

Über Carboxoniumsalze

1. Mitteilung Das Acetyl-fluoborat

Von F. SEEL

Mit 3 Abbildungen im Text

1. Zusammenhang der Untersuchungen und Problemstellung

Die große Ähnlichkeit zahlreicher physikalischer Eigenschaften¹⁾ von Kohlenoxyd und molekularem Stickstoff hat LANGMUIR²⁾ auf die Vermutung geführt, daß der „Isosterismus“ auch eine ähnliche Bindungsweise zur Folge haben könne, und daß die übliche Formulierung $C=O$ in Analogie zu $N\equiv N$ durch $C\equiv O$ zu ersetzen sei. Für die Annahme einer anderen als der zweifachen Bindung im Kohlenoxydmolekül spricht auch die Tatsache, daß die Arbeit zur Spaltung der C-O-Bindung in Ketonen und Aldehyden um rund 70 kcal/Mol³⁾ kleiner ist als beim Kohlenoxyd. Kohlenoxyd ist hiermit als Derivat der C-O-Dreifachbindung zu betrachten, was sich mit den Mitteln der gebräuchlichen Elektronenvalenzstrichformeln folgendermaßen darstellen läßt:



Diese Bindungsart hat — bisher — dem Kohlenoxyd seine isolierte Stellung innerhalb der Vielzahl organischer Verbindungen verschafft.

Aufgabe und Problemstellung der mit nachfolgender Arbeit begonnenen Versuchsreihe ist, festzustellen, ob weitere Derivate des Kohlenoxyds existieren, welche die C-O-Dreifachbindung noch enthalten, sowie diese Verbindungen in ihren Eigenschaften des näheren zu charakterisieren.

¹⁾ Vgl. H. G. GRIMM u. H. WOLFF, Handbuch der Physik 24, Teil 2, S. 977, 2. Aufl. Berlin 1933.

²⁾ J. LANGMUIR, J. Amer. chem. Soc. 41 (1919), 1543. — Ferner W. HÜCKEL, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 27 (1921), 305.

³⁾ Aus den Daten von H. G. GRIMM u. H. WOLFF, Handbuch der Physik 24, Teil 2, S. 1004. Vgl. auch A. v. WEINBERG, Ber. dtsh. chem. Ges. 53 (1920), 1347, 1519. — A. EUCKEN, Liebigs Ann. Chem. 440 (1924), 111.

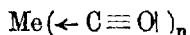
In der gegebenen Formulierung des Kohlenoxydmoleküls enthält dieses am Kohlenstoff noch ein sogenanntes „einsames“ Elektronenpaar. Atome, die ein solches besitzen, zeichnen sich aber durch Aufnahmefähigkeit gegenüber Protonen oder Kationen aus. Dies gab zu der Vermutung Anlaß, daß auch vom Kohlenoxyd sogenannte „Onium“derivate existieren müßten, ebenso wie von Ammoniak, Wasser und Stickstoff sich die Ammonium-, Oxonium- und Diazonium-salze ableiten. Insbesondere zu den letzteren bestünde dabei eine enge Beziehung:



Die Isosterie beider Ionen könnte man dann dadurch zum Ausdruck bringen, daß man die ersteren als „Carboxonium-ionen“ bezeichnet.

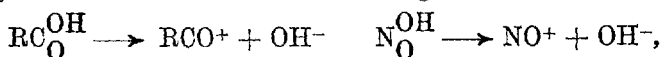
Es heißt dies natürlich nicht, daß die beiden Verbindungsreihen auch ein ähnliches chemisches Verhalten zeigen müßten. Für die Reaktivität spielt eine wesentliche Rolle die Aufspaltbarkeit der Dreifachbindung, deren Richtung wiederum eng mit der Polarisierung der Bindungselektronen zusammenhängt. Im ersten Fall ist deren Verteilung gegen das Sauerstoffatom verschoben (infolge dessen hoher Kernladungszahl), so daß sich die Bindung auch in Richtung auf dieses „aufrichtet“ und Substituenten am Kohlenstoffatom angreifen. Die Polarisierung der Dreifachbindung hat auch zur Folge, daß die Ladung des Ions nicht eindeutig am Sauerstoff- oder Kohlenstoffatom lokalisierbar ist. — Bei den Diazoniumverbindungen findet die Polarisierung der Elektronenladung in Richtung auf das positiviert quartäre Stickstoffatom statt, wodurch die Substitution am äußeren Stickstoffatom bevorzugt eintritt (Azokupplung). Hinsichtlich der Polarisierung der Elektronen verhalten sich Carboxonium- und Diazoniumionen also gerade umgekehrt.

Die Bindungsbetätigung des einsamen Elektronenpaares wird auch durch die Existenz anorganischer Koordinationsverbindungen des Kohlenoxyds, der sogenannten Metallcarbonyle¹⁾



nahegelegt, so daß auch hierdurch die Frage nach deren eigentlichen organischen Analogen, den Carboxoniumderivaten, gegeben war.

Die Betrachtung der diskutierten „Carboxoniumionen“ zeigt, daß es sich hier um die Ionen der Carbonsäureradikal- oder Acylgruppe handelt. Vergleicht man sie mit den zugrunde liegenden Carbonsäuren selbst, so zeigt sich, daß sie offenbar auf eine basen-analoge Dissoziation derselben zurückgehen müssen:



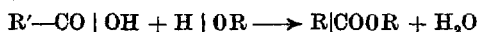
¹⁾ Vgl. besonders W. HIEBER, Die Chemie 55 (1942), 7.

welche neben der Säuredissoziation



wirksam sein müßte und als Parallelfall in der skizzierten Weise bei der salpetrigen Säure bereits wahrscheinlich gemacht werden konnte¹⁾. Carbonsäuren verhielten sich danach gewissermaßen amphoter, indem sie nicht nur als Säuren, sondern auch als Basen wirksam werden könnten.

Es möge im Zusammenhang mit der Forderung eines amphoteren Verhaltens der Carbonsäuren noch kurz angeführt sein, daß sich durch Untersuchungen der Kinetik der Veresterung mittels eines Alkohols, dessen Hydroxylgruppe das Sauerstoffisotop ¹⁸O enthielt, ergab, daß sich dasselbe nach der Reaktion nicht im Wasser befand²⁾. Es ist dies nur nach dem Mechanismus



denkbar. Bei der Veresterung wirkt also der Alkohol als Säure (Protonendonator) und die — hydroxylabspaltende — Carbonsäure als Base³⁾.

Obwohl die Existenz von Carbonsäureradikationen $[\text{RCO}]^+$ bereits von VAN'T HOFF, EULER, WALDEN⁴⁾ u. a. postuliert worden ist, ist die Darstellung von Salzen, welche solche Ionen als Kationen enthalten, bis jetzt noch nicht im Hinblick auf derartige Erwägungen, sondern auf Grund eines völlig anders gearteten Interesses erfolgt: Im Zusammenhang mit dem Studium der FRIEDEL-CRAFTS'schen Synthese wurde durch FAIRBROTHER⁵⁾ auf Grund von Untersuchungen (mittels radioaktivem Aluminiumchlorid) an der Verbindung $\text{CH}_3\text{COCl} \cdot \text{AlCl}_3$ erstmalig für dieselbe die Struktur $[\text{CH}_3\text{CO}]\text{AlCl}_4$, also die eines Acylsalzes, wahrscheinlich gemacht. Mit Rücksicht darauf wird heute für die unter Mitwirkung von Aluminiumchlorid und dergleichen verlaufenden Acylierungsreaktionen allgemein ein kationoider Substituierungsmechanismus angenommen⁶⁾. Tatsächlich befassen sich aber alle diese Arbeiten nur wenig mit den

1) I. L. KLINCKENBERG, Chem. Weekbl. **35** (1938), 197. — F. SEEL, Z. anorg. allg. Chem. **249** (1942), 308.

2) I. ROBERTS u. H. C. UREY, J. Amer. chem. Soc. **60** (1938), 2391.

3) Über die Bedeutung der Carboxoniumionen für eine allgemeine Theorie der Acylierungsreaktionen soll an anderer Stelle später berichtet werden.

4) VAN'T HOFF, Vorlesungen III, 80, 105, 117 (1900). — H. v. EULER, Z. phys. Chem. **36** (1901), 409. — P. WALDEN, Z. phys. Chem. **43** (1903), 464.

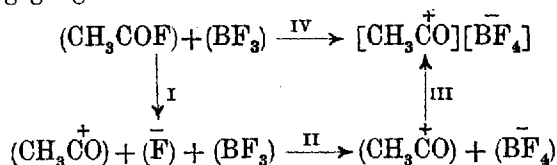
5) F. FAIRBROTHER, J. chem. Soc. [London] **1937**, 503.

6) E. MÜLLER, Neuere Anschauungen der Organischen Chemie, Berlin 1940, S. 194. (Dort finden sich auch bereits entsprechende Formulierungen der Acylsalze.)

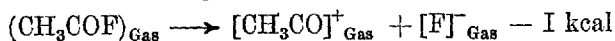
grundlegenden Existenzbedingungen dieser Ionen. Es wird deshalb die hier behandelte Frage in erhöhtem Maße interessieren.

Für die Isolierung eines charakteristischen Vertreters der diskutierten Acyl- oder Carboxoniumsalze erschien zunächst das Derivat der Borfluorwasserstoffsäure als besonders geeignet, konnte doch deren Anion $[\text{BF}_4]^-$ durch die Bildung wohldefinierter Salze bereits in mehreren Fällen zur Charakterisierung sonst nur schwer faßbarer organischer und anorganischer Kationen beitragen¹⁾. Die Ursache dieser präparativen Brauchbarkeit der genannten Säure ist einerseits in der stabilisierenden Wirkung des komplexen Anions begründet, dessen Bildung nach DE BOER und VAN LIEMPT²⁾ unter beträchtlichem Energiegewinn — 70 kcal/Mol — verläuft; andererseits besitzen die Fluorborate ebenso wie die entsprechenden isomorphen Perchlorate ein ausgezeichnetes Kristallisationsvermögen.

Durch die von MEERWEIN dargestellten Typen $\text{CH}_3\text{COCl}\cdot\text{BF}_3$ und $\text{CH}_3\text{COCl}\cdot\text{BCl}_3$ ³⁾, welche allerdings nur unterhalb — 70° faßbar sind, war die Existenz einer beständigeren Verbindung $\text{CH}_3\text{COF}\cdot\text{BF}_3$ bereits wahrscheinlich. Trotzdem erschien es angebracht, vor Beginn der Synthese durch eine energetische Überlegung die Möglichkeit einer solchen abzuschätzen, wobei gleichzeitig die Frage ihrer salzartigen Struktur zu behandeln war. Es ist dies durch die Betrachtung des folgenden, schrittweise durchgeführten Kreisprozesses möglich, wobei von gasförmigem Acetylfluorid und Borfluorid ausgegangen ist:



Die Ionentrennarbeit des Acetylfluorids (Schritt I)



kann man sich aus den Anteilen zusammengesetzt denken:

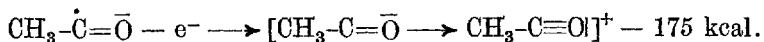
¹⁾ Es sei hier an die Darstellung tertiärer Oxoniumsalze, z. B. $[\text{O}(\text{CH}_3)_3]^+[\text{BF}_4]^-$ durch H. MEERWEIN [J. prakt. Chem. (2) 147 (1937), 257] oder des Nitrosylborfluorides $[\text{NO}]^+[\text{BF}_4]^-$ durch E. WILKE-DÖRFURT u. G. BALZ [Z. anorg. allg. Chem. 159 (1927), 219] erinnert.

²⁾ J. H. DE BOER u. J. A. M. VAN LIEMPT, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46 (1927), 130.

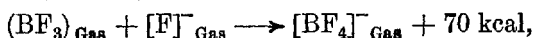
³⁾ H. MEERWEIN u. H. MAIER-HÜSER, J. prakt. Chem. (2) 134 (1936), 67.

- Trennungsarbeit der C-F-Bindung = 115 kcal¹⁾
 — Ionisierungsenergie des CH₃CO-Radikals
 + Elektronenaffinität des Fluors = 95 kcal²⁾.

Exakte Messungen von Ionisierungsarbeiten organischer Radikale liegen nun allerdings nur beim Methyl und Äthyl³⁾ vor. Man kann jedoch die Ionisierungsenergie des Acetylradikals dadurch annähernd bestimmen, daß man die bei der Ionisierung größtenteils aufzuwendende COULOMB-Arbeit vom Äthyl übernimmt und fernerhin berücksichtigt, daß die geschaffene Möglichkeit der Ausbildung einer Dreifachbindung einen Energiegewinn bringt. Mit den Werten — 245 kcal³⁾ für die Ionisierungsenergie des Äthylradikals und + 70 kcal, der Energiedifferenz von C-O-Dreifach- und C-O-Zweifachbindung (vom Kohlenoxyd übernommen), ergibt sich



Mit diesem Wert wird die Ionentrennungsarbeit des Acetylfluorids — 195 kcal (I). Der durch die Bildung des BF₄-Komplexes erreichte Energiegewinn (II) ist (wie bereits zitiert)



so daß die Bildungsenergie der gasförmigen Ionen [CH₃CO]⁺, [BF₄]⁻ (I + II) — 125 kcal wird. Dieser Betrag wird von den Gitterenergien bekannter Fluorborate tatsächlich überschritten:

KBF₄ = 147 kcal, RbBF₄ = 138 kcal, CsBF₄ = 133 kcal⁴⁾,
 wodurch I + II + III positiv und der direkte Schritt IV möglich wird. Hiermit ist aber die Existenzmöglichkeit des Acetylfluorborates bewiesen.

Es sei hervorgehoben, daß dies nur als Carboxoniumsalz mit C—O-Dreifachbindung denkbar ist, da die Bildung eines sog. „Carbenium“-Derivates⁵⁾ bei weitem nicht die Unterschreitung der Gitterenergie der Fluorborate ermög-

¹⁾ Nach H. G. GRIMM u. H. WOLFF, Handbuch der Physik 24, Teil 2, S. 977 2. Aufl. Berlin 1933.

²⁾ J. E. MAYER u. L. HELMHOLTZ, Z. Physik 75 (1932), 19.

³⁾ R. G. J. FRASER u. T. N. JEWETT, Physic. Rev. 50 (1936), 1091; Proc. Roy. Soc. [London] A 160 (1937), 563.

⁴⁾ J. H. DE BOER u. J. A. M. VAN LIEMPT, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46 (1927), 130. (Annähernde Berechnung aus der Dichte mittels der Formel

$$U = 545 \sqrt[3]{\frac{d}{M}}.$$

⁵⁾ Über Carbeniumderivate vgl. auch R. A. OGG JR., J. Amer. chem. Soc. 61 (1932), 1946.

lichen würde. Auch eine Mesomerie zwischen der Carbenium- und Carboxoniumform des Acetylions



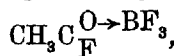
würde nicht den genügenden Energieüberschuß bringen, da der Energiesonderanteil bei der Kopplung zweier Grenzstrukturen größenordnungsmäßig höchstens die Hälfte einer Bindungsenergie beträgt (nach PAULING und SHERMAN¹) etwa 1 eV = 23 kcal/Mol). Die Carbeniumform des Ions kann deshalb an dessen Grundzustand nicht beteiligt sein, möglicherweise spielt sie aber bei den Reaktionen des Acylions (als „angeregte“ Struktur im „Reaktionsknäuel“) eine Rolle.

Durch eine entsprechende Rechnung ergibt sich [mit der Ionisierungsenergie des Stickoxyds 216 kcal²) und der Trennungsarbeit der N-F-Bindung 76 kcal³)] die Bildungsenergie der gasförmigen Ionen des Nitrosyl-fluoborats aus Nitrosylfluorid und Borfluorid zu - 127 kcal. Da die Gitterenergie des Acetylfluoborats infolge des größeren Kations mit Sicherheit kleiner ist wie die des Nitrosylfluoborats [145 kcal⁴)] und der in der Rechnung benutzte Wert für die Ionisierungsenergie des Acetylradikals deren untere Grenze darstellen dürfte, ist zu erwarten, daß ersteres unbeständiger sein wird als letzteres, was man in der Tat bestätigt findet.

Wenn so die (Carbonsäure-) Acylsalze allgemein unbeständiger sein dürften als die entsprechenden Nitrosylderivate und die Oniumsalze des Kohlenoxyds dem Chemiker so wenig ausgeprägt erschienen und sogar entgangen sind, dann liegt das daran, daß hier nicht wie bei den bekannten Metallsalzen die Ionisierungsarbeiten der Kationen (Acetyl \approx 175 kcal Stickoxyd/Nitrosyl = 216 kcal) hauptsächlich maßgebend sind, sondern neben den geringeren Einflüssen der Gitterenergien in erster Linie die hohen Trennungsarbeiten von Atombindungen (C-F 114 kcal, N-F 76 kcal), mit anderen Worten die Rückbildungstendenz homöopolar gebauter Verbindungen.

Selbstverständlich stellen die durchgeführten Berechnungen mangels genauer Daten nur eine grob qualitative Annäherung dar.

Für die Verbindung $\text{CH}_3\text{COF}\cdot\text{BF}_3$ wäre noch die Formulierung



mit dem Sauerstoffatom des Acetylfluorids als Additionszentrum für das Borfluorid, denkbar, welche hauptsächlich von P. PFEIFFER für

¹) L. PAULING u. J. SHERMAN, J. chem. Phys. 1 (1933), 606.

²) C. A. MACKAY, Physic. Rev. (2) 24 (1924), 324.

³) L. PAULING, J. Amer. chem. Soc. 54 (1932), 3577.

⁴) Aus der Dichte (nach G. WILKE-DÖRFURT u. E. BALZ) berechnet.

derartige „Molekülverbindungen“ bevorzugt worden ist¹⁾. Da die folgenden experimentellen Ergebnisse eine derartige Auffassung eindeutig zugunsten der Fluoboratform widerlegen, ist die letztere Formulierung gleich von vornherein allgemein gebraucht worden.

2. Darstellung und chemisch-physikalisches Verhalten des Acetyl-fluoborates

Die Darstellung des Acetyl-fluoborats ist nur durch direkte Kondensation der beiden Komponenten Acetylfluorid und Borfluorid möglich:



Die Reaktion findet dabei sowohl beim direkten Aufeinandertreffen der beiden Komponenten statt, wie sie auch z. B. durch Einleiten von Borfluorid in eine Lösung von Acetylfluorid in einem gegenüber ersterem indifferenten Mittel, wie Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, flüssigem Schwefeldioxyd und dergleichen durchgeführt werden kann. Die Gewichtszunahme entspricht hierbei dem durch obige Gleichung gegebenen Molekularverhältnis.

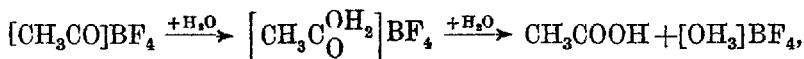
Acetyl-fluoborat stellt so dargestellt ein farbloses mikrokristallines Pulver dar. Bei gewöhnlicher Temperatur besitzt es bereits eine beträchtliche Borfluorid-tension, welche mit sinkender Temperatur schnell abnimmt und bei -50° praktisch 0 ist. Beim Siedepunkt des Acetylfluorids tritt ohne Schmelzen quantitativ Zerfall in die beiden Komponenten ein. Hierbei kann die Verbindung leicht in eine gekühlte Vorlage sublimiert werden. Im zugeschmolzenen Rohr kann man reine, trockene Präparate längere Zeit aufbewahren. An der (feuchten) Luft zersetzt sich Acetyl-fluoborat schnell unter Ausstoßen weißer Nebel von Borfluorid-dihydrat; gleichzeitig wird der heftig reizende Geruch des Acetylfluorids bemerkbar. Als Rückstand verbleiben ölige Tropfen von Borfluorid-diessigsäure $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ als Sekundärprodukt der Wirkung von Borfluorid auf die durch Hydrolyse gebildete Essigsäure.

Chemisches Verhalten gegen anorganische Verbindungen

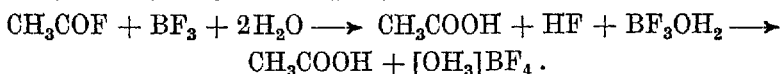
Die Einwirkung von Wasser auf Acetyl-fluoborat liefert unter außerordentlicher Wärmeentwicklung als Endprodukte der Hydrolyse Essigsäure und Borfluorwasserstoffsäure. Für den Reaktionsablauf sind hierbei zwei Möglichkeiten denkbar:

¹⁾ P. PREIFFER, *Organische Molekülverbindungen* 1927, 104/105, 2. Aufl.

a) die Hydratation des Acylions



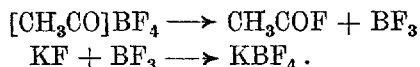
b) die Hydrolyse der Spaltprodukte



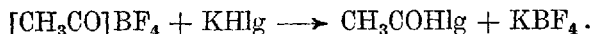
Eine Entscheidung über beide Reaktionsmechanismen ist nicht möglich, wahrscheinlich verlaufen beide nebeneinander. — Mit wenig Wasser bildet sich Borfluorid-diessigsäure.

Die Hydrolyse konnte mit Vorteil zur Analyse des Acetyl-fluoborates herangezogen werden. Man zersetzt mit gesättigter Kaliumsulfatlösung und titriert mit Kalilauge Schwefelsäure u. Essigsäure gegen Methylrot und Phenolphthalein.

Mit trockenem Kaliumfluorid setzt sich Acetyl-fluoborat zu Kalium-fluoborat und Acetyl-fluorid um, ein Vorgang, welcher zweifellos über eine Dissoziation des Acetyl-fluoborates verläuft:



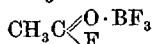
In ionisierenden Mitteln, wie flüssigem Schwefeldioxyd oder Borfluoridäther lassen sich jedoch auch Ionenreaktionen ausführen: So liefert die Einwirkung der Salze Kaliumchlorid, -bromid, -jodid die entsprechenden Carbonsäurehalogenide:



Daß diese Reaktion exotherm sein muß, läßt sich aus folgender Betrachtung sehen, wobei U die entsprechenden Gitterenergien, I und V die Ionentrennungsarbeit und Verdampfungswärme des Acetylchlorids bedeuten.

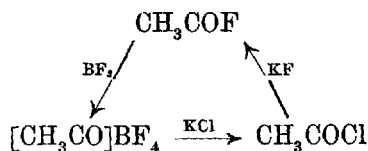
$$-U_{\text{KCl}} + U_{\text{KBF}_4} - U_{\text{CH}_3\text{COBF}_4} + I_{\text{CH}_3\text{COCl}} + V_{\text{CH}_3\text{COCl}} \\ -164 \quad \quad \quad > 0 \quad \quad \quad > 162 \quad \quad \quad + 10 = > 0 \text{ kcal}$$

Es sei besonders darauf hingewiesen, daß diese Reaktion endotherm sein müßte, wenn die Verbindung $\text{CH}_3\text{COF} + \text{BF}_3$ die Struktur



besitzen würde, also das Fluoratom des Acetylfluorids noch am Kohlenstoff gebunden wäre, da die Ionentrennungsarbeit der C—F-Bindung um 31 kcal größer ist als die z. B. der C—Cl-Bindung (aus den Trennungswärmen der Atome unter Berücksichtigung der Elektronenaffinitäten der Halogene).

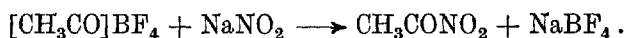
Diese Ergebnisse lassen sich in folgendem Kreisprozeß veranschaulichen



Acetyl-fluoborat ist also noch aktiver als die reaktionsfähigen Carbonsäurehalogenide.

Kaliumperchlorat und Kaliumsulfat ergeben mit Acetyl-fluoborat keine destillierbaren Produkte, offenbar existieren auch von diesen Säuren Acylsalze der Art $[\text{CH}_3\text{CO}]\text{ClO}_4$ und $[\text{CH}_3\text{CO}]_2\text{SO}_4$.

Sehr instruktiv ist die Umsetzung von Acetyl-fluoborat mit Nitriten. Primär entsteht dabei Acetylnitrit:



Dieses ist nun nicht in dem Sinne wirksam, welchen der gebräuchliche Name nahelegt, sondern — da die Bildungstendenz der NO^+ -Ionen größer ist als die der CH_3CO^+ -Ionen — als „Nitrosylacetat“ und setzt sich demgemäß mit weiterem Acetyl-fluoborat zu Nitrosylfluoborat um:

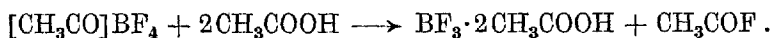


Arbeitet man dabei genau nach den durch die beiden Gleichungen gegebenen stöchiometrischen Verhältnissen, so läßt sich das Nitrosylfluoborat durch (Hochvakuum-) Sublimation isolieren. (Bei einem Überschuß von Nitrit wäre dies infolge der Umsetzung $\text{NOBF}_4 + \text{NaNO}_2 \longrightarrow \text{NaBF}_4 + \text{N}_2\text{O}_3$ nicht möglich.)

Verhalten gegen organische Verbindungen

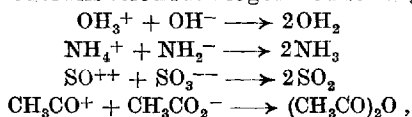
Die Einwirkung von Alkohol auf Acetyl-fluoborat liefert erwartungsgemäß Essigester. Die Alkohololyse dürfte hierbei ebenso wie die Hydrolyse kaum nach einem einheitlichen Mechanismus verlaufen.

Die Umsetzung mit Essigsäure und anschließende (Vakuum-) Destillation ergibt Acetylfluorid und Borfluorid-diessigsäure.



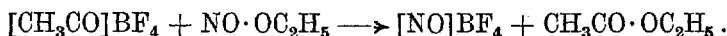
Die Einwirkung auf Acetate führt zur Bildung von Essigsäureanhydrid; wie später gezeigt wird, konnte der Ablauf der Reaktion auch konduktometrisch verfolgt werden.

Da es sich hierbei im wesentlichen um die Vereinigung zweier komplementärer Ionen — CH_3CO^+ und CH_3CO_2^- — handelt, kann man diese Reaktion zu der Reihe bekannter „neutralisation analoger“ Umsetzungen zählen, z. B.:

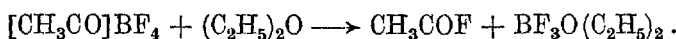


wobei das zugrundeliegende Neutralsystem das Essigsäureanhydrid ist.

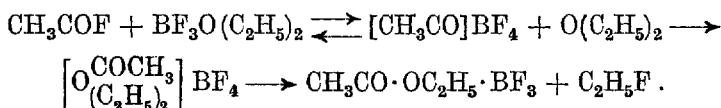
Salpetrigsäureester eignen sich präparativ am besten zur Überführung des Acetyl-fluoborates in Nitrosyl-fluoborat



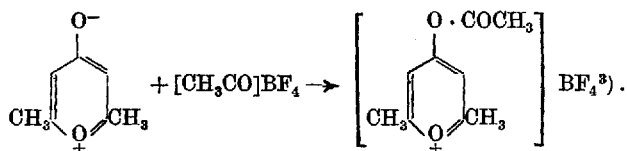
Äther wird in der Kälte zunächst nicht verändert; bei gelindem Erwärmen destilliert Acetylfluorid ab und Borfluoridäther bleibt zurück.



Wird dafür gesorgt, daß Acetylfluorid im System verbleibt, so erfolgt bei höheren Temperaturen eine Spaltung des Äthers in (Borfluorid-) Essigester und Äthylfluorid. Wie MEERWEIN¹⁾ gezeigt hat, ist hierbei der wirksame Teil nicht das Haloidätherat, sondern die Acetylverbindung des anorganischen Halogenids, so daß der Vorgang folgendermaßen darzustellen ist:



Zweifellos ist dabei die intermediäre Bildung eines tertiären Acyloxoniumsalzes²⁾ plausibel. Wirklich faßbar sind solche Salze jedoch nur bei besonderer Stabilisierung des Oxoniumtyps, was durch folgende Reaktion des Acetyl-fluoborates mit Dimethylpyron dargelegt werden konnte:



Die Kernacetylierung von Benzol mittels Acetyl-fluoborat verläuft infolge der Zerfallstendenz des letzteren ziemlich träge, ist aber prinzipiell durchführbar. Auch die Anwendung höherer Temperatur gibt infolge der kondensierenden Wirkung des Borfluorids kein besseres Ergebnis als die einfachen bekannten Acylierungsmethoden.

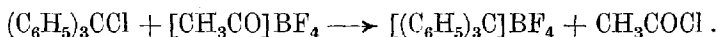
Wenn so das Acetyl-fluoborat keine Vorteile vor den gebräuchlichen, leicht zugänglichen Acylierungsmitteln bietet, dann kann es

¹⁾ H. MEERWEIN, J. prakt. Chem. [2] 134 (1932), 60.

²⁾ H. MEERWEIN, J. prakt. Chem. [2] 134 (1932), 60 und 147 (1937), 257.

³⁾ Die von MEERWEIN noch diskutierte Acylierung des Ringsauerstoffatoms ist aus valenztheoretischen Gründen wohl auszuschließen.

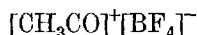
doch mit Erfolg als „wasserfreie“ Borfluorwasserstoffsäure gebraucht werden, welche einen guten Ersatz für die wasserfreie Perchlorsäure darstellt. Es konnten z. B. in glatter Reaktion Triphenylcarbinol und -chlormethan in das Triphenylcarbenium-fluoborat übergeführt werden:



Es ist dabei nicht nötig, das etwas schwierig zu handhabende Acetyl-fluoborat zuerst zu isolieren, es genügt, nach Zusatz von Acetylfluorid Borfluorid in das Reaktionsgemisch einzuleiten.

Leitfähigkeitsmessungen und Titrationsen

Da durch die chemisch-experimentellen Untersuchungen und die eingangs durchgeführte energetische Überlegung die Elektrolytstruktur des Acetyl-fluoborates in dem Sinne



bereits nahegelegt war, erschien es wünschenswert, diese durch Leitfähigkeitsuntersuchungen an Lösungen der Verbindungen noch unmittelbar nachzuweisen.

Voraussetzung hierfür war die Auffindung von Lösungsmitteln, in welchen die Substanz auch bei tieferen Temperaturen genügend löslich war und welche von Borfluorid nicht verändert wurden. Gleichzeitig mußte das Lösungsmittel auf die Ionen $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$ und $[\text{BF}_4]^-$ stark solvatisierend wirken, um durch eine hinreichende Solvatisierungsenergie — welche in Lösungen an die Stelle der Gitterenergie des festen Zustandes tritt — die Existenz dieser Ionen gegenüber den neutralen Molekülen der Komponenten CH_3COF und BF_3 zu garantieren.

Als Lösungsmittel erwies sich besonders flüssiges Schwefeldioxyd und in geringerem Maße Acetylchlorid¹⁾ geeignet. Bei ersterem war auch die Möglichkeit, es leicht in absolut trockenem und reinem Zustand zu erhalten, eine günstige Vorbedingung für die Versuchsdurchführung.

Die nachstehende Tabelle sowie das Diagramm zeigen die spezifischen bzw. molaren Leitfähigkeiten von Acetyl-fluoborat in flüssigem Schwefeldioxyd und Acetylchlorid bei verschiedenen Temperaturen sowie zum Vergleich die Leitfähigkeit eines starken Elektrolyten (Kaliumjodid) in flüssigem Schwefeldioxyd.

¹⁾ Die Verbindung $\text{CH}_3\text{COCl} \cdot \text{BF}_3$ dissoziiert, wie schon erwähnt, bereits bei — 70°.

Tabelle 1. Leitfähigkeitswerte

fl. Schwefeldioxyd:								
t (Temperatur)	-70°	-60°	-50°	-40°	-30°	-20°	-10°	0°
v (Verdünnung) ¹⁾	70,8	72,2	73,6	74,9	76,3	77,7	79,0	80,4
Acetyl-fluoborat:								
$\kappa \cdot 10^6$ (spez. Leitfähigk.)	179	140	106	75	47	27	14	8
A (molare Leitfähigkeit)	12,7	10,1	7,8	5,6	3,6	2,1	1,1	0,6
Kaliumjodid:								
$\kappa \cdot 10^6$	455	533	602	650	679	690	686	663
A	32,2	38,5	44,3	48,7	51,8	53,6	54,2	53,3
Acetylchlorid:								
Acetyl-fluoborat:								
v	42,1	42,6	43,3	43,8	44,4	45,0	45,5	46,1
$\kappa \cdot 10^6$	8,9	7,5	6,3	5,2	4,1	3,2	2,6	2,1
A	0,37	0,32	0,27	0,23	0,18	0,14	0,12	0,10

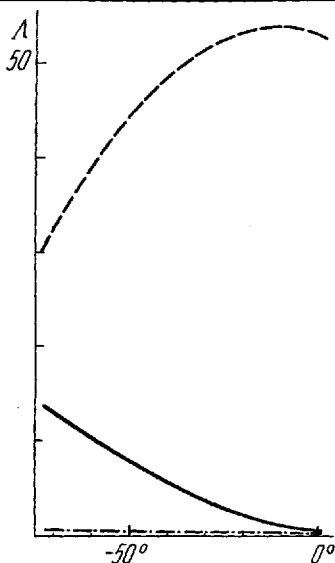


Abb. 1

Kurven molarer Leitfähigkeiten
 ——— [CH₃CO]BF₄ in fl. SO₂ $v_0 = 80,4$
 - - - - KJ in fl. SO₂ $v_0 = 80,4$
 - · - · [CH₃CO]BF₄ in CH₃COCl $v_0 = 46,1$.

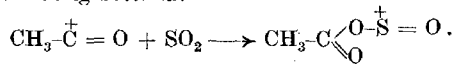
Die Leitfähigkeit von Acetyl-fluoborat in flüssigem Schwefeldioxyd ist also in der Nähe des Schmelzpunktes von SO₂ von derselben Größenordnung wie die eines echten binären Elektrolyten (Kaliumjodid), wird aber mit steigender Temperatur schnell kleiner. Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit ist schon in Gebieten negativ, wo er bei den starken Elektrolyten noch positiv ist. Die Ursache hierfür ist darin zu suchen, daß der Zerfall der nicht sehr stabilen Ionensolvate mit wachsender Annäherung an den Siedepunkt des Schwefeldioxydes besonders stark einsetzt. Die Solvation ist aber, wie bereits

bemerkt, der energieliefernde Prozeß bei der Bildung der Ionen des Acetyl-fluoborats. Acetyl-fluoborat verhält sich also in flüssigem Schwefeldioxyd wie ein schwacher Elektrolyt.

¹⁾ Der Verdünnungsgrad ändert sich wegen der Volumkontraktion des Schwefeldioxyds beim Abkühlen.

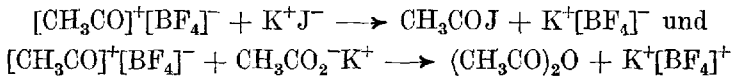
In Acetylchlorid zeigt der Verlauf der Leitfähigkeitskurve zwar denselben temperaturabhängigen Effekt, ihre Ordinatenwerte sind aber im Vergleich zur Schwefeldioxydlösung sehr klein. Es werden also sehr wenig Ionen gebildet, obwohl die Dielektrizitätskonstante beider Lösungsmittel annähernd gleich ist (CH_3COCl $\epsilon_{20} = 15,5$; SO_2 $\epsilon_{14,5} = 13,8$). Ursache hierfür ist das geringe Solvatisierungsvermögen des Acetylchlorids.

Im Hinblick auf eine mögliche Betrachtung des Acetylfluoborats als Carbeniumsalz erschien es von Interesse zu untersuchen, ob der erste Schritt der Solvation in einer Anlagerung eines Moleküls Schwefeldioxyd mittels einer echten chemischen Bindung bestand:



Ein solches Verhalten des Acetylfluoborats war jedoch schon durch seine geringe Löslichkeit in flüssigem Schwefeldioxyd (etwa 20 mMol/l bei -50°) unwahrscheinlich, und es gelang auch nicht, durch Einleiten von Borfluorid in Acetylfluorid und flüssigem Schwefeldioxyd eine entsprechende Verbindung zu erhalten. Es fiel sofort reines Acetylfluoborat aus.

Die Elektrolytstruktur des Acetylfluoborats konnte in sehr schöner Weise dadurch anschaulich gemacht werden, daß die beiden Reaktionen



beim Schmelzpunkt des flüssigen Schwefeldioxyds ($-72,5^\circ$) konduktometrisch verfolgt wurden.

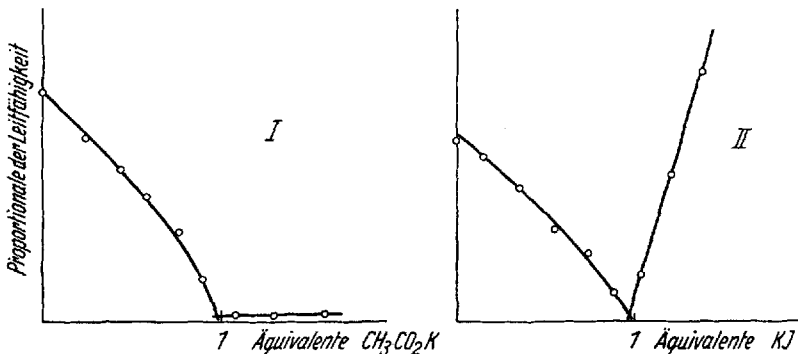


Abb. 2. Leitfähigkeitstitrations von Acetylfluoborat mit Kaliumacetat (I) und Kaliumjodid (II) in flüssigem Schwefeldioxyd

Im ersteren Fall bildet sich zunächst unlösliches Kaliumfluoborat und nur wenig leitendes Acetyljodid, bis bei Überschuß von Kalium-

jodid die Leitfähigkeit wieder ansteigt. Im zweiten Versuch entsteht vor Erreichung des „Neutralisationspunktes“ unlösliches Kaliumfluoborat und der Nichtelektrolyt Essigsäureanhydrid; nach dem hierdurch verursachten Absinken steigt die Leitfähigkeit nicht mehr wesentlich an, weil auch Kaliumacetat in flüssigem Schwefeldioxyd schwer löslich ist.

3. Experimenteller Teil

A. Darstellung des Acetyl-fluoborates

a) Acetylfluorid. Zur Darstellung des benötigten Acetylfluorids hat sich das von NESMEJANOW und KAHN¹⁾ angegebene Verfahren, welches das Arbeiten in Glasapparaturen gestattet, bestens bewährt. Es wird hierbei Kaliumfluorid mit Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid zur Umsetzung gebracht: 120 g Kaliumfluorid werden mit 200 g Essigsäureanhydrid erwärmt und zu diesem Gemisch allmählich 280 g Benzoylchlorid hinzugefügt. Das Acetylfluorid entweicht dann als kontinuierlicher Gasstrom. Da beim Trockenwerden des Reaktionsgutes (durch die Bildung von Benzoesäureanhydrid) die Ausbeute sehr verschlechtert wird, empfiehlt es sich — in Abänderung der von den genannten Autoren gegebenen Vorschrift — wie bereits erwähnt, von vornherein von etwa der doppelten Menge berechneten Essigsäureanhydrids auszugehen. Nach zweimaliger fraktionierter Kondensation in hintereinander geschalteten U-Rohren (-50°) erhält man etwa 80 g eines vollständig reinen und chlorfreien Produktes vom Siedepunkt 20° (720 mm). Die Aufbewahrung des Präparates geschieht zweckmäßig in einem sogenannten SCHLENK'schen Gefäß, dessen eines Ausgangsröhrchen mit einer kleinen Schliffkappe verschlossen ist, während das andere abgeschmolzen wird; durch Abdestillieren lassen sich hieraus bequem beliebige Mengen entnehmen. Sämtliche Teile der zur Darstellung benützten Apparatur sind zweckmäßigerweise einschließlich des Vorratsgefäßes mit Glasschliffen zu verbinden.

b) Borfluorid wurde nach der Methode von BALZ und SCHIEMANN²⁾ durch thermische Zersetzung des Phenyldiazonium-fluoborates $[C_6H_5NN]BF_4 \rightarrow C_6H_5F + N_2 + BF_3$ in einer von WIBERG³⁾ angegebenen Apparateanordnung gewonnen. Das Fluorid wurde nach dem Entströmen aus der Zersetzungsapparatur zuerst durch ein mit Eis gekühltes Schlangenrohr von der Hauptmenge des Fluorbenzols befreit und dann einer dreimaligen Kondensation unterworfen, was sich in hintereinanderliegenden U-Rohren (Kühlung mit flüssigem Stickstoff) bequem ausführen läßt. Es war dann von den letzten Resten mitgerissenen Fluorbenzols befreit.

c) Acetyl-fluoborat. Die Darstellung des Acetyl-fluoborates geschah am besten durch Zusammenkondensieren der beiden Komponenten unter gewöhnlichem Druck. In ein geeignetes, vorher mit reinem, trockenem Stickstoff gefülltes Kondensationsgefäß wird zuerst Borfluorid und dann auf das locker anfallende Produkt

¹⁾ A. N. NESMEJAOW u. E. J. KAHN, Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934), 372.

²⁾ G. BALZ u. G. SCHIEMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **60** (1927), 1186.

³⁾ E. WIBERG u. W. MATHING, Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937), 696.

die berechnete Menge Acetylfluorid kondensiert. Beim Auftauen und beginnenden Sieden des Borfluorids erfolgt die Reaktion. Man erwärmt schließlich auf Raumtemperatur und entfernt durch kurzes Evakuieren mit der Wasserstrahlpumpe (unter Vorschalten eines P_2O_5 -Rohres) etwa überschüssiges Acetylfluorid. Das Acetylfluorborat fällt dann als vollkommen trockenes, farbloses Pulver an. Es ist bereits analysenrein. Vor der Weiterverarbeitung stellt man es zweckmäßig in ein Kältebad (-50°) ein. Die Ausbeuten betragen zumeist 70–80% d. Th.

Acetylfluorborat läßt sich auch durch Einleiten von gasförmigem Borfluorid in ein Gemisch von Acetylfluorid mit einem gegenüber ersterem indifferenten Mittel wie Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, flüssigem Schwefeldioxyd und dgl. erhalten. In allen Fällen fällt das Salz sofort aus, es ist aber schwer, es von den genannten Medien zu trennen.

Beim Sättigen von 2,48 g Acetylfluorid in 10 cm^3 Chloroform wurden so 2,64 g Borfluorid aufgenommen, entsprechend 97% d. Th.

B. Chemisches Verhalten des Acetylfluorborates

a) Zersetzung mit Wasser und Analyse. Etwa 0,2 g des Acetylfluorborates werden auf der Schnellwaage in ein mit trockenem Stickstoff gefülltes SCHLENK'sches Rohr mit Schliffkappe und Hähnen eingewogen, kurz evakuiert und eine kalt gesättigte Kaliumsulfatlösung eingesaugt. Es tritt dabei unter Erwärmung augenblicklich Hydrolyse ein, wobei ein Niederschlag von Kaliumfluorborat entsteht. Hierauf wird mit möglichst wenig Wasser bzw. gesättigter Kaliumsulfatlösung in ein Becherglas übergespült (die Gesamtflüssigkeitsmenge soll nicht mehr als 50 cm^3 betragen); die nach der Gleichung



gebildeten Säuren können unter Anwendung von Methylrot und Phenolphthalein mit $n/10$ -KOH titriert werden.

0,2257 g Subst.: 17,2 cm^3 $n/10$ -KOH mit M.-R., zusätzlich 17,3 cm^3 mit Phth.

0,1941 g „ 14,6 „ „ „ „ 14,7 „ „

$[\text{CH}_3\text{CO}]\text{BF}_4$: ber. CH_3CO 33,1 BF_4 66,9

gef. „ 32,8 „ 66,7

„ 32,6 „ 66,2

Die Analysenergebnisse fielen infolge der Flüchtigkeit der Substanz meist etwas zu niedrig aus.

Einwirkung von Acetylfluorborat auf Salze:

b) Natriumfluorid. In ein mit Schliffstopfen verschließbares Kölbchen wurden etwa 5 g trockenes Natriumfluorid und anschließend eine bekannte Menge Acetylfluorborat eingefüllt. (Letzteres ließ sich durch Wägen des verschlossenen, mit NaF beschickten Kölbchens vor und nach Zusatz des Acetylfluorborates bequem bestimmen.) Das Gemisch wurde unter öfterem Umschütteln bei Raumtemperatur 3 Stunden sich selbst überlassen und anschließend das gebildete Acetylfluorid auf dem Sandbad bei gelinder Wärme abdestilliert. Durch abermalige Wägung ergab sich dessen Menge sowie das Gewicht des gebundenen Borfluorids.

1,280 g $[\text{CH}_3\text{CO}]\text{BF}_4$ ergaben 0,620 g CH_3COF ber. 0,610 g

und 0,660 g BF_3 „ 0,669 g

entspr. 1,071 g NaBF_4 „ 1,080 g

c) Kaliumchlorid und -bromid. Wie unter Natriumfluorid angegeben wurde ein Langhalskölbehen zuerst mit etwa 3 g KCl bzw. KBr und dann mit einer bekannten Menge Acetyl-fluoborat beschickt. Nach dem Einhängen in ein Kältebad von -70° (Alkohol/Trockeneis) wurden etwa 5 cm^3 trockenes (wie bei den Leitfähigkeitsmessungen vorbereitetes) Schwefeldioxyd einkondensiert und das Gemisch 3 Stunden sich selbst überlassen. Hierauf wurde durch Wegnehmen des Kältebades zuerst das Schwefeldioxyd und dann auf dem Wasserbad das gebildete Acetylchlorid bzw. -bromid abdestilliert. Die Gase wurden mittels eines gleichzeitig durch die Destillationsapparatur geleiteten Stickstoffstroms in die mit einer salpetersauren Silbernitratlösung beschickte Vorlage geleitet. Das entstandene Silberhalogenid erlaubte dann Rückschlüsse auf die gebildete Menge der flüchtigen Halogenverbindungen.

0,3942 g $[\text{CH}_3\text{CO}]\text{BF}_4$ ergaben mit KCl 0,4101 g AgCl
entspr. 0,2781 g $\text{CH}_3\text{COCl} = 94,3\%$

0,4322 g $[\text{CH}_3\text{CO}]\text{BF}_4$ ergaben mit KBr 0,5851 g AgBr
entspr. 0,4417 g $\text{CH}_3\text{COBr} = 93,5\%$

Die beiden Versuche wurden in der gleichen Weise mit Borfluoridäther als Lösungs- bzw. Ionisierungsmittel durchgeführt. Für KCl und KBr ergaben sich hiermit die Ausbeuten von 87,2 bzw. 91,3% an Carbonsäurechlorid bzw. -bromid. Auch Essigsäureanhydrid führte zu ähnlichen Ergebnissen; allerdings ist hierbei der Umsetzungsmechanismus nicht mehr eindeutig, da Borfluorid und auch Acetylfluoborat mit demselben Borfluorid-diessigsäure (neben Diacetessigsäureanhydridborfluorid)¹⁾ bildet, wodurch letzten Endes auch die Entstehungsmöglichkeit von Halogenwasserstoffen gegeben ist.

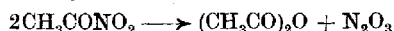
d) Ebensoleche Versuche mit Kaliumsulfat und -perchlorat ergaben keine flüchtigen Sulfate bzw. Perchlorate.

e) Natriumnitrit. Beim Verreiben von Acetylfluoborat mit trockenem Natriumnitrit kann man das Auftreten der intensiv eigelben Farbe des Acetylnitrits sehr schön beobachten. Nach einiger Zeit verschwindet dieselbe wieder unter gleichzeitiger Entwicklung von nitrosen Gasen.

Zur Isolierung des ebenfalls entstehenden Nitrosylfluoborates wurden unter guter Kühlung 5,2 g Acetylfluoborat (0,04 Mol) mit 1,4 g Natriumnitrit (0,02 Mol) in einem Weithalskolben innig verrieben und dann ein Kühlzapfen mit Vakuumansatz aufgesetzt. Bei gewöhnlicher Temperatur und Wasserstrahlvakuum wurden zunächst noch unverändertes Acetylfluoborat bzw. Acetylfluorid und Borfluorid in ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes U-Rohr kondensiert und dann nach Einschalten des Hochvakuums die Temperatur mittels eines Ölbadens auf 230° gesteigert. Auf dem mit Wasser gekühlten Zapfen und den kälteren Teilen der Apparatur bildete sich alsbald eine Schicht von feinverteiltem Nitrosylfluoborat. Infolge der Schwierigkeiten seiner Entfernung aus dem Sublimationsapparat und der Empfindlichkeit gegenüber feuchter Luft konnte es nicht quantitativ zur Wägung gebracht werden; es ließ sich jedoch abschätzen, daß die Ausbeute ziemlich hinter der durch das angewandte Molverhältnis theoretisch gegebenen optimalen Bildungsmenge zurückblieb. Die Ursache hierfür ist in Neben-

¹⁾ Vgl. H. MEERWEIN u. D. VOSSEN, J. prakt. Chem. [2] 141 (1934), 153.

reaktionen zu suchen, z. B. dem Selbsterfall des primär gebildeten Acetylnitrits in Richtung Essigsäureanhydrid und Distickstofftrioxyd:



und besonders der Umsetzung von Nitrosyl-fluoborat mit Nitrit zu Natriumfluoborat:



Das durch die beiden Reaktionen gebildete Distickstofftrioxyd zeigte sich auch in reichlicher Menge als blauer Beschlag in dem mit flüssigem Stickstoff gekühlten U-Rohr.

Eine präparativ günstigere Methode zur Überführung des Acetyl-fluoborates in Nitrosyl-fluoborat bildet die nachfolgend beschriebene Umsetzung mit Salpetrigsäureestern.

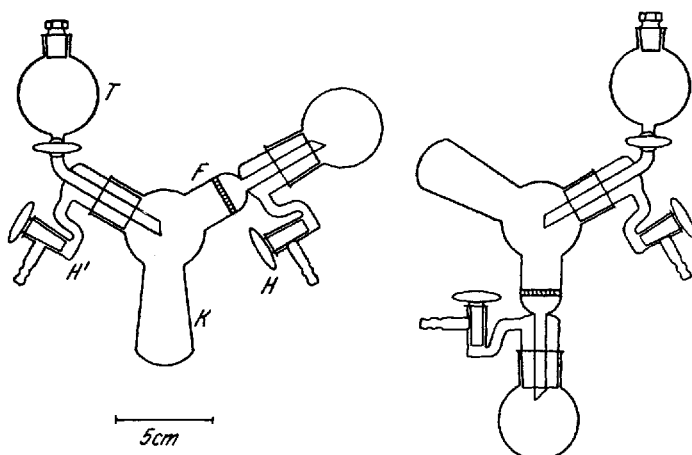


Abb. 3. Reaktionsgefäß zum Arbeiten unter einer Schutzgasatmosphäre

Umsetzung von Acetyl-fluoborat mit organischen Verbindungen:

f) Mittels der Salpetrigsäureester, z. B. Äthyl- oder Isoamylnitrit, gelingt leicht und mit guter Ausbeute die Überführung des Acetyl-fluoborates in Nitrosyl-fluoborat. Es muß dabei unter guter Kühlung und bei Anwesenheit eines indifferenten Verdünnungsmittels, wie z. B. Hexan oder Chloroform, gearbeitet werden. Bei Außerachtlassen dieser Maßnahmen verläuft die Reaktion äußerst heftig unter Bildung nitroser Gase.

Da diese und die später beschriebenen Umsetzungen i) und k) das Arbeiten unter einem völlig feuchtigkeitsfreien Schutzgas (Stickstoff) erforderten, wurde ein einfach zu handhabendes Glasgefäß konstruiert, welches außer der Durchführung der Umsetzungen auch noch die Reinigung (Umkristallisieren, Auswaschen) und die Trocknung der Substanzen gestattet. Seine allgemeinen Anwendungsmöglichkeiten veranlassen dazu, es im folgenden näher zu beschreiben.

An eines der üblichen Normalschliffkölbchen (50 cm³ Inhalt) wurden unter je einem Winkel von 120° der konische Reaktionskolben K und die Filtriereinrichtung F mit Hahn H angeblasen. Der Tropftrichter T, welcher auf das Gefäß auf-

gesetzt werden kann, ist ebenfalls unter einem Winkel von 120° geknickt und besitzt einen zweiten Hahn H' . Die beiden Hähne H und H' dienen zum Evakuieren und Füllen des Gefäßes mit einem Schutzgas. Die weitere Handhabung des Gefäßes ist aus den beiden Figuren der Abb. 3 ersichtlich. Zur Filtration wird an F ein Normschliffkolben (oder eventuell ein zweites ebenso gestaltetes Gefäß) angesetzt, um 120° gekippt und gleichzeitig der Aufsatz T um 180° gedreht. (Er kann dann zur Aufnahme der Waschflüssigkeit dienen.) Zum Trocknen der Substanzen auf der Filterplatte wird an F ein Kühlzapfen (flüssiger Stickstoff) angesetzt, T durch einen Schliffstopfen ersetzt und bei H evakuiert. (Es erwies sich diese Trockenmethode in jedem Fall der üblichen Arbeit in Exsikkatoren überlegen.)

5,20 g Acetylfluoborat wurden in den Kolben des Gefäßes verbracht, welcher in ein Kältebad von -50° eingestellt war, und mit 10 cm^3 reinem Hexan überschichtet. Nach Zugabe von 3,0 g (= $3,2\text{ cm}^3$) Äthylnitrit wurde das Kältebad entfernt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Fortschreiten der Reaktion konnte dabei durch die morphologischen Änderungen des Reaktionsgutes beobachtet werden. Nach der Filtration, kurzem Auswaschen mit Hexan und Trocknen wurde ein bereits analysenreines Produkt erhalten, welches die Eigenschaften des von BALZ und MAILÄNDER¹) beschriebenen reinen Nitrosyl-fluoborates zeigte. Ausbeute 3,66 g (= 78% d. Th.).

Analyse²): 0,2300 g Substanz: $40,5\text{ cm}^3$ n/10-KMnO₄.

[NO]BF₄ ber. 25,7 NO

gef. 25,8 „

In gleicher Weise wurde die Umsetzung mit Isoamylnitrit durchgeführt und hierbei auch das gebildete Isoamylacetat isoliert:

4,26 g [CH₃CO]BF₄ ergaben 2,90 g (75%) [NO]BF₄
und 3,58 g (84%) CH₃COOC₅H₁₁.

Das so dargestellte Nitrosyl-fluoborat enthielt zunächst immer Reste des schwerflüchtigen Amylacetates, welche durch den Geruch bemerkbar waren. Eine vollständige Befreiung davon gelang nur durch Hochvakuumsublimation.

Die Umsetzungen in Chloroform führten zu geringeren Ausbeuten als die in Hexan.

g) Essigsäure. 3,14 g Acetylfluoborat wurden in 5 cm^3 (Überschuß) absoluter Essigsäure eingetragen. Nach gelindem Erwärmen destillierte sofort Acetylfluorid ab und hiernach konnte durch Vakuumdestillation noch die nicht umgesetzte Essigsäure abgetrennt werden. Es wurden 4,45 g Borfluorid-diessigsäure (ber. 4,48 g) erhalten.

h) Äther. In derselben Weise wurden Acetyl-fluoborat und (überschüssiger) Diäthyläther zur Umsetzung gebracht und die Reaktionsprodukte und das Ausgangsmaterial — Acetylfluorid (Kp. 20°), Äther, Borfluoridäther (Kp. 124°) — in der angegebenen Reihenfolge voneinander getrennt. 6,20 g [CH₃CO]BF₄ mit 10 cm^3 Äther ergaben 2,36 g (80%) CH₃COF und 6,32 g (93%) BF₃O(C₂H₅)₂.

Zur Durchführung der Ätherspaltung wurde ein einseitig zugeschmolzenes Glasrohr mit 14,2 g (0,1 Mol) Borfluoridäther und 6,2 g (0,1 Mol) Acetylfluorid beschickt und im Standautoklaven 24 Stunden auf 100° erhitzt. Die Beendigung

¹) G. BALZ u. E. MAILÄNDER, Z. anorg. allg. Chem. **217** (1934), 161.

²) Ausführung nach E. WILKE-DÖRFURT u. G. BALZ, Z. anorg. allg. Chem. **159** (1927), 219.

der Reaktion gab sich schon bald durch die Einstellung eines konstanten Druckes (unter den angegebenen Verhältnissen 24 Atm.) zu erkennen. Nach dem Erkalten wurden die entstandenen Gase durch fraktionierte Kondensation getrennt. Sie erwiesen sich zu etwa 75% als Fluorwasserstoff und 25% als Äthylfluorid, welches letzteres durch die Bestimmung seines Siedepunktes (-48°) identifiziert werden konnte. Der Autoklaveninhalt wurde zur Überführung des Borfluoridessigesters in Essigester mit der gesättigten Lösung von 10 g Ammonfluorid versetzt und in der von MEERWEIN¹⁾ angegebenen Weise aufgearbeitet. Es konnten 2,2 g reinen Essigesters (entspr. 25% d. Th.) isoliert werden. (Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes bestand aus einer nicht einheitlichen, hochsiedenden Flüssigkeit, deren Bildungsursache ebenso wie die des reichlich entstandenen Fluorwasserstoffes in der acetylierenden und kondensierenden Wirkung des Acetyl-fluoborates und Borfluorids zu suchen ist.)

i) Dimethylpyron. In eine auf -30° gekühlte Lösung von 2,48 g α, α' -Dimethyl- γ -pyron in 8 cm³ Chloroform wurde die berechnete Menge (2,60 g) Acetylfluoborat eingetragen und längere Zeit bei tiefer Temperatur stehen gelassen. Nach kurzem Erwärmen auf 50° kristallisierte beim Abkühlen das Acetoxyppyryliumfluoborat in schönen rhomboedrischen Kristallen aus. Ausbeute 3,25 g = 65%. Die Verbindung ist nicht feuchtigkeitsempfindlich und wird erst durch kochendes Wasser zersetzt. Fp. 139° unter Zersetzung.

Analyse (die Bor-Fluorbestimmung wurde nach Angaben von MEERWEIN ausgeführt²⁾):

0,1039 g Subst.:	0,4255 g PbFCl,	19,1 cm ³ n/50-NaOH.		
	$C_8H_{11}O_3BF_4$	ber.	F 30,0	B 4,33
		gef.	„ 29,7	„ 4,05

k) Benzol. 6,20 g Acetylfluoborat wurden mit 10 cm³ Benzol übergossen und bei 0° mehrere Tage sich selbst überlassen. (Schon gelindes Erwärmen im offenen Gefäß führt unter Entweichen dichter Borfluoridnebel zu der Spaltung des Acetylfluoborats, ohne daß das Benzol merklich verändert wird.) Dann wurde die dunkel gefärbte Flüssigkeit, welche nicht mehr Borfluorid, sondern nur noch Fluorwasserstoff abgab, der Wasserdampfdestillation unterworfen, das Destillat mit Äther extrahiert und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Die Ausbeute betrug 2,0 g Acetophenon vom Kp. 12 mm $85-90^{\circ}$, d. i. gleich 35% d. Th., also ungefähr entsprechend der FRIEDEL-CRAFTS'schen Synthese mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid (40%)³⁾.

l) Triphenylchlormethan. 5,00 g Triphenylchlormethan wurden in 12 cm³ Chloroform gelöst und 2,50 g Acetylfluoborat (ber. 2,34 g) zugegeben. Es entstand sofort eine tiefgelbe Lösung, aus welcher das Triphenylcarbeniumfluoborat durch Zusatz von absolutem Äther als mikrokristallinisches, äußerlich dem Chromgelb sehr ähnliches Pulver gefällt werden konnte. Das Produkt ist bereits rein, da Triphenylchlormethan in Äther löslich ist und überschüssiges Acetylfluoborat durch denselben zerstört wird. Nach dem Auswaschen und Trocknen wurden 5,10 g (86%) der Substanz erhalten. Mit demselben Erfolg ließ sich statt des Triphenylchlormethans auch das Carbinol verwenden. Aus Essigsäureanhydrid erhält

¹⁾ H. MEERWEIN u. H. MAIER-HÜSER, J. prakt. Chem. [2] 134 (1932), 73.

²⁾ H. MEERWEIN u. W. PANNWITZ, J. prakt. Chem. [2] 141 (1934), 136.

³⁾ GATTERMANN-WIELAND, Die Praxis des organ. Chemikers, 25. Aufl., S. 343.

man das Salz in schönen oktaederähnlichen Kriställchen (ebenso wie das Perchlorat)¹⁾. Gelegentlich wurde die Umsetzung auch in flüssigem Schwefeldioxyd durchgeführt, wobei ebenfalls die für Triarylcarbeniumsalze charakteristische tiefgelbe Lösung entstand.

Ohne vorherige Isolierung des Acetyl-fluoborates konnte die Verbindung in folgender Weise dargestellt werden. Zu 5,00 g Triphenylchlormethan wurde die berechnete Menge Acetylfluorid gegeben und Borfluorid eingeleitet. Die Aufarbeitung geschah wie oben und ergab 5,0 g Ausbeute.

Triphenylcarbenium-fluoborat schmilzt bei etwa 215° unter Zersetzung. Es ist äußerst hygroskopisch und bildet mit Wasser Triphenylcarbinol.

Zur Analyse wurde eine Einwaage der Substanz mit gesättigter Kaliumsulfatlösung verrieben und mit Kalilauge gegen Methylrot titriert.

0,4743 g Subst.: 14,5 cm³ n/10-KOH, (C₆H₅)₃COH, Fp. 169°.

C ₁₈ H ₁₅ BF ₄	ber.	26,4	BF ₄
	gef.	26,6	,,

C. Leitfähigkeitsmessungen

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden in graduierten Leitfähigkeitsgefäßen von etwa 25 cm³ Fassungsvermögen durchgeführt. Die Elektroden waren platinisiert, die Widerstandskapazität betrug etwa 0,1 cm⁻¹. Die Widerstandsmessungen wurden mittels der bekannten WHEATSTONE'schen Brückenordnung ausgeführt, wobei als Stromquelle ein Stimmgabelinduktorium diente. Als Thermostat wurde ein größeres, mit einem geeigneten Deckel dicht verschließbares DEWAR-Gefäß gebraucht. Die Temperatur konnte mittels eines Pentanthermometers abgelesen werden.

Das benötigte Schwefeldioxyd wurde in der von JANDER²⁾ angegebenen Weise vorbereitet, seine Eigenleitfähigkeit betrug 0,5 · 10⁻⁶ Ω⁻¹. Das Acetylchlorid war mehrfach destilliert worden, zuletzt unter trockenem Stickstoff. Seine Eigenleitfähigkeit war 0,8 · 10⁻⁶ Ω⁻¹.

Bei den Messungen der Leitfähigkeit des Acetyl-fluoborates wurde der Raum über der Lösung möglichst klein gehalten. Beim wiederholten Abkühlen nach der Durchführung einer Meßreihe durch stufenweises Erwärmen von -70 bis -10° wurden jeweils die gleichen Werte erhalten; die Gleichgewichte in der Lösung waren also völlig reversibel und stellten sich sehr schnell ein. Bei den Titrationen wurden die Salze im festen Zustand in kleinen Portionen in die vorbereiteten Lösungen eingebracht und durch Schütteln mit der Hand die Lösung bzw. Umsetzung erreicht. Beim jedesmaligen Öffnen des Verschlusses des Leitfähigkeitsgefäßes wurde ein trockener Schutzgasstrom eingeleitet.

Herrn Prof. Dr. W. HIEBER danke ich an dieser Stelle für die Überlassung der Institutsmittel sowie insbesondere für das stetige Interesse, mit welchem er den Fortgang der Arbeit verfolgt hat.

¹⁾ K. A. HOFMANN u. H. KIRMREUTHER, Ber. dtsch. chem. Ges. **42** (1909) 4861.

²⁾ G. JANDER u. K. WICKERT, Z. physik. Chem. Abt. A **178** (1936), 61.

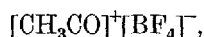
Zusammenfassung

Auf Grund der Isosterie von Kohlenoxyd und molekularem Stickstoff sowie der Bindungsbetätigung des Kohlenoxyds in den Metallcarbonylen war zu vermuten, daß auch vom Kohlenoxyd den Diazoniumsalzen entsprechende „Onium“-derivate der Art



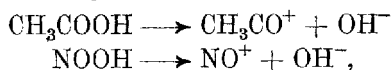
existieren müßten.

In der vorliegenden Experimentalarbeit konnte ein einfacher Vertreter dieser Verbindungsklasse



das „Acetyl-fluoborat“, dargestellt und seine Elektrolytstruktur durch die energetische Betrachtung seiner Bildungsweise aus Acetylfluorid und Borfluorid, durch sein chemisches Verhalten und durch Leitfähigkeitsuntersuchungen gesichert werden.

Die Verbindung steht in Beziehung zu den Acylsalzen der salpetrigen Säure, im besonderen zum Nitrosyl-fluoborat, in welches sie übergeführt werden kann. Es ist damit erwiesen, daß bei den Carbonsäuren ebenso wie bei der salpetrigen Säure eine basen-analoge Wirkungsweise möglich ist



die neben der Möglichkeit der Säuredissoziation besteht und durch die beiden Verbindungsklassen als amphoter charakterisiert werden. Hiermit wird ein interessanter Ausblick auf den Mechanismus organischer Acylierungsreaktionen gegeben.

Wie gezeigt werden konnte, ergeben sich für das Acetyl-fluoborat, abgesehen von seiner Bedeutung für die theoretischen Grundlagen der Chemie auch präparative Anwendungsgebiete, indem es als wasserfreie Borfluorwasserstoffsäure einen guten Ersatz für die konzentrierte Perchlorsäure darstellt.

Es ist beabsichtigt, das Gebiet der Acylsalze oder der auf Grund ihrer Stellung zum Kohlenoxyd exakter als „Carboxonium“-derivate zu bezeichnenden Verbindungen durch weitere Untersuchungen zu erschließen und ihre Bedeutung für allgemein-chemische Fragen aufzuzeigen.

München, Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. September 1942.