

aus dem sich beim Erkalten die Triazine in Form orangefarbener Nadeln ausschieden und dann zur Reinigung aus Petroläther umkristallisiert wurden. Auch bei 11 wurde der Alkohol abgedampft und der Rückstand mit Benzin ausgekocht. Um daraus das Triazin zu gewinnen, mußte anschließend mit verd. Salzsäure ausgeschüttelt und die salzsaure Lösung unter Eiskühlung alkalisch gemacht werden. Das dabei ausfallende Triazin wurde aus Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle umkristallisiert. Das 5,6-Dimethyl-3-[*p*-nitro-benzyl]-1,2,4-triazin wurde aus der alkoholischen Lösung durch Wasserezusatz ausgefällt und aus verd. Äthanol umkristallisiert.

Angaben über Ausbeuten und Löslichkeiten sind in Tafel 3 enthalten.

294. Hans Meerwein, Peter Borner¹⁾, Otto Fuchs²⁾, Hans Jürgen Sasse³⁾, Heinz Schrodt⁴⁾ und Jürgen Spille: Reaktionen mit Alkylkationen⁵⁾

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg]

(Eingegangen am 6. Juni 1956)

Es werden eine Reihe säurekatalysierter Reaktionen unter Verwendung von Trialkyloxoniumsalzen an Stelle von Protonsäuren durchgeführt. In diesen Fällen gelingt nicht nur die Darstellung der primären Anlagerungsprodukte der Alkylkationen an die zu aktivierende Verbindung, sondern auch die Isolierung zahlreicher, bei den verschiedenen Reaktionen auftretender Zwischenprodukte. Damit ist es möglich, den Mechanismus einer Reihe säurekatalysierter Reaktionen auf präparativem Wege zu beweisen.

Die Alkylkationen existieren, ebenso wie die Protonen, nicht in freiem Zustande. Jedoch verhalten sich die Trialkyloxoniumionen $[R_3O]^{\oplus}$ wie freie Alkylkationen, ebenso wie das Hydroxoniumion die Eigenschaften des freien Wasserstoffions zeigt. Auf Grund ihres stark ausgeprägten elektrophilen Charakters besitzen die Alkylkationen die Eigenschaften starker Säuren. Als solche vereinigen sie sich mit sämtlichen einfachen Anionen, sofern dieselben zur Bildung homöopolarer Verbindungen befähigt sind. Aus diesem Grunde sind nur Trialkyloxoniumsalze mit Anionen solcher Säuren beständig, die keine Ester bilden. Das sind in erster Linie die Halogenosäuren, unter denen die Borfluorwasserstoffsäure und die Hexachloroantimonsäure besonders gut kristallisierende Trialkyloxoniumsalze bilden.

Ebenso wie mit den nichtkomplexen Anionen, die wie Basen wirken, vereinigen sich die Alkylkationen mit sämtlichen organischen Basen, ganz gleichgültig, ob es sich um stickstoff-, sauerstoff- oder schwefelhaltige Basen handelt. Tafel 1 gibt eine kleine Auswahl der zahlreichen von uns durchgeführten Umsetzungen von Trialkyloxoniumsalzen mit organischen Basen⁶⁾.

¹⁾ Dissertat. Marburg 1955.

²⁾ Dissertat. Marburg 1951.

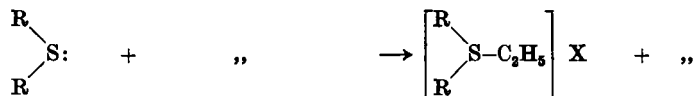
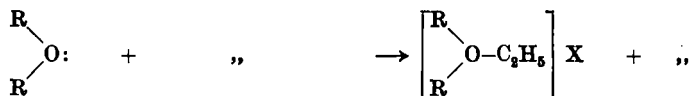
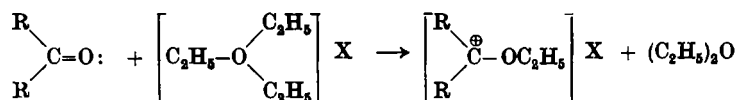
³⁾ Dissertat. Marburg 1956.

⁴⁾ Dissertat. Marburg 1953.

⁵⁾ Nach einem Vortrage, gehalten bei der Firma Schering A.G., Berlin, am 17. 11. 1955, anlässlich des 75. Geburtstages von Herrn Professor Dr. Walter Schoeller.

⁶⁾ H. Meerwein u. Mitarbb., J. prakt. Chem. [2] 147, 257 [1937]; 154, 83 [1939]; Chem. Ber. 89, 209 [1956].

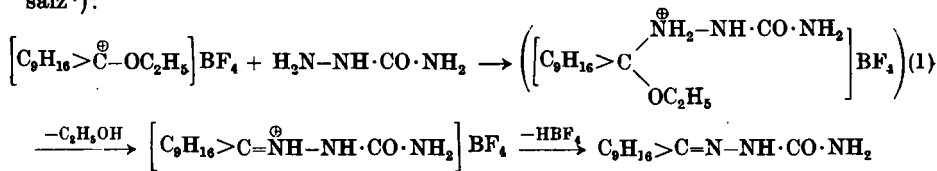
Tafel I. Umsetzungen von Trialkyloxoniumsalzen mit organischen Basen



Ebenso wie durch die Protonen werden die C=O- und C≡N-Bindung durch die Anlagerung der Alkykationen unter Verschiebung der leicht polarisierbaren π-Elektronenbindung aktiviert unter Bildung von Verbindungen mit den ausgeprägt elektrophilen Eigenschaften der Carboniumionen.

Die Additionsprodukte der Alkykationen an die organischen Basen zeichnen sich im Gegensatz zu den entsprechenden Additionsprodukten der Protonen durch eine bemerkenswerte Beständigkeit aus und lassen sich in Form der Fluorborate oder Hexachloroantimonate meist leicht in reinem Zustande gewinnen. Sie eignen sich daher vorzüglich als Modellsubstanzen zur Untersuchung des Reaktionsmechanismus säurekatalysierter Reaktionen. Da sich die Alkykationen nicht so leicht von ihrem Bindungsort ablösen wie die Protonen, gelingt in vielen Fällen die Isolierung von Zwischenprodukten, die sich bei der Verwendung von Säuren als Katalysatoren nicht fassen lassen.

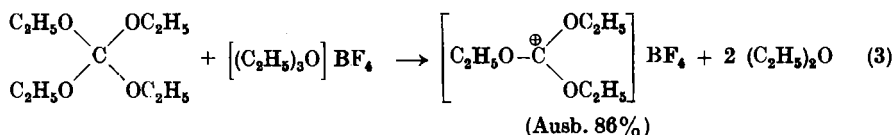
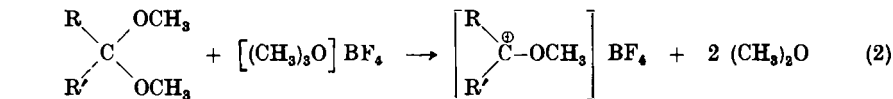
So läßt sich z. B. zeigen, daß bei der säurekatalysierten Semicarbazonbildung nur das freie Semicarbazid, nicht aber dessen Salze, mit der aktivierten Carbonylverbindung reagieren unter primärer Bildung von Semicarbazonsalzen, aus denen erst durch Basen das Semicarbazon in Freiheit gesetzt wird. Als Modellsubstanz für diese Versuche diente das aus Campher und Triäthylloxonium-fluorborat entstehende Oxonium- bzw. Carboniumsalz⁷⁾:



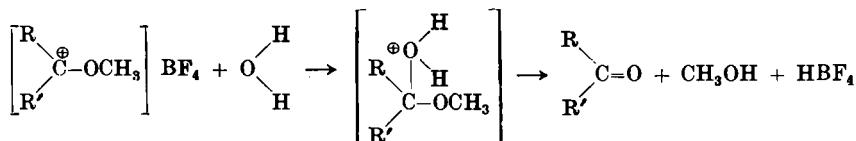
⁷⁾ Wir bezeichnen im folgenden die von den Carbonylverbindungen durch Aufnahme eines Alkykations abgeleiteten Ionen teils als Oxonium- teils als Carbonium-Ionen, je nachdem wir ihre Beziehungen zu den Carbonylverbindungen oder ihre Reaktionsweise besonders betonen wollen. Formelmäßig ließe sich diese doppelte Beziehung durch das Symbol >C=O zum Ausdruck bringen, das wir im folgenden gelegentlich verwenden.

Damit wird eine sehr sorgfältige kinetische Untersuchung von J. B. Conant und P. D. Bartlett⁸⁾ auf präparativem Wege bestätigt, die feststellten, daß die Geschwindigkeit der Semicarbazonbildung bei einer bestimmten, im sauren Bereich liegenden Wasserstoffionenkonzentration ein Maximum besitzt. Daraus wird geschlossen, daß die Funktion des Wasserstoffions eine doppelte ist, es wirkt aktivierend auf die Carbonylgruppe, dagegen inaktivierend auf das Semicarbazid. Irgendwelche Zwischenprodukte zum Beweise der Richtigkeit dieser Schlußfolgerung konnten nicht isoliert werden.

Ein weiteres Beispiel bilden Modellversuche zum Mechanismus der sauren Hydrolyse der Acetale und Orthosäureester. Hier wurde bereits die Zwischenbildung von Alkoxy-carboniumsalzen angenommen, ohne daß ihre Isolierung gelang⁹⁾. Die Einwirkung von Trialkyloxonium-fluoroboraten auf Acetale und Orthosäureester führt leicht zu ausgezeichnet kristallisierenden Mono-, Di- und Trialkoxy-carbonium-fluoroboraten. Damit wird die Richtigkeit der bisherigen Annahme über den Verlauf der Acetal- und Orthosäureester-Hydrolyse bewiesen. Natürlich wird in diesem Falle im Verlaufe der Reaktion Äther und nicht, wie bei der Verwendung von Protonsäuren, Alkohol abgespalten:



Die Alkoxy-carboniumsalze, von denen wir eine große Zahl, z. T. nach anderen Methoden hergestellt haben, sind außerordentlich reaktionsfähige Verbindungen und entsprechen den durch Protonen aktivierten Formen der Aldehyde, Ketone und Carbonsäureester, in die sie bei der Behandlung mit Wasser übergehen. Der Verlauf dieser Hydrolyse, die den zweiten Schritt der Acetal- und Orthosäureester-Hydrolyse darstellt, besteht zweifellos in der Anlagerung von Wasser und der sich anschließenden Abspaltung von Alkohol, doch konnten wir derartige Anlagerungsprodukte bisher nicht mit Sicherheit nachweisen:



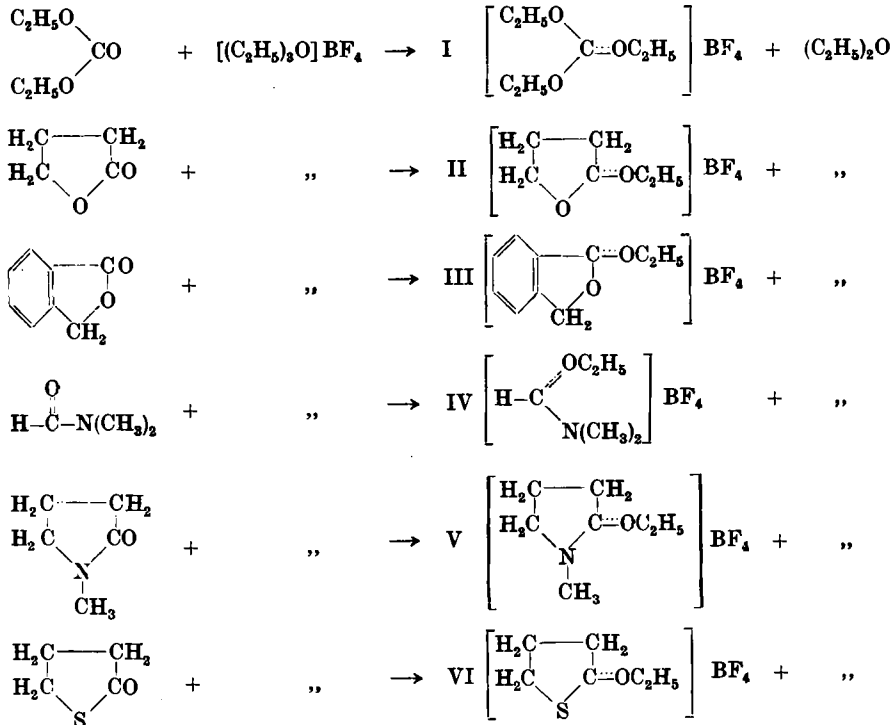
Bei Verbindungen mit zwei verschiedenen oder verschiedenartig gebundenen Atomen mit unverbundenen Elektronenpaaren gestattet die Umsetzung mit Trialkyloxoniumsalzen zu entscheiden, an welches der beiden Atome sich das Alkylation und demgemäß bei den säurekatalysierten Reaktionen auch das Proton addiert. Wir haben nach dieser Richtung hin die Carbonsäure-

⁸⁾ J. Amer. chem. Soc. 54, 2881 [1932].

⁹⁾ M. M. Krevoy u. R. W. Taft jr., J. Amer. chem. Soc. 77, 5590 [1955].

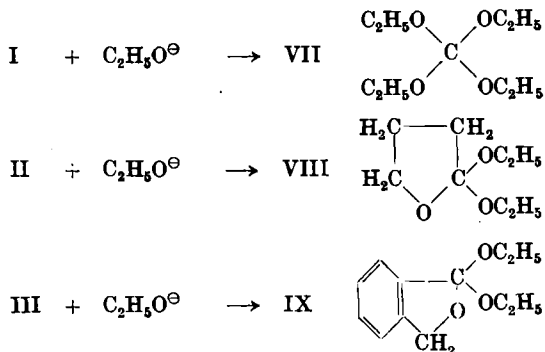
ester, Lactone, Säureamide, Lactame und Thiolactone untersucht. Es ließ sich zeigen, daß sich die Alkylkationen in allen Fällen an das Carbonylsauerstoffatom addieren.

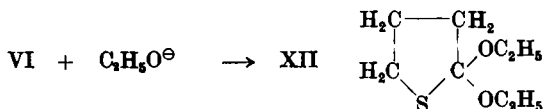
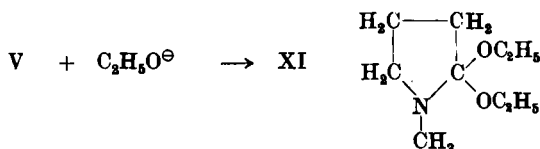
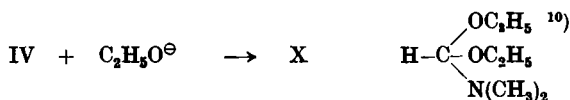
Tafel 2. Umsetzungen von Trialkyloxoniumsalzen mit Carbonsäureestern, Lactonen, Säureamiden, Lactamen und Thiolactonen



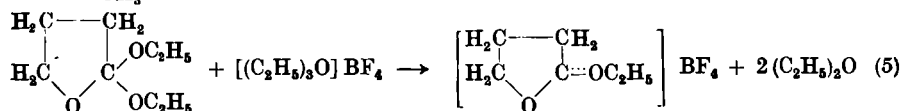
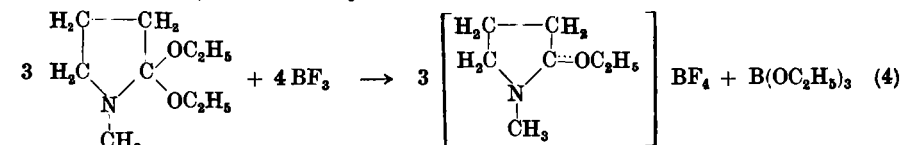
Die Konstitution der so entstehenden gut kristallisierenden Fluoroborate wurde in allen Fällen durch Umsetzung mit Alkalialkoholaten geführt, die in sehr glatter Reaktion zu Orthosäureestern bzw. Orthosäureester-Derivaten führt:

Tafel 3

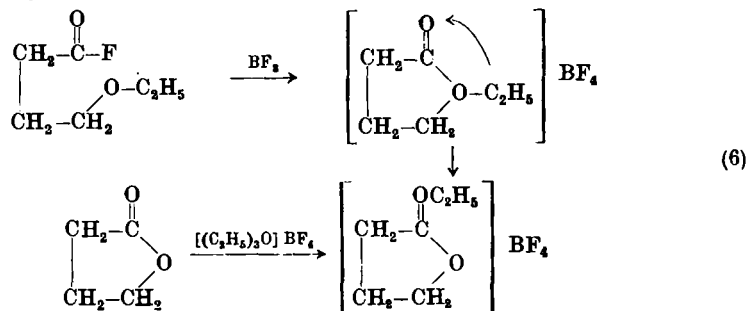




Ergänzt wird dieser Konstitutionsbeweis durch die glatte Rückverwandlung der entstandenen Orthosäureester bzw. Orthosäureester-Derivate in die ursprünglichen Oxoniumsalze bei der Behandlung mit Borfluorid¹¹⁾ oder Triäthylloxonium-fluoroborat, z. B.:

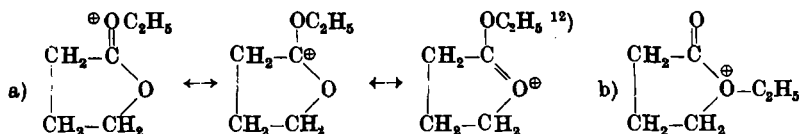


Die bevorzugte Neigung der Alkylkationen zur Addition an die Carbonylgruppe ist so groß, daß, wenn man auf einem anderen, eindeutigen Wege versucht, ein *O*-Äthyl-butylolactonium-fluoroborat aufzubauen, in dem die Äthylgruppe an das Brückensauerstoffatom gebunden ist, eine Umlagerung in das isomere Salz unter Wanderung des Äthylkations an das Carbonylsauerstoffatom eintritt. So erhält man bei der Einwirkung von Borfluorid auf das γ -Äthoxy-buttersäurefluorid das gleiche Oxoniumsalz wie bei der Umsetzung von Butylolacton mit Triäthylloxonium-fluoroborat:



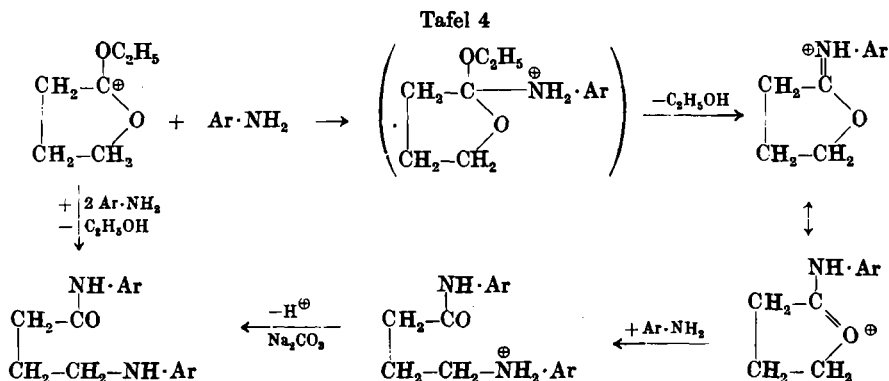
¹⁰⁾ Die weitere Untersuchung der auf diesem Wege zugänglich gewordenen, außerordentlich reaktionsfähigen N-haltigen Orthosäureester-Derivate möchten wir uns ausdrücklich vorbehalten. ¹¹⁾ Vergl. H. Meerwein u. Mitarbb., *Angew. Chem.* **67**, 375 [1955].

Der Grund für die verschiedene Stabilität der beiden isomeren Oxoniumsalze ist auf Grund der Mesomerielehre leicht verständlich. Das Oxoniumion (a) ist stark resonanzstabilisiert, das Oxoniumion (b) dagegen nicht.



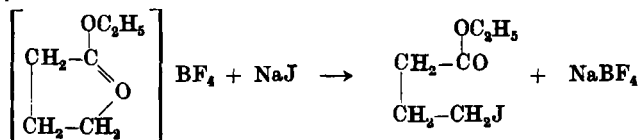
Von den verschiedenen, oben angeführten, durch Anlagerung von Alkykationen aktivierten Carbonylverbindungen haben wir uns besonders eingehend mit den Reaktionen der *O*-Alkyl-butylolactonium-fluorborate beschäftigt.

Sie liefern beim kurzen Erwärmen mit primären aromatischen Aminen in Methylenchlorid-Lösung sehr glatt γ -Arylamino-buttersäurearylide. Durch Verwendung verschiedener Amine haben wir die hierbei auftretenden Zwischenprodukte, mit Ausnahme des allerersten Additionsproduktes, isolieren können, so daß der Reaktionsverlauf im Sinne des folgenden Schemas bewiesen werden konnte:



Ebenso wie bei der Semicarbazonebildung addiert sich nur das freie Amin, nicht aber das Aminalsalz an das Lactoniumion. Es verdient bemerkt zu werden, daß wir bei diesen Umsetzungen keine Äthylierung des Amins beobachtet haben, ein Zeichen dafür, wie fest die Äthylgruppe an dem Sauerstoffatom der Carbonylgruppe haftet.

¹²⁾ Im Sinne dieser Grenzstruktur verläuft die Bildung von γ -Jod-buttersäureester bei der Einwirkung von Natriumjodid in Acetonitril auf das *O*-Äthyl-butylolactonium-fluorborat:

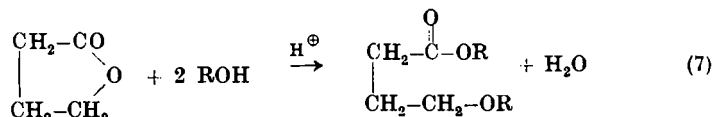


Der nahezu quantitative Verlauf der Reaktion hat uns anfangs veranlaßt, eine Bindung der Äthylgruppe an das Brückensauerstoffatom für wahrscheinlich zu halten (s. *Angew. Chem.* 68, 481 [1951]).

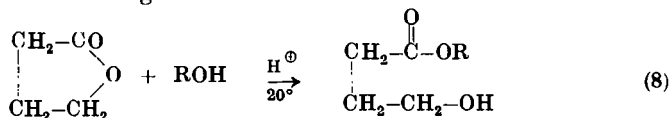
Bei der analogen, säurekatalysierten Umsetzung des Butyrolactons mit primären aromatischen Aminen begegnet man den gleichen Verhältnissen wie bei der säurekatalysierten Semicarbazonbildung. Das Wasserstoffion aktiviert das Butyrolacton, inaktiviert aber das Amin. Die Reaktion gelingt daher nur mit ganz schwach basischen Aminen, z. B. dem 2.4-Dichlor-anilin. Auch dann verläuft die Reaktion angesichts der sehr geringen Konzentration an dem durch Protonen aktivierten Butyrolacton nur schwierig. Beim 1stdg. Erhitzen von 0.1 Mol Butyrolacton mit 0.05 Mol 2.4-Dichlor-anilin und 4 g Natriumhydrogensulfat auf 160° erhielten wir das γ -[2.4-Dichlor-anilino]-buttersäure-[2.4-dichlor-anilid] nur in einer Ausbeute von 14% d. Theorie. Bei Verwendung der stärker basischen Amine, z. B. *p*-Toluidin, erhält man ausschließlich *N*-Aryl-pyrrolidone, die sich auch in Gegenwart von Säuren nicht mehr weiter mit Aminen umsetzen¹³).

Die zweite von uns eingehend untersuchte Reaktion ist die Umsetzung der *O*-Alkyl-butyrolactonium-fluoroborate mit Alkoholen.

Das Butyrolacton liefert nach einem Patent¹⁴) beim längeren Erhitzen mit Alkoholen auf höhere Temperaturen in Gegenwart geringer Mengen Schwefelsäure γ -Alkoxy-buttersäureester:



Wir konnten leicht zeigen, daß die Reaktion mit der Bildung der γ -Hydroxy-buttersäureester beginnt:



Sie entstehen in reversibler, der Umesterung entsprechender Reaktion aus den Komponenten bereits bei Zimmertemperatur. Wegen der leichten Rückverwandlung in Butyrolacton erfolgt ihre Isolierung am besten über die Acetylverbindungen. Die Entstehung von γ -Alkoxy-buttersäuren konnte nicht nachgewiesen werden¹⁵).

Die Umwandlung der γ -Hydroxy-buttersäureester in die γ -Alkoxy-buttersäureester, die wahrscheinlich über zurückgebildetes Butyrolacton verläuft, erfolgt schwierig und erfordert mehrstündiges Erhitzen auf 150–200°. Auch so ist das Ergebnis wenig befriedigend.

Sehr glatt und bereits bei Zimmertemperatur entstehen dagegen die γ -Alkoxy-buttersäureester bei der Einwirkung von Alkoholen auf die

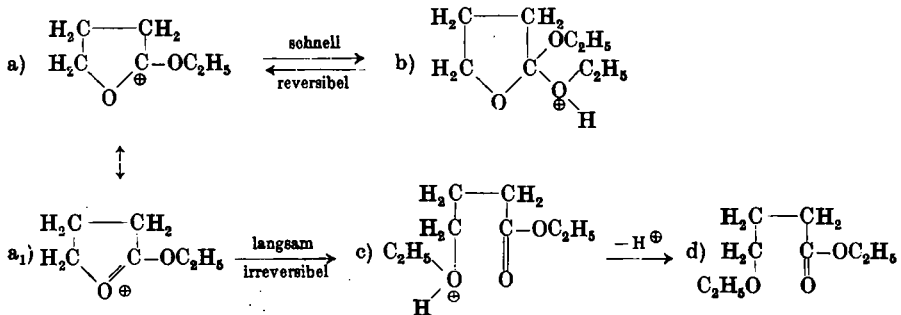
¹³) Bei Verwendung sekundärer aliphatischer Amine, die keine Pyrrolidone bilden können, hat W. Reppe (Liebigs Ann. Chem. 596, 174 [1956]) disubstituierte γ -Aminobuttersäureamide erhalten.

¹⁴) I. G.-Farbenindustrie, Dtsch. Reichs-Pat. 745312 (1941); C. 1944 II, 164.

¹⁵) Ganz analog verläuft die alkalikatalysierte Anlagerung von Alkoholen an Butyrolacton (E. Y. Spencer u. G. F. Wright, J. Amer. chem. Soc. 63, 1281 [1941]).

O-Alkyl-butylolactonium-fluorborate. Der gesamte Reaktionsverlauf kann durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:

Tafel 5

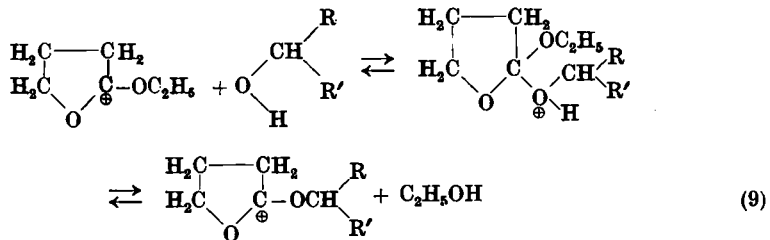


Danach reagieren die *O*-Alkyl-butylolactonium-fluorborate mit Alkoholen, entsprechend den beiden verschiedenen Grenzstrukturen a und a₁, in zweierlei Weise:

1. sehr leicht und rasch in reversibler Reaktion unter Einlagerung des Alkohols in die Oktettlücke des die Alkoxygruppe tragenden Kohlenstoffatoms (a → b).

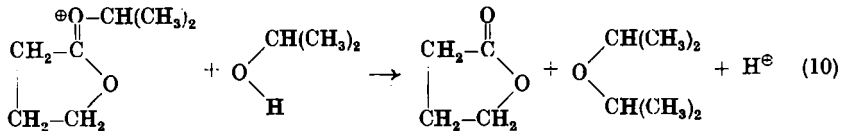
2. in langsamer irreversibler Reaktion durch Anlagerung an das γ-Kohlenstoffatom unter Bildung von γ-Alkoxy-buttersäureestern (a₁ → c → d).

Eine Reaktion der ersten Art beobachtet man bei Zugabe eines sekundären Alkohols (Isopropylalkohol, sek.-Butylalkohol) zum *O*-Äthyl-butylolactonium-fluorborat. Fast augenblicklich scheidet sich in ausgezeichneter Ausbeute ein neues, schwerer lösliches Lactonium-fluorborat ab, in dem die Äthylgruppe durch die dem sekundären Alkohol entsprechende Alkylgruppe ersetzt ist:



In einzelnen Fällen haben wir noch eine dritte Reaktionsweise der *O*-Alkyl-butylolactonium-fluorborate mit Alkoholen beobachtet, die im Sinne der dritten mesomeren Grenzform des Kations mit der positiven Ladung am Carbonylsauerstoffatom verläuft, nämlich die Abspaltung der Alkylgruppe in Form von Äther unter Rückbildung von Butylolacton. Sie tritt ein, wenn die Alkylgruppe locker an das Sauerstoffatom gebunden ist, z. B. bei sekundären Alkylgruppen. So erhält man bei der Einwirkung von Isopropylalkohol auf das *O*-Isopropyl-butylolactonium-fluorborat neben 33%

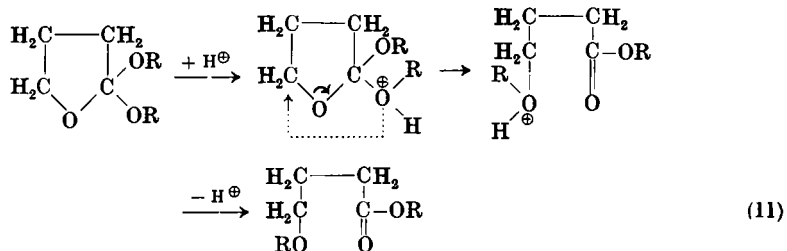
γ -Isopropoxy-buttersäure-isopropylester 44 % Diisopropyläther und Butyrolacton:



Während diese dritte Reaktionsweise bei den *O*-Alkyl-butyrolactonium-fluoroboraten nur in Ausnahmefällen beobachtet wird, bildet sie bei den aus dem Phthalid, *N*-Methyl-pyrrolidon und Thiobutyrolacton durch Umsetzung mit Triäthylxonium-fluoroborat entstehenden Oxoniumfluoroboraten (Formeln III, V und VI) die Regel. In allen Fällen werden bei der Einwirkung von Alkohol auf diese Oxoniumsalze unter Abspaltung von Äther die Ausgangsprodukte zurückgebildet.

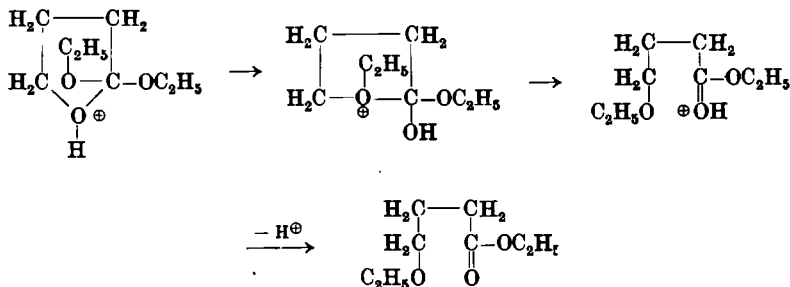
Da die Anlagerung von Alkoholen der ersten Art an die *O*-Alkyl-butyrolactonium-fluoroborate (Schritt a \rightarrow b des obigen Schemas) umkehrbar, diejenige der zweiten Art (Schritt a₁ \rightarrow c) dagegen nicht umkehrbar ist, war anzunehmen, daß sich die primären Additionsprodukte (b) langsam in die Additionsprodukte zweiter Art (c) und weiterhin in die γ -Alkoxy-buttersäureester umlagern würden. Das ist in der Tat der Fall.

Nun lassen sich zwar die primären Additionsprodukte der Alkohole an die *O*-Alkyl-butyrolactonium-fluoroborate vom Typus (b) nicht isolieren, man erhält aber die gleichen Kationen durch Anlagerung eines Protons an die 2,2-Dialkoxy-tetrahydrofurane, deren glatte Bildung bei der Umsetzung der *O*-Alkyl-butyrolactonium-fluoroborate mit Alkalialkoholaten bereits oben erwähnt wurde. Versetzt man die 2,2-Dialkoxy-tetrahydrofurane mit Säuren oder sauren Agenzien (Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure, Chlorwasserstoff, Fluorwasserstoff, Borfluorid), so lagern sie sich unter Selbsterwärmung mit Ausbeuten um 65 % in die isomeren γ -Alkoxy-buttersäureester um:



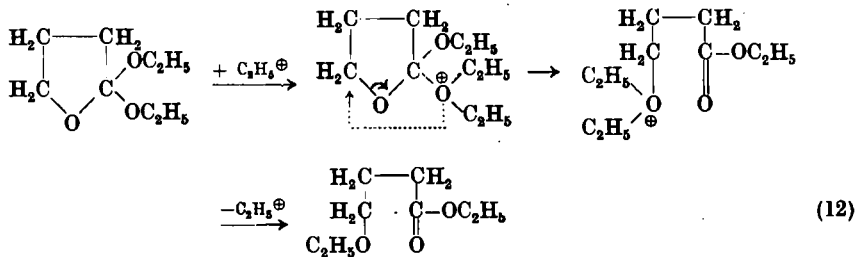
Hierbei bleibt es vorläufig unentschieden, ob das wandernde Alkoholmolekül zwischendurch frei auftritt, oder ob es sich um eine echte intramolekulare Umlagerung handelt. Für die erste Möglichkeit spricht, daß es sich nicht vermeiden läßt, daß ein Teil des Alkohols durch die umlagernde Säure als Ester abgefangen wird, und daß die Ausbeute an γ -Alkoxy-buttersäureestern bei der Durchführung der Umlagerung in alkoholischer Lösung von 65 auf über 80 % ansteigt.

Schließlich erscheint noch eine dritte Formulierung dieser Umlagerung möglich, die unter Wanderung eines Alkoxyanions verläuft und durch das folgende Schema wiedergegeben werden kann:



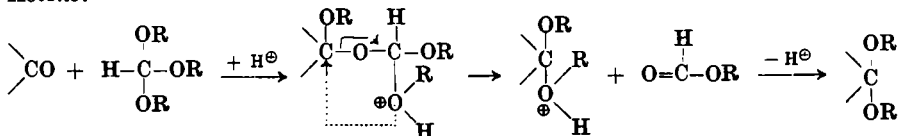
An welches der drei Sauerstoffatome sich das Proton in den 2.2-Dialkoxy-tetrahydrofuranen bevorzugt addiert, ist unbestimmt, da keines der entstehenden Oxoniumionen resonanzstabilisiert ist¹⁶⁾.

Die Umlagerung der 2.2-Dialkoxy-tetrahydrofurane gelingt nicht nur mit Protonsäuren, sondern auch mit Alkylkationen, in diesem Falle unter Wanderung eines Äthermoleküls:



Wie man sieht, genügen in diesem Falle katalytische Mengen an Trialkyloxonium-fluoroboraten (5 Mol %) zur Durchführung der Umlagerung. Die

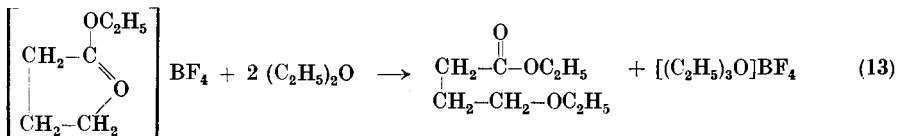
¹⁶⁾ Die Umlagerung der 2.2-Dialkoxy-tetrahydrofurane in die γ -Alkoxy-buttersäureester entspricht vollkommen dem zweiten Schritt bei der Claisenschen Acetalдарstellung durch die säurekatalysierte Einwirkung von Orthoameisensäureester auf Aldehyde und Ketone:



Auch hier spricht die bekannte günstige Wirkung eines Alkoholzusatzes für eine Abspaltung und Wiederanlagerung des wandernden Alkoholmoleküls. Vergl. H. W. Post, J. org. Chemistry 5, 247 [1940]. Auch ein Umlagerungsmechanismus im Sinne der für die Umlagerung der 2.2-Dialkoxy-tetrahydrofurane gegebenen dritten Formulierung unter Wanderung eines Alkoxyanions erscheint möglich.

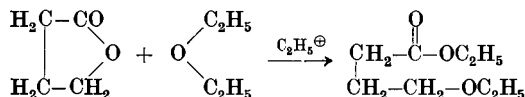
Ausbeute an γ -Äthoxy-buttersäureester beträgt beim $1/2$ stdg. Erwärmen der Komponenten auf $70-75^\circ$ 72.3 % d. Theorie.

Die hierbei angenommene, auf den ersten Blick etwas ungewöhnliche Anlagerung von Äther an das *O*-Äthyl-butyrolactonium-fluoroborat unter Bildung von γ -Äthoxy-buttersäureester und Triäthylxonium-fluoroborat im Sinne der Gleichung



läßt sich beim mehrtägigen Kochen des *O*-Äthyl-butyrolactonium-fluoroborats mit Äther tatsächlich verwirklichen. Das entstandene Triäthylxonium-fluoroborat kann leicht in Form des schwerlöslichen HgJ_3 -Salzes nachgewiesen und annähernd quantitativ bestimmt werden, da keines der von Carbonylverbindungen abgeleiteten Oxoniumsalze mit Natrium-quecksilberjodid eine Fällung gibt. Die Ausbeute an γ -Äthoxy-buttersäureester ist infolge der Unlöslichkeit des *O*-Äthyl-butyrolactonium-fluoroborats in Äther nur gering (7.8 % d. Th.). Sie steigt auf das Doppelte, wenn man die Herstellung des *O*-Äthyl-butyrolactonium-fluoroborats mit der Anlagerung von Äther an das Salz zu einer Operation vereinigt, d. h. wenn man Butyrolacton, in der dreifachen Menge Äther gelöst, mit Triäthylxonium-fluoroborat unter kräftigem Rühren 40 Stdn. zum Sieden erhitzt. Daß sie auch unter diesen Bedingungen nicht höher ist, hängt damit zusammen, daß neben dem γ -Äthoxy-buttersäureester reichliche Mengen höhersiedender Produkte entstehen, die durch Anlagerung von 1 Mol. Äther an 2 bzw. 3 Moll. Butyrolacton entstanden sind²⁾.

Diese durch Alkylkationen katalysierte Anlagerung von Äther an Butyrolacton



läßt sich mit Protonen nicht nachahmen, offenbar, weil die Konzentration an dem durch Protonen aktivierten Butyrolacton angesichts seiner geringen Basizität zu gering ist. In besonders gelagerten Fällen können also die Alkylkationen die Protonen an katalytischer Wirksamkeit übertreffen.

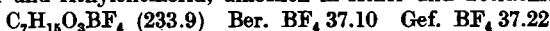
Dem Verband der Chemischen Industrie, den Farbenfabriken Bayer und der Chemischen Fabrik Schering A.G. sind wir für die Unterstützung unserer Arbeiten zu großem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Der Anteil der verschiedenen, in der Überschrift aufgeführten Mitarbeiter ist durch die in Klammern beigegefügt Anfangsbuchstaben gekennzeichnet.

Einwirkung von Triäthylxonium-fluoroboraten auf Kohlensäureester, Butyrolacton, Phthalid, Dimethylformamid, *N*-Methyl-pyrrolidon und Thiobutyrolacton (Formeln s. Tafel 2)

Triäthoxy-carbonium-fluoroborat (I) (B.)¹⁷⁾: 19 g (0.1 Mol) Triäthylxonium-fluoroborat und 25 g (0.21 Mol) trockner Kohlensäure-diäthylester werden im Glycerinbad in einem Kölbchen erhitzt, das mit einem in das Reaktionsgemisch eintauchenden Thermometer und einer mit Aceton-Trockeneis gekühlten Vorlage versehen ist. Bei ca. 60° bilden sich zunächst zwei Schichten, die nach $\frac{3}{4}$ stdg. Erhitzen auf 70 bis 72° verschwinden. Gleichzeitig destilliert ein Gemisch von Äther und etwas Äthylfluorid ab, und es beginnt die Kristallisation des Triäthoxy-carbonium-fluoroborats. Man versetzt mit 30 ccm trockenem Tetrachlorkohlenstoff, kühlt mit Eiswasser und saugt unter Feuchtigkeitsausschluß ab. Erhalten werden 10.5 g (45%) Triäthoxy-carbonium-fluoroborat vom Schmp. 108° im zugeschmolzenen Röhrchen. Das Salz ist löslich in Methylenchlorid und Äthylchlorid, unlöslich in Äther und Tetrachlorkohlenstoff.



Es ist identisch mit dem durch Eintropfenlassen von Borfluorid-ätherat in eine äther. Lösung von Orthokohlensäure-äthylester entstehenden Salz¹⁸⁾. Letztere Darstellungsmethode ist die bequemere und glattere (Ausb. 92% d.Th.).

O-Äthyl-butyrolactonium-fluoroborat (II) (F.): 95 g Triäthylxonium-fluoroborat ($\frac{1}{2}$ Mol) werden in 43 g trocknes Butyrolacton ($\frac{1}{2}$ Mol) eingetragen. Das Salz löst sich klar auf. Nach kurzer Zeit verfärbt sich die Lösung und trennt sich in zwei Schichten. Man trennt diese nach 3 Tagen. Die untere erstarrt beim Abkühlen in einer Kältemischung kristallin. Man saugt unter Kühlung und Feuchtigkeitsausschluß ab. Ausb. an Rohprodukt 88 g (87% d.Th.). Das Salz ist leicht löslich in Methylenchlorid, Chloroform, Äthylchlorid, unlöslich in Äther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. Es kann aus wenig *o*-Tolunitril umkristallisiert werden, doch darf die Temperatur hierbei 50° nicht übersteigen. Farblose Nadeln vom Schmp. 42°. Das Salz ist außerordentlich hygroskopisch und zerfließt an der Luft innerhalb einer halben Minute. Für alle weiteren Umsetzungen ist das Rohprodukt rein genug.



Beim Erhitzen zerfällt das Salz bei etwa 90° in Äthylfluorid und Borfluorid-Butyrolacton, farblose, feine Nadeln vom Schmp. 72–73°. Bei der Behandlung mit einer Natriumjodid-Acetonitril-Lösung erhält man γ -Jod-buttersäure-äthylester (Sdp.₁₂ 94–97°) in einer Ausbeute von 83% d.Theorie. Daneben entsteht eine kleine Menge (7.9%) Äthyljodid.

Die bei der Herstellung des Salzes abgetrennte Oberschicht besteht aus Äther und einer geringen Menge (9%) γ -Äthoxy-buttersäure-äthylester (Sdp. 183–188°), der durch Anlagerung des abgespaltenen Äthers an das Oxoniumsalz entstanden ist (vergl. S. 2078).

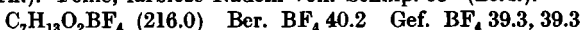
O-Methyl-butyrolactonium-fluoroborat (F.): Aus 24 g Trimethylxonium-fluoroborat¹⁹⁾ (1 Mol.) und 16.7 g (1.2 Moll.) Butyrolacton erhält man nach 12stdg. Reaktionsdauer 29 g (95%) an rohem *O*-Methyl-butyrolactonium-fluoroborat, das, aus Nitrobenzol umkristallisiert, 23 g eines rein weißen Salzes vom Schmp. 60–62° liefert. Unlöslich in Methylenchlorid, Chloroform und Äther, löslich in Nitromethan und Nitrobenzol.



¹⁷⁾ Zur Nomenklatur s. M. S. Newman u. H. L. Gildenhorn, J. Amer. chem. Soc. 70, 317 [1948]. ¹⁸⁾ Angew. Chem. 67, 377 [1955].

¹⁹⁾ Die Darstellung des Trimethylxonium-fluoroborats (J. prakt. Chem. [2] 154, 83 [1940]) aus Triäthylxonium-fluoroborat und Dimethyläther wurde dahingehend abgeändert, daß die Lösung von Triäthylxonium-fluoroborat in Methylenchlorid nur unter Eiskühlung und nicht unter Kühlung mit Äther-Kohlensäure mit trockenem Dimethyläther gesättigt wurde. Schon während des Einleitens des Dimethyläthers scheidet sich das Trimethylxonium-fluoroborat aus, das bei weiterem Zusatz von Methylenchlorid nicht mehr in Lösung geht. Gelegentlich, aber nicht immer, fanden wir den Schmp. des Trimethylxonium-fluoroborats bei 175°, gegenüber der früheren Beobachtung von 143°. Auch G. Wittig (Liebigs Ann. Chem. 598, 142 [1955]) hat diesen hohen Schmp. beobachtet. Wir haben nicht aufklären können, worauf diese hohe Differenz in den Schmp. beruht.

O-Isopropyl-butyrolactonium-fluoroborat (s. Gl. 9) (F.): Das aus 95 g Triäthylxonium-fluoroborat und 43 g Butyrolacton erhaltene rohe *O*-Äthyl-butyrolactonium-fluoroborat versetzt man mit 60 g trockenem, eiskaltem Isopropylalkohol. Nach kurzem Umrühren erstarrt die ganze Masse. Nach Zugabe von weiteren 50 ccm eiskaltem Isopropylalkohol wird abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. Zur Reinigung wird das Salz in Methylenchlorid gelöst und durch tropfenweisen Zusatz von Äther ausgefällt. Ausb. an reinem Isopropyl-butyrolactonium-fluoroborat 76 g (70.3% d.Th.). Feine, farblose Nadeln vom Schmp. 63° (Zers.).



Bei der Behandlung des Salzes mit Natriumjodid in Acetonitrillösung erhält man γ -Jod-buttersäure-isopropylester (Sdp.₁₄ 103–105°) in einer Ausb. von 84.3% und 4.2% Isopropyljodid.

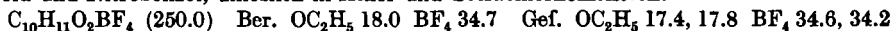
O-sek.-Butyl-butyrolactonium-fluoroborat (F.): Darstellung wie das vorhergehende Salz, Schmp. 49–50°.



Bei der Behandlung des Salzes mit Natriumjodid in Acetonitril erhält man 94.7% γ -Jod-buttersäure-*sek.*-butylester (Sdp.₁₄ 108–111°) und 5.2% *sek.*-Butyljodid.

Bei der Einwirkung von *tert.*-Butylalkohol auf das *O*-Äthyl-butyrolactonium-fluoroborat entsteht kein neues Oxoniumsalz, vielmehr erhält man Triisobutylen (Sdp.₁₄ 58 bis 61°) in einer Ausbeute von 62.8% und 15.1% γ -Äthoxy-buttersäure-*tert.*-butylester vom Sdp.₁₄ 74–77°.

O-Äthyl-phthalidium-fluoroborat (III) (Sa.): 40.2 g Phthalid (0.3 Mol) und 57 g Triäthylxonium-fluoroborat (0.3 Mol) werden in 50 ccm Äthylenchlorid unter Umschütteln gelöst. Nach 2 Tagen wird das in kompakten Kristallen ausgefallene Oxoniumsalz abgesaugt und zweimal mit Äthylenchlorid und einmal mit Äther nachgewaschen. Erhalten 66 g *O*-Äthyl-phthalidium-fluoroborat (88% d.Th.); Schmp. 107–108° (Zers.). Leicht löslich in Acetonitril und Nitromethan, löslich in Methylenchlorid und Nitrobenzol, unlöslich in Äther und Tetrachlorkohlenstoff.



Das Salz ist für ein Oxoniumsalz ungewöhnlich beständig, was auf die Einbeziehung des Benzolringes in das Mesomerie-system des Kations zurückzuführen ist (6 mesomere Grenzstrukturen). Bei der Behandlung mit Natriumjodid in Acetonitril erhält man Phthalid und Äthyljodid neben sehr geringen, nur durch die tränenreizenden Eigenschaften erkennbaren Mengen an Benzyljodid-*o*-carbonsäureester²⁰).

Äthoxy-dimethylamino-carbonium-fluoroborat (IV)²¹): 130 g (0.684 Mol) Triäthylxonium-fluoroborat werden unter Feuchtigkeitsausschluß und Kühlung mit Eis-Kochsalz mit 50 g (0.685 Mol) Dimethylformamid übergossen. Das Oxoniumsalz löst sich z. T. auf, bis dann unter plötzlichem Aufsieden völlige Auflösung des Salzes und Trennung des Reaktionsgemisches in zwei Phasen eintritt.

Beim Abkühlen mit Methanol-Trockeneis erstarrt die untere Schicht kristallin, so daß die obere, aus Äther bestehende Schicht leicht abgegossen werden kann (65 ccm = 47 g). Das erhaltene Äthoxy-dimethylamino-carbonium-fluoroborat (116 g = 89.8% d.Th.) konnte bisher nicht weiter gereinigt werden, da es bereits bei –10° zu einem Öl zusammenschmilzt. Für die weiteren Umsetzungen ist es rein genug.

O-Äthyl-*N*-methyl-pyrrolidonium-fluoroborat (V) (Sa.): In 30 g (0.3 Mol) *N*-Methyl-pyrrolidon werden 57 g (0.3 Mol) Triäthylxonium-fluoroborat in kleinen Portionen unter Feuchtigkeitsausschluß und zeitweiser Außenkühlung eingetragen. Das Oxoniumsalz löst sich unter leichter Erwärmung auf. Nach kurzer Zeit bilden sich zwei Schichten. Man läßt über Nacht im Eisschrank stehen, kühlt mit Eis-Kochsalz ab und saugt unter Feuchtigkeitsausschluß auf einer mit Eis-Kochsalz gekühlten Fritte ab. Erhalten 54.6 g (83.6%) *O*-Äthyl-*N*-methyl-pyrrolidonium-fluoroborat

²⁰) W. Davies u. W. H. Perkin jr., J. chem. Soc. [London] 121, 2208 [1922].

²¹) Bearbeitet von K. Bodenbenner.

vom Schmp. 12–14°. Das Salz ist leicht löslich in Methylenchlorid, Acetonitril und Tetra-chlorkohlenstoff, unlöslich in Benzol und Äther.

$C_7H_{14}ONBF_4$ (215.0) Ber. BF_4 40.38 Gef. BF_4 39.53

O-Äthyl-thiobutylolactonium-fluorborat (VI) (Sa.): 32.2 g (0.316 Mol) Thiobutylolacton²²) und 60 g (0.316 Mol) Triäthylloxonium-fluorborat werden vermischt und in einem mit Calciumchlorid-Rohr verschlossenen Kölbchen stehen gelassen. Das Oxoniumsalz löst sich langsam in dem Thiobutylolacton auf. Nach einiger Zeit bilden sich zwei Schichten. Nach 2 Tagen wird die untere Schicht durch Abkühlung mit Eis-Kochsalz zur Kristallisation gebracht und auf einer mit Eis-Kochsalz gekühlten Fritte abgesaugt. Das Salz wird zweimal mit einem Gemisch aus gleichen Teilen Äther und Methylenchlorid gewaschen und trocken gesaugt. Ausb. an *O*-Äthyl-thiobutylolactonium-fluorborat 29.3 g (42.6% d.Th.), Schmp. nach dem Umkristallisieren aus Methylenchlorid 75–77°.

$C_9H_{11}OSBF_4$ (218.0) Ber. BF_4 39.8 Gef. BF_4 39.4

Umsetzung der vorstehend beschriebenen Oxonium-fluorborate mit Natriumalkoholaten (Formeln s. Tafel 3)

2.2-Diäthoxy-tetrahydrofuran (VIII) (Schr.): Eine Lösung von 101 g *O*-Äthyl-butylolactonium-fluorborat (0.5 Mol) in 70 ccm trockenem Methylenchlorid läßt man unter Rühren und Kühlung mit Eiswasser in eine Lösung von 13.5 g Natrium (0.6 Mol) in 250 ccm absol. Äthanol eintropfen. Nach Beendigung des Eintropfens rührt man noch 1 Stde. nach, versetzt mit der drei- bis vierfachen Menge einer verd. Natriumcarbonatlösung und äthert aus. Die äther. Schicht wird abgehoben, über Kaliumcarbonat getrocknet, der Äther abgedampft und der Rückstand fraktioniert. Man erhält 68.4 g (85.4%) 2.2-Diäthoxy-tetrahydrofuran vom Sdp.₁₀ 60–61.5°.

$C_8H_{16}O_2$ (160.2) Ber. C 59.97 H 10.07 Gef. C 60.16 H 9.98

Die Darstellung des 2.2-Diäthoxy-tetrahydrofurans gelingt ebenso glatt und noch etwas bequemer, wenn man an Stelle der Natriumalkoholat-Lösung eine Lösung von 0.75 Mol trockenem Ammoniak in 210 ccm absol. Äthanol verwendet. Die Ausbeute an 2.2-Diäthoxy-tetrahydrofuran ist praktisch die gleiche.

Rückverwandlung des 2.2-Diäthoxy-tetrahydrofurans in das *O*-Äthyl-butylolactonium-fluorborat (Gl. 4 und 5)

a) Mit Borfluorid-ätherat: 16 g 2.2-Diäthoxy-tetrahydrofuran (0.1 Mol) und 19 g Borfluorid-ätherat (0.134 Mol) werden vermischt, wobei schwache Erwärmung auftritt und sich das Reaktionsgemisch in zwei Schichten trennt. Nach dem Abkühlen mit einer Kältemischung erstarrt die untere Schicht kristallin. Man saugt ab und wäscht mit Äther nach. Ausb. an *O*-Äthyl-butylolactonium-fluorborat 18.9 g (93.6% d.Th.).

b) Mit Triäthylloxonium-fluorborat (Sa.): 10 g 2.2-Diäthoxy-tetrahydrofuran (0.063 Mol) werden mit 12 g Triäthylloxonium-fluorborat vermischt und in einem Destillationskölbchen mit eingesenktem Thermometer und einer mit Aceton-Trockeneis gekühlten Vorlage im Glycerinbad langsam erwärmt. Bei 40° beginnt sich das Oxoniumsalz zu lösen, und es bilden sich zwei Schichten. Bei 67° beginnt die Reaktion unter Abspaltung von Äther. Man erhitzt 45 Min. auf 70–75°, wobei 6.3 g Äther (68.1% d.Th., berechnet auf 2 Moll.) und 0.7 g Äthylfluorid abdestillieren. Der Kolbenrückstand erstarrt beim Abkühlen in einer Kältemischung kristallin. Man saugt ab und wäscht zweimal mit Tetrachlorkohlenstoff und einmal mit Äther nach und saugt trocken. Ausb. an *O*-Äthyl-butylolactonium-fluorborat 8.7 g (68.9% d.Th.). Schmp. 39–40°.

$C_6H_{11}O_2BF_4$ (202.0) Ber. BF_4 42.98 Gef. BF_4 41.80

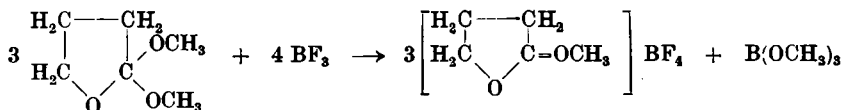
2.2-Dimethoxy-tetrahydrofuran: Darstellung analog wie die Diäthoxyverbindung. Sdp.₁₀ 42.5–44°, Ausb. 69.2% d.Theorie.

$C_6H_{12}O_2$ (132.2) Ber. C 54.53 H 9.15 OCH₃ 46.97 Gef. C 54.76 H 9.14 OCH₃ 46.71

²²) Darstellung nach Dtsch. Bundes-Pat. 809557 (1950); Badische Anilin- & Soda-fabrik, Erf. A. Tartter; C. 1952, 2257.

2.2-Dialkoxy-tetrahydrofurane mit verschiedenen Alkoxygruppen lassen sich infolge der bei der Umsetzung eintretenden Umesterung nicht gewinnen. So entsteht bei der Einwirkung von Natriummethylat auf das *O*-Äthyl-, *O*-Isopropyl- und *O*-*sek.*-Butyl-butyrolactonium-fluoroborat in allen Fällen das 2.2-Dimethoxy-tetrahydrofuran.

Die Rückverwandlung des 2.2-Dimethoxy-tetrahydrofurans in das *O*-Methyl-butyrolactonium-fluoroborat bei der Behandlung mit Borfluorid wurde im Hinblick auf die Isolierung des nach der Reaktionsgleichung



entstehenden Borsäure-trimethylesters in etwas größerem Maßstabe durchgeführt.

In 66.1 g 2.2-Dimethoxy-tetrahydrofuran (0.5 Mol) werden unter Rühren und Kühlung mit Eiswasser 43 g Borfluorid (0.635 Mol) eingeletet, die durch Erwärmen von 117.5 g Borfluorid-Anisol entwickelt werden. Unter schwacher Gelbfärbung scheidet sich das *O*-Methyl-butyrolactonium-fluoroborat ab, das nach beendeter Reaktion unter Feuchtigkeitsausschluß abgepreßt und nach Abtrennung des Filtrats mit Äther gewaschen und trocken gesaugt wird. Ausb. 83.2 g *O*-Methyl-butyrolactonium-fluoroborat (88.5% d.Th.). Das Filtrat, ohne die ätherischen Waschwässer, wird unter Feuchtigkeitsausschluß destilliert. Erhalten werden 12 g Borsäure-trimethylester vom Sdp. 68–69.5° (69.5% d.Th.).

$\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ (103.9) Ber. Äquiv. 103.9 Gef. Äquiv. 105.7

1.1-Diäthoxy-phthalan (IX) (Sa.): 61 g *O*-Äthyl-phthalidium-fluoroborat (0.24 Mol) trägt man unter Kühlung mit Eiswasser in eine Auflösung von 8.05 g Natrium (0.35 Mol) in 200 ccm absol. Äthanol ein. Man läßt 2 Stdn. stehen, zentrifugiert das Natriumfluoroborat ab und rührt in eine verd. Natriumcarbonatlösung ein. Das sich abcheidende Öl wird in Äther aufgenommen, die äther. Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand destilliert. Erhalten 31.2 g (61.5%) 1.1-Diäthoxy-phthalan vom Sdp.₁₃ 122–124°, d_{20} 1.07, n_D^{20} 1.4995.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (208.3) Ber. C 69.23 H 7.65 OC_2H_5 43.3 Äquiv. 208.3
Gef. C 69.30 H 7.45 OC_2H_5 43.0 Äquiv. 206

Auf Zusatz von Borfluorid-ätherat, sowie beim Erwärmen mit Triäthylxonium-fluoroborat auf 65° wird das *O*-Äthyl-phthalidium-fluoroborat mit Ausbeuten von 96.5 bzw. 70% zurückgebildet. Konz. Schwefelsäure spaltet das 1.1-Diäthoxy-phthalan glatt in Äther und Phthalid.

Dimethylamino-diäthoxy-methan (X)²³: 116 g *O*-Äthyl-dimethylaminocarboonium-fluoroborat läßt man langsam unter Rühren und Kühlung mit Eis-Kochsalz in eine Auflösung von 20 g Natrium in 500 ccm absol. Äthanol eintropfen. Nach Beendigung des Eintropfens wird vom Natriumfluoroborat abzentrifugiert und die klare Lösung vom überschüss. Natriummethylat abdestilliert. Bei der anschließenden fraktionierten Destillation erhält man 34 g Dimethylamino-diäthoxy-methan vom Sdp. 127 bis 135°. In Wasser ist es unlöslich, geht aber beim Schütteln rasch unter Wärmeentwicklung in Lösung. Im Gegensatz zum Orthoameisensäureester wird es auch durch verd. Natronlauge rasch verseift. Zur Äquivalentgewichtsbestimmung wird das Dimethylamino-diäthoxy-methan mit Natronlauge destilliert und das abgespaltene Dimethylamin titriert.

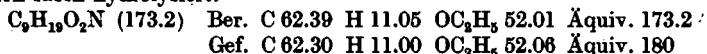
$\text{C}_7\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$ (147.2) Ber. Äquiv. 147.2 Gef. Äquiv. 143, 145

2.2-Diäthoxy-*N*-methyl-pyrrolidin (XI) (Sa.): Die Darstellung entspricht derjenigen des Dimethylamino-diäthoxy-methans. Sdp.₁₁ 59–60°, d_{20} 0.936, n_D^{20} 1.4376, Ausb. 60.5% d.Theorie. Die Verbindung ist eine schwache Base, die sich nicht in alkohol. Lösung mit alkohol. Salzsäure titrieren läßt. Wohl aber gelingt die Äquivalentgewichtsbestimmung durch Titration mit Überchlorsäure in Eisessig²⁴). Durch Wasser und auch

²³) Nach Versuchen von K. Bodenbenner.

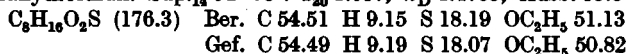
²⁴) G. F. Nadeau u. L. E. Branchen, J. Amer. chem. Soc. 57, 1363 [1935].

durch mäßig konz. Natriumcarbonatlösung wird das 2.2-Diäthoxy-*N*-methylpyrrolidin rasch hydrolysiert.

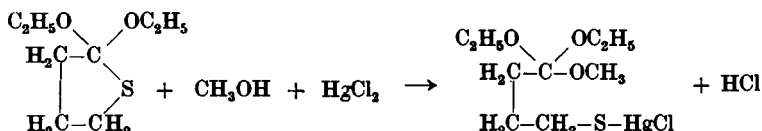


Borfluorid-ätherat liefert das *O*-Äthyl-*N*-methyl-pyrrolidonium-fluorborat in einer Ausbeute von 97.2% d. Th. zurück.

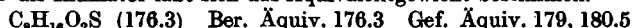
2.2-Diäthoxy-tetrahydrothiophen (XII) (Sa.): Darstellung wie das 2.2-Diäthoxy-tetrahydrofuran. Sdp.₁₄ 94–98°. d_{20} 1.037, n_D^{20} 1.4765, Ausb. 35.8% d. Theorie.



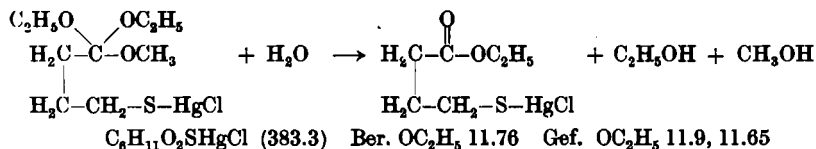
Durch methanol. Quecksilber(II)-chlorid-Lösung wird das 2.2-Diäthoxy-tetrahydrothiophen in folgendem Sinne gespalten²⁵⁾:



Durch Titration der freiwerdenden Salzsäure mit n_{10} NaOH unter Verwendung von Methylorange als Indikator läßt sich das Äquivalentgewicht bestimmen.

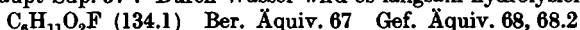


Wasser zerlegt das ausfallende Quecksilberchlorid-mercaptid in folgendem Sinne:



Versuch zur Darstellung eines isomeren *O*-Äthyl-butylolactonium-fluorborats (Gl. 6) (Sa.)

γ -Äthoxy-buttersäure-fluorid: 158 g γ -Äthoxy-buttersäure-chlorid²⁶⁾ werden mit 350 ccm wasserfreiem Äther vermischt und unter gutem Rühren portionsweise 80 g Antimontrifluorid eingetragen. Durch zeitweise Kühlung wird dafür gesorgt, daß die Temperatur nicht über 15° ansteigt. Nach dem Stehenlassen über Nacht wird der Äther, zuletzt i. Hochvak., unter Zwischenschaltung einer Kältefalle, entfernt und der Rückstand fraktioniert. Der bei Sdp.₅ 29–36° übergehende Anteil wird zusammen mit dem in der Kältefalle kondensierten Gemisch von Äther und Säurefluorid nochmals destilliert und liefert 43.5 g (31.1%) γ -Äthoxy-buttersäure-fluorid vom Sdp.₁₃ 35 bis 39° mit dem Haupt-Sdp. 37°. Durch Wasser wird es langsam hydrolysiert.



Der Destillationsrückstand besteht aus dem durch Umlagerung des γ -Äthoxy-buttersäure-chlorids entstanden γ -Chlor-buttersäure-äthylester; Sdp.₁₅ 77–80° (54 g)²⁷⁾.

Ein Versuch zur Darstellung des γ -Äthoxy-buttersäure-fluorids durch Einwirkung von Benzoylfluorid auf γ -Äthoxy-buttersäure²⁸⁾ liefert lediglich Butylolacton, Benzoesäure-äthylester und Flußsäure.

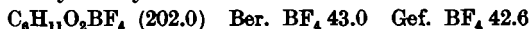
²⁵⁾ J. N. Prilehajewa, E. S. Schapiro u. M. F. Shostakowski, C. 1952, 265.

²⁶⁾ Darstellung nach F. F. Blicke u. Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 63, 2488 [1941].

²⁷⁾ F. F. Blicke u. Mitarbb. l. c.²⁶⁾; V. Prelog u. S. Heimbach-Juhász, Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 1702 [1941].

²⁸⁾ Vergl. die analoge Darstellung von Buttersäurefluorid, A. J. Mashentsev, C. A. 41, 706 [1947].

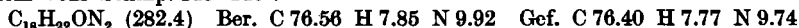
O-Äthyl-butyrolactonium-fluoroborat durch Einwirkung von Borfluorid auf γ -Äthoxy-buttersäure-fluorid: In 12.8 g γ -Äthoxy-buttersäure-fluorid werden 13.6 g Borfluorid-ätherat unter Rühren, Feuchtigkeitsausschluß und Kühlung eingetropt. Schon während des Eintropfens bilden sich zwei Schichten, von denen die untere nach zwei Tagen beim Abkühlen mit einer Kältemischung kristallin erstarrt. Man saugt ab und kristallisiert das Rohprodukt (19 g) aus Äthylenchlorid um. Erhalten 7.5 g reines *O*-Äthyl-butyrolactonium-fluoroborat vom Schmp. 43–44°.



Da die Schmelzpunkte der Oxoniumfluoroborate infolge ihrer großen Hygroskopizität nicht unbedingt zuverlässig sind, wurde das erhaltene Salz zum Zwecke der Identifizierung mit dem *O*-Äthyl-butyrolactonium-fluoroborat in der auf S. 2073 beschriebenen Weise mit Natriumäthylat umgesetzt. Aus 45.9 g Oxoniumsalz wurden 21.3 g (58.6%) 2.2-Diäthoxy-tetrahydrofuran vom Sdp.₁₂ 63–66° erhalten.

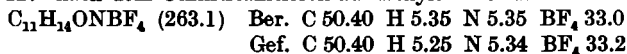
Einwirkung primärer aromatischer Amine auf das *O*-Äthyl-butyrolactonium-fluoroborat (Formeln s. Tafel 4)

γ -*p*-Toluidino-buttersäure-*p*-toluidid (F.): 61 g *O*-Äthyl-butyrolactonium-fluoroborat (0.3 Mol) und 85 g *p*-Toluidin (0.8 Mol) werden in je 100 ccm trockenem Methylenchlorid gelöst und die beiden Lösungen unter Eiskühlung zusammengegeben. Nach 2 Tagen erhitzt man 2 Stdn. zum Sieden, vertreibt das Lösungsmittel, nimmt das zurückbleibende Öl in Äther auf und schüttelt gut mit Natronlauge durch; die abgeschiedene gelbe krümelige Masse liefert, mit Äther digeriert und getrocknet, aus Methanol 62 g (72.5%) reines γ -*p*-Toluidino-buttersäure-*p*-toluidid, farblose Nadeln vom Schmp. 145–146°.

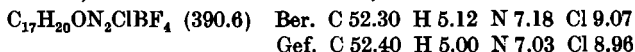


Bei $\frac{1}{2}$ stdg. Kochen mit 40-proz. Schwefelsäure entsteht das *N*-*p*-Tolyl-pyrrolidon vom Schmp. 86–89°²⁹⁾.

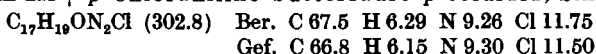
2-[*N*-*p*-Tolylimino]-tetrahydrofuran-hydrofluoroborat (Sa.): Das aus 15 g Butyrolacton und 33 g Triäthylxonium-fluoroborat erhaltene rohe *O*-Äthyl-butyrolactonium-fluoroborat (0.173 Mol) wird mit 50 ccm Äther überschichtet und unter kräftigem Rühren und Kühlung mit Eiswasser eine Lösung von 18.5 g *p*-Toluidin (0.173 Mol) in 50 ccm Äther rasch eingetropt. Der sich abscheidende, gelbliche Kristallbrei wird mit dem Glasstab gründlich durchgearbeitet und abgesaugt. Erhalten 37.8 g (83%) 2-[*N*-*p*-Tolylimino]-tetrahydrofuran-hydrofluoroborat vom Schmp. 127° nach dem Umkristallisieren aus Äthylenchlorid.



γ -*p*-Chloranilino-buttersäure-*p*-toluidid-hydrofluoroborat (Sa.): 6 g des vorstehend beschriebenen 2-[*N*-*p*-Tolylimino]-tetrahydrofuran-hydrofluoroborats (0.0288 Mol) werden in 30 ccm Methylenchlorid gelöst und 2.9 g *p*-Chloranilin (0.0288 Mol) hinzugegeben. Die entstandene Lösung wird 2 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels, zuletzt i. Vak., verbleibende zähe, gelbe Rückstand erstarrt beim Abkühlen zu einer festen, klebrigen Masse, die sich gut aus Amylacetat umkristallisieren läßt. Man erhält 6 g (87%) γ -*p*-Chloranilino-buttersäure-*p*-toluidid-hydrofluoroborat vom Schmp. 123–124°; leicht löslich in Methylenchlorid, Acetonitril und Nitrobenzol, unlöslich in Äther.



Durch Zerlegen des Salzes mit Natriumcarbonatlösung und Umkristallisieren aus Methanol erhält man das γ -*p*-Chloranilino-buttersäure-*p*-toluidid, Schmp. 142°.



²⁹⁾ J. Tafel u. M. Stern, Ber. dtsch. chem. Ges. 88, 2235 [1900].

Säurekatalysierte Umsetzung von Butyrolacton mit 2.4-Dichlor-anilin (Sp.)

γ -[2.4-Dichlor-anilino]-buttersäure-[2.4-dichlor-anilid]: 16 g 2.4-Dichlor-anilin (0.1 Mol), 4.3 g Butyrolacton (0.05 Mol), 3 g Natriumsulfat und 0.4 ccm konz. Schwefelsäure werden 1 Stde. auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Kolbeninhalt zerkleinert und unter Zusatz von Äther nacheinander mit Salzsäure und Natronlauge behandelt. Der verbleibende Rückstand wird einmal aus Eisessig und zweimal aus Benzol umkristallisiert. Man erhält 2.8 g (14%) γ -[2.4-Dichlor-anilino]-buttersäure-[2.4-dichlor-anilid] vom Schmp. 135–139°.

$C_{16}H_{14}ON_2Cl_4$ (392.1) Ber. C 49.01 H 3.60 N 7.15 Cl 36.17

Gef. C 48.69 H 3.94 N 7.23 Cl 36.19

Bei Verwendung von *p*-Toluidin und *p*-Chloranilin erhält man unter gleichen Reaktionsbedingungen nur die *N*-Aryl-pyrrolidone.

Säurekatalysierte Einwirkung von Äthanol auf Butyrolacton (Gl. 7 und 8)

(Sp.)

a) Bei Zimmertemperatur: γ -Hydroxy-buttersäure-äthylester bzw. γ -Acetoxy-buttersäure-äthylester. Ein Gemisch von 43 g Butyrolacton ($\frac{1}{2}$ Mol), 150 ccm Äthanol und 2 ccm konz. Schwefelsäure läßt man 5 Tage bei Zimmertemp. stehen. Dann wird mit Natriumcarbonat neutralisiert, vom Natriumsulfat abgesaugt und der Alkohol i. Vak. abdestilliert. Da sich der entstandene γ -Hydroxy-buttersäure-äthylester wegen des leichten Übergangs in Butyrolacton nicht als solcher isolieren läßt, wurde er nach den Angaben von E. Y. Spencer und G. F. Wright³⁰⁾ in die Acetylverbindung übergeführt: Der nach dem Abdestillieren des Alkohols verbleibende Rückstand wird in Wasser aufgenommen, ausgeäthert, die äther. Lösung über Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Den Rückstand versetzt man mit 45 ccm Acetanhydrid und 70 ccm Pyridin, läßt 2 Tage im Eisschrank stehen und gießt dann in 300 ccm 18-proz. Salzsäure, die mit 100 g Eis versetzt ist. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. wird viermal ausgeäthert und die Ätherauszüge mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutral gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird der Äther abdestilliert und der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Man erhält 22.5 g (26%) γ -Acetoxy-buttersäure-äthylester vom Sdp.₁₂ 104–105°.

b) Bei höherer Temperatur: Bei einer Nacharbeitung des Dtsch. Reichs-Pat. 745312¹⁴⁾ wurden beim 24stdg. Erhitzen von 86 g Butyrolacton mit 170 g Äthanol und 2 g konz. Schwefelsäure im Autoklaven auf 160° nur 17.1 g γ -Äthoxy-buttersäure-äthylester vom Sdp.₁₁ 74–84° erhalten.

Einwirkung von Äthanol auf das *O*-Äthyl-butyrolactonium-fluoroborat

(Tafel 5) (F.)

γ -Äthoxy-buttersäure-äthylester: Das aus 328 g Triäthylxonium-fluoroborat und 149 g Butyrolacton erhaltene rohe *O*-Äthyl-butyrolactonium-fluoroborat wird mit 250 ccm Äthanol versetzt und die erhaltene Lösung nach 1–2 tägigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur in überschüssige gesätt. Natriumhydrogencarbonat-Lösung eingerührt. Das sich abscheidende Öl wird in Äther aufgenommen, die äther. Lösung über Natriumsulfat getrocknet und nach dem Verjagen des Äthers fraktioniert. Man erhält 211 g (76%) γ -Äthoxy-buttersäure-äthylester vom Sdp. 183–186°.

Einwirkung von Isopropylalkohol auf das *O*-Isopropyl-butyrolactonium-fluoroborat (Gl. 10) (F.): 33 g *O*-Isopropyl-butyrolactonium-fluoroborat (1 Mol.) werden in 19 g wasserfreien Isopropylalkohol (ca. 2 Moll.) eingetragen. Nach 8 Stdn. hat sich das Oxoniumsalz vollständig gelöst. Nach 3 Tagen wird in eine gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung eingegossen, das sich abscheidende Öl abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Erhalten werden 6.2 g (40%) Diisopropyläther vom Sdp. 66–68° und 9.4 g (33%) γ -Isopropoxy-buttersäure-isopropylester vom Sdp.₁₁ 82–83°.

$C_{10}H_{20}O_3$ (188.3) Ber. C 63.79 H 10.70 Äquiv. 188.3

Gef. C 63.51 H 10.71 Äquiv. 187.2

³⁰⁾ J. Amer. chem. Soc. 63, 1281 [1941].

Umlagerung des 2.2-Diäthoxy-tetrahydrofurans in den γ -Äthoxy-buttersäure-äthylester (Gl. 11 und 12)

a) Mit Säuren (Schr.): 24 g 2.2-Diäthoxy-tetrahydrofuran werden tropfenweise und unter Umschütteln in dem Maße mit 4.6 g konz. Schwefelsäure versetzt, daß die Temperatur nicht über 60° ansteigt. Die Schwefelsäure mischt sich zunächst nicht mit dem 2.2-Diäthoxy-tetrahydrofuran, geht aber beim Umschütteln allmählich unter Erwärmung in Lösung. Nach dem Abkühlen gießt man in Wasser, nimmt mit Äther auf, trennt und trocknet über Kaliumcarbonat. Nach dem Verjagen des Äthers wird i. Vak. destilliert. Man erhält 19.3 g eines farblosen Öls vom Sdp.₁₁ 70–92°, das außer dem γ -Äthoxy-buttersäureester noch etwas Butyrolacton enthält. Zur Abtrennung des letzteren wird mit Wasser ausgeschüttelt. Bei der anschließenden Destillation erhält man 15.8 g (65.8%) γ -Äthoxy-buttersäure-äthylester vom Sdp.₁₁ 70–73°.

An Stelle der Schwefelsäure wurde Chlorwasserstoff (2.5 g), Fluorwasserstoff (2.5 g), Chlorsulfonsäure (6 g) und Borfluorid-ätherat (2 ccm) jeweils auf 24 g 2.2-Diäthoxy-tetrahydrofuran als Umlagerungsmittel verwendet. Die Ausbeuten an γ -Äthoxy-buttersäure-äthylester betragen hierbei 64.6, 65.8, 66.2 und 66.7% d. Theorie.

b) Umlagerung in alkoholischer Lösung (Sa.): 17 g 2.2-Diäthoxy-tetrahydrofuran, in 50 ccm absol. Äthanol gelöst, werden unter Umschütteln mit 4 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und das Reaktionsgemisch bei Zimmertemperatur über Nacht stehen gelassen. Die Aufarbeitung in der oben beschriebenen Weise ergibt 13.8 g (81.2%) γ -Äthoxy-buttersäure-äthylester vom Sdp.₁₆ 77–82° (Haupt-Sdp. 81°).

c) Mit Triäthylxonium-fluoroborat (Sa.): In einem mit Calciumchlorid-Rohr verschlossenen 100-ccm-Erlenmeyer werden 20.2 g (0.1 Mol) 2.2-Diäthoxy-tetrahydrofuran und 1.2 g (0.0063 Mol) Triäthylxonium-fluoroborat unter Rühren mit einem Magnetrührer im Glycerinbad auf 70–75° erwärmt. Das Oxoniumsalz verflüssigt sich, und es bilden sich zwei Schichten. Nach 20 Min. ist das orangefarbene Reaktionsgemisch homogen geworden. Man rührt noch 10 Min. nach, läßt abkühlen und gießt in die vierfache Menge Wasser. Die weitere Aufarbeitung in der bei den vorhergehenden Versuchen beschriebenen Weise ergibt 14.6 g (72.3%) γ -Äthoxy-buttersäure-äthylester vom Sdp.₁₁ 71–76°. Die Umlagerung tritt langsam bereits bei einer Temperatur von 45–50° ein, bei der eine bei höherer Temperatur erfolgende Zersetzung des Triäthylxonium-fluoroborats in Äthylfluorid und Borfluorid-ätherat, das als eigentlicher Katalysator wirken könnte, ausgeschlossen erscheint. Nach 1stdg. Erhitzen auf diese Temperatur werden 30.8% γ -Äthoxy-buttersäure-äthylester vom Sdp.₁₃ 74–78° erhalten.

Einwirkung von Äther auf das *O*-Äthyl-butylolactonium-fluoroborat (Gl. 13) (Sa.): 29 g *O*-Äthyl-butylolactonium-fluoroborat werden mit 250 ccm Äther 6 Tage lang auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Der Äther wird von dem zu einem orange gefärbten Öl zusammengeflossenen Oxoniumsalz abgossen und wie bei den vorhergehenden Versuchen aufgearbeitet. Erhalten werden 1.8 g (7.8%) γ -Äthoxy-buttersäure-äthylester.

$C_8H_{16}O_3$ (160.2) Ber. Äquiv. 160.2 Gef. Äquiv. 160, 161

Das nach dem Abdekantieren des Äthers zurückbleibende Oxoniumsalz kristallisiert nach dem Entfernen des Äthers im Vakuum. Zum Nachweis des entstandenen Triäthylxonium-fluoroborats wird es in eine neutrale wäßrige Lösung von Natrium-quecksilberjodid eingetragen, mit dem nur das Triäthylxonium-fluoroborat, aber keines der von Carbonylverbindungen abgeleiteten Oxoniumsalze ein schwerlösliches HgJ_3 -Salz bildet. Der ausfallende gelbe Niederschlag von Triäthylxonium-trijodomercurat wird abgesaugt und mit wenig Alkohol und Äther nachgewaschen. Erhalten 9.3 g (4.37% d. Th.). Zur Analyse wird das Salz thermisch zersetzt und das Äthyljodid nach Vieboeck bestimmt.

$C_8H_{15}OHgJ_3$ (684.6) Ber. C_2H_5J 22.8 HgJ_2 66.4 Gef. C_2H_5J 22.4 HgJ_2 66.1

Eine etwa doppelt so große Ausbeute an γ -Äthoxy-buttersäure-äthylester erhält man, wenn man die Anlagerung von Äther an das *O*-Äthyl-butylolactonium-fluoroborat mit dessen Herstellung aus Butyrolacton und Triäthylxonium-fluoroborat zu einer Operation zusammenfaßt (F.). 76 g Triäthylxonium-fluoroborat (0.4 Mol) werden in 600 ccm

Äther suspendiert, zum Sieden erhitzt und 172 g Butyrolacton (0.2 Mol) hinzugegeben. Dabei verflüssigt sich das Oxoniumsalz unter Bildung eines braunen in Äther unlöslichen Öls. Man erhitzt unter intensivem Rühren 40 Stdn. zum Sieden, zersetzt mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und arbeitet in der üblichen Weise auf. Dabei werden erhalten 52.4 g (16.4%) γ -Äthoxy-buttersäure-äthylester vom Sdp.₁₅ 78–82°. Daneben entstehen reichliche Mengen höher siedender Produkte, die durch Anlagerung von Äther an zwei bzw. drei Moleküle Butyrolacton entstanden sind.

Modellversuch zur säurekatalysierten Semicarbazonbildung (Gl. 1) (Sa.)

Einwirkung von Semicarbazid auf das *O*-Äthyl-campher-fluoroborat: 5.5 g Semicarbazid werden in 80 ccm Methylenchlorid aufgeschlämmt und unter kräftigem Rühren eine Lösung von 20 g *O*-Äthyl-campher-fluoroborat³¹⁾ in 100 ccm Methylenchlorid zugetropft. Die entstandene zähe Masse wird bei mehrtägigem Rühren pulverig. Nach 8 Tagen wird abgesaugt, mit Methylenchlorid nachgewaschen und aus Amylalkohol umkristallisiert. Erhalten 6 g (36%) Campher-semicarbazon-hydrofluoroborat vom Schmp. 203–205°.

$C_{11}H_{20}ON_3BF_4$ (297.1) Ber. BF_4 29.22 Gef. BF_4 29.10

Beim Schütteln mit einer kalten Natriumcarbonatlösung erhält man Campher-semicarbazon vom Schmp. 234–235°.

Modellversuche zur säurekatalysierten Hydrolyse der Acetale und Orthosäureester (Gl. 2 und 3) (B.)

Einwirkung von Trimethyloxonium-fluoroborat auf Pinakolin-dimethylacetal. *O*-Methyl-pinakolin-fluoroborat: 20 g (0.13 Mol) Pinakolin-dimethylacetal (Sdp. 138–140°) werden mit 14.8 g (0.1 Mol) Trimethyloxonium-fluoroborat in einem mit eingesenktem Thermometer und einer mit Methanol-Trockeneis gekühlten Vorlage versehenen Kölbchen unter Feuchtigkeitsausschluß in einem Glycerinbad langsam erwärmt. Bei 30° beginnt die Abspaltung von Dimethyläther. Das Oxoniumsalz geht in Lösung, und gleichzeitig scheidet sich das *O*-Methyl-pinakolin-fluoroborat kristallin ab. Man erwärmt innerhalb 1 Stde. bis auf 43° und hält die Temperatur auf dieser Höhe, bis kein Dimethyläther mehr überdestilliert. Erhalten werden 9.5 g (95%) Dimethyläther vom Sdp. –22°. Der fast vollkommen feste Kolbeninhalt wird mit einer Mischung von 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff und 30 ccm Äthylenchlorid versetzt, unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt und mit Tetrachlorkohlenstoff nachgewaschen. Erhalten 16.3 g (80%) *O*-Methyl-pinakolin-fluoroborat vom Schmp. 106° nach vorherigem Sintern bei 96°.

$C_7H_{15}OBF_4$ (202.0) Ber. BF_4 43.05 Gef. BF_4 41.96

Das sehr hygroskopische Salz ist leicht löslich in Acetonitril, unlöslich in Äther und Tetrachlorkohlenstoff. Aus Äthylenchlorid ist es umkristallisierbar. Es ist identisch mit dem aus Pinakolin-dimethylacetal und Borfluorid-ätherat entstehenden Salz¹⁸⁾. Durch Wasser wird es augenblicklich unter Abscheidung von Pinakolin zersetzt.

Einwirkung von Triäthylxonium-fluoroborat auf Orthokohlensäure-äthylester. Triäthoxy-carbonium-fluoroborat: 25 g Orthokohlensäure-äthylester (0.13 Mol) und 19 g Triäthylxonium-fluoroborat (0.1 Mol) werden in der im vorhergehenden Versuch beschriebenen Weise langsam bis auf 75–82° Innentemperatur erwärmt. Bei dieser Temperatur destilliert der Diäthyläther langsam ab, während sich gleichzeitig das entstandene Triäthoxy-carbonium-fluoroborat kristallin abscheidet. Man erhält 11.5 g (76%) Diäthyläther und 20.4 g (87%) Triäthoxy-carbonium-fluoroborat vom Schmp. 109° im zugeschmolzenen Röhren.

$C_7H_{15}O_3BF_4$ (234.0) Ber. BF_4 37.15 Gef. BF_4 37.43

Das Salz ist identisch mit dem aus Kohlensäure-äthylester und Triäthylxonium-fluoroborat sowie aus Orthokohlensäure-äthylester und Borfluorid-ätherat entstehenden auf S. 2071 beschriebenen Triäthoxy-carbonium-fluoroborat.

³¹⁾ H. Meerwein u. Mitarbb., J. prakt. Chem. [2] 147, 284 [1937].