

3. Hydrolyse der nach 2.1 erhaltenen Substanz.

0,5 g der Subst. wurden in 40 ml halbkonz. HCl in der Hitze gelöst und 1 Stde. unter Rückflußkühlung gekocht. Danach wurde i. V. zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Wasser aufgenommen: Durch Hydrolyse des orangefarbenen bis gelben Hydrochlorids von 2,4-Dinitrophenylhydrazin färbt sich der Rückstand rotorange. Nach dem Absaugen und Trocknen hinterbleiben 0,31 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin, entsprechend 94,0% d. Th., Schmp. 199°. Mischschmp. mit authentischer Subst. ohne Depression, Benzoylderivat (vgl. 1.2) Schmp. 211°. Mischschmp. ohne Depression.

Filtrat und Waschwasser wurden mit wenig Kohle geschüttelt und nach dem Filtrieren zur Trockne eingedampft. Es hinterbleibt ein kristalliner Rückstand von 0,24 g Isonikotinsäure Hydrochlorid, entsprechend 91,0% d. Th., leicht löslich in Wasser mit stark saurer Reaktion, i. V. sublimierbar bei 220°, Schmp. in der abgeschmolzenen Kapillare 270°, Mischschmp. mit authentischer Substanz ohne Depression.

Anschrift: Dr. G. Schwenker, Karlsruhe, Neckarstr. 58a.

1704. Hans Meerwein, Volker Hederich¹⁾ und Klaus Wunderlich²⁾

Untersuchungen mit wasserfreiem Silberfluoroborat und Kupfer(I)-fluoroborat*)

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

(Eingegangen am 27. Juli 1958)

Es wird die Darstellung des wasserfreien Silberfluoroborats und dessen Fähigkeit zur Komplexbildung beschrieben. In Verbindung mit Halogenalkylen ist das Silberfluoroborat ein universell anwendbares Alkylierungsmittel. In γ -Stellung bromierte Carbonsäureester erfahren bei der Einwirkung von Silberfluoroborat eine intramolekulare Alkylierung. Dem Silberfluoroborat ähnlich ist das Kupfer(I)-fluoroborat, von dem eine Reihe von Komplexverbindungen mit Säurenitrilen beschrieben werden. Das bei der Umsetzung von Silberfluoroborat mit Bromäthyl primär auftretende Äthylkation erweist sich gegenüber geeigneten Verbindungen als Anionenacceptor.

A. Darstellung des wasserfreien Silberfluoroborats

Durch Auflösen von Silbercarbonat in wäßriger Borfluorwasserstoffsäure und Eindampfen der Lösung erhielten *E. Wilke-Dörfurt* und *G. Balz*³⁾ das Silberaquo-fluoroborat



In diesem Aquosalz ist das Wasser so fest gebunden, daß es ohne Zersetzung der gesamten Verbindung nicht entfernt werden kann.

Das wasserfreie Silberfluoroborat ist erst 1952 von *A. G. Sharpe*⁴⁾ auf einem etwas komplizierten Wege, durch Einwirkung von Bromtrifluorid auf Silberborat, erhalten worden.

*) Herrn Prof. Dr. *K. Bodendorf* zum 60. Geburtstag gewidmet.

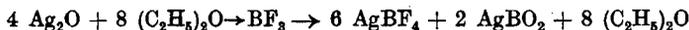
¹⁾ Diplomarbeit Marburg 1958.

²⁾ Dissertation Marburg 1957.

³⁾ *E. Wilke-Dörfurt* und *G. Balz*, *Z. anorg. Chem.* **159**, 201 (1926).

⁴⁾ *A. G. Sharpe*, *J. chem. Soc. (London)* **1952**, 4538.

Wir fanden eine sehr bequeme Methode zur Herstellung von wasserfreiem Silberfluoroborat in der Einwirkung von Borfluorid-ätherat auf eine Suspension von überschüssigem Silberoxyd in Nitromethan⁵). Die Reaktion verläuft wahrscheinlich nach folgender Gleichung:



Nach der Filtration und dem Abdestillieren des Nitromethans im Vakuum bei möglichst niedriger Temperatur und unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit hinterbleibt das wasserfreie Silberfluoroborat in Form schwach gelblich gefärbter, beständiger, aber sehr feuchtigkeitsempfindlicher Kristalle, die von den letzten Resten des Lösungsmittels durch Erhitzen in einer Trockenpistole bei etwa 60° befreit werden. Die Analyse (Ag ber. 55,41%, gef. 54,48%), sowie die weiter unten angegebenen Ausbeuten an einigen Komplexverbindungen und den mit Halogenalkylen und Silberfluoroborat erhaltenen Alkylierungsprodukten beweisen, daß das so dargestellte Silberfluoroborat nahezu rein ist.

B. Komplexverbindungen des Silberfluoroborats

Das wasserfreie Silberfluoroborat ist ausgezeichnet durch seine Löslichkeit in vielen organischen Lösungsmitteln und seine große Neigung zur Bildung von Komplexverbindungen. Es ähnelt in dieser Beziehung dem Silberperchlorat⁶).

Die folgende Zusammenstellung gibt eine Übersicht über die von uns dargestellten Komplexverbindungen des Silberfluoroborats mit Vertretern der verschiedensten Klassen organischer Verbindungen.

Tafel I. Komplexverbindungen des Silberfluoroborats

- | | |
|--|--|
| 1. [Ag(Benzol)] BF ₄ | 5. [Ag(Glykoldimethyläther) ₃] BF ₄ |
| 2. [Ag(Mesitylen)] BF ₄ | 6. [Ag(Dioxan) ₃] BF ₄ |
| 3. [Ag(Cykloheptatrien) ₂] BF ₄ | 7. [Ag(Aceton) ₃] BF ₄ |
| 4. [Ag(Diäthyläther) ₃] BF ₄ | 8. [Ag(Dimethylsulfoxyd)] BF ₄ |

Die Komplexverbindungen des Silberfluoroborats sind von sehr unterschiedlicher Stabilität.

Relativ unbeständig sind die Komplexverbindungen mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen (Nr. 1,2). Aus dem Benzolkomplex entweicht das Benzol beim Erhitzen im Vakuum auf 118° (Siedepunkt des Eisessigs) innerhalb einiger Stunden vollständig. Etwas beständiger ist die Mesitylenverbindung, aus der sich das Mesitylen nicht ohne völlige Zersetzung des Komplexes entfernen läßt. Der Zersetzungspunkt liegt bei etwa 200°.

Sehr beständig und besonders schön kristallisiert ist die Komplexverbindung des Silberfluoroborats mit dem Cycloheptatrien (Nr. 3). Sie fällt sofort mit fast quantitativer Ausbeute bei der Zugabe von Cycloheptatrien zu der Lösung des Silberfluoroborats in Äthylchlorid in Form farbloser Blättchen aus. Der Komplex ist an der Luft beständig und besitzt keinen definierten Schmelzpunkt.

⁵) H. Meerwein und Kl. Wunderlich, Z. ang. Chem. 1957, 481.

⁶) A. E. Comyns und H. J. Lukas, J. Amer. chem. Soc. 76, 1019 (1954); 79, 4339, 4341 (1957).

Sehr instabil ist die Komplexverbindung mit dem Diäthyläther (Nr. 4). Man erhält sie durch Übergießen des festen Silberfluorborats mit Diäthyläther in Form eines schweren in Äther unlöslichen Öls, das beim Abkühlen mit Trockeneis/Methanol in langen Nadeln kristallisiert. Der Äther entweicht im Vakuum bereits bei Zimmertemperatur. Beständiger sind die Komplexverbindungen mit dem Glykoldimethyläther und dem Dioxan (Nr. 5,6), die gleichfalls durch Zugabe der überschüssigen Äther zu dem festen Silberfluorborat erhalten werden. Aus der Dioxanverbindung entweicht das Dioxan noch nicht bei 100°. Bei höherer Temperatur tritt vollständige Zersetzung ein.

Überraschend beständig ist die Komplexverbindung des Silberfluorborats mit dem Dimethylsulfoxyd (Nr. 8). Sie schmilzt bei 200° u. Zers. und ist nicht feuchtigkeitsempfindlich.

Die weitaus stabilsten Komplexverbindungen liefert das Silberfluorborat mit den Säurenitrilen. Die folgende Zusammenstellung veranschaulicht die Zusammensetzung und die Eigenschaften der von uns dargestellten Komplexverbindungen mit Nitrilen einwertiger und zweiwertiger Säuren.

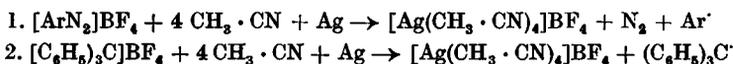
Tafel 2. Komplexverbindungen des Silberfluorborats mit Säurenitrilen

Komplexverbindung	Schmp. bez. Zersp.	Komplexverbindung	Schmp. bez. Zersp.
1. $[\text{Ag}(\text{CH}_3 \cdot \text{CN})_4] \text{BF}_4$	71°	5. $[\text{Ag}(\text{CH}_3(\text{CN})_2)_2] \text{BF}_4$	165°
2. $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CN})_4] \text{BF}_4$	35°	6. $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{CN})_2)_2] \text{BF}_4$	195°
3. $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CN})_2] \text{BF}_4$	7—8°	7. $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{CN})_2)] \text{BF}_4$	200°
4. $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN})_4] \text{BF}_4$	— 9/— 8°		

Man erhält die Komplexverbindungen durch Zugabe des Nitrils zu der Lösung des Silberfluorborats in Nitromethan oder Äthylenchlorid und Fällen des entstandenen Komplexes mit Äther in nahezu quantitativen Ausbeuten. Sehr bequem gewinnt man die Komplexverbindungen der flüssigen Nitrile durch Einwirkung von Borfluoridätherat auf die Suspension von Silberoxyd in dem betreffenden Nitril.

Durch Erhitzen des Silberfluorborat-Acetonitril-Komplexes im Vakuum auf 50° gelingt es 2 Mol. Acetonitril abzuspalten. Die restlichen 2 Mol. Acetonitril lassen sich ohne vollständige Zersetzung des Komplexes nicht entfernen.

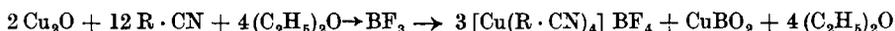
Die große Bildungstendenz des Silberfluorborat-Acetonitril-Komplexes äußert sich darin, daß Lösungen von Diazoniumfluorboraten oder von Triphenylcarbonium-fluorborat in Acetonitril Silberpulver auflösen unter Bildung des Silberfluorborat-Acetonitril-Komplexes:



Die weitere Umwandlung der nach Gleichung 1 auftretenden Arylradikale haben wir bisher nicht untersucht. Das nach Gleichung 2 entstehende Triphenylmethyl wurde durch die bekannten Radikalreaktionen und durch die Überführung in das Triphenylmethyl-peroxyd (Schmp. 183°) charakterisiert.

C. Komplexverbindungen des Kupfer(I)-fluoroborats mit Säurenitrilen

Dem Silberfluoroborat in vieler Beziehung recht ähnlich ist das Kupfer(I)-fluoroborat. Zwar verläuft die Umsetzung des Kupfer(I)-oxyds mit Borfluoridätherat nicht so glatt, wie mit Silberoxyd, so daß es uns bisher nicht gelungen ist, das Kupfer(I)-fluoroborat in Substanz herzustellen. Dagegen erhält man leicht die recht beständigen Komplexverbindungen des Kupfer(I)-fluoroborats mit Säurenitrilen durch Einwirkung von Borfluoridätherat auf die Suspensionen von Kupfer(I)-oxyd in den betreffenden Nitrilen. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich nach folgender Gleichung:

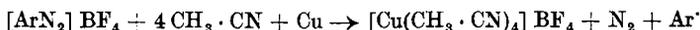


Auf diesem Wege wurde die folgenden Kupfer(I)-fluoroborat-Nitrilkomplexe dargestellt.

Tafel 3. Komplexverbindungen des Kupfer(I)-fluoroborats mit Säurenitrilen

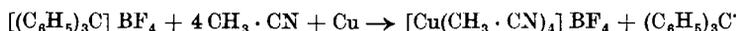
Komplexverbindung	Schmp.	Komplexverbindung	Schmp.
1. $[\text{Cu}(\text{CH}_3 \cdot \text{CN})_4] \text{BF}_4$	167—169°	3. $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CN})_5] \text{BF}_4$	70°
2. $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CN})_4] \text{BF}_4$	110—112°	4. $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{CN})_4] \text{BF}_4$	121°

Ebenso wie das Silber löst sich auch das Kupfer leicht in Lösungen der Diazonium-fluoroborate und des Triphenylcarbonium-fluoroborats in Acetonitril auf unter häufig quantitativer Bildung des Kupfer(I)-fluoroborat-Acetonitril-Komplexes⁷⁾.



Bei Verwendung von Benzoldiazoniumfluoroborat erhält man als Umwandlungsprodukt des Phenylradikals 37,5% Diphenyl neben einer sehr geringen Menge Azobenzol. Das Hauptprodukt besteht aus einem bisher nicht untersuchten Harz.

Das aus dem Triphenylcarbonium-fluoroborat, Acetonitril und Kupfer entstehende Triphenylmethylnradikal



wurde durch Überführung in das Peroxyd identifiziert.

D. Alkylierungen mit Halogenalkylen und Silberfluoroborat

In Verbindung mit Brom- und Jodalkylen erweist sich das Silberfluoroborat als wirksames Alkylierungsmittel zur Alkylierung von Verbindungen, die mit Halogenalkylen allein und mit Dialkylsulfaten nicht reagieren. Die folgenden Alkylierungen wurden sämtlich mit Bromäthyl und Silberfluoroborat in Äthylenchlorid oder überschüssigem Bromäthyl als Lösungsmittel durchgeführt, nur bei der Methylierung des Dimethylsulfoxyds wurde Jodmethyl als Alkylierungsmittel verwandt. Sämtliche Alkylierungen verlaufen bereits bei Zimmertemperatur. Die folgende Tabelle

⁷⁾ Vgl. R. Mersch, Dissertation Marburg 1951.

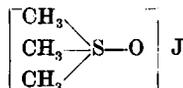
gibt eine Übersicht über die durchgeführten Alkylierungen und die dabei erzielten, auf das angewandte Silberfluorborat berechneten Ausbeuten. Angewandt wurden äquivalente Mengen der zu alkylierenden Verbindung und Silberfluorborat.

Tafel 4. Alkylierungen mit Halogenalkylen und Silberfluorborat

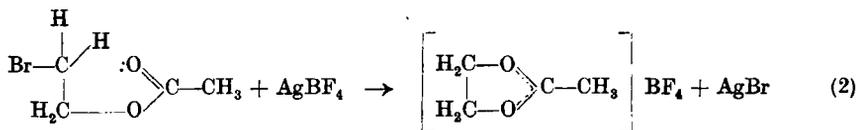
Nr.	Zu alkylierende Verbindung	Alkylierungsprodukt	Ausbeute in %
1.	Campher	$\left[\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]$	BF ₄ 59,5
2.	Diäthyläther	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{O} \text{---} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right]$	BF ₄ 89,5
3.	Kohlensäure-diäthylester	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \diagdown \\ \text{C} \text{---} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \right]$	BF ₄ 72,5
4.	2,6-Dimethyl-γ-pyron	$\left[\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{HC} \quad \text{CH} \\ \backslash \quad / \\ \text{H}_3\text{C} \text{---} \text{C} \quad \text{C} \text{---} \text{CH}_3 \\ \backslash \quad / \\ \text{O} \end{array} \right]$	BF ₄ 87
5.	Cumarin	$\left[\begin{array}{c} \text{CH} \\ \\ \text{CH} \\ \backslash \quad / \\ \text{C} \text{---} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{O} \end{array} \right]$	BF ₄ 70
6.	Dimethylsulfoxyd	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{S} \text{---} \text{OCH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]$	BF ₄ 95

Die zum Teil nahezu quantitativen Ausbeuten an Alkylierungsprodukten be- weisen, daß das Silberfluorborat praktisch rein ist.

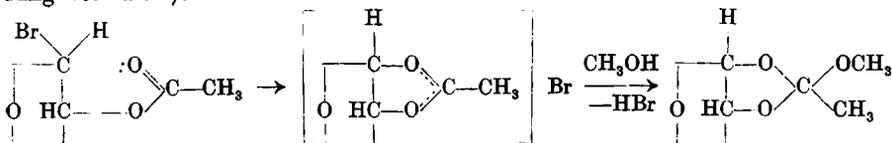
Eine besondere Erwähnung verdient die Methylierung des Dimethylsulfoxyds zum Dimethyl-methoxyl-sulfonium-fluorborat im Hinblick auf eine kürzlich erschienene Mitteilung von *R. Kuhn* und *H. Trischmann*⁸⁾ über die Methylierung des Dimethylsulfoxyds durch mehrtägiges Erhitzen mit Jodmethyl. Unter diesen energischen Reaktionsbedingungen erfolgt die Methylierung nicht am Sauerstoff, sondern am Schwefel unter Bildung des Trimethyl-sulfoxoniumjodids.



⁸⁾ *R. Kuhn* und *H. Trischmann*, *Liebigs Ann. Chem.* 611, 117 (1958).



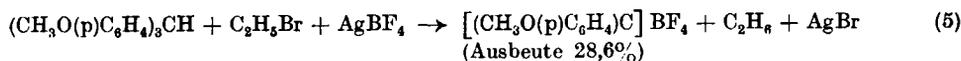
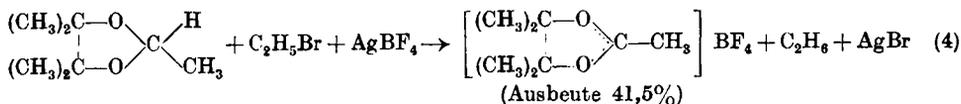
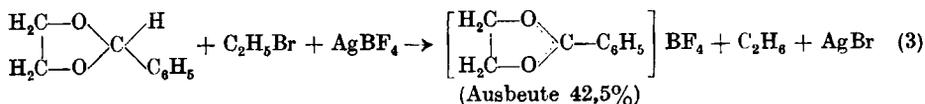
Die zuletzt genannten Reaktionen erinnern an die Bildung von Orthoestern der Kohlehydrate bei der Umsetzung verschiedener Acetohalogenzucker mit Methanol in Gegenwart von Silbercarbonat, die gleichfalls unter intramolekularer Alkylierung verläuft¹¹⁾:



Die Annahme der Zwischenbildung von 1,3-Dioxoleniumsalzen bei diesen und ähnlichen Reaktionen¹²⁾ wird durch die vorstehend beschriebenen Ergebnisse auf eine sichere experimentelle Grundlage gestellt.

F. Reaktionen unter Verwendung des bei der Umsetzung von Silberfluoroborat mit Bromäthyl entstehenden Äthylkations als Anionenacceptor

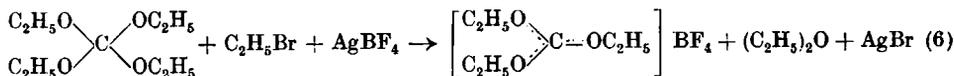
Das bei der Umsetzung von Silberfluoroborat mit Bromäthyl primär entstehende Äthylkation besitzt die Fähigkeit aus Verbindungen mit anionisch gebundenem Wasserstoff Hydridionen unter Bildung von Äthan abzuspalten. Geeignete Hydridionendonatoren sind die 1,3-Dioxolane, die in 2-Stellung mindestens ein Wasserstoffatom enthalten sowie die Triarylmethane. Erstere gehen dabei in 1,3-Dioxoleniumsalze, letztere in Triarylcarboniumsalze über, z. B.:



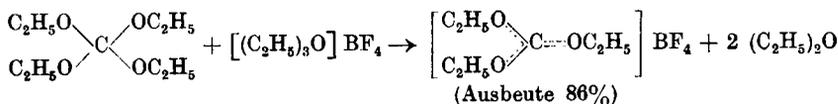
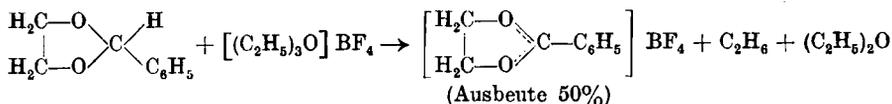
Ähnlich, aber unter Übertragung eines Äthoxyliions verläuft die Umsetzung des Orthokohlensäure-äthylesters mit Bromäthyl und Silberfluoroborat. Hierbei entsteht neben Silberbromid: Äther und Triäthoxycarbonium-fluoroborat in einer Ausbeute von 64% d. Th.:

¹¹⁾ Vgl. *E. Pascu*, *Advances in Carbohydrate Chemistry*, Bd. I, S. 77 (1945); *R. U. Lemieux*, ebenda Bd. II, S. 2 (1954).

¹²⁾ *S. Winstein* und *R. E. Buckles*, *J. Amer. chem. Soc.* **64**, 2780, 2787 (1942); **65**, 613 (1943); *Ch. O. Parker*, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 4944 (1956); *A. Rieche* und *E. Schmitz*, *Chem. Ber.* **89**, 1254 (1956), **90**, 531 (1957).



Da sich die Trialkyloxoniumionen wie freie Alkylkationen verhalten¹³), ist es nicht überraschend, daß völlig gleichartige Anionenübertragungen auch mit Triäthyloxonium-fluorborat verlaufen¹⁴):



Über diese und ähnliche Reaktionen wird an anderer Stelle berichtet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemie, den Farbenfabriken Bayer und der Chemischen Fabrik Schering A.-G. danken wir aufrichtig für die großzügige Unterstützung unserer Arbeiten.

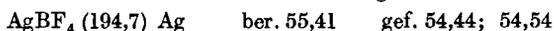
Beschreibung der Versuche

A. Darstellung des wasserfreien Silberfluorborats

Man suspendiert 51,5 g (0,22 Mol) trocknes Silberoxyd in 100 ml wasserfreiem Nitromethan und gibt 60 g (0,43 Mol) Borfluorid-ätherat auf einmal hinzu. Das Reaktionsgemisch läßt man unter Rühren 1 ½ Stdn. kochen, saugt das entstandene Silberborat und das überschüssige Silberoxyd ab und erhält so eine schwach gelblich gefärbte Lösung von Silberfluorborat in Nitromethan.

Der Gehalt an Silberfluorborat kann titrimetisch bestimmt werden. Auf Zusatz von überschüssigem Acetonitril und anschließende Fällung mit Äther wird der schwerlösliche Silberfluorborat-Acetonitrilkomplex nahezu quantitativ gefällt. 10 ml der Nitromethanlösung, die auf Grund der Titration 56,7 mg Silberionen enthalten, liefern auf Zusatz von 5 ml Acetonitril und Fällern mit 40—50 ml Äther 1,85 g des Silberfluorborat-Acetonitrilkomplexes = 97,8% d. Th. Daraus geht hervor, daß die Silberfluorborat-Nitromethanlösung keine anderen Silbersalze gelöst enthält.

Zur Gewinnung des festen Silberfluorborats wird das Nitromethan im Vakuum unter Feuchtigkeitsausschluß bei möglichst niedriger Temperatur vollständig abdestilliert und das zurückbleibende, schwach gelblich gefärbte Silberfluorborat im Vakuum bei 60° über P₂O₅/A-Kohle von den letzten Resten des Lösungsmittels befreit.



Das Silberfluorborat löst sich leicht in Äthylenchlorid. Die Lösungen bleiben, nachdem man von einer geringfügigen Trübung abfiltriert hat, einige Stunden klar und scheiden erst ganz langsam Chlorsilber ab. Für die folgenden Versuche verwenden wir 2n-Lösungen.

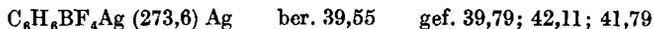
B. Komplexverbindungen des Silberfluorborats (Tafel 1)

1. Mit Benzol, [Ag(C₆H₆)] BF₄. 5 g festes Silberfluorborat werden mit 20 ml Benzol übergossen, wobei unter leichter Erwärmung eine halb feste, kristalline Masse entsteht.

¹³) Meerwein u. Mitarbb., Chem. Ber. 89, 2062 (1956).

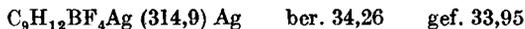
¹⁴) H. Morschel, Dissertation Marburg 1957.

Man verdünnt mit 15 ml Benzol, läßt einige Zeit im Eisbad stehen, saugt ab, wäscht mit Benzol und trocknet im Vakuum in der Trockenpistole bei 60—80° über P_2O_5/A -Kohle.

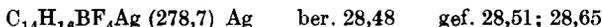


Beim längeren Erhitzen auf 100° wird das Benzol unter gleichzeitiger Dunkelfärbung wieder abgegeben.

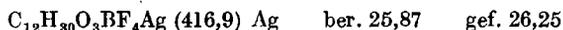
2. Mit Mesitylen, $[Ag(C_6H_{12})] BF_4$. 10 g Silberfluorborat werden mit 18 g Mesitylen übergossen. Unter Erwärmung entsteht eine breiige Masse, die man nach dem Verdünnen mit Petroläther über Nacht im Eisschrank stehen läßt. Die sich abscheidende feste, violett gefärbte Komplexverbindung wird abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und im Vakuum über Blaugel vom anhaftenden Lösungsmittel befreit. Das Salz zerfließt an der Luft. Zersetzung bei 200°.



3. Mit Cykloheptatrien, $[Ag(C_7H_8)_2] BF_4 \cdot 3,68$ g ($1/25$ Mol) Cykloheptatrien werden mit 25 ml Äthylchlorid verdünnt und mit einer Lösung von 3,89 ($1/50$ Mol) Silberfluorborat in Äthylchlorid versetzt. Unter geringer Erwärmung fällt sofort die farblose Komplexverbindung aus, die abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet wird. Ausbeute fast quantitativ. Zersetzung ab 120°.

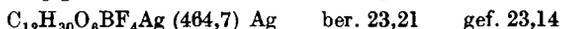


4. Mit Diäthyläther, $[Ag(C_4H_{10}O)_3] BF_4$. 5,4 g Silberfluorborat werden mit 30—40 ml trockenem, peroxydfreiem Äther übergossen. Die Mischung erwärmt sich unter Abscheidung eines schweren, gelben, mit einigen festen Bestandteilen durchsetzten Öles. Man saugt unter Feuchtigkeitsausschluß durch eine G 4-Glasfritte und kühlt das Filtrat mit Methanol-Trockeneis ab. Die sich abscheidenden, farblosen Nadeln des Silberfluorborat-Diäthyläther-Komplexes werden mit Hilfe einer Tauchnutsche abgesaugt und einmal mit Äther nachgewaschen.

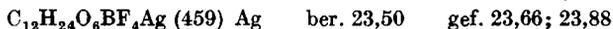


Der Komplex ist sehr unbeständig und gibt schon bei Zimmertemperatur im Vakuum den Äther vollständig wieder ab.

5. Mit Glykoldimethyläther, $[Ag(CH_2OCH_2CH_2OCH_3)_3] BF_4$. 8 g Silberfluorborat werden mit 30 ml Glykoldimethyläther übergossen. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich unter Abscheidung eines gelben Öles. Man versetzt mit Petroläther und zieht mittels einer Kapillare die überstehende klare Flüssigkeit ab. Nach zweimaligem Waschen mit Petroläther entfernt man durch Evakuieren die letzten Reste der Waschflüssigkeit. Beim Abkühlen mit Methanol-Trockeneis erstarrt das Öl zu einer schwach gelblichen kristallinen Masse. Erstarrungspunkt — 3 bis — 5°. Ausbeute quantitativ.



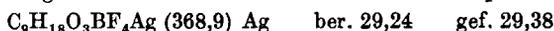
6. Mit Dioxan $\left[Ag\left(O\left\langle\begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ | \quad | \\ CH_2-CH_2 \end{array}\right\rangle O\right)_3\right] BF_4^{15)}$. 5,4 g Silberfluorborat werden mit 30 ml trockenem, peroxydfreiem Dioxan übergossen. Unter Erwärmung entsteht ein dicker Kristallbrei, der nach einigem Stehen bei 0° abgesaugt, mit wenig Dioxan, dann mit Petroläther gewaschen und unter Evakuieren trocken gesaugt wird.



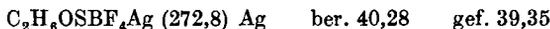
7. Mit Aceton $[Ag(CH_3COCH_3)_3] BF_4$. 8 g Silberfluorborat werden mit 10 g Aceton übergossen. Die entstehende gelbliche Lösung wird mit soviel Äther versetzt, daß gerade noch keine Fällung eintritt und mit einer Kältemischung abgekühlt. Die sich abscheidenden

¹⁵⁾ Vgl. die analog zusammengesetzte Komplexverbindung des Silberperchlorats mit Dioxan, A. E. Comyns und H. J. Lucas, J. Amer. chem. Soc. 76, 1019 (1954).

farblosen Nadeln werden abgesaugt und durch Auflösen in Aceton und vorsichtiges Fällen mit Äther gereinigt. Äußerst zerfließliche Kristalle vom Schmp. 42°.

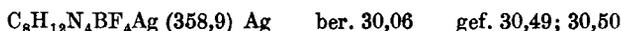


8. Mit Dimethylsulfoxyd $[\text{Ag}(\text{CH}_3)_2\text{SO}] \text{BF}_4$, 3,2 g ($1/25$ Mol) Dimethylsulfoxyd versetzt man mit einer Auflösung von 7,78 g ($1/25$ Mol) Silberfluoroborat in 40 ml Äthylenchlorid. Die Mischung erwärmt sich und erstarrt bald zu einem Kristallbrei. Man läßt kurze Zeit in Eis stehen, saugt ab und wäscht mit wenig Äthylenchlorid, anschließend mit Äther und trocknet unter Evakuieren. Ausbeute fast quantitativ. Der Komplex zersetzt sich ab 105°.

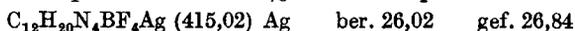


C. Komplexverbindungen des Silberfluoroborats mit Säurenitrilen (Tafel 2)

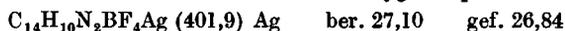
1. Silber-Acetonitril-fluoroborat, $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_4] \text{BF}_4$, 9,3 g ($1/25$ Mol) über Phosphoroxoxyd getrocknetes Silberoxyd werden in 30 ml Acetonitril suspendiert und unter Rühren und Ausschluß der Luftfeuchtigkeit mit 11,4 g ($1/25$ Mol) Borfluoridätherat versetzt. Unter Aufsieden des bei der Reaktion frei werdenden Äthers erfolgt die Umsetzung. Nach dem Abklingen der ersten Reaktion wird noch 45 Minuten gelinde erwärmt. Man läßt abkühlen, saugt das überschüssige Silberoxyd und das entstandene Silberborat ab, wäscht mit wenig Acetonitril nach und fällt aus dem klaren Filtrat das Silber-Acetonitril-fluoroborat mit Äther aus. Nach dem Absaugen wird das Salz mit Äther oder Petroläther gewaschen und getrocknet. Ausbeute 18 g = 83,6% d. Th. Die farblosen, sehr hygroskopischen Kristalle können durch Auflösen in Acetonitril und Fällen mit Äther gereinigt werden. Schmp. 71°.



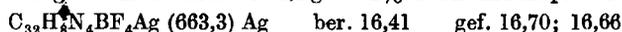
2. Silber-Propionitril-fluoroborat, $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_4] \text{BF}_4$. Darstellung analog wie der Acetonitril-Komplex. Ausbeute 64,5% d. Th. Schmp. 35°.



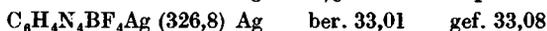
3. Silber-Benzonitril-fluoroborat, $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2] \text{BF}_4$, 3,88 g ($1/50$ Mol) festes Silberfluoroborat werden unter Umschütteln in 20—25 ml Benzonitril gelöst. Man filtriert und versetzt das klare Filtrat mit 50 ml Äther. Das ausfallende gelbliche Öl wird mehrfach mit Äther gewaschen und durch Evakuieren vom anhaftenden Äther befreit. Das Öl erstarrt allmählich zu einem Kristallbrei. Man saugt ab, wäscht nacheinander mit o-Dichlorbenzol und Äther und trocknet. Das Salz ist sehr hygroskopisch. Schmp. 99—101°.



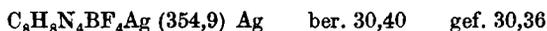
4. Silber-Phenylacetonitril-fluoroborat, $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CN})_4] \text{BF}_4$, 9,3 g ($1/25$ Mol) Silberoxyd, 11,4 g ($1/25$ Mol) Borfluoridätherat und 50 ml Benzylcyanid werden kräftig gerührt und nach dem Abklingen der ersten Reaktion 1 Stunde gelinde erwärmt. Man läßt erkalten, saugt ab, wäscht mit etwas Benzylcyanid nach und versetzt das Filtrat mit Äther. Das sich abscheidende Öl wird durch vorsichtiges Abkühlen mit Methanol-Trockeneis zur Kristallisation gebracht und mittels einer Tauchnutsche abgesaugt. Man wäscht mehrmals mit Äther und saugt trocken. Ausbeute 28,1 g = 72% d. Th. Erstarrp. — 8 bis — 9°.



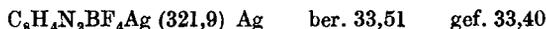
5. Silber-Malonsäuredinitril-fluoroborat, $[\text{Ag}(\text{CH}_2(\text{CN})_2)_2] \text{BF}_4$, 5,75 g Malonsäuredinitril werden in 10—15 ml trockenem Nitromethan gelöst und mit 35 ml einer Silberfluoroborat-Nitromethanlösung (Gehalt an $\text{Ag}^\oplus = 5,55$ g) versetzt. Die Mischung erwärmt sich unter gleichzeitiger Abscheidung des Komplexes. Man verdünnt mit 80 ml Äther, saugt ab und trocknet. Ausbeute 13,2 g = 84% d. Th. Schmp. 165°.



6. Silber-Bernsteinsäuredinitril-fluorborat, $\left[\text{Ag} \left(\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{CN} \end{array} \right)_2 \right] \text{BF}_4$. Darstellung analog, wie die vorhergehende Verbindung. Ausbeute quantitativ. Schmp. 195°.

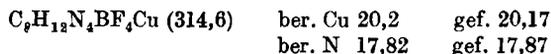


7. Silber-Phthalodinitril-fluorborat, $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{CN})_2)] \text{BF}_4$. Darstellung analog nur unter Verwendung von Äthylenchlorid als Lösungsmittel. Ausbeute fast quantitativ. Das Salz verfärbt sich ab 140° und ist bei 200° vollständig zersetzt.



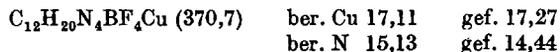
D. Komplexverbindungen des Kupfer(I)-fluorborats mit Säurenitrilen (Tafel 3)¹⁶⁾

1. Kupfer(I)-Acetonitril-fluorborat, $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4] \text{BF}_4$. 5,7 g (0,04 Mol) über Phosphorpentoxyd getrocknetes Kupfer(I)-oxyd werden in 25 ml Acetonitril suspendiert und mit 11,4 g (0,08 Mol) Borfluoridätherat versetzt. Man erhitzt 1 Std. unter Rühren zum Sieden, saugt noch heiß ab, wäscht mit 20 ml heißem Acetonitril nach und fällt aus dem abgekühlten Filtrat mit Äther das Kupfer(I)-Acetonitril-fluorborat aus. Farblose Prismen vom Schmp. 167—169°. Ausbeute 17,1 g = 90,4% d. Th. Das Salz kann aus wenig Acetonitril umkristallisiert werden.

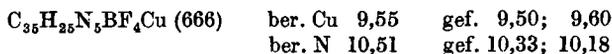


Das Salz löst sich in Wasser, wird aber nach kurzer Zeit unter Abscheidung von Kupfer(I)-oxyd hydrolysiert. Beim Stehen an der Luft färbt es sich rasch blau, unter Luftabschluß ist es unverändert haltbar.

2. Kupfer(I)-Propionitril-fluorborat, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_4] \text{BF}_4$. Darstellung wie die Acetonitrilverbindung. Ausbeute 88,8% d. Th. Schmp. 110—112°. Das Salz läßt sich aus wenig Propionitril umkristallisieren.



3. Kupfer(I)-Benzonitril-fluorborat, $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_5] \text{BF}_4$. Man erhitzt unter Rühren in einer Stickstoffatmosphäre eine Suspension von 5,7 g (0,04 Mol) Kupfer(I)-oxyd, 11,4 g (0,08 Mol) Borfluoridätherat und 35 ml Benzonitril 2 Stdn. unter Rückfluß. Man filtriert heiß, läßt erkalten, saugt ab und kristallisiert aus wenig Benzonitril um. Durch Aufstreichen auf Ton oder durch Waschen mit Äther kann das Salz von dem anhaftenden Benzonitril befreit werden. Ausbeute 32,1 g = 80,2% d. Th. Schmp. 70°, nach vorherigem Sintern bei 55—57°.



4. Kupfer(I)-Phenylacetonitril-fluorborat, $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CN})_4] \text{BF}_4$. 5,7 g (0,04 Mol) Kupfer(I)-oxyd, 11,4 g (0,08 Mol) Borfluoridätherat und 35 ml Benzylcyanid werden unter Rühren gelinde erhitzt. Man destilliert den entstandenen Äther ab, gibt 25 ml Benzylcyanid hinzu, erhitzt kurz und filtriert heiß. Das sich abscheidende Komplex-

¹⁶⁾ Analog zusammengesetzte Komplexsalze des Kupfer(I)-nitrats mit Acetonitril, $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4] \text{NO}_3$ und Bernsteinsäure-dinitril $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{CN})_2)_2] \text{NO}_3$ sind von *H. H. Morgan* (*J. chem. Soc. (London) 1923, 2901*) beschrieben worden.

salz wird durch Kristallisation aus Benzylcyanid und Aufstreichen auf Ton gereinigt. Ausbeute 31,2 g = 70,8% d. Th. Schmp. 121°.

$C_{32}H_{28}N_4BF_4Cu$ (736,1)	ber. Cu 10,27	gef. 10,14, 10,13
	ber. N 9,18	gef. 8,96, 8,92

E. Alkylierungen mit Halogenalkylen und Silberfluoroborat (Beschreibung der Versuche zu Tafel 4)

O-Äthylcampher-oxonium-fluoroborat (Nr. 1). 6,08 g ($1/25$ Mol) Campher werden in 30 ml Äthylbromid gelöst und mit 7,88 g ($1/25$ Mol) festem Silberfluoroborat versetzt. Unter Abscheidung von Silberbromid erwärmt sich das Reaktionsgemisch so stark, daß vorübergehend gekühlt werden muß. Man verdünnt das zu einem dicken Brei erstarrte Reaktionsgemisch mit 25 ml Äthylbromid, läßt über Nacht stehen und saugt unter Feuchtigkeitsausschluß ab. Der Rückstand wird mit möglichst wenig Methylenchlorid ausgezogen, aus der klaren Lösung das Oxoniumsalz mit Äther gefällt und abgesogen. Ausbeute 6,3 g = 59,5% d. Th. Schmp. 104° (Lit.¹⁷) 104,5—105,5°).

Triäthylloxonium-fluoroborat (Nr. 2). 10 ml Äther werden mit 50 ml einer Silberfluoroborat-Äthylenchlorid-Lösung versetzt, von der 1 ml 108 mg Silberionen enthält. Nach Zusatz von 10 ml Äthylbromid läßt man einige Stunden stehen, saugt vom Silberbromid ab, wäscht mit wenig Äthylenchlorid nach und fällt das Triäthylloxonium-fluoroborat mit Äther aus. Ausbeute 8,5 g = 89,5% d. Th. Schmp. 90—91° (Lit.¹⁸) 92°).

Triäthoxycarbonium-fluoroborat (Nr. 3). 5,9 g Kohlensäurediäthylester werden mit 50 ml einer Silberfluoroborat-Äthylenchloridlösung vermischt, die in 1 ml 111 mg Silberionen enthält. Nach Zusatz von 10 ml Äthylbromid läßt man einige Tage stehen. Die Reaktion verläuft langsam. Wenn die Lösung keine Silberionen mehr enthält, saugt man ab, wäscht mit Methylenchlorid und fällt aus dem Filtrat das Triäthoxycarbonium-fluoroborat mit Äther. Zur Reinigung wird es in Methylenchlorid gelöst und mit Äther gefällt. Ausbeute 6,8 g = 72,5% d. Th. Schmp. 105—106° in Übereinstimmung mit der Literaturangabe¹⁹).

4-Äthoxy-2,6-dimethylpyrylium-fluoroborat (Nr. 4). 5 g 2,6-Dimethylpyron werden unter Erwärmen in 15 ml Äthylenchlorid gelöst und mit 40 ml einer Silberfluoroborat-Äthylenchloridlösung versetzt, die in 1 ml 138 mg Silberionen enthält. Man kühlt ab und gibt 10 ml Äthylbromid hinzu. Die Reaktion setzt unter Erwärmung ein. Nach einigen Stunden wird abfiltriert, der Rückstand mit Methylenchlorid gewaschen und aus dem mit einer Kältemischung gekühlten Filtrat das 4-Äthoxy-2,6-dimethyl-pyrylium-fluoroborat mit Äther gefällt. Das nach einiger Zeit kristallisierende Oxoniumsalz wird durch Auflösen in Methylenchlorid und Fällen mit Äther gereinigt. Ausbeute 8,35 g = 87% d. Th. Schmp. 87—88° (Lit.²⁰) 90—91°).

2-Äthoxy-benzopyrylium-fluoroborat (Nr. 5). 5,84 g ($1/25$ Mol) Cumarin werden in 30 ml Äthylbromid gelöst und in die Lösung 7,88 g ($1/25$ Mol) festes Silberfluoroborat eingetragen. Der unter Erwärmung entstehende Brei von Silberbromid und dem Oxoniumsalz wird mit 20 ml Äthylbromid verdünnt und nach 2 Stdn. abgesaugt. Der Rückstand wird mit Nitromethan ausgezogen und aus der Nitromethanlösung das 2-Äthoxy-benzopyrylium-fluoroborat mit Äther gefällt. Weitere Mengen lassen sich aus dem Äthylbromidfiltrat durch Fällen mit Äther gewinnen. Ausbeute 7,3 = 70% d. Th. Schmp. 104° (Lit.²⁰) 106°).

¹⁷) H. Meerwein u. Mitarb., J. pr. Chem. (2) 147, 284 (1937).

¹⁸) H. Meerwein u. Mitarb., J. pr. Chem. (2) 147, 273 (1937).

¹⁹) H. Meerwein u. Mitarb., Chem. Ber. 89, 2071 (1956).

²⁰) H. Meerwein u. Mitarb., J. pr. Chem. (2) 147, 283 (1937).

Dimethyl-methoxyl-sulfonium-fluoroborat (Nr. 6). 3,12 g ($1/25$ Mol) Dimethylsulfoxyd werden mit 36 ml einer Silberfluoroboratlösung, enthaltend 4,32 g ($1/25$ Mol) Silberionen, vermischt und mit 10 ml Methyljodid versetzt. Unter Erwärmung beginnt die Abscheidung des Sulfoniumsalzes. Nach einigen Stdn., wenn die Lösung keine Silberionen mehr enthält, saugt man ab, wäscht mit Äthylchlorid und extrahiert aus dem Rückstand das Dimethyl-methoxyl-sulfonium-fluoroborat mit Acetonitril. Aus der Acetonitrillösung wird das Sulfoniumsalz mit Tetrachlorkohlenstoff gefällt. Ausbeute 6,75 g = 94% d. Th. Das Salz ist nicht hygroskopisch und kann aus Eisessig oder Glykolmonoäthyläther umkristallisiert werden. Schmp. 106—108°.



Das in ähnlicher Weise, in einer Ausbeute von 50,1% dargestellte Dimethyl-äthoxyl-sulfonium-fluoroborat schmilzt bei 36—38° und ist identisch mit dem Umsetzungsprodukt von Dimethylsulfoxyd mit Triäthylloxonium-fluoroborat.

F. Intramolekulare Alkylierungen. Einwirkung von Silberfluoroborat auf γ -Brombuttersäure-äthylester (Gleichung 1)

56 ml einer 0,05 molaren Silberfluoroborat-Nitromethanolösung werden unter kräftigem Schütteln und Feuchtigkeitsausschluß tropfenweise mit 15 g γ -Brombuttersäureester versetzt. Die Reaktion tritt unter ziemlicher Erwärmung und Abscheidung von Silberbromid ein und ist nach wenigen Minuten beendet. Nach 2 Stdn. wird abgesaugt, vom Filtrat unter 20 mm ein großer Teil des Nitromethans abdestilliert, nochmals filtriert und aus dem Filtrat das O-Äthyl-butylolactonium-fluoroborat gefällt. Von der halbfesten Masse wird abdekantiert und der Rückstand mit 50 ml Äther kräftig geschüttelt. Hierbei kristallisiert das Oxoniumsalz in schönen farblosen Kristallen, die abgesaugt, mit Äther gewaschen und trocken gesaugt werden. Ausbeute 9,6 g = 88,2% O-Äthylbutylolactonium-fluoroborat mit den früher²¹⁾ beschriebenen Eigenschaften.

Zur weiteren Identifizierung wurde das Salz durch Behandlung mit Isopropanol in das besonders charakteristische, früher bereits beschriebene O-Isopropyl-butylolactonium-fluoroborat vom Schmp. 63,5° übergeführt.

Einwirkung von Silberfluoroborat auf β -Bromäthylacetat (Gleichung 2)

50 ml einer 0,05 molaren Lösung von Silberfluoroborat in Nitromethan werden in der vorstehend beschriebenen Weise mit 10 g β -Bromäthylacetat umgesetzt. Das aus der eingengten Nitromethanolösung durch Zusatz von Äther ausfallende 2-Methyl-dioxolenium-fluoroborat ist sofort rein. Schmp. 165—167°. Ausbeute 7,2 g = 84,5% d. Th.

G. Reaktionen unter Verwendung des bei der Umsetzung von Silberfluoroborat mit Äthylbromid entstehenden Äthylkations als Anionenacceptor.

Einwirkung von Silberfluoroborat und Äthylbromid auf 2-Phenyl-1,3-dioxolan (Gleichung 3)

6 g ($1/25$ Mol) 2-Phenyl-1,3-dioxolan werden mit 15 ml Äthylchlorid übergossen und mit 20 ml einer Silberfluoroborat-Äthylchloridlösung versetzt, die in 1 ml 220 mg Silberionen enthält. Nach Zusatz von 10 ml Äthylbromid läßt man das sich erwärmende Reaktionsgemisch unter zeitweiliger Kühlung 3 Stdn. stehen. Dann wird das Gemisch von Silberbromid und 2-Phenyl-1,3-dioxolenium-fluoroborat unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt und mit Äthylchlorid nachgewaschen. Aus dem Rückstand wird das Oxoniumsalz mit Acetonitril ausgezogen und mit Tetrachlorkohlenstoff gefällt. Das Salz wird abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und getrocknet. Ausbeute 4 g = 42,5% d. Th. Schmp. 155—157°.



²¹⁾ H. Meerwein u. Mitarb., Chem. Ber. 89, 2071 (1956).

Zur Isolierung und Identifizierung des bei der Reaktion entstehenden Äthans wurde der Versuch in einer Kohlendioxydatmosphäre wiederholt und das Äthan in einem Azotometer über Kalilauge aufgefangen.

Verbrennung in einer Denis-Pipette (Verbrennungszeit 5 Min. bei 2,1 Amp.). Angewandt: 2,8 ml.

Kontraktion: ber. 7,0 ml gef. 7,3 ml.

Kohlendioxyd: ber. 5,6 ml gef. 4,7 ml.

Einwirkung von Silberfluoroborat und Äthylbromid auf 2,4,4,5,5,-Pentamethyl-1,3-dioxolan (Gleichung 4)

Der Versuch wurde in ähnlicher Weise wie der vorstehend beschriebene durchgeführt und ergab 41,5% 2,4,4,5,5,-Pentamethyl-1,3-dioxolenium-fluoroborat vom Schmp. 150—152°.

$C_8H_{15}O_2BF_4$ (230) BF_4 ber. 37,76 gef. 38,23; 38,24

Gasanalyse des Äthans. Angewandt: 3,4 ml.

Kontraktion: ber. 8,6 ml gef. 8,4 ml.

Kohlendioxyd: ber. 6,8 ml gef. 6,2 ml.

Einwirkung von Silberfluoroborat und Äthylbromid auf Trianisylmethan (Gleichung 5)

6,68 g ($1/50$ Mol) Trianisylmethan werden in 15 ml Äthylchlorid gelöst und mit 10 ml Äthylbromid und 11,5 ml einer Silberfluoroborat-Äthylchloridlösung versetzt, die 2,16 g Silberionen enthält. Man läßt über Nacht unter Feuchtigkeitsausschluß stehen, prüft die dunkelrot gewordene Lösung auf Silberionen, saugt nach negativem Befund ab und wäscht den Rückstand mit Äthylchlorid nach. Aus dem Filtrat fällt mit Äther ein dunkelrotes Öl, das nach längerem Stehen in Eis kristallisiert. Man saugt ab, löst in Acetonitril, filtriert und fällt mit Äther. Nach längerem Stehen in Eis erhält man dunkelrote Kristalle, die aus Alkohol umkristallisiert werden. Ausbeute an Trianisylcarbonium-fluoroborat vom Schmp. 168° 2,4 g = 28,6% d. Th.

$C_{22}H_{21}O_3BF_4$ (420,2) ber. C 62,38 gef. 61,9
ber. H 5,04 gef. 5,12

Einwirkung von Silberfluoroborat und Äthylbromid auf Orthokohlensäure-äthylester (Gleichung 6)

3,84 g ($1/50$ Mol) Orthokohlensäure-äthylester werden mit 10—15 ml Äthylchlorid und 10 ml Äthylbromid vermischt und mit einer Lösung von $1/50$ Mol Silberfluoroborat in Äthylchlorid versetzt. Nach 3 Stdn. ist die Reaktion beendet. Man saugt ab und fällt aus dem Filtrat das Triäthoxy-carbonium-fluoroborat mit Äther. Ausbeute 3 g gleich 64% d. Th. Schmp. 104—106°.

$C_8H_{16}O_3BF_4$ (234) BF_4 ber. 37,1 gef. 37,34