceton sich bildenden, indem nach den Resultaten der vorliegenden Analysen nicht etwa Mesitylen etc., wie dies zu erwarten war, sondern wie mir scheint  $C_9H_{14}$  und  $C_9H_{18}$  sich bildeten.

Die Hauptmenge dieser beiden Kohlenwasserstoffe siedet von  $162-165^\circ$ . Dies stimmt nun freilich genau mit dem Siedepunkt des Mesitylens überein, allein die Analyse führt zu der bereits erwähnten Formel  $C_9H_{14}$ . Man hat nämlich:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{14}$	
C	88.36	88.14	90	88.53
H	11.56	11.08	10	11.47.

Der zweite, aber in untergeordneter Menge auftretende Kohlenwasserstoff, siedet bei ungefähr  $130^\circ$  und stimmt mit der Formel  $C_9H_{18}$ .

Die Resultate der Analysen sind folgende:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{18}$
C	85.50	84.78	85.71
H	14.00	14.11	14.30.

Entscheidend für diese Formeln wären natürlich nur die Dampfdichtebestimmungen. Das genauere Studium dieser Kohlenwasserstoffe muss auf später verschoben werden.

Genf, den 31. Juli 1879.

#### 401. Fr. Landolph: Ueber zwei neue Fluorwasserstoffborsäuren und über Fluorborsäureäthylen.

(Eingegangen am 5. August.)

Ich habe bereits früher gezeigt, dass das Fluorbor mit Aethylen eine eigenthümliche Verbindung erzeugt, und darauf gestützt die Vermuthung ausgesprochen, dass die übrigen, derselben Reihe zugehöri-