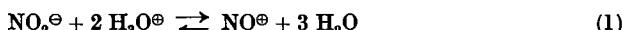


## 262. Ulrich Wannagat und Gerhard Hohlstein: Zur Fluorierung mit Nitrosyl-tetrafluoro-borat

[Aus dem Institut für anorganische Chemie und Elektrochemie der  
Technischen Hochschule Aachen]  
(Eingegangen am 6. August 1955)

In wasserfreien Lösungsmitteln setzt sich Nitrosyl-tetrafluoro-borat mit aromatischen Aminen unter Bildung von Diazonium-tetrafluoro-boraten um, die nach der Schiemann-Reaktion zu Aryl-fluoriden abgebaut werden können. Es gelingt so, auch Diazonium-tetrafluoro-borate von Oxybenzolen darzustellen, die in Wasser leicht löslich sind und daraus nicht auskristallisieren. Ihr thermischer Abbau führt jedoch unter Fluorwasserstoff-Abspaltung zu hochmolekularen Phenylpolyäthern. Methylamin reagiert dagegen mit  $\text{NOBF}_4$  hauptsächlich unter Solvolyse; Fluoralkane ließen sich nicht aus Alkylaminen und  $\text{NOBF}_4$  gewinnen. Die Bildung von Diazoniumsalzen scheint demnach  $\text{NO}^\ominus$ -Kationen, die Zerstörung aliphatischer Amino-gruppen durch Nitrit vornehmlich homöopolar gebundenen NO-Grup-pen zuzuschreiben zu sein.

Die Darstellung von Aryl-diazonium-tetrafluoro-boraten und ihre thermische Zersetzung zu Arylfluorid,  $\text{N}_2$  und  $\text{BF}_3$  ist vor allem durch die umfassenden Arbeiten von G. Schiemann<sup>1)</sup> zu einer allgemein bekannten Reaktion geworden. Dabei wurden die Diazonium-tetrafluoro-borate bisher ausschließlich in wässriger Lösung hergestellt, so manigfach man auch die einzelnen Komponenten zur Überführung der Amine in die Diazoniumsalze variiert hat. Offensichtlich reagiert in der sauren Lösung das Aryl-ammoniumkation  $\text{RNH}_3^\oplus$  mit freier Salpetriger Säure, evtl. auch mit  $\text{NO}^\ominus$ , da nach Seel<sup>2)</sup> ein Gleichgewicht



vorliegt. Wir hatten bei Untersuchungen über die Umsetzungen des Dinitrosyldisulfats,  $(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_7^{\text{3}}$ , zur Stützung einiger Anschauungen über den Reaktionsablauf auch analoge Umsetzungen mit  $\text{NOBF}_4$  herangezogen. Die dabei gemachten Beobachtungen über die Einwirkung von  $\text{NOBF}_4$  auf Amine (also von  $\text{NO}^\ominus$  auf  $\text{RNH}_2$ ) in wasserfreien Medien wie Tetrachlorkohlenstoff oder flüssigem Schwefeldioxyd sollen im folgenden kurz mitgeteilt werden.

### Umsetzungen des $\text{NOBF}_4$ mit aromatischen Aminen

Bereits S. A. Wosnessenski und P. P. Kurski<sup>4)</sup> hatten  $\text{NOBF}_4$  mit Anilin umgesetzt, als Reaktionsmilieu aber Alkohol-Wasser-Gemische gewählt, in denen  $\text{NOBF}_4$  sofort in  $\text{HBF}_4$  und  $\text{HONO}$  bzw.  $\text{RONO}$  zerfällt<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> „Die organischen Fluorverbindungen“ in Techn. Fortschrittsberichte 52, Verlag D. Steinkopff, Darmstadt 1951; A. Roe, Organic Reactions V, „The Schiemann reaction“, S. 193–223, J. Wiley & Sons, New York 1952.

<sup>2)</sup> F. Seel u. R. Schwaebel, Z. anorg. allg. Chem. 274, 169 [1953].

<sup>3)</sup> U. Wannagat u. G. Hohlstein, Z. anorg. allg. Chem., Reaktionen des Dinitrosyldisulfats, im Druck. <sup>4)</sup> J. Chim. gen. USSR 8, 524 [1938]; C. 1938 II, 1747.

<sup>5)</sup> E. Wilke-Dörfurt u. G. Balz, Z. anorg. allg. Chem. 159, 220 [1927].

Damit kamen im wesentlichen die gleichen Komponenten zur Umsetzung wie auch bei den üblichen Darstellungsverfahren für Diazonium-tetrafluoroborate in wässriger Lösung. In wasserfreien Lösungsmitteln reagieren die beiden Stoffe nun gleichfalls mit befriedigender Ausbeute (90 %) – in flüssigem Schwefeldioxyd dabei schon unterhalb von 0° und besser als in Tetrachlorkohlenstoff oder in Essigester – nach



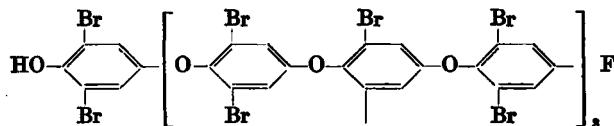
Ebenso ließen sich aus 2.4-Dibrom-naphthylamin das entsprechende Diazoniumsalz und daraus durch thermische Zersetzung das gleichfalls noch nicht beschriebene 1-Fluor-2.4-dibrom-naphthalin darstellen.

Die Bildung von Diazonium-tetrafluoro-boraten in nichtwässrigen Lösungsmitteln erschien insofern von Interesse, als einige dieser Salze in Wasser leicht löslich sein sollten und ihre Darstellung und damit auch die der durch die Schiemann-Reaktion zu erwartenden entsprechenden Fluoride als auf dem üblichen Wege nicht möglich beschrieben wurde<sup>6)</sup>. Zu ihnen gehört u. a. das Reaktionsprodukt aus *p*-Aminophenol. Letzteres setzt sich in flüssigem Schwefeldioxyd mit  $\text{NOBF}_4$  in äquimolaren Mengen zu blau gefärbten Lösungen und festen Reaktionsprodukten, mit geringen  $\text{NOBF}_4$ -Überschüssen zu nahezu farblosen Produkten um; stets erfolgt dabei nach einiger Zeit unter Gasentwicklung Zersetzung des festen Körpers und Färbung der Lösung. Eine Reinigung des offensichtlich gebildeten 4-Oxy-phenyl-diazonium-tetrafluoro-borats gelang nach den üblichen Verfahren nicht. Bei der thermischen Zersetzung des Rohprodukts entwickelten sich erhebliche Mengen an  $\text{N}_2$  und  $\text{BF}_3$ , das zurückbleibende Produkt verharzte jedoch; 4-Fluor-phenol war nicht zu fassen.

Da  $\text{NO}^\oplus$ -Salze mit Aminen, die labile H-Atome besitzen, über primär entstehende Diazoniumverbindungen leicht zu Azofarbstoffen kuppeln<sup>3)</sup>, ersetzten wir die zur Oxygruppe orthoständigen H-Atome des 4-Amino-phenols durch Brom. Das so erhaltene 2.6-Dibrom-4-amino-phenol reagierte in flüssigem  $\text{SO}_2$  mit  $\text{NOBF}_4$  zu einem schwach rosa gefärbten Salz, das beim Behandeln mit den verschiedensten Lösungsmitteln augenblicklich in das orangegelbe, in der Flamme unter starkem Aufblähen verpuffende innere Diazoniumsalz 2.6-Dibrom-4-diazonium-phenol-(1)-at,  ${}^{\ominus}\text{O-C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{N}_2^\oplus$ , überging. Dieses ließ sich mit 80-proz.  $\text{HBF}_4$  in das 3.5-Dibrom-4-oxy-phenyl-diazonium-tetrafluoro-borat zurückverwandeln. Das direkt erhaltene schwach rosa Salz, das von geringen Verunreinigungen selbst durch schonende Extraktion mit flüssigem  $\text{SO}_2$  nicht völlig befreit werden konnte, war damit identisch (gleiche Debyeogramme). Erhitzt man dieses Tetrafluoro-borat i. Vak. auf 180°, so wird  $\text{N}_2$  quantitativ,  $\text{BF}_3$  jedoch nur zu  $3/4$  der erwarteten Menge entbunden. Daneben entsteht – neben geringen Mengen von absublimierendem 4-Fluor-2.6-dibrom-phenol sowie von freiem Brom – zu ~ 60 % eine hochpolymere braune, pulverige Substanz, die in verd. und konz. Säuren und Alkalien sowie in organischen Lösungsmitteln unlöslich ist. Primär entstandenes 4-Fluor-2.6-dibrom-phenol hat sich offensichtlich weiter kondensiert

<sup>6)</sup> A. Roe, I.c.<sup>1)</sup>, S. 198, u. G. Schiemann, I.c.<sup>1)</sup>, S. 158.

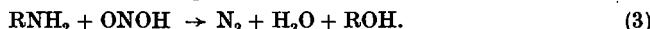
unter Fluorwasserstoff-Abspaltung. Über abgespaltenes Brom muß noch eine weitere direkte Vernetzung der Benzolkerne erfolgt sein, und zwar etwa bei jedem 5. bis 6. Bromatom, während auf je 10 Benzolkerne 1 F-Atom kommt, bei dem die HF-Abspaltung nicht erfolgt war. Quantitativen Analysen nach käme der Verbindung folgendes Bauprinzip zu:



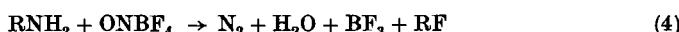
Diazonium-tetrafluoro-borate von Oxybenzolen lassen sich demnach in wasserfreien Lösungsmitteln gut aus dem entsprechenden Amin und  $\text{NOBF}_4$  darstellen, falls keine labilen H-Atome vorhanden sind, doch läuft die thermische Zersetzung auf anderen Wegen<sup>7)</sup> als bei der Schiemann-Reaktion ab: die Aminogruppe ist nicht durch Fluor zu ersetzen.

#### Umsetzungen von $\text{NOBF}_4$ mit aliphatischen Aminen und Chloriden

Aminogruppen, die nicht aromatisch gebunden sind, werden in der Regel durch Salpetrige Säure rasch zerstört gemäß

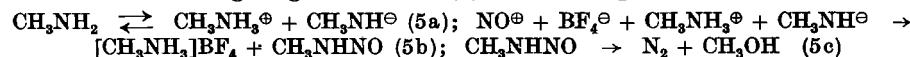


Diaziumsalze bilden sich nicht. Auf  $\text{NOBF}_4$  in nichtwässrigen Medien übertragen, war danach eine Reaktion



und damit die Darstellung aliphatischer Fluoride zu erhoffen.

Läßt man hochgereinigtes, praktisch wasser- und ammoniakfreies Methylamin<sup>8)</sup> im Überschuß auf  $\text{NOBF}_4$  einwirken, so findet eine heftige Reaktion statt, die man durch Kühlung mit flüssiger Luft in Einschlußrohren steuern muß.  $\text{N}_2$  tritt wie erwartet, wenn auch in etwas zu geringer Menge auf, daneben zeigt sich stets  $\text{N}_2\text{O}$ , das sehr wahrscheinlich durch eine oxydierende Einwirkung des  $\text{NOBF}_4$  auf das C-Atom des  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ <sup>3)</sup> entsteht. Neben  $\text{N}_2\text{O}$  findet sich in etwa gleicher Menge  $\text{CH}_3\text{F}$ , beide Gase lassen sich nur sehr schwer trennen. Die Gesamtausbeute an  $\text{CH}_3\text{F}$  ist gering (< 10%). Die Hauptmenge des im  $\text{NOBF}_4$  eingesetzten Fluors fand sich im salzartigen Rückstand als Methyl-ammonium-tetrafluoro-borat wieder. Die Reaktion läuft demnach wohl nur zu einem geringen Teil nach (4), in der Hauptsache nach



ab. Ganz analog hatte auch  $(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}$ , mit  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  reagiert<sup>3)</sup>. In flüssigem  $\text{SO}_2$ , in dem durch Bildung eines Amin- $\text{SO}_2$ -Solvates<sup>9)</sup> das Gleichgewicht (5a)

<sup>7)</sup> Sehr wahrscheinlich durch zusätzliche Abspaltung von HF. Die Literaturangabe bei A. Roe, I. c.<sup>1)</sup>, S. 218, für *m*-Fluorphenol entspricht nicht den Ergebnissen der angeführten Originalarbeit.

<sup>8)</sup> G. Hohlstein u. U. Wannagat, Z. anorg. allg. Chem., Notiz über die blauen Lösungen von Na in Methylamin, im Druck.

<sup>9)</sup> G. Jander, Die Chemie in wasserähnlichen Lösungsmitteln, S. 224, Springer-Verlag, 1949.

gestört ist, unterbleibt eine Umsetzung vollständig, bei längerem Erhitzen auf 100° ( $p_{SO_4}$  28 at) setzt nur langsam eine Reaktion unter Beteiligung des Lösungsmittels ein,  $CH_3F$  entsteht dabei gar nicht.

Die Umsetzung von Urethan mit  $NOBF_4$ , von der nach (4) die Darstellung von Fluoramidsäure-äthylester, evtl. von Äthylfluorid erhofft wurde ( $NH_2CO_2C_2H_5 + NOBF_4 \rightarrow N_2 + H_2O + BF_3 + CO_2 + C_2H_5F$ ), verlief gleichfalls unübersichtlich, neben  $N_2$  entstand in gleichen oder größeren Mengen  $N_2O$ , ferner NO, das Gefäßmaterial wurde unter  $SiF_4$ -Bildung angegriffen.

Alkychlroride reagierten mit  $NOBF_4$  selbst bei erhöhter Temperatur nicht nach  $RCl + NOBF_4 \rightarrow NOCl + BF_3 + RF$ . Äthylchlorid zeigte nach 30 stdg. Erwärmen auf 100°, Tetrachlorkohlenstoff nach mehrtägigem Erhitzen auf 150° keine Umsetzung mit dem Nitrosyl-tetrafluoro-borat.

Die negativen Ergebnisse der Versuche, aliphatische Aminogruppen durch  $NOBF_4$  in Alkylfluoride überzuführen, machen es wahrscheinlich, daß  $NO^{\oplus}$ -Kationen die Aminogruppe nicht oder nur in untergeordnetem Maße unter Bildung von  $N_2$  und  $H_2O$  angreifen können, während homöopolar gebundene  $NO$ -Gruppen (in  $ON-OH$  oder auch in  $ON-NO_2$ ; nach Klages<sup>10)</sup> setzt sich Methylamin mit  $N_2O_3$  hauptsächlich gemäß  $CH_3NH_2 + ONNO_2 \rightarrow H_2O + N_2 + CH_3NO_2$  um) dazu verhältnismäßig leicht in der Lage sind. Die Bildung aromatischer Diazoniumsalze dagegen scheint vornehmlich der Einwirkung von  $NO^{\oplus}$ -Kationen auf aromatisch gebundene Aminogruppen zuzuschreiben sein, wie es die positiven Ergebnisse bei  $NOBF_4$  und  $(NO)_2S_2O_7$  und auch die Tatsache, daß Nitrite in sauren Lösungen  $NO^{\oplus}$  enthalten, zeigen.

#### Beschreibung der Versuche

1. Nitrosyl-tetrafluoro-borat: Versuche, die Darstellung nach G. Balz und E. Mailänder<sup>11)</sup> (Einleiten von  $N_2O_3$  in konz.  $HBF_4$ ; hierbei tritt häufig lästiges Verstopfen des Einleitungsrohres ein) durch Umsetzung von flüss.  $N_2O_3$  mit  $HBF_4$  zu modifizieren, erwiesen sich nicht als vorteilhaft, da bei tiefen Temperaturen die Reaktion zu langsam abläuft, bei höheren größere Mengen an Stickstoffoxyden verloren gehen. Empfehlenswert ist dagegen eine Modifikation des Verfahrens nach Wosnessenski und Kurski<sup>14)</sup> (Einleiten von  $NO_2$  in konz.  $HBF_4$ ), bei der flüss.  $N_2O_4$  mit  $HBF_4$  bei 0 bis +10° entspr.  $N_2O_4 + HBF_4 \rightarrow NOBF_4 + HNO_3$  umgesetzt wird:

In eine auseinandernehmbare Falle werden 60 g trockenes Stickstoffdioxyd kondensiert, unter Röhren und Eiskühlung die gleiche Gewichtsmenge 75–80-proz.  $HBF_4$ <sup>11)</sup> (Mol.-Verh. 2.5 : 1) zugegeben, nach 1/2 stdg. Röhren das entstandene  $NOBF_4$  sofort durch eine Glasfritte unter Kohlendioxyd-Atmosphäre scharf abgesaugt und mehrmals mit möglichst kaltem Eisessig gewaschen. Dadurch entfernt man das hartnäckig dem  $NOBF_4$  anhaftende  $HBF_4$ , ein Teil des  $NOBF_4$  löst sich allerdings mit fort. Schließlich wird mit Tetrachlorkohlenstoff nachgewaschen und in der evak. Trockenpistole bei 100° ein pulvertrockenes Präparat erhalten (Ausb. 42 g = 62%), das durch Hochvakuumsublimation bei 200° vollständig zu reinigen ist. Man bewahrt es am besten unter Vak. in einem Schlenk-Rohr auf, aus dem es unter Ausschluß von Feuchtigkeit in Ampullen abgefüllt werden kann.

2. Darstellung weiterer Ausgangsprodukte:  $SO_2$ ,  $CCl_4$ ,  $NH_2CO_2C_2H_5$ ,  $C_6H_5NH_2$  und  $HO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$  standen zur Verfügung und wurden wie üblich gereinigt,  $C_2H_5Cl$ <sup>12)</sup>,  $CH_3NH_2$ <sup>8)</sup> und 2,4-Dibrom-naphthylamin<sup>13)</sup> nach bekannten Verfahren gewonnen. Zur

<sup>10)</sup> F. Klages u. J. Dasch, Chem. Ber. 88, 379 [1955].

<sup>11)</sup> Z. anorg. allg. Chem. 217, 162 [1934].

<sup>12)</sup> Ch. E. Groves, Liebigs Ann. Chem. 174, 372 [1874].

<sup>13)</sup> R. Consden u. J. Kenyon, J. chem. Soc. [London] 1935, 1594.

Darstellung von 2,6-Dibrom-4-amino-phenol wurde das Hexachlorostannat  $[HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NH_3]_2SnCl_6$ <sup>14)</sup> in Wasser gelöst, mit verd. Natronlauge auf  $p_H$  6–7 eingestellt, der ausfallende Niederschlag abgesaugt und die freie Base  $HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NH_2$  dann vom  $SnO_2 \cdot xH_2O$  durch Extraktion mit Methanol getrennt und über das Hydrochlorid gereinigt.

3. Apparatives, Analysenmethoden: Zu den Umsetzungen in flüss.  $SO_2$  verwendeten wir Einschlußrohre aus Jenaer Glas von 30 cm Länge, 25 mm Durchmesser und 1 mm Wandstärke. Eine gewogene Menge des aromatischen Amins wurde durch eine Schliffhülse dorthinein gegeben, dazu eine äquiv. Menge des  $NOBF_4$ , das in eine dünnwandige Ampulle eingeschmolzen war. Unterhalb der Hülse wurde dann das Rohr zur Kapillare vereinigt und an eine evakuierbare Apparatur angeschlossen, aus der trockenes, dest. flüssiges  $SO_2$  in bestimmter Menge auf das Amin kondensiert werden konnte. Die Kapillare wurde daraufhin abgeschmolzen, die  $NOBF_4$ -Ampulle durch Schütteln zerstört und somit die Reaktion eingeleitet, die nach einigen Stunden in der Regel beendet war (Temp. 0°). Die Amine lösten sich nicht vollständig im  $SO_2$ , sondern bildeten damit Addukte, setzten sich aber auch in dieser Suspension im allgemeinen gut um. Das Einschlußrohr wurde dann geöffnet, das  $SO_2$  abgedampft und das Reaktionsprodukt umkristallisiert oder umgefällt (Lösen in Methanol, Fällen mit Äther). Die thermische Zersetzung der Diazonium-tetrafluoro-borate erfolgte wieder aus einem Bombenrohr, das an eine Stocksche Hochvakuumapparatur zur Erkennung der abgespaltenen Gase angeschlossen war. Für die Umsetzungen mit aliphatischen Aminen nahmen wir starkwandige Einschlußrohre (2,5 mm), die am Kopfstück seitlich ein Zerschlagventil trugen, das wieder mit der Hochvakuumapparatur in Verbindung stand.

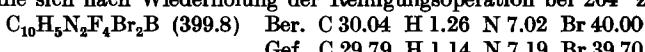
C, H und N wurden nach den üblichen Methoden der Elementaranalyse, Br teils durch Aufschluß mit  $Na_2O_2$  in der Parr-Bombe, teils durch  $HNO_3$  im Einschlußrohr nach Carius bestimmt. Für B erwies sich der Nachweis nach E. Schulek und G. Vastagh<sup>15)</sup> am vorteilhaftesten. Aromatisch gebundenes F wurde mit Na bei 350° nach P. J. Elving und W. B. Ligett<sup>16)</sup> aufgeschlossen, als  $H_2SiF_6$  abdestilliert<sup>17)</sup> und schließlich mit Zirkon-Alizarin-Lösung nach H. v. Zeppelin<sup>18)</sup> titriert. Die gasförmigen Produkte identifizierten wir an Hand der Molekulargewichte (Dampfdichtebestimmung), Schmp. (Apparatur nach Stock), Sdpp., Löslichkeit in Wasser ( $N_2O$ ;  $CH_3F$ ), Addition an Anisol ( $BF_3$ ), Zersetzung mit Wasserstoff am Pt-Kontakt ( $N_2O$ ) und anderer spezieller Methoden.

#### 4. Diazonium-tetrafluoro-borate

a) Phenyl-diazonium-tetrafluoro-borat: Zu einer Suspension von 3,5 g  $NOBF_4$  in Tetrachlorkohlenstoff wurde unter Rühren und Kühlung auf 0° eine Lösung von 2,8 g Anilin in 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff zugegeben, der ausfallende gelbliche Niederschlag abfiltriert und zur Reinigung aus der Lösung in Aceton mit Äther ausgefällt (Ausb. 5,2 g = 90%). Die Verbindung bildete nadelförmige Kristalle vom Schmp. 100–110° und kuppelte mit α-Naphthylamin.



b) 2,4-Dibrom-naphthyl-(1)-diazonium-tetrafluoro-borat: Auf 1,52 g 2,4-Dibrom-naphthylamin wurde im Einschlußrohr  $SO_2$  kondensiert, in dem sich die Verbindung zum Teil mit gelber Farbe löste. Nach Einführen einer Ampulle mit 0,594 g  $NOBF_4$ , Abeschmelzen des Rohres und Zerschlagen der Ampulle entstand im Verlauf von 10 Stdn. eine grünelige Masse. Nach Abdampfen des  $SO_2$  wurden nicht umgesetzte Ausgangsprodukte mit Äther herausgewaschen, das Tetrafluoro-borat in Methanol gelöst, filtriert und mit Äther erneut ausgefällt. Es bildeten sich 1 g (48% d.Th.) gelbe, verfilzte Nadelchen, die sich nach Wiederholung der Reinigungsoperation bei 204° zersetzen.



<sup>14)</sup> Organic Syntheses, Coll. Vol. II, 173–177.

<sup>15)</sup> Z. analyt. Chem. 84, 167 [1931].

<sup>16)</sup> Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14, 449 [1942].

<sup>17)</sup> P. Ehrlich u. G. Pietzka, Angew. Chem. 65, 131 [1953].

<sup>18)</sup> Angew. Chem. 63, 281 [1951].

c) 4-Oxy-phenyl-diazonium-tetrafluoro-borat: Zu der nur schwach gelb gefärbten Suspension von 0.54 g 4-Amino-phenol (4.91 mMol) in flüss. SO<sub>2</sub> wurden wie bei Versuch 4b 0.68 g NOBF<sub>4</sub> (5.8 mMol) gegeben. Der entstandene gelbgrüne Stoff ließ sich nach Abdampfen des SO<sub>2</sub> nicht ohne Zersetzung umkristallisieren oder umfällen. Er war bei der Anwendung eines NOBF<sub>4</sub>-Aminophenol = 1 : 1-Ausgangsgemisches stark mit blauen Azofarbstoffen durchsetzt, die aus primär gebildetem Diazonium-tetrafluoro-borat mit noch nicht umgesetztem 4-Amino-phenol entstanden sein mußten. Die bei 100° i. Vak. schon lebhaft erfolgende thermische Zersetzung des rohen 4-Oxy-phenyl-diazonium-tetrafluoro-borats führte zur Abspaltung von BF<sub>3</sub> und N<sub>2</sub> (83% der erwarteten Menge); aus dem braunen, verharzten Rückstand ließen sich durch Extraktion mit Äther oder durch Wasserdampfdestillation nur geringe Mengen phenolischer Substanzen gewinnen.

d) 3,5-Dibrom-4-oxy-phenyl-diazonium-tetrafluoro-borat: 2,6-Dibrom-4-amino-phenol bildet mit SO<sub>2</sub> eine gelb gefärbte Anlagerungsverbindung. Gibt man zu einer derartigen Suspension (2.45 g in 25 ccm) wie bei Versuch 4b 1.06 g NOBF<sub>4</sub>, so bildet sich nach 24 stdg. Aufbewahren bei 0° ein rötlich-weißer Niederschlag, das gesuchte Diazonium-tetrafluoro-borat, in praktisch quantitativer Ausbeute. Es ist nach Röntgenanalyse<sup>19)</sup> (Abbild. 1) weitgehend identisch mit der beim Erwärmen von 2,6-Dibrom-4-

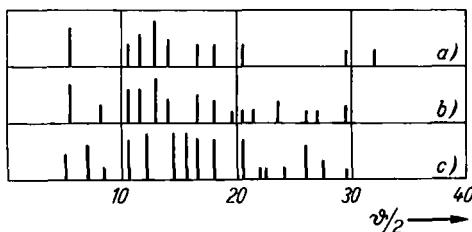
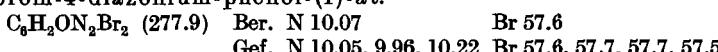


Abbildung 1. Debyeogramme. a) 3,5-Dibrom-4-oxy-phenyl-diazonium-tetrafluoro-borat; b) Reaktionsprodukt aus Nitrosyl-tetrafluoro-borat und 2,6-Dibrom-4-amino-phenol; c) 3,5-Dibrom-4-oxy-phenyl-ammonium-tetrafluoro-borat

diazonium-phenol-(1)-at mit der 20fachen Menge 80-proz. HBF<sub>4</sub> auf 110–120° erhaltenen Verbindung, die beim Abkühlen in schwach rosa gefärbten Kristallen ausfällt und durch Waschen mit wenig trockenem Äther von anhaftendem HBF<sub>4</sub> befreit werden kann. Zersp. 205°.



Die Verbindung kuppelt in essigsaurer Lösung mit α-Naphthylamin zu roten bis violetten Farbstoffen. Aus der intensiv gelben Lösung in Methanol – wie auch in anderen organischen Lösungsmitteln – fallen gelbbraune Plättchen aus, das Methanol nimmt stark saure Reaktion an. Diese Kristalle verpuffen bei 150° in der Flamme – es hinterbleibt ein außerordentlich voluminöser Rückstand – und kuppeln mit α-Naphthylamin in schwach essigsaurer Lösung. Den Eigenschaften<sup>20)</sup> und der Analyse nach handelt es sich um das 2,6-Dibrom-4-diazonium-phenol-(1)-at.



##### 5. Aromatische Fluorverbindungen

a) 1-Fluor-2,4-dibrom-naphthalin: 2,4-Dibrom-naphthyl-(1)-diazonium-tetrafluoro-borat (1.3 mMol) zersetzte sich bei 200° i. Vak. unter Abspaltung von N<sub>2</sub>.

<sup>19)</sup> Das gleichfalls in Betracht zu ziehende 3,5-Dibrom-4-oxy-phenyl-ammonium-tetrafluoro-borat [HO·C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>·NH<sub>3</sub>]BF<sub>4</sub>, dessen Analysenwerte bis auf die von H und N nicht wesentlich abweichen, besitzt ein anderes Röntgenogramm (s. Abbild. 1).

<sup>20)</sup> Beilstein, Hauptwerk XVI, 520, 530; E II, XVI, 286, 288.

(1.26 mMol) und  $\text{BF}_3$  (1.36 mMol; durch  $\text{SiF}_4$  verunreinigt), der Rückstand verharzte jedoch zum größten Teil, und nur geringe Mengen des 1-Fluor-2,4-dibrom-naphthalins vom Schmp. 72° sublimierten ab. Bei 135° i. Vak. verlief die Zersetzung sehr viel langsamer, die Gasentwicklung war erst nach 20 Stdn. abgeschlossen (0.677 g = 1.69 mMol ergaben 1.61 mMol  $\text{N}_2$  und 1.07 mMol  $\text{BF}_3$ , das sich teilweise mit Hahnfett umgesetzt hatte und mit  $\text{SiF}_4$  verunreinigt war). Die harzartigen Produkte traten aber wesentlich zurück, die Ausb. des sublimierten, durch Wasserdampfdestillation noch einmal gereinigten Fluor-naphthalins betrug 0.32 g (62%). Die Verbindung ist leicht löslich in Äther, schwer löslich in Methanol.

$\text{C}_{10}\text{H}_5\text{FBr}_2$  (304.0) Ber. C 39.50 H 1.66 Br 52.7  
Gef. C 39.40, 39.54 H 1.67, 1.72 Br 54.8 F positiv

b) 4-Fluor-2,6-dibrom-phenol: 1.184 g = 3.24 mMol 3,5-Dibrom-4-oxy-phenyl-diazonium-tetrafluoro-borat wurden i. Vak. auf 180° erhitzt, es trat allmählich Zersetzung ein. Es spalteten sich  $\text{N}_2$  (3.14 mMol) und  $\text{BF}_3$  (2.52 mMol, mit  $\text{SiF}_4$  verunreinigt), daneben auch etwas freies Brom (0.6 mMol = 20%) ab. Etwa 50–70 mg 4-Fluor-2,6-dibrom-phenol vom Schmp. 48–52° (Lit. 48°<sup>21</sup>) bzw. 56°<sup>22</sup>) neben noch geringeren Mengen einer nicht näher bestimmten, B- und F-haltigen Verbindung sublimierten in die kälteren Teile der Apparatur. Zurück blieben 650 mg (~60% der eingesetzten Substanzmenge) eines braunen, in verd. und konz. Säuren und Alkalien wie organischen Flüssigkeiten unlöslichen Pulvers. Aus den Mittelwerten der Analysen dieses mit den verschiedenen Reagenzien zur Reinigung ausgekochten Produktes aus verschiedenen Ansätzen ergab sich:

$\text{C}_{6.0}\text{H}_{2.4}\text{O}_{0.8}\text{F}_{0.1}\text{Br}_{1.65}$  Ber. C 31.6 H 0.93 Br 59.6 F 0.84 O 7.0  
Gef. \*) C 32.0 H 1.1 Br 59.5 F 0.85 O 6.55 B 0–0.2

\*) Mittelwerte.

Die Substanz lässt sich von Wasser nicht benetzen, besitzt den Farbton 4 1c der Ostwaldschen Farbenskala und zersetzt sich bei erhöhter Temperatur, ohne zu schmelzen.

## 6. Umsetzungen des $\text{NOBF}_4$ mit aliphatischen Aminoverbindungen

a) mit Methylamin:  $\text{NOBF}_4$  wurde im evak. Einschlußrohr (siehe Apparatives) mit einem 20–30fachen Überschuss an Methylamin umgesetzt. Die Reaktion verlief sehr heftig und mußte durch Kühlen mit flüssiger Luft gesteuert werden. Unter starker Gasentwicklung bildete sich eine rötliche Lösung, deren Farbe bald nach Gelb umschlug; nach einigen Tagen hatten sich Kristalle abgeschieden. Die gasförmigen und leichtflüchtigen flüssigen Bestandteile wurden über das geöffnete Zerschlagventil in die Hochvakuumapparatur übergeführt und dort identifiziert. Es entstanden im Mittel (von 7 Versuchen) aus 8 mMol  $\text{NOBF}_4$  rund 5 mMol  $\text{N}_2$  ( $62 \pm 2\%$  des eingesetzten N); NO wurde nicht aufgefunden, ebenso nicht  $\text{BF}_3$ . Ferner bildeten sich knapp 2 mMol eines Gases, das an Hand der a) Molekulargewichte ( $38.5 \pm 2$ ), b) Sdpp. (~−80°), c) Schmpp. (−135 bis −107°), d) der großen Löslichkeit in Wasser sowie der Nichtabsorbierbarkeit durch Natronlauge oder Schwefelsäure als nahezu äquimolares Gemisch von  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{CH}_3\text{F}$  erkannt wurde.

Für die reinen Gase gelten folgende Werte:

	Mol.-Gew.	Sdp. °	Schmp. °	Löslichkeit/100 ccm Wasser
$\text{N}_2\text{O}$ ....	44.02	−88.7	−90.7	105 ccm (5°)
$\text{CH}_3\text{F}$ ....	34.03	−78.2	−141.8	166 ccm (15°)

Durch Überleiten mit Wasserstoff über einen Pt-Asbest-Katalysator bei 350° ( $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) konnte das  $\text{CH}_3\text{F}$  aus dem Gemisch abgetrennt werden.

Im Einschlußrohr blieb ein krist. gelbes Produkt zurück, das aus mehreren Komponenten bestand. Nachweisen ließen sich darin  $\text{NO}_2^{\ominus}$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3^{\oplus}$  und  $\text{BF}_4^{\ominus}$ . Nach dem Lösen in Methanol fiel mit Chloroform  $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{BF}_4$  aus (Schmp. 182°). (Für ein reines, aus  $\text{HBF}_4$  und  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  direkt hergestelltes  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{BF}_4$  liegt der Schmp. bei 188°.) Der Nitritgehalt beträgt 10% des eingesetzten Stickstoffs im  $\text{NOBF}_4$ .

<sup>21</sup>) H. H. Hodgson u. J. Nixon, J. chem. Soc. [London] 1930, 1085.

<sup>22</sup>) L. C. Raiford u. A. L. Le Rosen, J. Amer. chem. Soc. 66, 2080 [1944].

Ließ man  $\text{NOBF}_4$  (13 mMol) auf die dreifache Menge  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  (40 mMol) in flüssigem  $\text{SO}_2$  (170 mMol) einwirken, so erfolgte bei Raumtemperatur keine Reaktion, erst nach zweitägigem Erhitzen auf 100° hatte sich das  $\text{NOBF}_4$  umgesetzt. Im Gasraum wurden  $\text{N}_2$  (8.8 mMol) und  $\text{N}_2\text{O}$  (0.7 mMol) bestimmt,  $\text{CH}_3\text{F}$  konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Der salzartige Rückstand setzte sich mit Wasser unter Schwefel-Abscheidung um, der  $\text{SO}_4^{2-}$ -Nachweis war stark positiv; das  $\text{SO}_2$  mußte also an der Reaktion teilgenommen haben<sup>23)</sup>.

b) mit Urethan: Äquimolare Mengen (je 10.8 mMol) von  $\text{NOBF}_4$  und Äthylurethan ergaben, in flüssigem Schwefeldioxyd umgesetzt, an leichtflüchtigen Produkten  $\text{N}_2$  (5.1),  $\text{NO}$  (3.42) und  $\text{N}_2\text{O}$  (6.73 mMol); in  $\text{CCl}_4$  als Reaktionsmedium waren aus je 13.85 mMol der Ausgangsprodukte  $\text{N}_2$  (7.2),  $\text{N}_2\text{O}$  (6.87) und  $\text{SiF}_4$  (1.0 mMol) entstanden.

### 263. Eugen Bamann, Luis Fernandez Sanchez und Heinz Trapmann: Lösung der N-P-Bindung in Phosphoamiden durch seltene Erdmetalle<sup>1)</sup>

[Aus dem Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität München]  
(Eingegangen am 25. August 1955)

Die gegenüber Laugen verhältnismäßig sehr stabile N-P-Bindung der Kreatin-, Arginin- und Guanidinphosphorsäure sowie anderer Phosphoamide wird bereits bei schwach alkalischer Reaktion und niedrigen Temperaturen unter dem katalytischen Einfluß gewisser Metall-Ionen gelöst. Besonders wirksam sind Cer und Lanthan.

Diese Ergebnisse stellen einen weiteren Beweis für die tiefgreifende Einflußnahme der seltenen Erden auf den Stoffwechsel unter gewissen Voraussetzungen dar.

Die N-P-Bindung in Phosphoamiden ist Laugen gegenüber recht resistent. Die Darstellung der Kreatin-, Arginin- und Guanidinphosphorsäure erfolgt in nicht weniger als 17 n natronalkalischer Lösung<sup>2,3)</sup>. Um so überraschender ist das Ergebnis, daß diese energiereiche Bindung bereits bei schwach alkalischer Reaktion und niedrigen Temperaturen unter dem katalytischen Einfluß gewisser Metall-Ionen gelöst wird. Als besonders wirksam haben sich Cer und Lanthan erwiesen. Die Katalyse verläuft über die Metallsalze der Phosphoamide als Zwischenverbindungen, in denen die N-P-Bindung Hydroxyl-Ionen gegenüber instabil geworden ist. Wir haben diese Erscheinung bereits vor einiger Zeit am Beispiel der Kreatinphosphorsäure<sup>4)</sup> beobachtet und finden sie nunmehr an der Arginin- und Guanidinphosphorsäure sowie am Phosphorsäurediamid bestätigt. Somit kommt zu dem bisher bekannten Wirkungsbereich<sup>1)</sup> der Ionen seltener Erdmetalle und anderer Metalle, der in der Lösung der C-O-P-Bindung, wie sie in Phosphorsäure-

<sup>23)</sup> Vergl. F. Seel, A. K. Bocz u. J. Nogradi, Z. anorg. allg. Chem. **264**, 302 [1951].

<sup>1)</sup> XVI. Mitteil. der in Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1711, 1980, 2086, 2233 [1938], Chem. Ber. **81**, 442, 451, 455, 463 [1948], Biochem. Z. **325**, 413 [1954], **326**, 89, 161, 237 [1954], Chem. Ber. **88**, 199 [1955], Biochem. Z. **326**, 507 [1954/55], Chem. Ber. **88**, 1726 [1955] veröffentlicht. Untersuchungsreihe. Vergl. auch: E. Bamann, Dtsch. Apotheker-Ztg. **94**, 528 [1954].

<sup>2)</sup> K. Zeile u. G. Fawaz, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **256**, 193 [1938].

<sup>3)</sup> G. Fawaz u. K. Zeile, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **263**, 175 [1940].

<sup>4)</sup> E. Bamann, Dtsch. Apotheker-Ztg. **94**, 528 [1954].