

aus dem Thalliumsalz dargestellten Verbindung (vergl. I, 4); lediglich die optische Drehung weist kleinere Werte auf.

$C_{17}H_{20}O_{11}$ (400.2) Ber. 3 OCH_3 23.25 saure Gruppen 3.0
Gef. OCH_3 23.00 saure Gruppen 3.1.

$[\alpha]_D^{20}$: $+0.60^\circ \times 5/1 \times 0.0913 = +33 \pm 1^\circ$ (Wasser) (1. Präp.)

$[\alpha]_D^{20}$: $+1.22^\circ \times 10/1 \times 0.4250 = +28.7^\circ$ (Wasser) (2. Präp.).

4.) Hexamethyl-Spaltsäure aus Methylo-chebulinsäure: Durch Behandeln der Trimethyl-Verbindung mit Diazomethan wurde eine Hexamethyl-Spaltsäure erhalten, die sich ebenfalls durch ihre geringere Drehung von der über das Thalliumsalz dargestellten Hexamethyl-Verbindung unterscheidet. Wenn die Hexamethyl-Spaltsäure (aus Methylo-chebulinsäure) im Hochvak. destilliert wird, so beobachtet man meist bei 130° Badtemperatur und 0.01 Torr im Ansatzrohr des Kniekölbchens einen Anflug von langen Nadeln, die wir als Trimethyläther-gallussäure-methylester identifizierten. Da bei der Spaltung der Methylo-chebulinsäure mit Kalium- oder Bariummetholat die Trennung zwischen Trimethyläther-gallussäure-methylester und der methylierten Spaltsäure lediglich auf der größeren Löslichkeit der ersten in Äther beruht, müssen wir damit rechnen, daß die auf diesem Wege gewonnenen Spaltsäure-Präparate noch ein wenig methylierte Gallussäure enthalten, die auch durch Wasserdampfdestillation nicht vollständig zu entfernen ist.

16.395 mg Sbst. gaben 0.77 ccm (red.) Methan.

$C_{30}H_{26}O_{11}$ (442.2) Ber. C 54.30 H 5.89 6 OCH_3 42.08 akt. H 0.226
Gef. C 54.06 H 5.59 OCH_3 42.18 akt. H 0.210.

$[\alpha]_D^{20}$: $+0.66^\circ \times 50/1 \times 0.8024 = +41.2^\circ$ (in Methanol).

Diamid aus Hexamethyl-Spaltsäure: Die Lösung von 250 mg Hexamethyl-Spaltsäure in 20 ccm absol. Äthanol wurde bei 0° mit Ammoniak gesättigt. Nach 24 Stdn. wurde die hellgelbe Lösung auf dem Wasserbad eingeeengt, dann im Vak.-Exsiccator eingetrocknet. Die zerreibbare Masse erwies sich als löslich in Äthanol, schwer löslich dagegen in Wasser, Äther, Aceton, Essigester und Petroläther. Zur Reinigung wurde sie aus Äthanol mit Petroläther umgefällt. Mit Neßlers Reagens trat erst beim Erwärmen langsam Reaktion ein.

$C_{18}H_{24}O_9N_2$ (412.2) Ber. 4 OCH_3 30.10 N 6.80 Gef. OCH_3 29.60 N 6.09.

Die Hexamethyl-Spaltsäure reagiert mit Semicarbazid bei 10-stdg. Kochen in methanol. Lösung nicht. Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Hexamethyl-Spaltsäure verlief ohne greifbares Ergebnis; es konnte auch kein Phenylhydrazid gefaßt werden. Der Nachweis einer tertiären Oxygruppe der Hexamethyl-Spaltsäure nach der Methode von Hell und Urech⁶⁾ fiel positiv aus.

80. Paul Baumgarten† und Werner Bruns: Über das Verhalten von Borfluorid gegenüber einigen anorganischen Substanzen und sein Anlagerungsprodukt an Phosphortrichlorid.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 3. Mai 1947.)

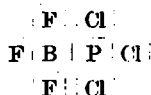
Während Borfluorid sich an Diphosphorpentoxyd, Jodpentoxyd und Jod nicht anlagert, bildet es mit Phosphortrichlorid eine bis -6° beständige Verbindung der Zusammensetzung $BF_3 \cdot PCl_3$.

Borfluorid reagiert auf Grund des gleichen Baus und der gleichen Elektronenkonfiguration der Moleküle ähnlich wie Schwefeltrioxyd. Ähnlich diesem lagert es sich an Wasser und Fluorwasserstoff und, wie vor einiger Zeit gefun-

den wurde¹⁾, auch an verschiedene Sulfate an. Es reagiert dabei in der Weise, daß sich sein Molekül der Elektronenformel I gemäß mit der Valenzlücke seines Elektronensextetts an ein reaktionsbereites einsames Elektronenpaar eines Atoms einer anderen Verbindung anlagert, wodurch die Ausbildung des stabilen Elektronenoktetts um das zentrale Boratom erreicht wird.



I.



II.

Da Schwefeltrioxyd außer mit den genannten auch mit einer Reihe von anderen Stoffen Additionsprodukte zu bilden vermag, wurden einige dieser gleichfalls auf ihre Reaktionsfähigkeit gegenüber Borfluorid untersucht. So gibt Phosphorpentoxyd ein Anlagerungsprodukt mit 3 Mol. Schwefeltrioxyd²⁾, das bis 30° beständig ist. Borfluorid indessen vermag sich weder bei gewöhnlicher noch bei erhöhter Temperatur an Phosphorpentoxyd zu addieren. Ganz entsprechend bildet Jodpentoxyd wohl mit 3 Mol. Schwefeltrioxyd ein bis 60° beständiges Anlagerungsprodukt³⁾, tritt aber, wie hier gezeigt werden konnte, mit Borfluorid nicht in Reaktion. Auch elementares Jod, von dem zwar eine Reihe von Schwefeltrioxyd-Additionsverbindungen⁴⁾ bekannt ist, setzt sich mit Borfluorid weder im festen Zustand (bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur) noch in Lösung um.

Dagegen konnte mit Phosphortrichlorid, das mit Schwefeltrioxyd wohl nach intermediärem Auftreten einer Additionsverbindung unter Bildung von Schwefeldioxyd und Phosphoroxychlorid weiter reagiert, ein Borfluorid-Anlagerungsprodukt erhalten werden. Die Verbindung entspricht der Zusammensetzung $\text{BF}_3 \cdot \text{PCl}_3$ und ihre Konstitution findet daher in der Elektronenformel II, nach der also ein Borfluorid-Molekül mit seiner Valenzlücke an das einsame Elektronenpaar des Phosphors im Phosphortrichlorid getreten ist, sinngemäßen Ausdruck. Sie gleicht in dieser Beziehung ganz dem Anlagerungsprodukt von Bortribromid an Phosphortrichlorid, $\text{BBr}_3 \cdot \text{PCl}_3$ ⁵⁾. Borfluorid-Phosphortrichlorid ist eine recht unbeständige Verbindung, die sich bereits bei - 6° in ihre Komponenten zu zersetzen beginnt.

Beschreibung der Versuche.

Das verwendete Borfluorid wurde aus einem Gemisch von Bortrioxyd und Kaliumborfluorid mittels konz. Schwefelsäure entwickelt. Die Umsetzung wurde in einem Glasrohr, das die umzusetzende Substanz in einem Quarzschiffchen enthält, vorgenommen. Die sonstige Versuchsanordnung entsprach der früher beschriebener Versuche⁶⁾.

¹⁾ P. Baumgarten u. E. Müller, B. **69**, 2688 [1936]; P. Baumgarten u. H. Hennig, B. **72**, 1743 [1939].

²⁾ R. Weber, B. **20**, 86 [1887].

³⁾ R. Weber, B. **20**, 87 [1887].

⁴⁾ R. Weber, Journ. prakt. Chem. [2] **25**, 224 [1882].

⁵⁾ E. Wiberg u. K. Schuster, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **218**, 94 [1933].

⁶⁾ P. Baumgarten u. W. Bruns, B. **72**, 1757 [1939].

Im Falle der Umsetzung mit Diphosphorpentoxyd wurde über 0.9217 g dieser Verbindung bei Zimmertemperatur 1 Stde. Borfluorid geleitet. Es trat keine Reaktion ein. Zwar nahm das Pentoxyd um einige mg zu, doch war diese Gewichtszunahme durch Feuchtaufnahme aus der Luft beim Einbringen des Schiffchens in das Reaktionsrohr und bei seinem Herausheben bedingt. Auch bei höheren Temperaturen erfolgte keine Einwirkung von Borfluorid. Phosphorpentoxyd begann lediglich schon bei 200° im Borfluoridstrom zu sublimieren, und zwar im gleichen Maße wie in einem Luftstrom gleicher Geschwindigkeit bei derselben Temperatur.

Auch im Falle von Jodpentoxyd blieb bei langsam steigenden Temperaturen von 20° bis zur Zersetzung des Pentoxyds Borfluorid ohne Einwirkung.

Jod, das mit Borfluorid bei gewöhnlicher Temperatur und höheren Temperaturen bis zum Auftreten starker Joddämpfe behandelt wurde, ließ ebenfalls keine Veränderung erkennen. Auch beim Einleiten von Borfluorid in eine Lösung von Jod in Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur und unter Kühlung bis -15° konnte keine Reaktion beobachtet werden.

Borfluorid-Phosphortrichlorid, $\text{BF}_3 \cdot \text{PCl}_3$: Leitet man in Phosphortrichlorid Borfluorid unter Kühlung (unterhalb von -12°) ein, so scheidet sich das Additionsprodukt in Krystallnadeln aus. Bei -6° tritt bereits wieder Zersetzung in die Komponenten ein. Bringt man die Krystalle an Luft, so entwickelt sich Borfluorid, und es hinterbleibt reines Phosphortrichlorid.

Um ein analysenreines Produkt herzustellen, das frei von anhaftendem Phosphortrichlorid war, wurde Borfluorid in eine mit festem Kohlensäure-Aceton-Gemisch gekühlte Lösung von Phosphortrichlorid in Petroläther eingeleitet. Die krystallinische Anlagerungsverbindung wurde gleichfalls unter Kühlung abgesaugt und sofort zur Analyse durch 20-proz. Natronlauge zersetzt.

Zur Durchführung dieser Umsetzungen unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit und Vermeidung von Zersetzung wurde eine besondere Glasschliff-Apparatur⁷⁾ verwendet. Diese bestand aus dem mit Zu- und Ableitungsrohr für Borfluorid versehenen Reaktionsgefäß, in dem die Anlagerungsverbindung durch Einleiten von Borfluorid in eine Petroläther-Lösung von Phosphortrichlorid hergestellt wurde. Das Gefäß trug unten einen Hahn und daran anschließend einen Schliff, durch den es mit einem zweiten Gefäß verbunden war. Dieses zweite Gefäß besaß eine eingeschmolzene Glasfilterplatte, oben seitwärts einen angeschmolzenen Tropftrichter und unten ebenfalls einen Hahn mit anschließendem Schliff, durch den es mit einer Saugflasche in Verbindung stand. Beide Gefäße waren von Kühlmänteln umgeben, um sie durch Kühlung mit einer Mischung aus fester Kohlensäure und Aceton auf die für die Durchführung der Umsetzungen nötige Temperatur zu bringen.

Die Herstellung der Anlagerungsverbindung und ihre quantitative Bestimmung gestaltete sich folgendermaßen: Zunächst wurde das sonst leere, mit einem Glasstopfen versehene Filtergefäß nach Füllung des Tropftrichters mit 20-proz. Natronlauge gewogen. Es wurde mit dem Reaktionsgefäß verbunden und in diesem unter Kühlung mit fester Kohlensäure + Aceton eine genügende Menge des Additionsproduktes hergestellt. Die Verbindung wurde in das Filtergefäß, dessen Kühlmantel ebenfalls mit der Kältemischung gefüllt war, gebracht, und hier auf der Filterplatte abgesaugt, vom anhaftenden Borfluorid und Phosphortrichlorid durch mehrmaliges Waschen mit auf -60° vorgekühltem Petroläther und schließlich noch vom Petroläther durch Hindurchsaugen von trockener Luft, die zwecks Kühlung zuvor durch ein in einem Kühlbad (feste Kohlensäure-Aceton-Mischung) stehendes Schlangenrohr geleitet wurde, befreit. Das Filtergefäß mit der Substanz wurde abgenommen, mit einem Glasstopfen verschlossen und evakuiert, worauf man die Natronlauge aus dem Tropftrichter zur Substanz fließen ließ. Nach erfolgter Zersetzung wurde das Kühlbad (durch ein unten am Kühlmantel befindliches Ablaufrohr) abgelassen, das Gefäß auf Raumtemperatur gebracht, zurückgewogen und dadurch die Menge des gebil-

⁷⁾ Vergl. W. Bruns, Dissertat. Berlin 1940, S. 27.

deten Additionsproduktes bestimmt. Die alkal. Lösung wurde schließlich in einem Meßkolben auf 100 ccm aufgefüllt und analysiert⁸⁾.

0.4426 g Sbst. in 100 ccm Lösg.; 20 ccm Lösg.: 0.7531 g $P_2O_5 \cdot 24 MoO_3$. — 25 ccm Lösg.: 4.66 ccm Barytlaug (1 ccm äquiv. 1.1218 mg B). — 45 ccm Lösg.: 0.1088 g CaF_2 . — 10 ccm Lösg.: 0.0922 g AgCl.

$\cdot BF_3$ Ber. P 15.12 B 5.27 F 27.78 Cl 51.84

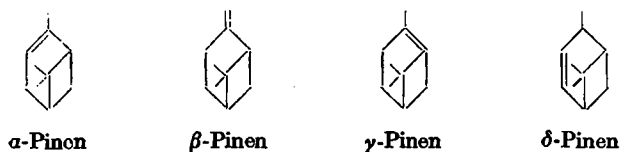
Gef. P 14.67 B 4.72 F 26.60 Cl 51.53.

81. Harry Schmidt: Zur Raumisomerie in der Pinanreihe, VI. Mitteil.*): *cis*- und *trans*- δ -Pinen.

[Aus dem Laboratorium von Schimmel & Co. A.G., Miltitz bei Leipzig.]
(Eingegangen bei der Redaktion der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 10. November 1944.)

Im Gegensatz zu α - und β -Pinen kann das δ -Pinen in zwei diastereomeren Formen auftreten. *cis*- δ -Pinen entsteht bei der thermischen Zersetzung des *d*-Isovorbanol-xanthogenats und *trans*- δ -Pinen bei der Spaltung des *d*-Pinocampheol-*p*-toluolsulfonsäureesters mit Natriumalkoholat. Die Konstanten der beiden stereoisomeren Kohlenwasserstoffe genügen der Auwers-Skitaschen Regel und zeigen einen auffallend hohen Unterschied der optischen Drehung, während die entsprechenden *cis*- und *trans*-Pinane fast gleiche Drehungswerte aufweisen, was durch die Raumverhältnisse im Pinanmolekül zu erklären ist.

O. Wallach¹⁾ hat die strukturisomeren Pinene mit α -, β - und γ -Pinen bezeichnet, wobei er dem γ -Pinen eine der Bredtschen Regel widersprechende Konstitution zuwies, die nicht mehr aufrecht erhalten werden kann. Die Wallachsche Nomenklatur fortsetzend, haben A. Blumann und O. Zitschelsch²⁾ ein Pinen mit der Doppelbindung zwischen Kohlenstoffatom 2 und 3, das sie bei der Reduktion von Verbenen erhalten zu haben glaubten, δ -Pinen genannt.



Da sich der Name δ -Pinen in der Literatur eingebürgert hat, erscheint es, zweckmäßig, ihn beizubehalten und nicht folgerichtigerweise durch γ -Pinen zu ersetzen.

Das δ -Pinen kann im Gegensatz zum α - und β -Pinen in zwei diastereomeren, bisher unbekannten Formen auftreten, deren Darstellung im Hinblick auf die umfangreichen Arbeiten W. Hückels³⁾ über die polarimetrische Drehung organischer Verbindungen von Interesse ist, da sie Vergleiche mit anderen *cis-trans*-isomeren Verbindungen ähnlicher Konstitution zulassen. Das gleiche

⁸⁾ Zur Durchführung der Einzelbestimmungen vergl. B. 72, 1750, 1748 [1939].

^{*}) V. Mitteil.: B. 77, 544 [1944].

¹⁾ Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1907, 232.

²⁾ B. 54, 887 [1921].

³⁾ A. 549, 95 [1941].