

127. Georg Oláh und Stefan Kuhn: Über Acylierungsreaktionen mit Säurefluoriden in Gegenwart von Bortrifluorid, einschließlich der Formylierung mit Formylfluorid *)

[Aus dem Chemischen Zentralforschungsinstitut der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest]

(Eingegangen am 18. Oktober 1955)

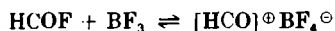
Säurefluoride bilden mit Bortrifluorid bei der Temperatur der flüssigen Luft stabile, isolierbare Komplexe (Acyl-fluoroborate). Der Formyl-Komplex vermag Benzol, Toluol und Anisol direkt zu formylieren; mit Alkoholen entstehen Ameisensäureester. Auch die höheren Acylfluoride sind bei Gegenwart von Bortrifluorid gute Acylierungsmittel.

Acylierungen des Friedel-Craftsschen Typs mit Hilfe von Säurefluoriden wurden bisher nur wenig untersucht. Nach L. M. Smorgonsky¹⁾ bewährte sich Bortrifluorid als Katalysator bei Acylierungen mit Acetylfluorid, Propionylfluorid und Benzoylfluorid am meisten. Er nimmt an, daß das Fluoratom des Säurefluorids sich mit dem koordinativ ungesättigten Boratom des Katalysators verbindet. Nach F. Seel²⁾, der Acetylfluoroborat durch Einwirkung von Bortrifluorid auf Acetylfluorid bei niedriger Temperatur darstellen konnte, liegt der Ionenkomplex $[\text{CH}_3\text{CO}]^+\text{BF}_4^-$ vor.

Über Acylierungen mit Hilfe von Säurefluoriden in Gegenwart von Aluminiumchlorid berichten N. O. Calloway³⁾ (Benzol und Acetylfluorid) und C.-L. Tseng und S. W. Mai⁴⁾ (Benzol und Benzoylfluorid). Bei diesen Reaktionen ist es jedoch nicht ausgeschlossen, daß das tatsächliche Acylierungsmittel nicht das Säurefluorid, sondern das aus ihm durch Einwirkung des Aluminiumchlorids entstandene Säurechlorid war.

In der vorliegenden Arbeit soll die Möglichkeit Friedel-Craftsscher Acylierungen mit Hilfe der Säurefluoride, vor allem mit Formylfluorid, untersucht werden, da dieses das einzige existenzfähige Formylhalogenid ist.

Für derartige Formylierungen, über welche schon kurz berichtet wurde⁵⁾, ist die Anwendung des Aluminiumchlorid-Katalysators nicht zweckdienlich. Bei Anwendung von BF_3 muß angenommen werden, daß der sich bildende Zwischenkomplex das bisher noch nicht bekannte Formylfluoroborat ist.



Den Erfahrungen von Seel²⁾ entsprechend, hofften wir, diesen Komplex unter entsprechenden Reaktionsbedingungen isolieren zu können.

Zur Herstellung von Formylfluoroborat ließen wir BF_3 bei der Temperatur flüssiger Luft ausfrieren und kondensierten dann etwas weniger als die berechnete Menge Formylfluorid auf das feste BF_3 . Das Formylfluorid erstarrte bei -140° . Die Temperatur ließen wir langsam steigen; bei -115 bis

*) Teilweise vorgetragen auf dem XIV. Kongreß der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie am 22. Juli 1955 in Zürich.

¹⁾ J. allg. Chem. [U.S.S.R.] **21** (83.), 655 [1951]; C. **1952**, 1634.

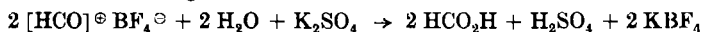
²⁾ Z. anorg. allg. Chem. **250**, 331 [1943].

³⁾ J. Amer. chem. Soc. **59**, 1474 [1937].

⁴⁾ C. **1936** II, 3297.

⁵⁾ G. Oláh u. S. Kuhn, Referatenband XIV. Internationaler Kongreß für Reine und Angewandte Chemie, Zürich, 1955, S. 250.

–110° schmolz das Gemisch. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen BF_3 (Sdp. –101°) gewannen wir den Komplex in theoretischer Menge (Schmp. –110°). Er zeigte schon in geschmolzenem Zustand starke BF_3 -Tension, über –50° trat erhebliche Spaltung auf. Bei der Hydrolyse mit einer gesättigten Kaliumsulfatlösung bildete sich die theoretische Säuremenge entsprechend der Gleichung:



Leitfähigkeitsmessungen in wasserfreien Lösungsmitteln sowie Messungen der Bildungs- und Spaltungsgeschwindigkeit des Komplexes werden an anderer Stelle mitgeteilt.

Formylfluoroborat reagiert mit Toluol, Anisol, Benzol und anderen aromatischen Verbindungen schon in der Kälte unter Bildung der entsprechenden Aldehyde. Mit Alkoholen entstehen die entsprechenden Ameisensäureester.

Mit Formylfluorid können Formylierungen von aromatischen Verbindungen unmittelbar unter Einleiten von BF_3 bei niedriger Temperatur ausgeführt werden. Wegen der Flüchtigkeit des Formylfluorids ist jedoch die Gegenwart von Kupfer(I)-chlorid angebracht, das mit Formylfluorid einen Komplex bildet; ist das Reaktionsgemisch mit BF_3 gesättigt, so liegt der stabilere Formylfluorid-Borfluorid-Koordinationskomplex vor, der im Augenblick der Reaktion imstande ist, Formyl-Kationen zu bilden.

Mit AlCl_3 ist Formylfluorid nur in Gegenwart von Cu_2Cl_2 für die Formylierung aromatischer Verbindungen geeignet. Das Cu_2Cl_2 bindet offensichtlich auch hier das Formylfluorid in Form eines Komplexes, ähnlich wie das CO in der Gattermann-Kochschen Reaktion.

Versucht man Formylfluorid mit aromatischen Verbindungen ohne Katalysatoren durch längeres Erhitzen im Bombenrohr umzusetzen, so wird es in CO und HF gespalten, ohne daß eine Formylierung eintritt.

Acylierungen mit Fluoriden homologer Fettsäuren: Auch mit dem Bortrifluorid-Komplex des Acetylfluorids war es leicht möglich, Acylierungen durchzuführen. So gewannen wir Acetophenon, indem wir analog den Seelschen Versuchen Acetylfluoroborat mit Benzol reagieren ließen. Mit Propanol entstand Propylacetat.

Propionylfluorid kondensiert mit Bortrifluorid ebenfalls zu einem stabilen Komplex (Schmp. –21 bis –23°), der mit Benzol Propiophenon, mit Isopropylalkohol Isopropyl-propionat lieferte.

Bei den Buttersäure-, Isobuttersäure- und Valeriansäurefluoriden fand die Acylierungsreaktion mit Benzol bzw. Isopropylalkohol nach Kondensation mit Bortrifluorid ohne Absonderung des Zwischenkomplexes statt. Die Ausbeuten waren in jedem Fall zufriedenstellend.

Beschreibung der Versuche

1. Reaktion von Formylfluorid mit Toluol

a) in Gegenwart von BF_3 und Cu_2Cl_2 : 7 g (0.145 Mol) in einem Aceton-Trockeneisbad auf –80° abgekühltes Formylfluorid⁶⁾ wurden mit 5 g (0.025 Mol) Cu_2Cl_2 versetzt. Nach Herausnahme des Gemisches aus dem Bad ließen wir es langsam erwärmen,

⁶⁾ Dargestellt nach G. Oláh, S. Kuhn u. S. Beke, Chem. Ber. 89, 862 [1956].

währenddessen ging die ursprüngliche Farbe des Kupferchlorids in Grau über (Bildung von Kupferchlorid-Formylfluorid). Das überschüssige, noch nicht gebundene Formylfluorid (ungefähr 4 g) trieben wir bei -25° ab. Dem neuerdings auf -80° abgekühlten Komplex wurden erst 10 g (0.11 Mol) ebenfalls kaltes Toluol zugefügt und dann das Reaktionsgemisch mit BF_3 kalt gesättigt. Wir ließen dann das Gemisch 6 Stdn. stehen, inzwischen erwärmte es sich langsam auf Zimmertemperatur. Dann wurde es mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde durch Zugabe von Äther geschieden, die wäßr. Phase ausgeäthert und nachher die vereinten und getrockneten organischen Phasen destilliert. Nach dem Abtreiben des Äthers und Toluols gewannen wir 2 g *p*-Toluylaldehyd, Sdp. $204-205^{\circ}$.

b) In Gegenwart von BF_3 : In 2 g (0.042 Mol) Formylfluorid wurde bei -80° bis zur Sättigung BF_3 eingeletet. Starke Wärmeentwicklung war zu beobachten. Nach Zugabe von 5 g (0.066 Mol) Toluol zum Komplex, den wir wieder auf -80° abgekühlt hatten, trat lebhafte Rotfärbung auf. Das Gemisch, das sich in zwei Phasen teilte, ließen wir unter kräftigem Schütteln langsam auf Zimmertemperatur erwärmen und über Nacht stehen. Dann wurde auf Eis gegossen, durch Zugabe von wenig Äther die organische Phase abgesondert und die wäßr. Phase ausgeäthert. Nach dem Trocknen wurden die vereinigten Ätherphasen destilliert. Beim Sdp. $204-205^{\circ}$ wurden 1.5 g (30% d. Th.) *p*-Toluylaldehyd gewonnen.

2. Formyl-fluoroborat

a) Herstellung: 10 g (0.145 Mol) BF_3 ließen wir bei der Temperatur der flüssigen Luft ausfrieren und fügten langsam 7 g (0.145 Mol) auf -100° abgekühltes Formylfluorid (Schmp. -140 bis -141°) zu, das bei der Temperatur der flüssigen Luft ebenfalls erstarrte. Bei langsamer Erwärmung schmolz das Gemisch bei -115 bis -110° . Nachdem der geringe BF_3 -Überschuß abdestilliert war (bei der Zugabe von Formylfluorid ist wegen seiner Flüchtigkeit immer mit Verlusten zu rechnen), blieb die der Theorie entsprechende Menge von 17 g Komplex zurück. Schmp. -112° . Der Komplex zeigt schon im geschmolzenen Zustand eine ziemlich starke BF_3 -Tension, über -50° tritt starke Zersetzung auf.

b) Hydrolyse: Aus 0.53 g Formylfluorid gebildeter Borfluorid-Komplex (1.28 g (0.011 Mol) wurde mit einer überschüssigen Menge kalt gesättigter K_2SO_4 -Lösung zersetzt.

Einen 500-ccm-Meßkolben füllten wir mit der wäßrigen Lösung bis zur Marke und titrierten 10 ccm dieser Lösung mit n_{10} NaOH in Gegenwart von Phenolphthalein. Es wurden 4.37 ccm n_{10} NaOH verbraucht (ber. 4.42 ccm).

c) Reaktion mit Toluol: Versetzte man bei -80° 5 g (0.043 Mol) des Komplexes mit 10 g (0.11 Mol) Toluol, so trat eine lebhafte Färbung auf, und das Gemisch trennte sich in eine untere rote, ölige sowie eine obere, farblose Phase. Nach 5 Stdn. ließen wir das Reaktionsgemisch sich langsam auf Zimmertemperatur erwärmen und arbeiteten anderen Tags wie unter c). auf. Ausb. 2 g (38.8% d. Th.) *p*-Toluylaldehyd, Sdp. $204-205^{\circ}$. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, Schmp. $233-234^{\circ}$.

d) Reaktion mit Anisol: Ausgehend von 5 g (0.043 Mol) des Komplexes wurde mit Anisol, wie unter c) beschrieben, umgesetzt. Es konnten weniger als 0.5 g *p*-Anisaldehyd in Form des 2,4-Dinitrophenylhydrazons (Schmp. $253-254^{\circ}$) gefaßt werden. Daneben bildeten sich Phenol und ungefähr 1.5 g Harz infolge der Polymerisation des *p*-Anisaldehyds.

e) Reaktion mit Methanol: Zu 5 g (0.043 Mol) Komplex gaben wir bei -80° 10 ccm absol. Methanol. Das Gemisch ließen wir langsam erwärmen und destillierten inzwischen einen Teil des BF_3 und HF ab. Nach Entfernung des HF gaben wir NaF zu der Lösung und destillierten sie am anderen Tag nach dem Abfiltrieren des anorganischen Fluorids ab. Ausb. 1.5 g (58.1% d. Th.) Methylformiat, Sdp. 32° .

f) Reaktion mit Äthanol bzw. *n*-Propanol: Analog konnten wir aus je 5 g (0.043 Mol) des Komplexes 1.8 g (56.3% d. Th.) Äthylformiat, Sdp. 54° , bzw. 1.7 g (44.8% d. Th.) Propylformiat, Sdp. 81° , erhalten.

3. Acetyl-fluoroborat

a) Reaktion mit Benzol: Aus 6.2 g (0.1 Mol) Acetylfluorid bereiteten wir entspr. der Vorschrift von Seel*) den Acetylfluorid-Borfluorid-Komplex. Nach Abtreiben des BF_3 -Überschusses gaben wir zu dem noch auf -50° gehaltenen Reaktionsgemisch 12 g absol. Benzol, das sofort erstarrte. Die feste Masse verrührten wir mit einem Glasstab und ließen sie sich langsam auf Zimmertemperatur erwärmen. Färbung und BF_3 -Entwicklung konnte beobachtet werden. Das Gemisch ließen wir bei Zimmertemperatur bis zum andern Tag stehen, dann ätherten wir aus, wuschen es zweimal mit Wasser und trockneten. Nach Abdestillieren des Äthers und überschüss. Benzols gewannen wir bei Sdp. $203\text{--}204^\circ$ 10.5 g Acetophenon (87.5% d. Th.).

b) Reaktion mit *n*-Propanol: 7.2 g (0.13 Mol) festem BF_3 fügten wir bei der Temperatur flüssiger Luft 6.2 g (0.1 Mol) Acetylfluorid zu und ließen das feste Gemisch unter Rühren bis zur Entfernung des BF_3 -Überschusses sich langsam erwärmen. Bei -50° gaben wir 8 g vorher abgekühltes *n*-Propanol (0.13 Mol) hinzu und ließen es unter starkem Rühren sich auf Zimmertemperatur erwärmen. Nach 6 stdg. Aufbewahren wurde ausgeäthert, der Extrakt mit 20-proz. CaCl_2 -Lösung gewaschen, dann mit festem CaCl_2 getrocknet. Beim Sdp. $100\text{--}101^\circ$ gewannen wir im Laufe der Fraktionierung der Ätherlösung 9.1 g (90.5% d. Th.) Propylacetat.

4. Propionyl-fluoroborat

a) Herstellung: 6.8 g (0.1 Mol) BF_3 ließen wir bei der Temperatur flüssiger Luft ausfrieren, dann gossen wir 7.6 g (0.1 Mol) vorher stark abgekühltes Propionylfluorid hinzu, das bei der Temperatur flüssiger Luft ebenfalls erstarrte. Dann ließen wir die Temperatur langsam auf -110° steigen, wobei das Gemisch schmolz. Nach dem Abtreiben des geringen BF_3 -Überschusses blieb die der Theorie entsprechende Komplex-Menge zurück. Schmp. $20\text{--}23^\circ$.

b) Reaktion mit Benzol: 7.2 g Propionyl-fluoroborat ließen wir auf die unter 3a) beschriebene Weise mit 3.9 g (0.05 Mol) Benzol reagieren. Beim Sdp. $217\text{--}218^\circ$ gewannen wir 5.6 g (83.5% d. Th.) Propiophenon.

c) Reaktion mit Isopropylalkohol: Aus 7.2 g Komplex und 4 g (0.065 Mol) vorher abgekühltem Isopropylalkohol nach 3b). Ausb. 4.93 g (85% d. Th.) Isopropylpropionat, Sdp. $110\text{--}112^\circ$.

5. Butyryl-fluoroborat

a) Reaktion mit Benzol: 6.8 g (0.1 Mol) Bortrifluorid ließen wir bei der Temperatur flüssiger Luft ausfrieren, dann gaben wir 9 g (0.01 Mol) vorher stark abgekühltes Butyrylfluorid hinzu, das sofort erstarrte. Die Temperatur ließen wir langsam auf -110° steigen, wo das Gemisch schmolz. Nach dem Abtreiben des geringen BF_3 -Überschusses ließen wir den zurückgebliebenen Komplex, dessen genauer Schmelzpunkt nicht bestimmbar war, unmittelbar, wie unter 3a) beschrieben, mit 7.8 g (0.1 Mol) Benzol reagieren und arbeiteten ebenso auf. Beim Sdp. $231\text{--}232^\circ$ wurden 13.1 g (88.5% d. Th.) Butyrophenon gewonnen.

b) Reaktion mit Isopropylalkohol: Aus 4.5 g (0.05 Mol) Butyrylfluorid bereiteten wir in gleicher Weise wie unter 4a) den Borfluorid-Komplex und ließen ihn dann mit 4 g (0.05 Mol) vorher abgekühltem Isopropylalkohol wie unter 3b) reagieren. Ausb. 5.57 g (87% d. Th.) Isopropylbutyrat, Sdp. 128° .

6. Isobutyryl-fluoroborat

Reaktion mit Benzol: 6.8 g (0.1 Mol) bei der Temperatur flüssiger Luft gefrorenes BF_3 ließen wir mit 9 g (0.1 Mol) Isobutyrylfluorid wie unter 4a) reagieren. Die Umsetzung des gebildeten Komplexes mit 7.8 g (0.1 Mol) Benzol ergab 12.9 g (87% d. Th.) Isobutyrophenon; Sdp. $220\text{--}221^\circ$.

7. Valeryl-fluoroborat

Reaktion mit Benzol: Aus 6.8 g (0.1 Mol) BF_3 , 10 g (0.1 Mol) Valeriansäure-fluorid und 7.8 g (0.1 Mol) Benzol gewannen wir wie bei 5a) 13.1 g (81.5% d. Th.) Valerophenon, Sdp. 247–249°.

8. Chloracetyl-fluoroborat

Reaktion mit Benzol: Aus 9.5 g (0.1 Mol) Chloracetylfluorid bereiteten wir wie unter 3a) den Borfluorid-Komplex. Durch Reaktion des Komplexes mit 7.8 g (0.1 Mol) Benzol gewannen wir in der üblichen Weise 13.4 g (87% d. Th.) Phenacylchlorid, Sdp. 245–247°.

128. Alfred Dornow und Friedrich Ische: Herstellung von Mannich-Basen aus Oxo-acetylenverbindungen. Synthesen mit Acetylenverbindungen, II. Mitteil.¹⁾

[Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover]
(Eingegangen am 11. November 1955)

Durch Umsetzung von Propargylaldehyd-diäthylacetal, 1-Methoxy-buten-(1)-in-(3) und Hexin-(1)-on-(5) mit Formaldehyd und sekundären Aminen wurde eine Reihe von tertiären Mannich-Basen dargestellt. Mit Lithiumaluminiumhydrid ließ sich deren Dreifachbindung zur Doppelbindung hydrieren. Die Addition von Methanol bzw. Wasser an die Mannich-Basen in saurem und alkalischem Medium wird beschrieben. Reaktionsweg und Konstitution der erhaltenen Verbindungen werden an Hand von Infrarot-Spektren diskutiert.

Die Reaktion von Acetylenverbindungen mit Formaldehyd und sekundären Aminen wird zum ersten Male von C. Mannich und F. T. Chang²⁾ beschrieben, die Phenylacetylen und verschiedene substituierte Phenylacetylene zu den entsprechenden tertiären Basen umsetzten. Später wurden auch aliphatische Acetylenverbindungen³⁾, Vinylacetylen⁴⁾, Diacetylen⁵⁾, Hydroxyacetylenverbindungen³⁾ und Aminoacetylene⁶⁾ zu dieser Reaktion herangezogen. Alle diese Umsetzungen gelingen ohne Katalysator, während Acetylen selbst⁷⁾ nur bei Anwesenheit von Kupfersalzen reagiert.

Diese Synthese von tertiären Aminen wurde nun auf Acetylenverbindungen übertragen, die in α -, β - oder γ -Stellung zur Dreifachbindung eine Carbonylgruppe enthalten. Als Vertreter der α -Oxo-alkine benutzten wir zunächst

¹⁾ I. Mitteil.: A. Dornow u. F. Ische, *Angew. Chem.* **67**, 653 [1955].

²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 418 [1933].

³⁾ E. R. H. Jones, I. Marszak u. H. Bader, *J. chem. Soc. [London]* **1947**, 1578; s. a. I. Marszak, M. Diamant u. J. P. Guermont, *Mém. Serv. chim. État* **35**, 67 [1950]; *C. A.* **46**, 7045f [1952].

⁴⁾ D. D. Coffman, *J. Amer. chem. Soc.* **57**, 1978 [1935]; s. a. W. H. Carothers u. E. J. du Pont, *Amer. Pat.* 2110199; *C.* **1938** I, 3821.

⁵⁾ W. Franke u. W. Thiele, *Dtsch. Bundes-Pat.* 879990; *C.* **1954**, 4944.

⁶⁾ J. D. Rose u. B. C. L. Weedon, *J. chem. Soc. [London]* **1949**, 782.

⁷⁾ W. Reppe, E. Keyssner u. O. Hecht, *Dtsch. Reichs-Pat.* 724759 [1942]; *C.* **1942** II, 2970.