

81. Hans Meerwein: Über Borfluorid-Verbindungen und die Verwendung des Borfluorids für Synthesen (Vorläuf. Mitteil.)¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Marburg.]

(Eingegangen am 2. Februar 1933.)

Im Laufe meiner Untersuchungen über die Eigenschafts-Änderungen chemischer Verbindungen durch Komplexbildung und ihre Bedeutung für katalytische Prozesse, hat sich das Borfluorid als ein besonders geeigneter und wirksamer Komplexbildner erwiesen. Schon in der ersten Abhandlung über diesen Gegenstand²⁾ habe ich gezeigt, daß die organischen Säuren durch Komplexbildung mit Borfluorid eine ganz überraschende Aciditäts-Steigerung erfahren. Die schon damals ausgesprochene Vermutung, daß auch andere Verbindungen durch Komplexbildung mit Borfluorid in ähnlicher Weise aktiviert würden, hat sich im Laufe der weiteren Untersuchungen vollanf bestätigt. Obwohl diese Arbeiten noch nicht abgeschlossen sind, sehe ich mich zu einer kurzen Veröffentlichung der bisherigen Ergebnisse veranlaßt, weil in der letzten Zeit, wohl veranlaßt durch meine erste Veröffentlichung, die Molekülverbindungen des Borfluorids mit organischen Verbindungen von verschiedenen Seiten bearbeitet werden³⁾. Der Zweck dieser kurzen Veröffentlichung ist, das von mir in Angriff genommene Arbeitsgebiet abzugrenzen und mir und meinen Mitarbeitern die ungestörte Weiterarbeit der von mir angeschnittenen Fragen zu sichern.

Zunächst gelang es mir in Gemeinschaft mit Hrn. W. Pannwitz, das vielmestrierte Borfluorid-dihydrat, $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁴⁾, in reinem Zustande zu isolieren. Es entsteht leicht beim Einleiten von 1 Mol. Borfluorid in 2 Mol. Wasser und bildet eine farblose, unter 1 mm Druck bei 46° völlig unzersetzt siedende Flüssigkeit; Erstarr.-Pkt. 4.6–5°⁰, $d_4^{19.8} = 1.6319$, $n_D^{19.6} = 1.31768$.

0.2013 g Sbst.: 1.5210 g PbClF . — 0.2467 g Sbst.: 23.03 ccm n_{10}^{NaOH} .

$\text{BO}_2\text{H}_4\text{F}_3$. Ber. F 54.88, B 10.18. Gef. F 54.99, B 10.1.

Das Borfluorid-dihydrat besitzt stark saure Eigenschaften, löst Metalle, Metalloxyde und Carbonate und zersetzt Diazo-essigester explosions-artig; es addiert sich an Olefine und ist charakterisiert durch ein ausgezeichnet krystallisierendes Dioxan-Salz, $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, Schmp. 142° und Cineol-Salz, $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O})_2$, Schmp. 59.5–61°. In der Kälte addiert es ein weiteres Molekül Borfluorid unter Bildung des Borfluorid-monohydrats, $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Erstarr.-Pkt. 5.4–6°⁰, das sich nicht unzersetzt destillieren läßt.

In ähnlicher Weise liefert das Borfluorid mit aliphatischen Alkoholen Borfluorid-dialkoholate der allgemeinen Formel $\text{BF}_3 \cdot 2\text{R.OH}$, von denen die Abkömmlinge der primären Alkohole in Vakuum völlig einheitlich

¹⁾ Gleichzeitig 8. Mitteil. über Eigenschafts-Änderungen chemischer Verbindungen durch Komplexbildung; 7. Mitteil. s. Journ. prakt. Chem. [2] **134**, 51 [1932].

²⁾ A. **455**, 227, u. zw. S. 250 [1927].

³⁾ Bowlus u. Nieuwland, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 3825 [1931]; Hinton u. Nieuwland, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 2017 [1932]; Sowa, Hinton u. Nieuwland, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 2018 [1932]; Franz. Pat. 671241, C. **1930**, II 620; Dtsch. Reichs-Pat. 551513, 553713.

⁴⁾ Berzelius, Pogg. Ann. **58**, 503; Basarow, B. **7**, 1121 [1874]; Gasselin, Ann. Chim. Phys. [7] **3**, 35 [1894].

und ohne jede Zersetzung destillieren. Die Borfluorid-Verbindungen der sekundären Alkohole zerfallen bei der Destillation in Borfluorid-dihydrat und Olefine, die z. T. durch das Borfluorid weiter polymerisiert werden. Wir haben eine große Zahl von Borfluorid-Verbindungen verschiedener Alkohole dargestellt, deren Eigenschaften in folgender Tabelle zusammengestellt sind.

Verbindung	Sdp.	d_4^{20}	n_D^{20}
$\text{BF}_3, 2\text{C}_2\text{H}_5.\text{OH}$	58—59 ⁰ (4 mm)	1.3115	1.30702 (19 ⁰)
$\text{BF}_3, 2\text{C}_2\text{H}_5.\text{OH}$	51—52 ⁰ (1.5 mm)	1.1638	1.33444 (19.7 ⁰)
$\text{BF}_3, 2n\text{-C}_3\text{H}_7.\text{OH}$	56 ⁰ (2 mm)	1.1059	1.36150 (20 ⁰)
$\text{BF}_3, 2n\text{-C}_4\text{H}_9.\text{OH}$	64—65 ⁰ (3 mm)	1.0442	1.37317 (20.2 ⁰)
$\text{BF}_3, 2\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{Cl}$	59 ⁰ (2 mm)	1.4009	1.40841 (17 ⁰)
$\text{BF}_3, \text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{OH}$	Schmp. 40—42 ⁰	zersetzt sich bei d. Destillat.	

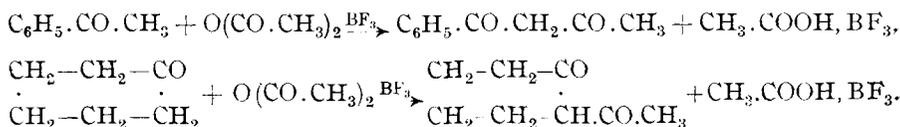
Auch die Borfluorid-dialkoholate besitzen stark saure Eigenschaften, sie lösen Metalloxyde und Carbonate, zersetzen Diazo-essigester explosionsartig und addieren sich an Olefine. Ihre Lösungen in Nitro-benzol leiten den elektrischen Strom. In der Kälte absorbieren die Borfluorid-dialkoholate ein zweites Molekül Borfluorid unter Bildung von Borfluorid-monodialkoholaten der allgemeinen Formel $\text{BF}_3, \text{R.OH}$, die sich nicht unzersetzt destillieren lassen⁵⁾. Salze dieser Säuren von der Formel $\text{BF}_3, \text{R.OMe}^I$ lassen sich durch Anlagerung von Borfluorid an Alkalialkoholate gewinnen.

Die organischen Säuren geben mit Borfluorid, ebenso wie das Wasser und die Alkohole, zwei Verbindungsreihen von der allgemeinen Zusammensetzung $\text{BF}_3, 2\text{R.COOH}$ und $\text{BF}_3, \text{R.COOH}$ ⁶⁾. Die Borfluorid-Verbindungen der einfachen Paraffin-carbonsäuren von der Zusammensetzung $\text{BF}_3, 2\text{R.COOH}$ sind flüssig und lassen sich im Vakuum unzersetzt destillieren; die Verbindungen der Zusammensetzung $\text{BF}_3, \text{R.COOH}$, die aus den ersteren durch weiteres Einleiten von Borfluorid entstehen, sind fest und geben beim Erhitzen die Hälfte des gebundenen Borfluorids wieder ab. Die Beständigkeit der Borfluorid-Verbindungen nimmt mit

⁵⁾ Die bisherigen Mißerfolge bei den Versuchen zur Darstellung von Borfluorid-Alkohol-Komplexen (vergl. Gasselin, Ann. Chim. Phys. [7] **3**, 5 [1894]; Bowlus u. Nieuwland, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 3836 [1931]; Hinton u. Nieuwland, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 2018 [1932]) sind darauf zurückzuführen, daß man stets versucht hat, Verbindungen von diesem leicht zersetzlichen und nicht destillierbaren Typus der Zusammensetzung $\text{BF}_3, \text{R.OH}$ darzustellen. Auf Grund von Gefrierpunkts-Bestimmungen an Borfluorid-Alkohol-Mischungen haben bereits Bowlus u. Nieuwland (Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 3835 [1931]) auf die Existenz von Verbindungen des Typus $\text{BF}_3, 2\text{R.OH}$ geschlossen.

⁶⁾ Die Borfluorid-essigsäure, $\text{BF}_3, 2\text{CH}_3.\text{COOH}$, habe ich bereits in früheren Arbeiten (A. **455**, 250 und Sitz.-Ber. Ges. Befördr. ges. Naturwiss. Marburg **64**, 129 [C. **1930**, II 1963]) kurz beschrieben. Später haben Bowlus und Nieuwland (Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 3826 [1931]) Angaben über Borfluorid-Verbindungen von Carbonsäuren gemacht, doch ist ihnen die Existenz der beiden Verbindungsreihen $\text{BF}_3, 2\text{R.COOH}$ und $\text{BF}_3, \text{R.COOH}$ entgangen. Die im Dtsch. Reichs-Pat. 551513 (C. **1932**, II 1834) gemachten Angaben über Borfluorid-Verbindungen der Carbonsäuren sind größtenteils unrichtig.

entsprechenden Ketonen *p*-Methyl-acetophenon, *p*-Methoxy-acetophenon und *p*-Oxy-acetophenon kondensieren. Äthylidendiacetat, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$, liefert mit Anisol das α, α -Dianisyl-äthan, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3)_2$; Phenol und Essigsäure bzw. Essigester geben mit Borfluorid unter Abspaltung von Borfluorid-hydrat bzw. Borfluorid-alkoholat in sehr guter Ausbeute *p*-Oxy-acetophenon. Aber auch manche Synthesen, die mit Hilfe von Aluminiumchlorid nicht oder nur sehr schlecht gelingen, lassen sich mit Hilfe von Borfluorid ohne Schwierigkeiten erzielen, so z. B. die Kondensation von Säure-anhydriden mit Ketonen zu β -Diketonen. Acetophenon und Essigsäure-anhydrid liefern in einer Ausbeute von ca. 85% Benzoyl-aceton, Cyclohexanon und Essigsäure-anhydrid 2-Acetyl-cyclohexanon (Ausbeute 56%):



Ja sogar die Kondensation von Essigsäure-anhydrid mit Benzal-aceton, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, zum Benzal-acetyl-aceton, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, ließ sich auf diesem Wege ohne Schwierigkeit erreichen.

Wie das Aluminiumchlorid und andere Metall- und Nichtmetall-haloide, ist auch das Borfluorid ein höchst energisch wirkendes Isomerisierungsmittel. So gelingt unter dem Einfluß von Borfluorid die Benzidin-Umlagerung, die Umlagerung von Diazo-aminobenzol in Amino-azobenzol, von Phenylacetat in *p*-Oxy-acetophenon und die Beckmannsche Umlagerung der Oxime. Der Vorteil gegenüber den bisher angewandten Isomerisierungsmitteln besteht darin, daß sowohl die Borfluorid-Verbindungen der Ausgangsstoffe wie auch der Umlagerungsprodukte fast ausnahmslos vortrefflich krystallisierende, wohldefinierte Verbindungen darstellen, die sich in gewissen organischen Lösungsmitteln (Nitro-benzol, Anisol und Dioxan) ohne Zersetzung lösen. Damit ist die Möglichkeit gegeben, diese Umlagerungen zeitlich exakt zu verfolgen und so einen tieferen Einblick in den zum Teil noch unstrittenen Chemismus dieser Umlagerungen zu gewinnen. Dahingehende Untersuchungen habe ich zur Zeit mit Hrn. D. Kästner aufgenommen.

Ich möchte die Fachgenossen bitten, mir und meinen Mitarbeitern dieses Arbeitsgebiet für einige Zeit zu überlassen.

Meinem Privatassistenten, Hrn. Dr. W. Burneleit, der mich bei den Vorarbeiten zu diesen Untersuchungen und bei auftretenden Schwierigkeiten in vortrefflicher Weise unterstützt hat, sage ich auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank.