

Die Umsetzung des Säurechlorids mit AlCl_3 , die wir — wie in der Homotetraphthen-Reihe — in CS_2 -Lösung vornahmen, verläuft etwas träger und wird erst durch schwaches Erwärmen eingeleitet. Die äußeren Erscheinungen und die Aufarbeitung der Reaktionsmasse waren dieselben wie dort. Das mit Wasserdampf übergetriebene Homo-hexahydro-benznaphthenketon konnten wir nur mit einer um 12% schwankenden Ausbeute fassen. Es siedet unter 15 mm bei 182° , besitzt die Dichte (d_4^{20}) 1.1117 und erstarrt beim Reiben zu einer farblosen Krystallmasse, die nach dem Umlösen aus Petroläther bei 63° schmilzt.

0.1424 g Subst.: 0.4369 g CO_2 , 0.1040 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}$. Ber. C 84.00, H 8.00. Gef. C 83.70, H 8.11.

Das Oxim (ber. N 6.5, gef. N 6.6) krystallisiert aus Holzgeist in bei 162° schmelzenden Blättchen; das Semicarbazon (ber. N 16.3, gef. N 16.6) zeigt nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 221° .

219. Günther Balz und Günther Schiemann: Über aromatische Fluorverbindungen, I.: Ein neues Verfahren zu ihrer Darstellung.

(Eingegangen am 6. April 1927.)

Die Darstellung aromatischer Fluorderivate nach dem von O. Wallach¹⁾ angegebenen Verfahren durch Zersetzung von Diazoniumpiperididen mit Flußsäure besitzt einige Nachteile. Abgesehen davon, daß man mit dem kostspieligen Piperidin und mit konz. Flußsäure arbeiten muß, kann man nur geringe Mengen Piperidid auf einmal zersetzen und erhält dabei im besten Falle eine Ausbeute von 50%. Auch das von verschiedenen Seiten²⁾ vorgeschlagene Verkochen von Diazoniumsalzen in flußsaurer Lösung liefert keine besseren Ausbeuten.

Wir haben nun gefunden, daß die von E. Wilke-Dörfurt und G. Balz³⁾ gefundenen Diazoniumborfluoride sich beim Erwärmen, entgegen der früheren Vermutung, glatt und ruhig zersetzen unter Bildung der entsprechenden Arylfluorverbindungen, wobei Stickstoff und Bortrifluorid als Gase entweichen. Die Reaktion verläuft nach dem Schema: $\text{Ar.N}_2.[\text{BF}_4] \rightarrow \text{ArF} + \text{N}_2 + \text{BF}_3$, und zwar im Gegensatz zu den oben genannten Verfahren ohne jede Nebenreaktion. Man kann daher auf diesem Wege jede diazotierbare Aminogruppe bequem durch Fluor ersetzen.

Vom valenzchemischen Standpunkt aus ist bemerkenswert, daß mit dem durch die Eliminierung der Diazoniumgruppe bedingten Verschwinden der ionogenen Bindung der sonst sehr stabile $[\text{BF}_4]'$ -Komplex glatt zerfällt. Die hierzu nötige Trennungsarbeit⁴⁾ ist wahrscheinlich der Grund für die

¹⁾ A. **235**, 233 [1886]; O. Wallach und Fr. Heusler, A. **243**, 219 [1888].

²⁾ M. Holleman, A. **24**, 28 [1837]; A. F. Holleman und Beckman, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **23**, 232; O. Wallach, A. **235**, 260 [1866]; Valentiner und Schwartz, Dtsch. Reichs-Pat. 96153, C. **1898**, I 1224; s. auch Ztschr. angew. Chem. **12**, 1158 [1899]; Swarts, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **27**, 120; C. **1908**, I 1064.

³⁾ B. **60**, 115 [1927]; Ztschr. angew. Chem. **37**, 712 [1924].

⁴⁾ J. H. de Boer und J. A. M. van Liempt, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46**, 130 [1927], berechnen die Wärmetönung der Reaktion $(\text{BF}_3)_{\text{Gas}} + (\text{F}')_{\text{Gas}} \rightarrow (\text{BF}_4')_{\text{Gas}}$ zu rund 70 Cal.

auffällige Beständigkeit der Diazoniumborfluoride; denn die Trennung des Komplexes verbraucht wohl annähernd die Energie, die bei dem gleichzeitig erfolgenden exothermen Zerfall des Diazoniumrestes geliefert wird⁵⁾. In Analogie damit läßt sich vielleicht die große Explosivität der Diazoniumperchlorate, die sämtliche anderen Diazoniumsalze an Brisanz weit übertreffen⁶⁾, durch die intermediäre Bildung von Chlorheptoxyd erklären.

Die Diazoniumborfluoride zeichnen sich vor den anderen Diazoniumsalzen durch besondere Vorzüge aus⁷⁾. Sie sind infolge ihrer Schwerlöslichkeit bequem und in guter Ausbeute in wasser-freiem Zustande isolierbar und sehr beständig; sie können sogar aus warmem Wasser umkrystallisiert werden. Da sie gegen Schlag und Stoß, auch gegen Erwärmen völlig unempfindlich sind, so lassen sich selbst große Mengen gefahrlos handhaben. Diese Eigenschaften machen sie zu den verschiedensten Umsetzungen geeignet. Bei ihrer Zersetzung erhält man die Fluorverbindungen in vielen Fällen in nahezu quantitativer Ausbeute. Ein besonderer Vorteil ist noch, daß man die Fluorverbindungen auch rein in guter Ausbeute erhält, wenn man die Diazoniumborfluoride vor der Zersetzung nicht besonders gereinigt hat.

Im allgemeinen diazotiert man das betreffende Amin in salzsaurer, möglichst konz. Lösung und fällt mit überschüssiger konz. Borfluorwasserstoffsäure⁸⁾ (etwa 40-proz.). Das nach einigem Stehen vollständig auskrystallisierte Diazoniumborfluorid wird abgesaugt, mit etwas Borfluorwasserstoffsäure, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Da Glasgeräte praktisch gar nicht angegriffen werden, wird man im allgemeinen die Zersetzung durch Erwärmen in einem Fraktionierkolben vornehmen, wobei man bei leichtflüchtigen Fluorverbindungen einen Schlangenkühler vorschaltet. Um durch das in großen Mengen entweichende Bortrifluorid nicht belästigt zu werden und um Verluste zu vermeiden, ist auf völlige Dichtigkeit der Apparatur zu achten. Zur Absorption des Bortrifluorides werden einige Waschflaschen angeschlossen, die zweckmäßig mit Wasser oder Natronlauge beschickt werden. Die so erhaltenen Fluorverbindungen sind in der Regel schon recht rein und lassen sich leicht in üblicher Weise weiter reinigen.

Das bei der Zersetzung entweichende Bortrifluorid geht nicht verloren; man kann es aus den Waschvorlagen in Form von Borfluorwasserstoffsäure oder Kaliumborfluorid wieder gewinnen.

Die beschriebene Methode wurde zunächst an einigen schon bekannten Fluorderivaten ausgearbeitet.

⁵⁾ Ein Beispiel für die Stabilisierung chemischer Verbindungen durch energieliefernde Zusatzreaktionen im Sinne von W. Biltz, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-naturw. Klasse 1925, 12. Februar. Die Stabilität der kürzlich von W. Lange (B. **60**, 962 [1927]) beschriebenen Diazoniumfluorsulfonate ist analog zu erklären.

⁶⁾ K. A. Hofmann und Arnoldi, B. **39**, 3146 [1906].

⁷⁾ E. Wilke-Dörfurt und G. Balz, B. **60**, 115 [1927].

⁸⁾ Die im Handel befindliche Borfluorwasserstoffsäure ist oft sehr stark mit Kieselfluorwasserstoffsäure verunreinigt, was aus dem Ausfallen von Siliciumdioxid-Hydrat bei Zusatz von überschüssigem Ammoniak erkannt wird. Man stellt sie sich deshalb besser selbst her durch Auflösen von Borsäure in reiner konz. Flußsäure, weil sonst das Diazoniumsalz mit Natriumsilicofluorid verunreinigt wird.

Beschreibung der Versuche.**Fluor-benzol.**

Die klare Diazoniumsalz-Lösung aus 20 g Anilin, 40 ccm konz. Salzsäure und einer kalten konz. Lösung von etwa 15 g Natriumnitrit wurde mit überschüssiger, etwa 40-proz. Borfluorwasserstoffsäure (60 ccm) versetzt. Die Hauptmenge des Phenyl Diazoniumborfluorides schied sich alsbald ab, wodurch ein Brei entstand. Das Salz wurde nach kurzer Zeit abgesaugt und sorgfältig mit wenig Borfluorwasserstoffsäure, dann mit Alkohol und Äther gewaschen⁹⁾. Schönere Krystalle kamen bei etwa 3-stdg. Stehen der mit größerem Überschuß an Borfluorwasserstoffsäure versetzten Mutterlauge. So wurden insgesamt 27.2 g fast rein weiß erhalten, entspr. 63% der Theorie.

Das Phenyl Diazoniumborfluorid zeigt beim Erwärmen im Schmelzpunktsröhrchen bei 80° geringe Rosafärbung und zersetzt sich bei 121–122°. Es ist bei schnellem Arbeiten aus warmem Wasser umkrystallisierbar und längere Zeit (selbst monatelang) unzersetzt haltbar, doch wird die Zersetzung durch Licht beschleunigt.

Dichte-Messung¹⁰⁾: 1.0029 g Sbst.: 0.5254 g verdrängt. Petroleum. $d_{\text{Petroleum}} = 0.8043$; $d_4^{25} = 1.53$.

10 g Phenyl Diazoniumborfluorid wurden nach 1-tägigem Stehen im Vakuum-Exsiccator im Destillierkolben trocken erwärmt. Als Vorlage diente ein gut gekühlter Destillierkolben, dessen Rohr mit zwei Vorlagen mit halb-konz. Natronlauge zur Absorption des in Schwaden entweichenden Bortrifluorid-Gases verbunden war. Die Reaktion setzte sogleich ein und wurde durch schwaches Erwärmen in Gang gehalten, bis alles Salz zersetzt war. Während das Fluor-benzol überdestillierte, zeigte das Thermometer zwischen 75° und 87°. Die große Flüchtigkeit des Fluor-benzols erforderte einige Vorsicht. Im Erhitzungskolben blieben nur ganz geringe Spuren Rückstand. Das Destillat war fast reines Fluor-benzol. Es wurde durch Ausschütteln mit Natronlauge gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Sdp.₇₆₀ 85°; Ausbeute 4.8 g, entspr. fast 100%, berechn. auf Diazoniumsalz.

Ebenso wurden auch größere Mengen Phenyl Diazoniumborfluorid auf Fluor-benzol verarbeitet, z. B. 100 g auf einmal. Hierbei wurde gleichfalls nahezu quantitative Ausbeute erzielt.

p-Fluor-toluol.

In gleicher Weise wurden aus 12 g frisch destilliertem p-Toluidin 15.4 g p-Tolyl-diazoniumborfluorid (entspr. 67%) schön krystallisiert, rein weiß vom Zers.-Pkt. 110° erhalten und aus 12 g davon fast 6 g p-Fluor-toluol vom Sdp.₇₆₆ 116°, entspr. 97%.

Dichte-Messung: 1.0727 g p-Tolyl-diazoniumborfluorid: 0.5849 g verdrängt. Petroleum; $d_4^{25} = 1.48$.

4-Fluor-1.3-dimethyl-benzol.

24 g 1.3.4-Xylidin ergaben bei einem Vorversuch 13.5 g m-Xyl-yl-diazoniumborfluorid vom Zers.-Pkt. 108° (entspr. 31% Ausbeute, die

⁹⁾ E. Wilke-Dörfurt und G. Balz, B. **60**, 116 [1927].

¹⁰⁾ Nach W. Biltz und W. Wein, Ztschr. anorgan. Chem. **121**, 257 [1922].

leicht vermehrt werden kann) und 10 g davon 5.2 g 4-Fluor-1.3-dimethylbenzol vom Sdp.₇₄₉ 143–144°, entspr. fast 100%.

Dichte-Messung: 0.8128 g *m*-Xylyl-diazoniumborfluorid: 0.4368 g verdrängt. Petroleum: $d_4^{25} = 1.50$.

α -Fluor-naphthalin.

14 g α -Naphthylamin wurden in salzsaurer Lösung unter Eiskühlung mit Natriumnitrit-Lösung diazotiert und die rote Lösung mit Borfluorwasserstoffsäure versetzt. Es wurden 14.6 g α -Naphthyl-diazoniumborfluorid, d. h. eine Ausbeute von 62% erhalten. Zers.-Pkt. 113°.

0.3290 g Sbst.: 33.2 ccm N (20°, 758 mm)⁹⁾. — $C_{10}H_7N_2F_4B$. Ber. N 11.58. Gef. N 11.7.

Das aus 10 g dieses Borfluorides erhaltene α -Fluor-naphthalin wurde nach Ausschütteln mit Natronlauge durch Wasserdampf-Destillation gereinigt. Es wurden 6.1 g erhalten vom Sdp.₁₇ 110°, Sdp.₇₅₈ 215° (Lit.: Sdp.₇₈₀ 216.5°). Die Ausbeute betrug 98%, berechn. auf Diazoniumsalz.

4.4'-Difluor-diphenyl.

In der beim Fluor-benzol beschriebenen Weise wurden aus 37 g Benzidin 49 g Diphenylen-4.4'-bis-diazoniumborfluorid erhalten, entspr. 64% Ausbeute. Dieses Salz zeichnet sich durch seine Beständigkeit aus, krystallisiert schön, ließ sich aus Wasser umkrystallisieren und zeigte folgende Zersetzungs-Erscheinungen: Beginnende Rosafärbung um 130°, Aufschäumen bei 157°.

Ein vier Wochen altes Präparat wurde analysiert: 0.3008 g Sbst.: 38.0 ccm N (19°, 758 mm).

$C_{12}H_8N_4F_8B_2$. Ber. N 14.68. Gef. N 14.7.

Dichte-Messung: 1.1315 g Sbst.: 0.5255 g verdrängt. Petroleum: $d_4^{25} = 1.73$.

20 g dieses Salzes wurden zersetzt, wobei ein Teil des festen 4.4'-Difluor-diphenyls (1 g) durch die entweichenden Gase in die Vorlage mitgerissen wurde. Dieser hatte sogleich den annähernd richtigen Schmp. 93°. Der Rest wurde nach Beendigung der Zersetzung, die etwa 3 Min. dauerte, aus dem Kolben als grauweißes Rohprodukt vom Schmp. 85° gewonnen. Das Difluor-diphenyl ist sehr leicht löslich in Essigester und warmem Aceton, leicht in warmem Äthyl- und Methylalkohol, Benzol, Toluol und Eisessig, etwas schwerer in kochendem Wasser, aus dem es beim Abkühlen in schönen Krystallen herauskommt. Zum Umkrystallisieren ist Alkohol zu empfehlen; auch durch Fällen mit Wasser erhält man aus den alkohol. Filtraten der Krystallisation gute Präparate. In Übereinstimmung mit H. Meyer und A. Hofmann¹¹⁾ wurde gefunden: Schmp. 94–95° (k. Th.).

Dichte-Messung: 0.8699 g Sbst. (geschmolzen): 0.6529 g verdrängt. Wasser: $d_4^{25} = 1.328$.

Nitrophenyl-diazoniumborfluoride.

Die Darstellung der drei Nitrophenyl-diazoniumsalze erfolgte auf die oben beschriebene Weise. Es wurden aus je 10 g Nitranilin 18 g *p*-Verbindung, d. h. quantitative Ausbeute, 14 g *m*-Verbindung (80% d. Th.) und 13 g *o*-Verbindung (74% d. Th.) erhalten. Die Nitrophenyl-diazoniumborfluoride sind besonders beständig, daher gut aus Wasser umkrystallisierbar und bilden fast farblose Krystalle. Ihre Zers.-Pkte. sind: *p*- = 156°, *m*- = 178°, *o*- = 135°.

¹¹⁾ Monatsh. Chem. **38**, 150; C. **1918**, I 518.

Als Beispiel wurde *p*-Nitrophenyl-diazoniumborfluorid analysiert: 0.2558 g Subst.: 27.0 ccm N (20°, 758 mm).

$C_6H_4O_2N_3F_4B$. Ber. N 12.92. Gef. N 12.3.

Dichte-Messungen: 0.8844 g *p*-Nitrophenyl-diazoniumborfluorid: 0.4266 g verdrängt. Petroleum; 0.6568 g *m*-Nitrophenyl-diazoniumborfluorid: 0.3188 g verdrängt. Petroleum; 1.5446 g *o*-Nitrophenyl-diazoniumborfluorid: 0.7333 g verdrängt. Petroleum.

p-Verb.: $d_4^{25} = 1.66$; *m*-Verb.: $d_4^{25} = 1.66$; *o*-Verb.: $d_4^{25} = 1.69$.

Die Zersetzung der *p*-Verbindung führte zu *p*-Fluor-nitro-benzol, das in befriedigender Ausbeute erhalten wurde. Im übrigen wird die Zersetzung der Diazoniumborfluoride mit Nitrogruppen wie auch anderer weiter bearbeitet.

Hannover, Techn. Hochschule, Institut für organ. Chemie und Institut für anorgan. Chemie.

220. K. A. Hofmann: Über die Oxydation von Ammoniak zu Salpeter an alkalischen Oberflächen.

(Gemeinsam mit K. Leschewski, W. Lemme, Helene Galotti, K. Mayen, W. Gundelach.

[Aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 20. April 1927.)

Es ist von uns¹⁾ gezeigt worden, daß der in Nitriden, Cyaniden, Cyanaten, Cyan-amiden gebundene Stickstoff durch molekularen Sauerstoff bei Temperaturen, die weit unterhalb Rotglut liegen, ohne Verlust zu Nitrit und Nitrat oxydiert werden kann, wenn alkalisch reagierende Stoffe zugegen sind. Insonderheit das Ammoniak läßt sich bei mäßigem Luft-Überschuß an Natronkalk schon unterhalb 310° vollständig in Nitrit-Nitrat überführen, und zwar mit sehr großer, praktisch ausreichender Geschwindigkeit, wenn Aktivatoren in geringer Menge dem Natronkalk zugesetzt werden. Als solche können sehr verschiedenartige Stoffe, wie Nickel, Kupfer, Eisen, Mangan, Kobalt, Silber, Blei als Oxyde und Metalle dienen, und diese Zusätze wirken je nach Strömungs-Geschwindigkeit, Temperatur und Konzentrations-Verhältnis von NH_3 : O_2 mit verschiedener Stärke, so daß eine allgemein gültige Reihenfolge ihrer Wirksamkeit sich nicht aufstellen läßt. Zudem sind Gemische z. B. von Eisen-, Mangan- und Kupferoxyd viel wirksamer als die einzelnen Zusätze.

Schon hieraus folgt, daß die Nitrit-Nitrat-Bildung nicht von dem aktivierenden Zusatz dirigiert wird, sondern von der alkalischen Oberfläche. Stumpft man diese durch Kohlensäure ab, so sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit bei gleicher Temperatur (von z. B. 350°) um 30%, und es treten dann auch, zumal oberhalb 380°, merkliche Verluste auf, indem das Ammoniak nicht mehr glatt zu Nitrit-Nitrat, sondern auch zu Stickstoff oxydiert wird.

Den Beweis dafür, daß die freie alkalische Oberfläche und nicht die aktivierenden Zusätze den nützlichen Verlauf der Ammoniak-Oxydation bestimmen, konnten wir durch räumliche Trennung der beiden Faktoren liefern. Läßt man nämlich das Ammoniak-Luft-Gemisch bei 300–350° durch eine

¹⁾ B. 59, 204 [1926]. Patent-Anmeldung H 104826.