

Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie

14. Das Borfluorid als Katalysator bei chemischen Reaktionen*)

Von Dr. D. KÄSTNER,

I. G. Farbenindustrie A.-G.

Uerdingen (Niederrhein)

Inhalt: 1. Allgemeines. — 2. Gebrauch und Darstellung des Borfluorids. — 3. Darstellung von Estern organischer Säuren, Alkoholen, Nitrilen und substituierten Säureamiden. — 4. Darstellung von Acetalen und Vinylestern. — 5. Polymerisation von Olefinen und Vinylverbindungen. Isomerisierung und Cyclisierung von Olefinen. — 6. Die Alkylierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen, Phenolen, Phenolcarbonsäuren, aromatischen Aminen. Die Umlagerung der Phenoläther und Äther der Phenolcarbonsäuren. — 7. Die Ketonisierung der aromatischen Kohlenwasserstoffe, der Olefine, Phenole, Phenoläther und Phenylester. Die Sulfonierung und Nitrierung aromatischer Verbindungen. — 8. Die *Friesche* Verschiebung. Umlagerung der Enolacetate. Halogenverschiebungen in aromatischen Äthern. Zersetzung der Diazoniumborfluoride. — 9. Synthesen von β -Diketonen, β -Ketosäureestern und β -Ketosäureanhydriden. Kondensationen mit Verbindungen mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen. — 10. Die Atherspaltung. — 11. Die tertiären Oxoniumsalze. — 12. Rückblick und Ausblick.

1. Allgemeines.

Bei vielen Kondensations-, Umlagerungs- und Polymerisationsreaktionen ist in den letzten Jahren Borfluorid als Katalysator verwendet worden. Dabei hat sich gezeigt, daß Borfluorid ähnlich wirkt wie Galliumchlorid, Aluminiumchlorid, Zinkchlorid, Eisenchlorid, Zinntrichlorid, Antimonpentachlorid, Berylliumchlorid u. a. Die Wirksamkeit des Borfluorids bleibt zwar meist hinter derjenigen des am meisten verwendeten und mit am stärksten wirkenden Aluminiumchlorids zurück, doch hat das Borfluorid gegenüber allen angeführten Katalysatoren oft den Vorteil, daß die Reaktionen ohne Bildung unerwünschter Nebenprodukte vor sich gehen.

Der meist glatte Reaktionsverlauf rührt oft daher, daß das Borfluorid infolge seines kleinen Atomvolumens und seiner hohen elektrischen Aufladung sehr viel beständigere Molekülverbindungen bildet als AlCl_3 , ZnCl_2 , FeCl_3 usw. Viele Komplexverbindungen des Borfluorids lassen sich daher destillieren und, wenn sie fest sind, aus Lösungsmitteln hoher Dielektrizitätskonstante, wie Nitrobenzol, Borfluorid-ätherat, Chlorbenzol u. ä., umkristallisieren.

In den Molekülverbindungen wird die angelagerte Komponente, wie durch H. Meerwein¹⁾ gezeigt wurde, mehr oder weniger stark aktiviert, so daß die angelagerte Verbindung mit anderen Reaktionsteilnehmern reagieren kann. Die Äther erhalten so durch das Borfluorid die Eigenschaften der Ester, die Ester die der Säureanhydride, und die Säureanhydride werden so reaktionsfähig, daß sie z. B. mit Aromaten unter Bildung von Ketonen reagieren können. Während aber bei den Reaktionen mit Aluminiumchlorid am besten solche Komponenten reagieren, bei denen im Laufe der Reaktion Salzsäure entweicht, wird das Borfluorid wegen seiner großen Bildungstendenz zu allen sauerstoffhaltigen Verbindungen am erfolgreichsten bei solchen Kondensationen verwendet, bei denen sich im Verlauf der Reaktionen Wasser, Alkohole oder organische Säuren abspalten.

Aber nicht nur das Borfluorid als solches ist ein kräftig wirkender Katalysator, indem es die angelagerte Komponente zu Umsetzungen befähigt, auch die Komplexverbindungen des Borfluorids sind wegen ihrer großen Beständigkeit als Katalysatoren zur Kondensation der verschiedensten Reaktionsteilnehmer verwendet worden. Hierzu haben sich besonders die Molekülverbindungen des Borfluorids mit Wasser, organischen Säuren, Alkoholen u. a. geeignet erwiesen. Auch die Verbindung von Borfluorid mit Phosphorsäure²⁾ ist für solche Reaktionen empfohlen worden. Wie Meerwein³⁾ gezeigt hat, wird die Acidität der schwachen Elektrolyte durch Komplexbildung derart gesteigert, daß diese Molekülverbindungen in ihrem Verhalten etwa der Schwefelsäure oder besser vielleicht noch der Überchlorsäure⁴⁾ ähnlich werden. Die Borfluoridverbindungen des Wassers, der Alkohole und der Säuren können daher oft mit besserem Erfolg verwendet

werden als Schwefelsäure oder Überchlorsäure, die oft Nebenreaktionen bewirken.

2. Gebrauch und Darstellung des Borfluorids.

Das Arbeiten mit Borfluorid gestaltet sich recht einfach, da es ein Gas ist (Kp.: -101° , Fp.: -126°), das durch Einleiten in die Reaktionslösung leicht dosierbar ist. Es läßt sich im Laboratorium gut darstellen, da es mit Feuchtigkeit nicht unter Abspaltung von Flußsäure hydrolysiert, sondern mit Wasser zu Borfluorid-monohydrat, $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, und Borfluorid-dihydrat, $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, zusammentritt, von denen letzteres sich im Vakuum destillieren (Kp._{1,2}: $58,5-60^\circ$) und unter Zusatz von 1—2% Methylalkohol beliebig lange in Glas aufbewahren läßt. Die Darstellung des Borfluorids läßt sich daher in einer Glasapparatur durchführen. Es wird am einfachsten nach Angaben von Krause u. Nitsche⁵⁾ durch Erwärmen einer Mischung von Kaliumborfluorid, Bortrioxyd und konz. Schwefelsäure dargestellt. Aus 450 g Kaliumborfluorid, 75 g Bortrioxyd und 1000 cm³ konz. Schwefelsäure werden 275—295 g Borfluorid erhalten. Durch Erhitzen wird das Borfluorid aus der Schwefelsäure ausgetrieben; es läßt sich durch langsames Steigern der Temperatur von 150 auf 240° beliebig dosieren. Um die Bildung von Flußsäure, die bei der Darstellung des Borfluorids zu Anfang entsteht, weitestgehend herabzusetzen, ist es zweckmäßig, das feingepulverte Bortrioxyd in der konz. Schwefelsäure zuerst aufzulösen und das Kaliumborfluorid erst nach dem Erkalten unter Umschütteln zuzugeben. Eine gut entwickelte Apparatur, die jahrelang im Betrieb war, wird von W. Pannwitz⁶⁾ beschrieben. Eine größere Borfluoridreserve kann man auch durch Einleiten des Borfluorids in Anisol gewinnen. Aus einer solchen Lösung läßt sich das Borfluorid durch gelindes Erwärmen wieder austreiben.

3. Darstellung von Estern organischer Säuren, Alkoholen, Nitrilen und substituierten Säureamiden.

Da die Acidität organischer Säuren und Alkohole durch Borfluorid sehr stark gesteigert wird, ist das Borfluorid ein guter Veresterungskatalysator. Aus Essigsäure und Äthylalkohol erhält man z. B. in Gegenwart von 1—2% Borfluorid durch 1—9stündiges Erhitzen am Rückfluß 47—50% Essigsäureäthylester⁷⁾. Eine Vermehrung des Katalysators bedingt keine Verbesserung der Ausbeute. Die Frage, ob hierbei die Borfluoridessigsäure oder das Borfluoridalkoholat als Katalysator wirkt, ist nicht entschieden worden. Geht man von der Essigsäure zur Monochlor-, Dichlor-, Trichloressigsäure und Benzoesäure über, so erhält man bei 3stündigem Kochen am Rückfluß mit Isopropylalkohol eine Steigerung der Ausbeuten; es werden 16,8% Essigsäure-, 38,8% Monochloressigsäure-, 48,6% Dichloressigsäure-, 57,8% Trichloressigsäure- und 60,0% Benzoesäureisopropylester erhalten⁸⁾. Eine ähnliche Steigerung der Ausbeuten an Ester hat auch

*) Beitrag 13 dieser Reihe: Schröter, „Hydrierungen mit Raney-Katalysatoren“, diese Ztschr. 54, 229, 252 [1941].

1) S.-B. Ges. Beförd. ges. Naturwiss. Marburg 64, 120; Chem. Ztrbl. 1930 II, 1962.

2) I. G. Farbenindustrie, D.R.P. 632 223.

3) Liebigs Ann. Chem. 455, 227 [1927].

4) Vgl. a. L. J. Klinkenberg u. J. A. Ketelaar, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 54, (4) 959 [1931].

5) Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 2786 [1921], s. a. Schiff, Liebigs Ann. Chem., Suppl. 5, 172 [1867]; Darstellung aus B_2O_3 und CaF_2 , s. Gasselin, Ann. chim. phys. (7) 3, 6 [1894].

6) Diss. Marburg 1934, S. 19.

7) H. D. Hinton u. J. A. Nieuwland, J. Amer. chem. Soc. 54, 2017 [1932].

8) T. B. Dorris, F. J. Sowa u. J. A. Nieuwland, J. Amer. chem. Soc. 56, 2089 [1934].

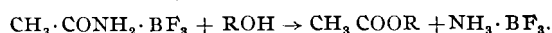
Licht⁹⁾ ohne Anwendung eines Katalysators beobachtet, während in Gegenwart von Salzsäure als Katalysator nach Angaben von Sudborough u. Lloyd¹⁰⁾ die Ausbeuten an Ester mit zunehmender Acidität der verwendeten Säuren fallen sollen. Die Veresterung substituierter aromatischer Säuren^{11,12)} geht i. allg. schwieriger vor sich als die der aliphatischen Säuren. Es ist hierbei je nach der zu veresternden Säure bei einem Molverhältnis der Säure zum Alkohol 1:2 15minütiges bis 5stündiges Kochen am Rückfluß notwendig. Die Ausbeute an Ester ist ebenfalls von der zugesetzten BF_3 -Menge abhängig. Sie steigt, bis ein Maximum erreicht ist, und ist von der Natur der Substituenten abhängig. Eine noch größere Menge Borfluorid ist dann unwirksam und in gewissen Fällen sogar schädlich. Sollen Aminosäuren verestert werden, so ist das erste Mol Borfluorid für die Veresterung völlig unwirksam, da das Borfluorid zunächst von der Aminogruppe gebunden wird. Um p-Amino-benzoesäure zu verestern, sind daher, um das Maximum von 53% p-Amino-benzoesäuremethylester zu erhalten, 3 Mol Borfluorid auf 1 Mol Säure notwendig, und Anthranilsäuremethylester erhält man in maximaler Ausbeute von 85% mit 2 Mol Borfluorid.

Die Veresterung von organischen Säuren läßt sich auch mittels Borfluorid mit Olefinen erreichen. Mit Propylen werden in Gegenwart von 5 Mol-% Borfluorid bei einem Überdruck von 25 cm Quecksilber innerhalb 15 h Reaktionsdauer bei 60–70° Reaktionstemperatur Essigsäure zu 7%, Monochloressigsäure zu 34,2%, Dichloressigsäure zu 39,5%, Trichloressigsäure zu 48%, Benzoesäure zu 88% in ihre Isopropylester überführt⁸⁾. Bei längerer Reaktionsdauer läßt sich die Veresterung zweifellos quantitativ erreichen. Die steigende Veresterungsgeschwindigkeit bei den angeführten Säuren ist wohl nicht allein auf die zunehmende Acidität der einzelnen Säuren zurückzuführen. Sie ist wahrscheinlich auch mitbedingt durch die größere Löslichkeit des Propylens in den Säuren und Estern. Die Löslichkeit des Propylens bei einem Überdruck von 25 cm Quecksilber in 1 Mol der einzelnen Essigsäuren bzw. Ester zeigt folgende Tabelle:

Substituenten	0 Cl	1 Cl	2 Cl	3 Cl
Säure	0,96	1,71	2,41	2,69
Ester	1,40	1,90	2,99	3,76

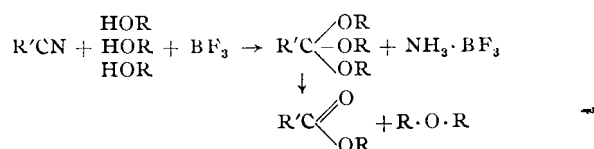
Die Veresterung läßt sich auch mit anderen Olefinen, z. B. Butylen oder β -Amylen, und zweibasischen Säuren erreichen. Die Reaktionstemperaturen müssen nur unter 100° gehalten werden, da sonst die Polymerisation der angewandten Olefine zur Hauptreaktion wird. Die Estergruppe geht stets an das Kohlenstoffatom, das die meisten Alkylgruppen trägt. Man erhält also mit Olefinen stets sekundäre bzw. tertiäre Alkylester. Verwendet man dagegen Cyclopropan zur Veresterung, so bilden sich die n-Propylester¹²⁾. Die Abhängigkeit der Bildung von Ester und Polymerisat von dem Zusatz wechselnder Mengen Borfluorid wurde beim Cyclohexen und überschüssigem Eisessig von H. L. Wunderly u. F. J. Sowa¹³⁾ bei 80° und 50–220 h Reaktionsdauer quantitativ untersucht. Sie fanden eine maximale Ausbeute von 65% Cyclohexylacetat beim Zusatz von 6–10% Borfluorid. Verwendet man mehr als 10% Borfluorid, so steigt die Polymerisatmenge sehr rasch.

Essigsäureester erhält man auch, wenn man Borfluorid-Acetamid auf Alkohole oder Phenol einwirken läßt¹⁴⁾:



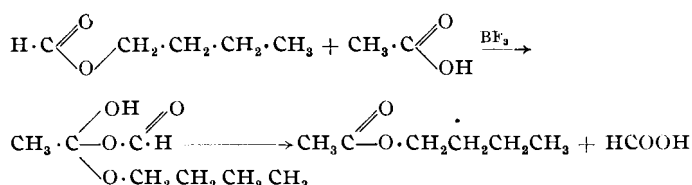
Die treibende Kraft der Reaktion ist die große Bildungstendenz des Borfluorid-Ammoniaks, da die Ausbeute an Ester von der Menge des angewandten Borfluorids abhängt.

Ähnlich reagieren auch die Nitrile mit Alkoholen in Gegenwart molarer Mengen Borfluorid¹⁵⁾. Der Reaktion liegt folgender Mechanismus zugrunde:



Aus Acetonitril werden so durch einstündiges Kochen am Rückfluß mit n-Propylalkohol in Gegenwart von Borfluorid 28% n-Propylacetat und 27% Di-n-propyläther erhalten. Mit n-Butylalkohol wurden 40% n-Butylacetat und 38% Di-n-butyläther isoliert. In gleicher Weise reagiert auch Benzonitril mit n-Propylalkohol unter Bildung von Benzoesäure-n-propylester (30%) und Di-n-propyläther (26%). Daß die Reaktion tatsächlich über den Orthoester verläuft, konnte dadurch gezeigt werden, daß Orthoameisensäureäthylester ($\frac{1}{3}$ Mol), mit Borfluorid gesättigt (0,56 Mol), 0,28 Mol Borfluoridätherat und 0,28 Mol Borfluorid-Ameisensäureäthylester liefert.

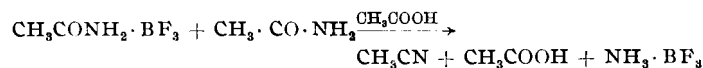
Ameisensäure-, Propionsäure-, Benzoesäure- und Salicylsäureester werden durch einstündiges Erhitzen auf 100° von Borfluoridessigsäure in die Essigester übergeführt¹⁶⁾. Aus n-Butylformiat wird auf diese Weise n-Butylacetat erhalten; daneben bilden sich 4% sek. oder tert. Butylester. Es ist hiernach anzunehmen, daß die Acetolyse nach folgendem Reaktionsmechanismus vor sich geht:



Die Bildung von sek. und tert. Butylacetat ist auf eine nebenher verlaufende Spaltung des Esters in Ameisensäure und Olefin und Addition des Olefins an Essigsäure zurückzuführen. Bei der Acetolyse haben sich Schwefelsäure und Zinkchlorid weniger wirksam erwiesen als Borfluorid.

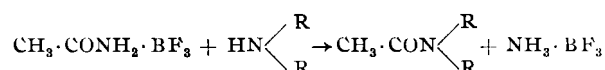
Ebenso wie sich die Säuren an Olefin addieren lassen, läßt sich auch Wasser an Olefin addieren. Aus Propylen und Borfluoriddihydrat erhält man auf diese Weise Isopropylalkohol neben Diisopropyläther¹⁷⁾. Die Reaktion ist aber lediglich auf sekundäre Olefine beschränkt und verläuft meist nicht sehr glatt, da sich stets Propylenpolymerisate als Nebenprodukte bilden. Mit tertiären Olefinen erhält man lediglich Polymerisate des angewandten Olefins¹⁸⁾. Dagegen sollen sich tertiäre Olefine unterhalb 100° an Alkohole in Gegenwart von Borfluorid anlagern lassen. Aus Methylalkohol und Trimethyläthylen ist auf diese Weise der Methyl-tert.-amyläther erhalten worden^{18a)}. Auch zweiwertige Alkohole, wie z. B. Glykol, reagieren mit Olefinen, wie z. B. Propylen, in Gegenwart von Borfluorid und Kupfer, Nickel oder Silber als Katalysator unter Bildung der Glykol-mono- bzw. -dialkyl-äther^{18b)}.

Wie man aus Borfluorid-Amiden mit Alkohol sehr rasch Ester und Borfluorid-Ammoniak¹⁴⁾ erhält, so wurde nun auch erwartet, daß aus Borfluorid-Amiden und Carbonsäuren in analoger Reaktion Säureanhydride gebildet werden. Ein solcher Reaktionsverlauf tritt aber nicht ein. Vielmehr werden in nahezu theoretischer Ausbeute Nitrile erhalten¹⁹⁾. Die Reaktion geht hierbei nach folgender Gleichung vor sich:



Die zugesetzte Säure (Essigsäure, Propionsäure, Salzsäure) wirkt hierbei nur als Einleitungskatalysator. Ohne Zusatz von Säure werden nur 15% Acetonitril gebildet. Es wird immer das Nitril des verwendeten Säureamids erhalten. Die Reaktion wird am besten durch 30 min langes Kochen am Rückfluß mit $\frac{1}{15}$ Mol Säurezusatz durchgeführt.

Die Borfluoridverbindungen der Säureamide reagieren weiterhin bei 30 min langem Kochen mit primären und sekundären aliphatischen und aromatischen Aminen unter Bildung von substituierten Säureamiden¹⁹⁾.



Aus Borfluorid-Acetamid werden z. B. auf diese Weise mit Butylamin in 37%iger Ausbeute N-Butylacetamid, mit

⁹⁾ T. B. Dorris, F. J. Sowa u. J. A. Nieuwland, J. Amer. chem. Soc. **18**, 590 [1896].

¹⁰⁾ J. chem. Soc. London **75**, 467 [1899].

¹¹⁾ F. J. Sowa u. J. A. Nieuwland, J. Amer. chem. Soc. **58**, 271 [1936].

¹²⁾ T. B. Dorris u. F. J. Sowa, ebenda **60**, 358 [1938].

¹³⁾ F. J. Sowa u. J. A. Nieuwland, ebenda **55**, 5052 [1933].

¹⁴⁾ J. F. McKenna u. F. J. Sowa, ebenda **60**, 124 [1938].

¹⁵⁾ T. B. Dorris u. F. J. Sowa, ebenda **59**, 1010 [1937].

¹⁶⁾ F. J. Sowa, J. Amer. chem. Soc. **60**, 654 [1938].

¹⁷⁾ H. Meerwein u. W. Burneleit, J. prakt. Chem. (2) **141**, 139 [1934].

¹⁸⁾ D. Kästner, unveröffentlichte Versuche.

^{18a)} Standard Oil Development Co., Amer. Pat. 2197028.

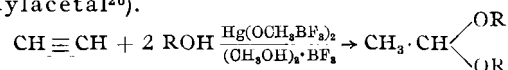
^{18b)} I. G. Farbenindustrie, Amer. Pat. 2198046.

¹⁹⁾ F. J. Sowa u. J. A. Nieuwland, J. Amer. chem. Soc. **59**, 1202 [1937].

Dibutylamin in 27%iger Ausbeute N,N-Dibutyl-acetamid, mit Anilin in 33%iger Ausbeute Phenylacetamid, mit Methyl-anilin in 54%iger Ausbeute N-Methyl-N-phenyl-acetamid erhalten. Auch andere Säureamide reagieren mit primären und sekundären Aminen. Borfluorid-propionamid liefert mit Anilin in 97%iger Ausbeute N-Phenyl-propionamid, und Borfluorid-Benzamid ergibt mit Anilin in 37%iger Ausbeute Benzanilid.

4. Darstellung von Acetalen und Vinylestern.

Wie schon darauf hingewiesen, wird die Acidität der schwachen Elektrolyte durch Komplexbildung sehr stark gesteigert. Die Borfluorid-Alkohole sind daher starke Säuren, die der Schwefelsäure ähneln. Es läßt sich daher in Borfluorid-Alkohol rotes Quecksilberoxyd auflösen. Eine solche Lösung kann wie Quecksilbersulfat und Schwefelsäure zur Kondensation von Acetylenen mit Alkoholen, Oxysäuren und Carbonsäuren benutzt werden. Man erhält auf diese Weise z. B. aus Acetylen und Methylalkohol Acetaldehyd-dimethylacetal²⁰.



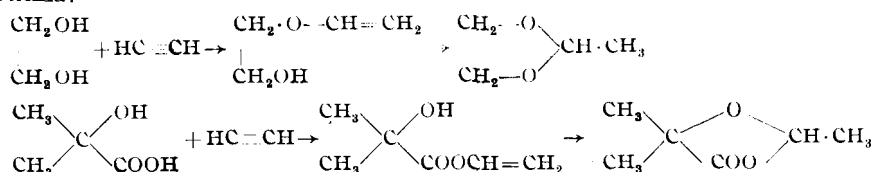
L. H. O'Leary u. H. H. Wenzke haben das Quecksilbersalz des Borfluorid-Methylalkohols, $\text{Hg(OCH}_3\text{)}_2\cdot\text{BF}_3$ ²¹, dargestellt und isoliert, das als Katalysator für die Darstellung der Acetale angesehen werden muß. Die Reaktion ist bei der Kondensation von Acetylen mit praktisch allen einwertigen Alkoholen durchführbar²²). Halogenionen wirken bei der Kondensation antikatalytisch. Man geht wohl nicht fehl, wenn man annimmt, daß durch Halogenionen katalytisch unwirksames Quecksilberchlorid gebildet wird.

Um z. B. das Acetaldehyd-diisooamylacetal darzustellen, leitet man 29,5 g Acetylen in 200 g Isoamylalkohol ein, der 10 g einer 63%igen Lösung von Borfluorid in Methylalkohol und 1 g Quecksilberoxyd enthält. Nach Beendigung der Reaktion wird mit wenig Wasser und Soda gewaschen und mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wird über Kaliumcarbonat getrocknet und sodann fraktioniert. Bei der Darstellung stark säureempfindlicher Acetale (besonders der Ketonacetale) ist es zweckmäßig, die Reaktionslösung mit wasserfreier Soda zu neutralisieren, um eine Verseifung zu verhindern.

In analoger Weise wurden die primären Alkohole vom Methylalkohol bis zum Amylalkohol, die tertiären Alkohole bis zum Nonylalkohol und verschiedene aromatische Alkohole mit Acetylen kondensiert. Die sich bildenden Acetale wirken hierbei als Lösungsmittel und beschleunigen den Prozeß. Tertiäre Alkohole mit steigendem Kohlenstoffgehalt geben mit zunehmender Leichtigkeit Acetale. Es tritt also keine Olefinbildung als wesentliche Nebenreaktion ein. Die Ausbeute beträgt bei den einzelnen Alkoholen 30–54%. Borneol und Terpeneol geben keine Acetale. Cyclohexanol reagiert nur langsam und bildet daneben Harz. Furfurylalkohol zersetzt sich während der Reaktion, dagegen läßt sich Tetrahydrofurfurylalkohol leicht umsetzen. Aminoalkohole reagieren mit Acetylen nicht, da das Borfluorid durch die Aminogruppe gebunden und daher katalytisch unwirksam wird. Oxime lassen sich nicht mit Acetylen kondensieren.

Die Darstellung der Acetale mit Borfluorid als Katalysator hat gegenüber der mit Schwefelsäure durchgeführten Methode oft den Vorteil, daß sich weniger Nebenprodukte bilden und die Quecksilberausnutzung besser ist. Es lassen sich nach dieser Methode auch verschiedene Acetale, z. B. mit Benzylalkohol, darstellen, die auf anderem Wege nicht zugänglich sind.

In der beschriebenen Weise wie mit einwertigen Alkoholen reagiert Acetylen auch mit mehrwertigen Alkoholen und α -Oxysäuren und deren Derivaten²³). Die Reaktion vollzieht sich wohl in zwei Stufen entsprechend folgendem Reaktionsschema:

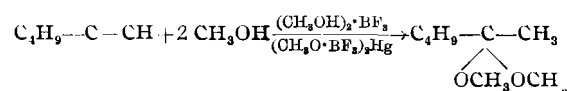


Halogensubstituenten, Ester- und Äthergruppen werden in den Verbindungen bei der Kondensation nicht verändert. Von folgenden mehrwertigen Alkoholen und Oxysäuren sind auf diese Weise die Äthylidenverbindungen dargestellt worden (die erhaltenen Ausbeuten sind in Klammern angegeben):

Äthylenglykol (62%), Trimethylenglykol (45%), Pinakon, Methyl-äthylpinakon, Glykol-methyläther (44%), Glykoläthyläther (74%), Glykolbutyläther (52%), Diäthylglykol, Diäthylenglykol-äthyläther, Glycerinmethyläther (60%), Glycerinäthyläther, Glycerin- α -phenyläther (68%), Äthylchlorhydrin (71%), Trimethylenchlorhydrin (38%), Glycerinchlorhydrin (72%), Glycerinmonacetin (49%), Milchsäure (61%), α -Oxyisobuttersäure (71%), d-Weinsäuredimethylester (81%), d-Weinsäurediäthylester (74%), Äpfelsäure- β -methylester (26%), Äpfelsäure- β -äthylester (30%), Citronensäuredimethylester (31%), Mandelsäure (64%), Benzilsäure (66%).

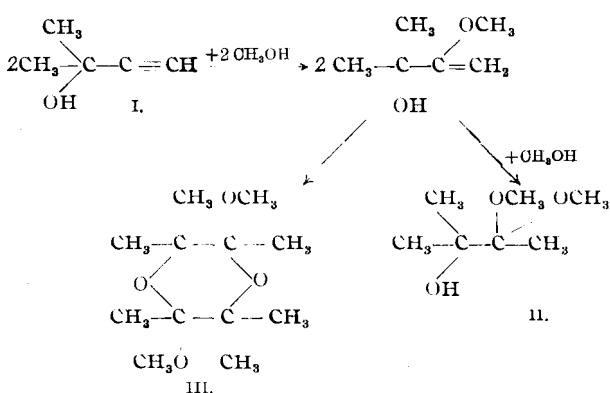
Glycerin reagiert mit Acetylen unter Bildung von 78% des 1,2-Acetals und 22% des 1,3-Acetals, die beide mit weiterem Acetylen unter Bildung von Di-glycerin-triäthylidenäther (41,7%) reagieren können. Ebenfalls reagieren Pentaerythrit und Mannit mit mehr als einem Molekül Acetylen. Aus Pentaerythrit wird Pentaerythritdiäthylidenäther (90%) und aus Mannit Mannit-triäthylidenäther (47%) gebildet. Neben diesen wohldefinierten Acetalen wurden noch einige Einwirkungsprodukte von Acetylen auf Oxyverbindungen erhalten, deren Aufarbeitung aber spezielle Schwierigkeiten bereitete. Sie dürften auch Acetale sein. Eine Ausnahme bildet die Glykolsäure, die eigenartigerweise nicht mit Acetylen zur Reaktion zu bringen ist.

Ebenso wie das Acetylen reagieren auch die alkylierten Acetylene^{24, 25}) mit Methylalkohol in Gegenwart von Borfluorid-dialkoholat und dessen Quecksilbersalz als Katalysator unter Bildung von Ketonacetalen, z. B.:



n-Butyl-methylketon-dimethylacetal läßt sich auf diese Weise in 70%iger Ausbeute herstellen. Zu diesem Zweck werden Butylacetylen und Methylalkohol in Gegenwart des Katalysators $1\frac{1}{2}$ –2 h bei 30–40° gerührt. Der Katalysator kann in Form von Borfluorid-ätherat und Quecksilberoxyd zugegeben werden.

Ebenso lassen sich Methyl-, Äthyl-, Propyl-, n-Amyl-acetylen mit Methylalkohol umsetzen. Auch das 3,3-Dimethyl-propinol-(3) (I) reagiert in gleicher Weise mit Methylalkohol²⁶). Hierbei werden in 80%iger Ausbeute das 2,2-Dimethoxy-3,3-dimethyl-propanol-(3) (II) neben 4,4% 2,5-Dimethoxy-2,3,3,5,5,6,6-hexamethyl-1,4-dioxan (III) erhalten:



Andere einwertige Alkohole geben mit alkylierten Acetylenen keine Ketonacetale. Äthylalkohol reagiert zwar heftig mit Amylacetylen, doch wurden nur Polymerisationsprodukte isoliert.

Dagegen sind mehrwertige Alkohole und α -Oxysäuren mit Alkylacetylen kondensierbar. So erhält man aus Amylacetylen und

²⁰) H. Boullus u. J. A. Nieuwland, J. Amer. chem. Soc. **53**, 3835 [1931]; E. I. du Pont de Nemours, Amer. Pat. 2 140 713.

²¹) J. Amer. chem. Soc. **55**, 2117 [1933].

²²) H. D. Hinton u. J. A. Nieuwland, ebenda **52**, 2892 [1930].

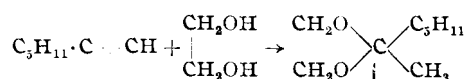
²³) J. A. Nieuwland, R. R. Vogt, W. L. Foohey, ebenda **52**, 1018 [1930].

²⁴) G. F. Hennion, D. B. Killian, Th. H. Vaughan, J. A. Nieuwland, J. Amer. chem. Soc. **56**, 1130 [1934].

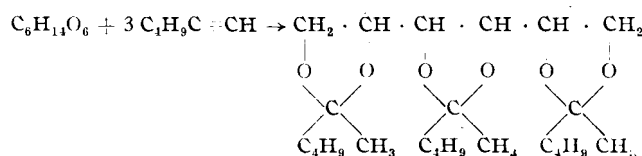
²⁵) D. B. Killian, G. F. Hennion u. J. A. Nieuwland, ebenda **56**, 1384 [1934].

²⁶) J. F. Fromming u. G. F. Hennion, ebenda **62**, 653 [1940].

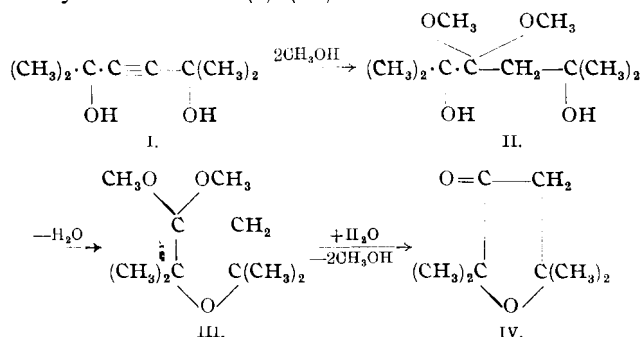
Äthylenglykol in 75%iger Ausbeute das Amylmethylketonacetal des Äthylenglykols²⁴⁾:



In gleicher Weise reagieren mit Butylacetylen²⁷⁾ Äthylenglykol, Glycerinmonochlorhydrin, Weinsäuredimethylester, Mannit, α -Oxyisobuttersäure, Mandelsäure. Hiervon reagiert der Mannit infolge seiner 6 Hydroxylgruppen mit 3 Mol Butylacetylen nach folgender Gleichung:

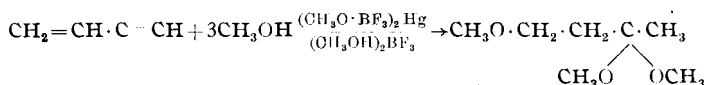


Aber nicht nur Monoalkylacetylene reagieren mit Methylalkohol unter Bildung von Ketonacetalen, auch Dialkylacetylene, wie z. B. das Amyl-methylacetylen, läßt sich in der beschriebenen Art mit Methylalkohol in 55%iger Ausbeute zum Ketonacetal kondensieren²⁸⁾. Damit konnte gezeigt werden, daß nicht Quecksilberacetylid, wie es L. H. O'Leary u. H. H. Wenzke²¹⁾ in ihrem angeführten Reaktionsmechanismus annehmen, als Zwischenprodukt bei der Kondensation auftritt, sondern daß ein Anlagerungsprodukt der Quecksilberverbindung des Borfluorid-Alkoholats an die Dreifachbindung die Kondensation bewirkt. Es ist daher auch möglich gewesen, an 1,1,4,4-Tetramethylbutindiol-(1,4) (I) Methylalkohol anzulagern²⁶⁾. Da aber das entstehende Ketonacetal (II) unter Ringschluß Wasser abspaltet (III), verseift dieses Wasser das Ketonacetal, und man erhält bei dieser Kondensation in 77%iger Ausbeute das 2,2,5,5-Tetramethyltetrahydro-furanon-(3) (IV):



Das gleiche Produkt erhält man auch, wenn man anstatt Methylalkohol Essigsäure zur Kondensation anwendet.

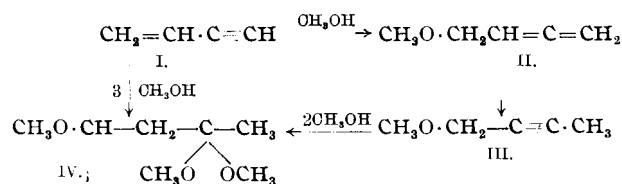
Eine besondere Stellung unter den substituierten Acetylenen nimmt das Vinylacetylen ein. Da bei dem Vinylacetylen die kondensationsfähigen Stellen in Konjugation stehen, sind sowohl die Dreifach- als auch die Doppelbindung reaktionsfähig. Das Vinylacetylen reagiert daher in Gegenwart von Quecksilberoxyd und Borfluoridalkoholat mit drei Molekülen Methylalkohol unter Bildung des 2,2,4-Trimethoxybutans²⁹⁾. Die Reaktion wird am besten noch unter Zusatz geringer Mengen Trichloressigsäure durchgeführt:



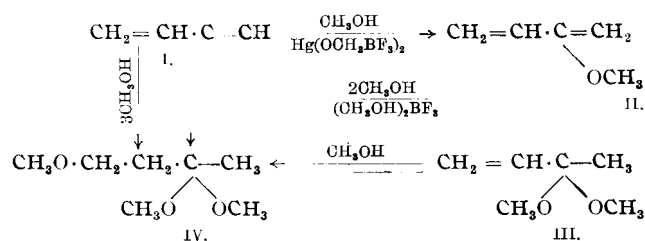
Die Reaktion wird so ausgeführt, daß zu dem Katalysatoren-gemisch von 15 g rotem Quecksilberoxyd, 4,5 cm³ Borfluoridätherat, 2 g Trichloressigsäure und 10 cm³ Methylalkohol 15 Mol Methylalkohol (480 g) gefügt werden. Sodann werden 6 Mol Vinylacetylen (312 g) bei steigender Temperatur von 15–50° eingeführt. Es werden 487 g 2,2,4-Trimethoxybutan erhalten, dessen Acetalcharakter durch Verseifen mit konz. Salzsäure zu 4-Methoxybutanon-(2) nachgewiesen wurde.

Da auch 4-Methoxybutin-(2) (III) leicht mittels der Quecksilberverbindung des Borfluoridalkoholats als Katalysator Methanol anlagert und hierbei in das 2,2,4-Trimethoxybutan (IV) übergeht³⁰⁾, glauben die Verfasser, daß die An-

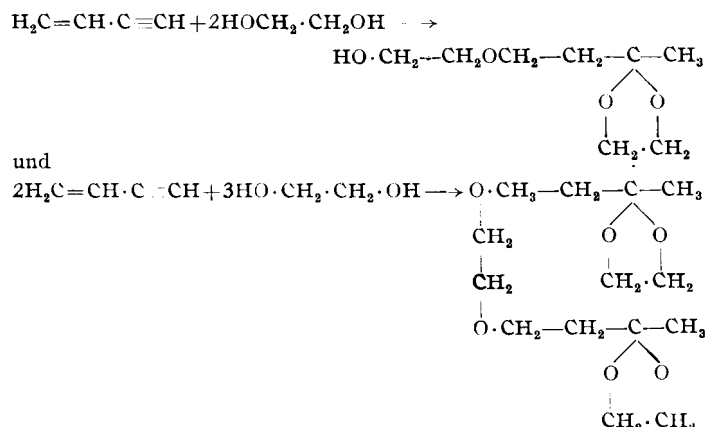
lagerung von Methylalkohol an Vinylacetylen nach folgendem Reaktionschema verläuft:



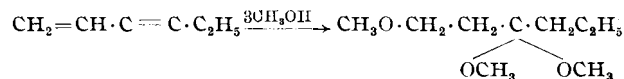
Es ist aber wahrscheinlich, daß als erste Stufe keine 1,4-Addition des Methylalkohols an das Vinylacetylen stattfindet, sondern nach J. A. Rotenberg u. M. H. Faworskaja³¹⁾ die Reaktion mit einer Anlagerung von Methylalkohol an die Dreifachbindung beginnt, da sowohl das 2-Methoxy-1,3-butadien (II) als auch das 2,2-Dimethoxy-3-buten (III), wie R. O. Norris, J. J. Verbanc u. G. F. Hennion³²⁾ festgestellt haben, in saurem Medium sehr leicht Methylalkohol anlagern und beide in 2,2,4-Trimethoxybutan (IV) übergehen:



Außer mit Methylalkohol reagiert Vinylacetylen unter den gleichen Bedingungen mit Äthylenglykol³⁰⁾. Es wurden zwei Produkte isoliert, die nach folgenden Gleichungen entstanden sind:

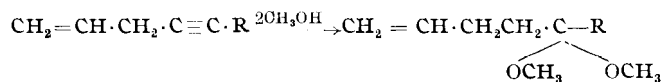


Nicht nur das Vinylacetylen, auch die Vinyl-alkylacetylene³⁰⁾ lagern ganz leicht drei Moleküle Methylalkohol in Gegenwart des beschriebenen Katalysators an. So wird aus dem Vinyl-äthylacetylen und Methylalkohol das 6,4,4-Trimethoxyhexan erhalten:



Beim Divinylacetylen konnte trotz verschiedener Variation der Versuchsbedingungen nicht definitiv die Addition von Methanol festgestellt werden. Es treten andere Reaktionen, wie Polymerisation des Divinylacetylen und Reduktion des Quecksilberkatalysators, auf.

Stehen die reaktionsfähigen Stellen nicht in Konjugation miteinander, so reagiert nur die Acetylenbindung mit Methylalkohol. Die Allyl-alkylacetylene geben daher mit Methylalkohol bei Verwendung von Quecksilberoxyd und Borfluorid als Katalysator 5,5-Dimethoxyalkylen-(1):



R = Alkyl (C₄H₉, C₅H₁₁), Phenyl.

Wird dagegen die Doppelbindung durch eine in Konjugation stehende CO-Gruppe aktiviert, so läßt sich Methyl-

²⁷⁾ D. B. Killian, G. F. Hennion u. J. A. Nieuwland, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1658 [1936].

²⁸⁾ G. F. Hennion, J. A. Nieuwland, ebenda **57**, 2006 [1935].

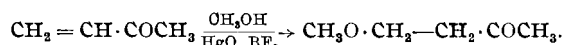
²⁹⁾ D. B. Killian, G. F. Hennion u. J. A. Nieuwland, ebenda **56**, 1786 [1934].

³⁰⁾ D. B. Killian, G. F. Hennion u. J. A. Nieuwland, ebenda **58**, 892 [1936].

³¹⁾ Obem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.] **6**, 185 [1936]; Akad. Z. S.S.R. **2**, 219 [1936].

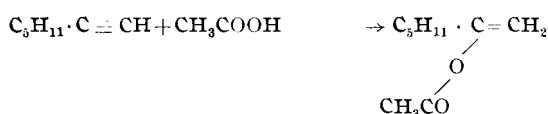
³²⁾ J. Amer. chem. Soc. **60**, 1159 [1938].

alkohol in Gegenwart von Quecksilberoxyd und Borfluorid anlagern. Aus Vinylmethylketon erhält man daher in 61%iger Ausbeute das β -Methoxyäthyl-methylketon:

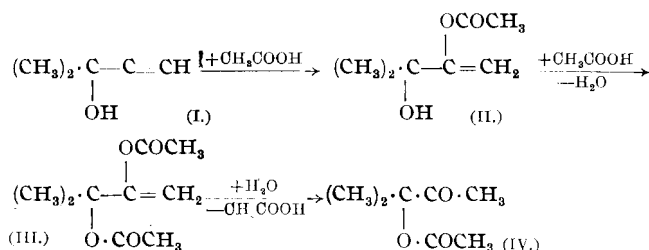


Wie mit Methylalkohol reagieren auch Acetylen und die Alkylacetylene mit organischen Säuren. Hierbei werden im Kontakt mit demselben Katalysatorgemisch Vinylester gebildet. Beim 6—8-stündigen Einleiten von Acetylen in nur 20—25° warme Essigsäure, die etwa 1% Quecksilberoxyd und 1% Borfluorid-Diessigsäure enthält, wird in 80%iger Ausbeute Vinylacetat isoliert³³). In gleicher Weise erhält man mit Buttersäure das Vinylbutyrat. Die Reaktion verläuft also gegenüber den anderen Verfahren der Herstellung von Vinylestern bei sehr viel niedrigeren Temperaturen und ohne Nebenprodukte.

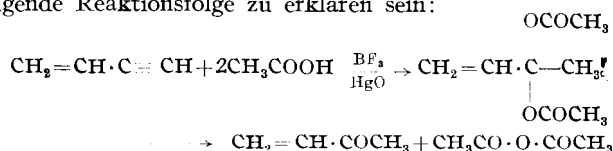
Auch die Alkylacetylene reagieren mit organischen Säuren unter Bildung von 2-Alkyl-vinylester-(2)^{24,34}), z. B.:



Aus 47,3 g Chloressigsäure und 55 g Butylacetylen werden bei 0° 60 g 2-Chloracetoxy-hexen-(1), und aus 61 g Benzoesäure und 82 g Butylacetylen werden in der Wärme 45 g 2-Butylvinylbenzoat-(2) erhalten. Weiterhin ist es möglich gewesen, an 3,3-Dimethyl-propinol-(3) (I) Essigsäure anzulagern²⁶) (II). Da aber gleichzeitig Veresterung der Hydroxylgruppe unter Wasserabspaltung eintritt (III), wird der gebildete Essigsäureester verseift, und man erhält unter Umlagerung des hierbei entstehenden Enols das 2-Acetoxy-2-methylbutanon-(3) (IV):



Mit den monosubstituierten Acetylenen vermögen aliphatische Carbonsäuren auch noch anders zu reagieren. So werden nach einem Verfahren der *I. G. Farbenindustrie*³⁵) aus Vinylacetylen und Essigsäure in Gegenwart von Borfluorid und Quecksilberoxyd als Katalysator bei 25—30° in 80%iger Ausbeute Vinylmethylketon und Essigsäureanhydrid erhalten. Diese Reaktion soll nach *Nieuwland* wahrscheinlich durch folgende Reaktionsfolge zu erklären sein:



5. Polymerisation von Olefinen und Vinylverbindungen. Isomerisierung und Cyclisierung von Olefinen.

Die Polymerisation von Olefinen ist in den letzten Jahren zur Darstellung von Treibstoffen, Schmierölen, Kunststoffen und Zwischenprodukten für weitere Kondensationen weitestgehend bearbeitet worden. Neben Aluminiumchlorid, Phosphorsäure, Schwefelsäure u. a. sind auch hierzu das Borfluorid und dessen Komplexverbindungen als Kontakte herangezogen worden. Besonders in der Patentliteratur sind hierüber sehr viele Arbeiten erschienen. Es zeigte sich hierbei allgemein, daß die Leichtigkeit der Polymerisation der Olefine von dem primären Olefin Äthylen über die sekundären Olefine, wie z. B. Propylen, zu den tertiären Olefinen, wie z. B. Isobutylen, zunimmt.

Die ersten Beobachtungen über die Polymerisation von Olefinen mittels Borfluorid wurden von *Saint Claire Deville*³⁶) gemacht, der Pinen in Colophen überführte. Sodann haben

A. Butlerow u. *Goriainow*³⁷), *Landolph*³⁸) und *Gasselin*³⁹) gefunden, daß sich auch andere Olefine, wie z. B. Propylen und Amylen, zu Kohlenwasserstoffen höheren Molekulargewichtes mittels Borfluorid polymerisieren lassen. Desgleichen existiert ein Patent der Farbenfabriken vorm. *Bayer u. Co.*, *Leverkusen*⁴⁰), wonach auch Butadiene mittels Borhalogeniden polymerisierbar sind und Butadienkohlenwasserstoffe mit Styrol Mischpolymerisate liefern⁴¹). Auch isocyclische Diolefine lassen sich mit Borfluorid zu zähen, elastischen Massen polymerisieren, die mit Kautschuk zusammen vulkanisiert werden können^{42a}). Weiterhin haben *F. Hofmann* u. *W. Stegemann*⁴²) gezeigt, daß sich Cumaronöle mit Borfluorid zu Cumaronharzen polymerisieren lassen. In gleicher Weise werden nach einem Verfahren der *I. G. Farbenindustrie*⁴³) aus Naturharzen (Colophonium-Abietinsäure, Dammarkopal) in organischen Lösungsmitteln mittels Borfluorid Reaktionsprodukte erhalten, die sich von den Ausgangsstoffen durch ihre stark herabgesetzte Jodzahl, ein höheres Molekulargewicht sowie in der Regel durch einen erhöhten Erweichungspunkt unterscheiden; die erhältlichen Produkte sind ferner frei von den für die Naturharze charakteristischen Farbreaktionen.

F. Hofmann u. *M. Otto*⁴⁴) ist es schließlich gelungen, alle gasförmigen Olefine, also auch Äthylen unter Druck zu polymerisieren. Die Polymerisate stellen, abhängig von den Bedingungen des Prozesses, wie Druck und Temperatur, mehr oder minder viscosen Öle dar. Aus Äthylen werden dabei z. B. Produkte erhalten, die zu 0,5% bis 100° bei 15 mm, 8% bis 150° bei 15 mm, 18% bis 150° bei 3 mm und 40% bis 200° bei 3 mm siedend. Als günstigstes Verhältnis wurde nach *M. Otto*⁴⁵) das Gewichtsverhältnis von Borfluorid zu Äthylen mit 1:10 gefunden, als günstigste Temperatur die Zimmertemperatur. Während nämlich bei Zimmertemperatur aus 100 g Äthylen und 10 g Borfluorid, das unter 130 at Anfangsdruck stand, innerhalb 8 h 85—96 g Polymerisat gebildet wurden, wurden bei 0° 10 g, bei 100° 37 g, 200° 60 g und 300° 73 g Polymerisat gefunden.

Zur Darstellung von Schmierölen können weiterhin auch solche Olefine mittels Borfluorid als Katalysator polymerisiert werden, die durch Cracken und Dehydrieren von Paraffinen entstanden sind⁴⁶).

Ähnliche Polymerisate mit Schmieröleigenschaften erhält man nach einem Verfahren der *I. G. Farbenindustrie*⁴⁷), wenn man Derivate von Kohlenwasserstoffen, wie Halogenverbindungen, Äther oder Ester, und ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Äthylen- und Acetylenreihe mit Borfluorid oder auch Aluminiumchlorid behandelt.

Die Polymerisation der Olefine mittels Borfluorid ist zur Reinigung von Kohlenwasserstoffölen, wie z. B. Rohbenzol, vorgeschlagen worden⁴⁸). Die in den Kohlenwasserstoffölen enthaltenen olefinischen Bestandteile werden hiernach mit etwa 1% BF_3 polymerisiert und nach dem Waschen mit Wasser durch Destillation abgetrennt.

Die Polymerisationsgeschwindigkeit der Olefine wird wesentlich gesteigert, wenn das Borfluorid in Gegenwart von Flußsäure oder geringen Mengen Wasser angewandt wird⁴⁹). Während z. B. 100 g trockenes Propylen mit 3 g Borfluorid innerhalb 15 h bei gewöhnlicher Temperatur 30 g Polymerisat liefern, werden unter den gleichen Bedingungen mit feuchtem Propylen etwa 70—75 g Polymerisat erhalten, und in Gegenwart von 3 g Borfluorid und 1 g Fluorwasserstoff werden 100 g Propylen bereits nach $\frac{1}{2}$ h quantitativ polymerisiert. Analoge Ergebnisse wurden auch beim Äthylen, Butylen, Cyclohexen beobachtet.

Die Polymerisationsgeschwindigkeit der Olefine wird auch erhöht, wenn man Borfluorid in Gegenwart von fein verteiltem Nickel anwendet^{45,50}). Unter den gleichen Bedingungen, unter denen Äthylen zu 20% polymerisiert wird, findet die Polymerisation in Gegenwart von Nickel zu 100% statt. Die mit Nickel erhaltenen Öle sind dünnflüssiger als die ohne Nickel erhaltenen Produkte. Es gelingt hierbei, auch β -Butylen

³⁷) Liebigs Ann. Chem. **169**, 146 [1873]; Ber. dtsch. chem. Ges. **6**, 561 [1873].

³⁸) Ber. dtsch. chem. Ges. **12**, 1578 [1879].

³⁹) Ann. Chimie [7] **3**, 5 [1894].

⁴⁰) D. R. P. 264 925.

⁴¹) *I. G. Farbenindustrie*, D. R. P. 695 135.

^{42a}) *I. G. Farbenindustrie*, D. R. P. 492 345.

⁴²) D. R. P. 505 265, entspr. Franz. Pat. 632 768 u. Brit. Pat. 293 487.

⁴³) Brennstoff-Chem. **8**, 321 [1927]; vgl. auch *A. W. Nash, H. M. Stanley u. A. R. Brown*, Petrol. Times **24**, 799 [1930].

⁴⁴) *I. G. Farbenindustrie*, D. R. P. 546 082; Brit. Pat. 354 441.

⁴⁵) *F. Hofmann, M. Dunkel, M. Otto u. M. Heyn*, D. R. P. 550 429.

⁴⁶) *F. Hofmann, M. Otto, W. Stegemann*, D. R. P. 507 919, entspr. Brit. Pat. 313 067.

⁴⁷) *Amer. Pat. 1885 060; E. I. du Pont de Nemours*, Amer. Pat. 2183 503; *I. G. Farbenindustrie*, Ital. Pat. 373 953; Franz. Pat. 733 226, entspr. Brit. Pat. 453 854.

⁴⁸) *F. Hofmann u. M. Otto*, Franz. Pat. 632 768.

³³) *J. S. Salkind, I. A. Aiskowitsch, B. A. Woussi, A. Iwanow*, Leningrader chem.-techn. Z. **II** [1935]; *I. G. Farbenindustrie*, D. R. P. 582 544.

³⁴) *G. F. Hemion u. J. A. Nieuwland*, J. Amer. chem. Soc. **56**, 1802 [1934].

³⁵) D. R. P. 590 287.

³⁶) Ann. Chimie [2] **75**, 66 [1839].

darzustellen, wenn man flüssiges Äthylen und Borfluorid unter 50 at Druck bei 8–10° über Nickel leitet und die Reaktionszeit möglichst kurz wählt⁵¹). Eine merkwürdige Beobachtung wurde noch von M. Otto⁴⁵) gemacht; er fand, daß Kohlenoxyd in der geringen Menge von 0,75% die Reaktionsgeschwindigkeit so herabsetzt, daß bei der Äthylenpolymerisation statt, wie eben beschrieben, 85–95 g nur 5–10 g Polymerisat entstehen sollen.

Die Viscosität der Polymerisate ist je nach den Versuchsbedingungen verschieden. Mit steigender Reaktionstemperatur nimmt die Zähflüssigkeit ab. Dies zeigt sich besonders ausgeprägt beim Isobutylene. Werden in siedendes Isobutylene geringe Mengen Borfluorid eingeleitet, so erhält man sehr schnell ein wasserklares, dickes Öl, das bei 200° zu sieden anfängt und bis 300° zur Hälfte überdestilliert ist. Wird Isobutylene bei –80° mit Borfluorid zusammengebracht, so entsteht nahezu quantitativ ein hochmolekulares, festes Polymeres, dessen Molekulargewicht über 200000 beträgt⁵²). Die Anwesenheit von Äthylen und Propylen ändert hierbei den Reaktionsverlauf nicht, während bei Zugabe von n-Butylen und Diisobutylene Polymere mit niederem Molekulargewicht entstehen. In Gegenwart von Diisobutylene findet gleichzeitig eine Ausbeuteverminderung statt. Werden Isobutylene und Butadien im Verhältnis 9:1 bei –80° mit Borfluorid behandelt, so erhält man ein Polymeres, das bei 200° Maleinsäureanhydrid anzulagern vermag, wobei eine hochsiedende Polycarbonsäure vom Molekulargewicht 2000 entsteht^{52a}). Die gleiche Reaktion läßt sich mit Isobutylene und Diolefinen mit konjugierter Doppelbindung und polaren Substituenten, wie Chlor, durchführen^{52b}). Als Katalysatorengegifte wirken bei dieser Art der Isobutylenepolymerisation u. a. Schwefelverbindungen und Fluorwasserstoff⁵²).

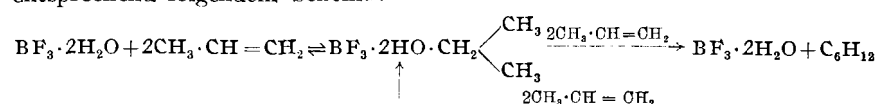
Nicht nur zur Polymerisation von Olefinen, auch zum Cracken von Kohlenwasserstoffölen sind Borfluorid oder dessen Komplexverbindungen benutzt worden⁵³).

Zusammenfassend sind aus der Fülle der Polymerisationsarbeiten zwei Arten zu unterscheiden:

1. Die Polymerisation von Olefinen nur mit Borfluorid, die der Polymerisation mit Aluminiumchlorid ähnlich ist. Hierbei ist neben den besonderen Eigenschaften der erhältlichen Polymerisate die nicht erlahmende katalytische Kraft des Borfluorids gegenüber dem Aluminiumchlorid hervorzuheben.
2. Die Polymerisation der Olefine mit Borfluoridkomplexverbindungen, insbes. mit Borfluorid-Dihydrat und Borfluorid-Diessigsäure, die mit der Polymerisation mit Phosphorsäure zu vergleichen ist.

Letztere Art wird z. B. beim Propylen zweckmäßig oberhalb 100° unter Druck durchgeführt und verläuft dann mit großer Geschwindigkeit. Sie führt zum großen Teil zu olefinischen Polymerisaten, die etwas höher siedend als die mit Phosphorsäure erhältlichen. Während die mit Phosphorsäure dargestellten Polymerisate in der Hauptsache aus Isononylen und Isododecylen bestehen, die wichtige Zwischenprodukte für weitere Kondensationen darstellen, haben die mit Borfluorid-dihydrat erhältlichen Polymerisate noch keine praktische Verwendung gefunden. Auch Diolefine und halogenierte Diolefine können für sich und gemeinsam mit Monoolefinen durch Borfluoridhydrate bei 0–35° polymerisiert werden^{53a}).

Der Reaktionsmechanismus der Polymerisation mittels Borfluorid-dihydrat dürfte ähnlich verlaufen wie mit Phosphorsäure. Es reagiert also das Olefin zunächst mit dem Borfluorid-dihydrat unter Bildung des Borfluorid-alkoholates, das dann als solches oder im Augenblick des rückwärtigen Zerfalls mit weiteren Olefinen unter Bildung des Polymeren reagiert, entsprechend folgendem Schema:



Für diese Auffassung spricht auch die Beobachtung^{54, 55}), daß die Borfluorid-dialkoholate sekundärer Alkohole bei höherer Temperatur unter Bildung von Polymerisaten zerfallen; so werden aus 2 kg Isopropylalkohol und 1,4 kg Borfluorid bei 100° 1,2 kg eines Polymerengemisches erhalten, von denen 20% Isododecylen vom Sp. 94–105° bei 30 mm sind⁵⁶).

Zur Polymerisation von Olefinen sind weiterhin Aryldiazoniumborfluoride, wie z. B. Phenyldiazoniumborfluorid, C₆H₅N₂BF₄ und Phenyltetrazonium-di-borfluorid, C₆H₅(N₃·BF₄)₂, als Katalysatoren verwendet worden⁵⁷). Inden, Styrol, Cumaron, Phenylbutadien und Isopren geben mit diesen Katalysatoren amorphe weiße Pulver; Terpentin und Olefine aus gecrackten Paraffinkohlenwasserstoffen liefern Öle und kolophonumartiges Harz für Überzüge. Mit Kautschuk erhält man guttapercha- oder lederartige Produkte, die sich als Isolier- und Überzugsmaterial eignen. Die Katalysatoren lassen sich aus den Reaktionsprodukten durch thermische Zersetzung leicht verflüchtigen, so daß man u. U. poröse Massen erhalten kann.

Das Borfluorid und dessen Komplexverbindungen sind ferner zur Polymerisation von Vinylverbindungen, wie Vinylacetat, Vinylbromid, α-Brom-acrylsäureester, herangezogen worden^{57a}). Die erhältlichen polymeren Produkte haben aber gegenüber den durch Peroxyde gebildeten Polymerisaten keinen besonderen Vorteil.

Auch zur Isomerisierung⁵⁸) und Cyclisierung⁵⁹) von Olefinen ist Borfluorid benutzt worden. So wird cis-Stilben durch Borfluorid in Äther innerhalb 36 h zu 92,3% in trans-Stilben umgelagert. Diese Reaktion verläuft mit noch größerer Geschwindigkeit mit Borfluorid in Tetrachlorkohlenstoff. Maleinsäurediäthylester wird dagegen durch Borfluorid bzw. Borfluoridätherat auch nach Zusatz von Bromwasserstoff zu weniger als 1% isomerisiert. Mit Kautschuk in Lösungen von Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und besonders Festbenzin tritt mit vorzugsweise 4–7% Borfluorid-Essigsäure bei 130–140° innerhalb 3/4–3 h Cyclisierung ein. Die Eigenschaften des cyclisierten Kautschuks sind verschieden, je nach dem Grad der Umwandlung von kautschukartigen über weiche, leicht zerreiße bis zu festen, lederartigen Massen, die bei 120° erweichen, ohne jedoch ähnliche Weichheit wie Kautschuk zu haben. Auch unlösliche hornartige Cyclisierungsprodukte sind dargestellt worden. Je nach dem Grad der Cyclisierung enthalten die Produkte noch Doppelbindungen und sind dann vulkanisierbar, wobei harte, den gewöhnlichen Kautschukvulkanisaten ähnliche Massen erhalten werden. Die Produkte können bei Anstrichen Öl ersetzen; sie haften fest an Glas, Porzellan und Metall und zeigen ausgezeichnete Wetterfestigkeit. Derartige Anstriche sind aber im Gegensatz zu den Ölacken wasserdurchlässig, doch werden die Farbpigmente durch den cyclisierten Kautschuk derartig geschützt, daß sie z. B. gegen Alkali beständig sind.

Nicht nur Olefine, auch niedrigmolekulare Paraffine können mittels Borfluorid als Katalysator in Dampf oder flüssiger Phase isomerisiert werden. So wird n-Butan in Isobutan und n-Pentan in Isopentan mittels Borfluorid bei Temperaturen von 10 bis 290° überführt^{59a}).

6. Die Alkylierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen, Phenolen, Phenolcarbonsäuren, aromatischen Aminen. Die Umlagerung der Phenoläther und Äther der Phenolcarbonsäuren.

Bei der Diskussion des Reaktionsmechanismus der Polymerisation der Olefine ist darauf hingewiesen worden, daß das durch den Katalysator aktivierte Olefin mit weiterem Olefin reagiert. Liegt nun an Stelle dieses Olefins ein noch reaktionsfähigeres Molekül, wie z. B. ein aromatischer Kohlenwasserstoff vor, so erhält man einen alkylierten aromatischen Kohlenwasserstoff. Diese Kondensation wird daher gewöhnlich bei tieferer Temperatur durchgeführt als die Polymerisation der Olefine.

⁵¹) I. G. Farbenindustrie, D. R. P. 545 397, entspr. Brit. Pat. 326 322, Franz. Pat. 682 055. R. M. Thomas, W. J. Sparks u. P. K. Frollich, M. Otto u. M. Müller-Cunradi, J. Amer. chem. Soc. **63**, 276 [1940]; Amer. Pat. 2 049 062, 2 084 501, 2 109 772; Austral. Pat. 8861/1932; Inl. Pat. 19121; Brit. Pat. 401 297.

⁵²) Shell Development Co., Can. Pat. 379 134.

^{52a}) Shell Development Co., Can. Pat. 381 742; s. a. E. I. du Pont de Nemours u. Co., Brit. Pat. 516 931.

^{52b}) F. Hofmann u. G. Wulff, D. R. P. 489 960.

⁵³) E. I. du Pont de Nemours & Co., Brit. Pat. 516 931.

⁵⁴) H. Meerwein, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 411 [1933].

⁵⁵) H. Meerwein u. W. Pannwitz, J. prakt. Chem. [2] **141**, 123 [1934].

⁵⁶) F. C. Whitmore u. J. F. Lavinus, J. Amer. chem. Soc. **61**, 973 [1939].

⁵⁷) Resinous Products u. Chemical Co., Amer. Pat. 1 892 101; Darstellung und thermische Zersetzung der Diazoniumborfluoride unter Fußnote 99.

^{57a}) C. S. Marvel u. E. H. Riddle, J. Amer. chem. Soc. **62**, 2666 [1940].

⁵⁸) C. C. Price u. M. Meister, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1595 [1939].

⁵⁹) H. P. Stevens u. C. J. Miller, Proc. Rubber Technol. Conf. **1938**, 267.

^{59a}) Standard Oil Development Co., Amer. Pat. 2 216 221.

F. Hofmann u. C. Wulff⁶⁰) ist es gelungen, solche Kondensationsreaktionen nach *Friedel-Crafts* in Gegenwart von Borfluorid an Stelle von Aluminiumchlorid durchzuführen. Es lassen sich aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Tetralin, Naphthalin mit Olefinen wie Äthylen, Propylen, Isononylen⁶¹), Cyclohexen in Gegenwart von Borfluorid in An- oder Abwesenheit von Chlorwasserstoff zu den entsprechenden mono- bzw. polyalkylierten Kohlenwasserstoffen kondensieren. In gleicher Weise können an Stelle des Borfluorids auch dessen Komplexverbindungen mit hydroxylhaltigen Verbindungen⁶¹), insbes. Borfluoriddihydrat und Borfluorid-diessigsäure, als Katalysatoren verwendet werden. Hierbei gelingt es auch, Butadien in recht befriedigender Ausbeute mit Benzol zu Butenylbenzol zu kondensieren. Die Alkylierung der aromatischen Kohlenwasserstoffe wurde von B. J. Slannia, F. J. Sowa u. J. A. Nieuwland⁶²) und weiterhin von V. N. Ipatieff u. A. V. Grosse⁶³) genauer beschrieben. Hierbei nimmt nach ersteren die Propylierungsgeschwindigkeit von Benzol in Isopropylbenzol zu, wenn man von Borfluorid in Essigsäure zu Borfluorid in Monochloressigsäure, in Dichloressigsäure, in Trichloressigsäure und schließlich in Schwefelsäure übergeht. Mit Borfluorid in Äther bzw. in Essigester werden keine bzw. nur Spuren Isopropylbenzol erhalten. Bei Verwendung einer Lösung von Borfluorid in Schwefelsäure als Katalysator wechselt die Menge des gebildeten Mono- und Diisopropylbenzols mit dem Gehalt der Lösung an Borfluorid. Die Propylierungsgeschwindigkeit ist während der ersten Stunde wenig abhängig von der Temperatur (0–80°), doch nimmt der Katalysator in seiner Wirksamkeit ab, da die Reaktion in der 2. Stunde nur noch $\frac{1}{4}$ so schnell verläuft wie in der 1. Stunde und der benutzte Katalysator nicht mehr alkylierend wirkt. Die Menge des gebildeten Triisopropylbenzols ist gering, selbst wenn schon 90% des Benzols in Diisopropylbenzol überführt sind. Dagegen läßt sich Diisopropylbenzol mit frischem Katalysator leicht in Tri- und Tetraisopropylbenzol überführen. Dieses überraschende Verhalten erklärt sich aber nicht dadurch, daß Diisopropylbenzol auf Benzol propylierend wirkt. Verwendet man dagegen Borfluorid in Phenol als Katalysator, so verliert der Kontakt nicht seine Wirksamkeit, und man erhält auch alle Isopropyl-derivate des Benzols bis zum Tetraisopropylbenzol. Auch bei diesen Kondensationsreaktionen wurde wie bei den Polymerisationsreaktionen gefunden, daß Propylen leichter reagiert als Äthylen.

Einen wesentlichen Unterschied macht das Borfluorid gegenüber Aluminiumchlorid als Kontakt dadurch, daß man mit Borfluorid 98% p-Diisopropylbenzol neben 2% o-Diisopropylbenzol erhält, während mit Aluminiumchlorid nach Berry u. Reid⁶⁴) überwiegend Metaderivate entstehen.

Bei der Kondensation von Propylen mit Benzol in Gegenwart von Borfluorid-dihydrat als Katalysator geht man wohl nicht fehl, wenn man ebenso wie bei der Polymerisation der Olefine mit Borfluorid-dihydrat annimmt, daß sich zunächst Borfluorid-dihydrat an das Olefin anlagert. Das so erhaltene Borfluoridalkoholat reagiert dann als solches oder im Augenblick des rückwärtigen Zerfalls mit dem Benzol.

Es ist daher auch möglich, Alkohole in Gegenwart von 0,3–1 Mol Borfluorid mit Benzol zu kondensieren. Hierbei werden sowohl mit n-Propylalkohol als auch mit Isopropylalkohol innerhalb 9 h bei 60° Isopropyl-derivate des Benzols erhalten⁶⁵). Der Kondensationsreaktion geht also scheinbar eine Spaltung des Borfluorid-dialkoholats in Borfluorid-dihydrat und Olefin, das sich im status nascendi an das Benzol addiert, voraus. Da die sekundären und tertiären Alkohole allgemein leichter Wasser abspalten als die primären, reagieren die sekundären und tertiären Alkohole auch leichter mit Benzol als die primären.

Die Alkylierung von Benzol besonders durch primäre Alkohole in Gegenwart von Borfluorid wird aber stark beschleunigt durch gewisse dehydratisierend wirkende Zusätze, wie Phosphor-pentoxyd, Schwefelsäure, Benzolsulfonsäure⁶⁶). Während z. B. Benzol mit n-Butyl-

alkohol (0,5 Mol) innerhalb von 4 h in Gegenwart von Borfluorid (0,5 Mol) kein Butylbenzol liefert, wird nach Zusatz von 0,12 Mol Phosphor-pentoxyd bei dreistündiger Reaktionsdauer in 73,2%iger Ausbeute sek. Butylbenzol neben 8,3% p-Di-sec.-butylbenzol, nach Zusatz von 0,5 Mol 100%iger Schwefelsäure in 37,4%iger Ausbeute sek. Butylbenzol und nach Zusatz von 0,5 Mol Benzolsulfonsäure nach vierstündiger Reaktionsdauer 63,0% sek. Butylbenzol erhalten. In gleicher Weise wurden weitere Alkohole mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen mit Benzol zur Umsetzung gebracht. Methyl- und Äthylalkohol reagieren unter den angewandten Bedingungen nicht mit Benzol; dagegen aber kondensiert sich Benzylalkohol mit Benzol auch ohne Zusatz von Phosphor-pentoxyd, Schwefelsäure oder Benzolsulfonsäure unter Bildung von Diphenylmethan und p-Dibenzylbenzol, und von den ungesättigten Alkoholen liefert Allylalkohol neben 8,7% Allylbenzol 31,1% Diphenylpropan.

Bei der Bildung von dialkylierten Benzolen werden auch mit Alkoholen nur p-Derivate erhalten.

Ebenso wie Benzol läßt sich auch Naphthalin mit Alkoholen in Gegenwart von Borfluorid⁶⁷) alkylieren. Mit Isopropylalkohol, Cyclohexylalkohol und tert. Butylalkohol werden β -substituierte Naphthaline (35% β -Isopropyl-naphthalin, 63% β -Cyclohexyl-naphthalin, 62% β -tert. Butyl-naphthalin) erhalten, während mit Benzylalkohol als Hauptprodukt α -Benzyl-naphthalin (28%) neben geringen Mengen (2%) β -Benzyl-naphthalin gebildet werden. Das Naphthalin kann durch die Alkohole noch mehrfach alkyliert werden. Mit einem Überschuß an Isopropylalkohol (4 Mol auf 1 Mol Naphthalin) wird in 57%iger Ausbeute Triisopropyl-naphthalin isoliert und bei der beschriebenen Einwirkung von Cyclohexylalkohol, tert. Butylalkohol und Benzylalkohol auf Naphthalin werden neben den monosubstituierten Naphthalinen noch 9% Dicyclohexyl-naphthalin, 5% Di-tert.-butyl-naphthalin, 15% Dibenzyl-naphthalin und 20% Tribenzyl-naphthalin erhalten. Da Benzylalkohol nicht unter Bildung eines Olefins und Wasser zerfallen kann und auch Cyclohexylalkohol unter den Bedingungen der Kondensation mit Naphthalin keinerlei Tendenz hat, Cyclohexen abzuspalten, nehmen Price u. Ciskowski an, daß hierbei das Borfluorid in den Alkoholen die Alkylgruppen derart lockert, daß sie in Form von Alkylkationen mit dem Wasserstoffatom des aromatischen Kernes ihre Plätze austauschen können. In analoger Weise erklären sie sich auch die Aktivierung der Olefine durch Borfluorid allein bei der Kondensation mit aromatischen Verbindungen. Für eine solche Annahme liegen aber nur Analogieschlüsse vor. Die Verstärkung des polaren Charakters der Alkohole durch Komplexbildung mit Borfluorid dürfte die Reaktionsfreudigkeit dieser Borfluoridkomplexverbindungen völlig erklären.

Da sowohl die Borfluoridverbindungen der sekundären Alkohole als auch die ihrer Äther leicht unter Bildung von Olefinen bzw. deren Polymerisaten zerfallen^{64,65}) ist es ebenfalls möglich gewesen, die Äther mit Benzol in Gegenwart von Borfluorid zu kondensieren⁶⁸). Es liefern hierbei n-Äther, soweit es ihre Konstitution erlaubt, sekundäre Alkylbenzole und sekundäre Äther tertiäre Alkylbenzole. Damit ist der Beweis erbracht, daß die Kondensation unter intermediärer Olefinbildung verläuft. Von den Äthern reagieren der Phenylisopropyl- und der Benzyl-äthyläther explosionsartig, der Diisopropyl- und der Dibenzyläther heftig und der Diäthyl-, der Diisooamyl- und der Di-n-amyläther erst bei höheren Temperaturen mit Benzol. Die bei den einzelnen Reaktionen auftretenden Dialkylbenzole sind p-Derivate neben wenig o-Derivaten. — In gleicher Weise wie Benzol reagiert auch Naphthalin mit den Borfluoridätheraten⁶⁹). Beim vierstündigen Kochen am Rückfluß von Naphthalin (1 Mol) mit Borfluorid-methyläther (4 Mol) werden verschieden weit methylierte Naphthaline nebeneinander erhalten.

Nicht nur die aliphatischen Äther kondensieren sich in Gegenwart von Borfluorid mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, auch cyclische Äther, wie z. B. Äthylenoxyd, Propylenoxyd und Butylenoxyd, reagieren mit aromatischen Kohlenwasserstoffen unter Bildung von primären Alkoholen⁷⁰). Aus Benzol und Äthylenoxyd wird auf diese Weise Phenyläthyl-

⁶⁰) D. R. P. 518414, entspr. Brit. Pat. 307802; vgl. auch I. G. Farbenindustrie, Franz. Pat. 665812. ⁶¹) I. G. Farbenindustrie, Franz. Pat. 799016.

⁶²) J. Amer. chem. Soc. 57, 1547 [1935].

⁶³) Ebenda, 58, 2339 [1936]; J. org. Chemistry 1, 559 [1937].

⁶⁴) J. Amer. chem. Soc. 49, 3142 [1927].

⁶⁵) J. F. McKenna u. F. J. Sowa, ebenda 59, 470 [1937].

⁶⁶) N. F. Toussaint u. G. F. Hennion, ebenda 62, 1145 [1940].

⁶⁷) C. C. Price u. J. M. Ciskowski, J. Amer. chem. Soc. 60, 2499 [1938].

⁶⁸) N. J. O'Connor u. F. J. Sowa, ebenda 60, 125 [1938].

⁶⁹) A. J. Kolka u. R. R. Vogt, ebenda 61, 1463 [1939].

⁷⁰) I. G. Farbenindustrie, Brit. Pat. 354592; Franz. Pat. 716604.

alkohol neben Dibenzyl erhalten. Diese Reaktion der cyclischen Äther, die in der Hauptsache mit Aluminiumchlorid als Katalysator durchgeführt wurde, soll auch auf aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe übertragbar sein.

Auch mittels Ester läßt sich Benzol in Gegenwart von Borfluorid als Katalysator alkylieren⁷¹⁾. Die Kondensationen werden je nach Art des verwendeten Esters mit $\frac{1}{70}$ Mol bis 1 Mol Borfluorid entweder durch Stehen über Nacht bei Zimmertemperatur oder durch 30 minütiges bis 20 stündiges Erhitzen durchgeführt. Auch hierbei treten Olefine als Zwischenprodukte auf, da einerseits n- und sekundäre Butylester (Formiat, Acetat, Phosphat, Sulfat) sekundäre Butylbenzole, Isobutylformiat tertiäre Butylbenzole liefern, und andererseits die n-Alkylester schwerer reagieren als die Isoester, da die Olefinabspaltung bei den n-Alkylestern schwieriger vor sich geht als bei den Isoestern. Aus dem gleichen Grund geht die Kondensation mit den Formiaten leichter vor sich als mit den Acetaten und Benzoaten, von denen letztere kaum noch zur Reaktion zu bringen sind.

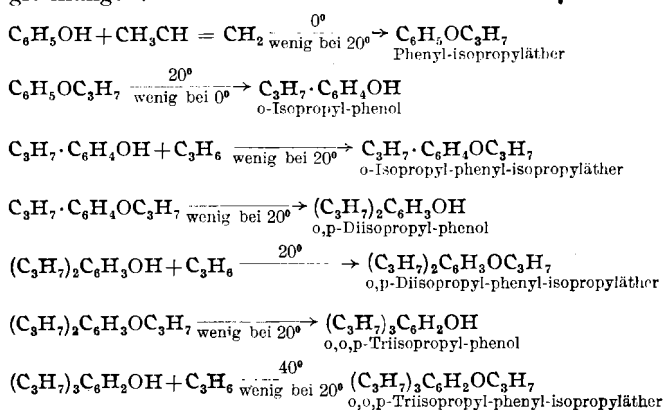
Auch bei der Kondensation der Ester mit Benzol in Gegenwart von Borfluorid als Katalysator werden hauptsächlich p-Alkyl-benzole neben wenig o-Alkyl-benzolen erhalten. Vinylacetat reagiert mit Benzol heftig, doch werden nur undefinierte Harze erhalten.

Eine Cracking der Paraffine mit gleichzeitiger Kondensation der hierbei entstehenden Olefine an aromatische Kohlenwasserstoffe ist bei Verwendung von Borfluorid als Katalysator nicht möglich⁷²⁾. Hierzu können nur Aluminiumchlorid und Zirkoniumchlorid verwendet werden.

Ebenso wie die aromatischen Kohlenwasserstoffe lassen sich Phenole, Phenoläther und Phenolcarbonsäuren durch Olefine mittels Borfluorid oder Borfluoridkomplexverbindungen als Katalysatoren alkylieren. Für den Reaktionsverlauf sind zwei Wege möglich, die je nach den Reaktionsbedingungen beschränkt werden. Die Reaktion kann entweder durch direkte Kernkondensation eintreten, oder es bildet sich mit den Phenolen zunächst der Phenoläther, der sich sodann umlagert.

Die Alkylierung der Phenole wurde zuerst von F. Hofmann u. C. Wulff⁷³⁾ beschrieben. Die Erfinder haben zunächst gezeigt, daß Phenole sich mit Äthylen bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck in Gegenwart von 5% Borfluorid und 2% Chlorwasserstoff kondensieren lassen. Es werden hierbei je nach den Reaktionsbedingungen Phenoläther oder kernalkylierte Phenole erhalten. In gleicher Weise reagieren die anderen Olefine, wie z. B. Propylen, Butylen, Diisobutylen, Isononylen, Isododecylen, Cyclohexen mit Phenol. Die Reaktion wird jedoch am zweckmäßigsten mit Borfluoridkomplexen, insbes. Borfluoriddihydrat unterhalb 100° durchgeführt.

Die Propylierung von Phenol in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur, Reaktionsdauer, Propylenmenge, Borfluoridmenge wurde von F. J. Sowa, H. D. Hinton u. J. A. Nieuwland⁷⁴⁾ beschrieben. Die hierbei erhältlichen Reaktionsprodukte bei verschiedenen Reaktionstemperaturen bei fortschreitender Propylierung zeigen die folgenden Reaktionsgleichungen:



Die Reaktionsprodukte der ersten 6 Reaktionsgleichungen wurden mit einer Lösung von Propylen in Benzol erzielt, der

o,o,p-Triisopropyl-phenyl-isopropyläther wurde durch direktes Einleiten des Propylens in Phenol in Gegenwart von Borfluorid erhalten.

Auch die Umlagerung von Phenyl-isopropyläther selbst wurde von Sowa, Hinton u. Nieuwland⁷⁵⁾ untersucht.

Danach werden beim Einleiten von 3% Borfluorid ohne Kühlung aus 250 g Phenyl-isopropyläther 90 g Phenol, 34 g o-Isopropyl-phenol, 44 g o,p-Diisopropyl-phenol, 28 g o,o,p-Triisopropyl-phenol, 32 g o,p-Diisopropyl-phenyl-isopropyläther, 12 g o,o,p-Triisopropyl-phenyl-isopropyläther und Spuren von Phenyl-isopropyläther und o-Isopropyl-phenyl-isopropyläther erhalten. o,o,p-Triisopropyl-phenyl-isopropyläther wird durch Borfluorid nicht mehr verändert. Dagegen wird Phenol durch o,o,p-Triisopropyl-phenyl-isopropyläther in Gegenwart von Borfluorid sehr leicht propyliert. Es bleibt o,o,p-Triisopropyl-phenol zurück. Wird dagegen o,o,p-Triisopropyl-phenol mit Phenol in Gegenwart von Borfluorid auf höhere Temperatur erwärmt, so werden nur 50% des Ausgangsmaterials zurückgewonnen, dafür werden aber o-Isopropyl- und o,p-Diisopropyl-phenol isoliert.

Die analoge Abspaltung der kernständigen Propenylgruppe hat schon Landolph⁷⁶⁾ beim Anethol mit Borfluorid erhalten. Er hat hierbei Anisol und ein Produkt mit höherem Kohlenstoffgehalt als das Anethol erhalten.

In gleicher Weise wie die Phenyläther lassen sich auch die Kresyläther umlagern. Auch hierbei geht die Isopropylgruppe in o- und p-Stellung. Anisol läßt sich mittels Borfluorid nicht umlagern, dagegen kann es durch Propylen leicht im Kern propyliert werden.

Die Verfasser machen aus den Ergebnissen ihrer Arbeiten Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus der Phenolätherumlagerung. Solche Folgerungen über einen intra- bzw. intermolekularen Verlauf der Reaktion sind aber zweifellos zu spekulativ. Sicher ist lediglich, daß die Phenyläther durch Propylen direkt im Kern propyliert werden können, da Anisol, das sich nicht umlagern kann, sich mit Propylen alkylieren läßt.

In gleicher Weise wie die einfachen Olefine lassen sich auch ungesättigte Fettsäuren und deren Ester, wie z. B. die in der Lackindustrie als Standöle bekannten Produkte, mit Phenolen in Gegenwart von Borfluorid als Katalysator kondensieren⁷⁷⁾. Und weiterhin ist die Alkylierungsmöglichkeit der Phenole und Phenoläther mittels Borfluorid als Katalysator zur Verbesserung von Harzen benutzt worden. So lassen sich Kolophonium-Abietinsäure und Dammkarpol und deren Ester innerhalb 20 h bei 30–40° an Phenole und Phenoläther anlagern⁷⁸⁾. Die hierbei erhältlichen Kondensationsprodukte unterscheiden sich in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten weitgehend von dem Ausgangsmaterial; hervorzuheben ist vor allem eine starke Herabsetzung der Jodzahl, eine Steigerung der Acetylzahl und ein in der Regel wesentlich erhöhter Erweichungspunkt. Die für die Harzsäuren des Kolophoniums charakteristische Storch-Morawskische Reaktion ist negativ. Bei Verwendung anderer Kondensationsmittel, wie z. B. Aluminiumchlorid, Zinkchlorid oder Schwefelsäure, erhält man ebenfalls Kondensationsprodukte, die aber praktisch nicht brauchbare lacktechnische Eigenschaften aufweisen. Auch tritt bei Verwendung von Anisol keine Verseifung der Äthergruppe ein.

Auch Styrolpolymerisate können dadurch verbessert werden, daß Styrol und Phenoläther z. B. im Molverhältnis 10:1 mit Borfluoridessigsäure als Katalysator miteinander kondensiert und polymerisiert werden⁷⁹⁾.

Ebenso wie zur Alkylierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen Alkohole und Äther benutzt wurden, sind auch zur Alkylierung der Phenole Alkohole⁸⁰⁾ und Äther⁸¹⁾ herangezogen worden. Werden molare Mengen n- oder Isopropylalkohol und Phenol mit 35 Mol.-% Borfluorid 1 h am Rückfluß erhitzt⁸⁰⁾, so steigt die Erhitzungstemperatur von 115 auf 160°. Dabei werden mittels Isopropylalkohol 11% o,p-Diisopropyl-phenylisopropyläther, 28% o-Isopropyl-phenol, 20% p-Isopropyl-phenol, mittels n-Propylalkohol 13% o,p-Diisopropyl-phenyl-isopropyläther, 32% o-Isopropyl-phenol, 16% o-Isopropyl-phenol erhalten. Es werden also sowohl mittels n- und Isopropylalkohol nur Isopropylphenole erhalten. Methyl-

⁷⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. 54, 2019 [1932], 55, 2857 [1933].

⁷⁶⁾ O. R. hebd. Séances Acad. Sci. 86, 602 [1878].

⁷⁷⁾ I. G. Farbenindustrie, D. R. P. 615 530.

⁷⁸⁾ I. G. Farbenindustrie, D. R. P. 581 956, 605 688, 582 846, 628 660.

⁷⁹⁾ I. G. Farbenindustrie, D. R. P. 674 984.

⁸⁰⁾ F. J. Sowa, G. F. Hennion u. J. A. Nieuwland, J. Amer. chem. Soc. 57, 709 [1935].

⁸¹⁾ G. F. Hennion, H. D. Hinton u. J. A. Nieuwland, ebenda 55, 2857 [1933].

⁷¹⁾ J. F. McKenna u. F. J. Sowa, J. Amer. chem. Soc. 59, 1204 [1937].

⁷²⁾ A. V. Grosse u. V. N. Ipatieff, ebenda 57, 2415 [1935].

⁷³⁾ J. Amer. chem. Soc. 54, 3694 [1932]. ⁷⁴⁾ D. R. P. 604 867.

und Äthylalkohol wirken im Gegensatz zu Propylalkohol in Gegenwart von 21% Borfluorid beim Kochen am Rückfluß auf Phenol nicht ein. Erst beim 3stündigen Erhitzen auf 170° wird Anisol in 58%iger Ausbeute bzw. Phenetol in 17%iger Ausbeute neben wenig Alkylphenyläther erhalten.

Auch zur Alkylierung des Phenols mit Dimethyl- und Diäthyläther-Borfluorid müssen höhere Temperaturen angewandt werden. Phenol und auch Anisol werden durch mehrstündiges Erhitzen am Rückfluß (2–32 h) mit Methyläther-Borfluorid⁸⁹⁾, das durch 3stündiges Kochen von Borfluorid-Methylalkohol dargestellt wurde⁸⁹⁾, fortschreitend bis zum Pentamethylanisol methyliert, und Diäthyläther-Borfluorid liefert mit Phenol innerhalb 3 h bei 200° in 26%iger Ausbeute Phenetol neben verschiedenen Äthylphenolen und Äthylphenyläthern⁸¹⁾.

Die Alkylierung der Phenole wurde weiterhin auf Phenolcarbonsäuren übertragen. B. W. J. Croxall, F. J. Sowa u. J. A. Nieuwland⁸²⁾ haben in in Heptan suspendierte Salicylsäure mit 22,3 Mol.-% Borfluorid innerhalb drei Tagen bei einem Überdruck von 8–10 cm Quecksilbersäule Propylen eingeleitet. Es wird hierbei zunächst Salicylsäureisopropylester gebildet, aus dem sodann die 2-Oxy-3-isopropyl-benzoesäure entsteht. Beim weiteren Einleiten von Propylen tritt sodann erneute Veresterung zum 2-Oxy-3-isopropyl-benzoesäureisopropylester ein, aus dem sich die 2-Oxy-3,5-diisopropyl-benzoesäure bildet, die schließlich mit weiterem Propylen zum 2-Oxy-3,5-diisopropyl-benzoesäureisopropylester verestert wird. 2-Oxy-5-isopropyl-benzoesäure wird nur in geringer Menge isoliert. Propoxyderivate der Salicylsäure werden nicht gebildet.

Auch durch Erhitzen von Salicylsäureisopropylester auf 130–140° ohne Propylenzufuhr in Gegenwart von Borfluorid werden 2-Oxy-3-isopropyl-benzoesäure, 2-Oxy-3,5-diisopropyl-benzoesäure neben Spuren 2-Oxy-5-isopropyl-benzoesäure erhalten. Da sowohl aus n- als auch iso-Salicylsäurepropylester und Salicylsäure-n-butylester Isoalkyl-salicylsäuren entstehen, aus Salicylsäureisobutylester tert. Butylsalicylsäure gebildet wird⁸³⁾, und daneben auch freie Salicylsäure isoliert wird, ist anzunehmen, daß die Alkylierung intermediär über die Olefine verläuft. Während aber die Isopropyl- wie sek. Butylgruppe aus ihren Salicylsäureestern überwiegend in die ortho-Stellung zur OH-Gruppe wandert, tritt die tert. Butylgruppe in para-Stellung zur OH-Gruppe ein.

Mit p-Oxy-benzoesäure reagiert Propylen anders in Gegenwart von Borfluorid⁸⁴⁾. Hierbei findet zunächst Verätherung zur p-Isopropoxy-benzoesäure statt; es wird kein p-Oxy-benzoesäure-isopropylester isoliert. Der Äther läßt sich sodann in ortho-Stellung umlagern. Die p-Isopropoxy-benzoesäure wird auch mittels Borfluorid zunächst aus p-Oxy-benzoesäure-isopropylester gebildet. Die Verfasser halten

daher eine direkte Wanderung der Isopropylgruppe des p-Oxy-benzoesäure-isopropylesters in den Kern nicht für möglich; als Zwischenstufe soll der Äther entstehen, dessen Isopropylgruppe sodann eine Verschiebung in den Kern zur 3-Isopropyl-4-oxy-benzoesäure erleidet. Die 3-Isopropyl-4-oxy-benzoesäure kann aber auch, wie durch die Möglichkeit der Propylierung des Anisols gezeigt wurde, durch direkte Kernpropylierung der p-Oxy-benzoesäure entstehen.

Aus der m-Oxy-benzoesäure und Propylen in Tetrachlorkohlenstofflösung werden mittels Borfluorid als Katalysator 3-Isopropoxy-benzoesäure, 4-Isopropyl-3-isopropoxy-benzoesäure und etwas m-Oxy-benzoesäureisopropylester erhalten. Mit m-Oxy-benzoesäure vermögen also wahrscheinlich Verätherung und Veresterung gleichzeitig zu verlaufen. Die Umlagerung des Isopropyläthers und Isopropylesters der m-Oxy-benzoesäure liefert als Hauptprodukt die 3-Oxy-4-isopropyl-benzoesäure. Daneben werden aus dem Äther etwas 3-Isopropoxy-4-isopropyl-benzoesäure und aus dem Ester etwas 3-Isopropoxy-4-isopropyl-benzoesäure, dessen Ester, 3-Isopropoxy-benzoesäure und m-Oxy-benzoesäure erhalten.

Die Isopropylgruppe des Salicylsäureesters wandert also unter dem Einfluß des Borfluorids direkt in den Kern, die des m-Oxy-benzoesäureesters zum größten Teil direkt in den Kern, und die des p-Oxy-benzoesäureesters wandert zunächst zur Oxygruppe und lagert sich dann in den Kern um. Daß Salicylsäure mittels Propylen nicht veräthert wird, ist wohl darauf zurückzuführen, daß allgemein Ortho-oxyverbindungen, wie o-Oxysäuren und o-Oxyketone, sehr schwierig zu veräthern sind.

Nicht nur mit den Olefinen, auch mit den Alkoholen, wie Isopropylalkohol, sek. und tert. Butylalkohol, reagiert Salicylsäure in Gegenwart von Borfluorid unter Bildung von Salicylsäureestern; mit sek. und tert. Butylalkohol können auch direkt die Kernsubstitutionsprodukte der Salicylsäure erhalten werden⁸⁵⁾. Die Reaktion findet ebenfalls unter intermediärer Bildung der Olefine statt, da mit n-Butylalkohol die sek. Butyl-derivate, mit tert. Butylalkohol die Isobutyl-derivate erhalten werden. In Gegenwart von Benzol und Diphenyläther werden auch diese Verbindungen durch die intermediär auftretenden Olefine alkyliert.

Aromatische Amine, wie Anilin und N-Alkylaniline, lassen sich mit Olefinen in Gegenwart von Borfluorid nicht alkylieren. Da diese Amine zu basisch sind, wird das Borfluorid sofort festgebunden und unwirksam gemacht. Dagegen gelingt es, schwach basische aromatische Amine, wie z. B. Diphenylamin, mit Diisobutylen in Gegenwart von Borfluorid-dihydrat zu alkylieren⁸⁵⁾. Hierbei werden p-Diisobutyl- und p,p'-Diisobutyl-diphenylamin nebeneinander erhalten.

(Schluß folgt.)

Eingeg. 7. Oktober 1940. [A. 109.]

⁸²⁾ J. Amer. chem. Soc. 56, 2054 [1934].

⁸³⁾ W. J. Croxall, F. J. Sowa u. J. A. Nieuwland, J. org. Chemistry 2, 253 [1937].

⁸⁴⁾ W. J. Croxall, F. J. Sowa u. J. A. Nieuwland, J. Amer. chem. Soc. 57, 1540 [1937].

⁸⁵⁾ D. Kästner, unveröffentlichte Versuche.

Zur Bestimmung der Hefeergiebigkeit von Rohstoffen für die Futterhefengewinnung

Von Prof. Dr. HERMANN FINK und Dr. Ing. habil. RICHARD LECHNER

Unter experimenteller Mitwirkung von R. ILLIG, J. KREBS, M. ROSS u. I. SCHLIE

Aus dem Institut für Gärungsgewerbe und Stärkefabrikation der Universität Berlin

Ist die Beurteilung und Voraussage der Hefe- und Eiweißausbeuten auf Grund analytischer Feststellungen an den Rohstoffen möglich?

Bei der Futterheferzeugung dienen in erster Linie Kohlenhydrate als Kohlenstoffquelle. Deshalb versuchte man, diese in den Nährlösungen zu erfassen und auf Grund der mit reinen Zuckern erreichbaren Standardausbeuten die zu erwartenden Höchstausbeuten in den technischen Hefenährlösungen zu berechnen.

Für die heutige Futterhefengewinnung kommen besonders folgende Rohstoffe in Betracht:

Holzzucker nach dem Bergius-Rheinau-Verfahren,
Holzzucker nach dem Scholler-Tornesch-Verfahren,
Nadelholzsulfitablaugen,
Laubholz- (Buchenholz-) Sulfitablaugen,
Kartoffelmaischen und Pflpehydrolysate (Eiweißschlempeverfahren),
Melasse,
Schlempen verschiedener Herkunft.

In Lösungen dieser Rohstoffe, denen anorganische Nährsalze zugesetzt werden, wird die Wuchshefe *Torula utilis* unter intensiver Belüftung gezüchtet.

Die Kohlenstoffquellen für die Futterhefengewinnung liegen in recht verschiedenartiger Zusammensetzung vor (s. Tab. auf S. 282).

Im Jahre 1935, bei Beginn unserer Arbeiten über Futterheferzeugung aus Holzzucker, bemühten wir uns, von vornherein ein allgemeines Bezugssystem für die Ausbeuteberechnung zu schaffen. Wir bezogen damals¹⁾ die Ausbeuten auf angewandten reduzierenden Zucker, auf Reduktionsdifferenz, auf alkoholvergärbaren und auf vergärbaren Zucker.

Bei der Bestimmung des reduzierenden Zuckers werden jedoch auch die reduzierenden Nichtzuckerstoffe erfaßt und als Zucker (Glucose) berechnet, außerdem Kohlenhydrate von geringerer Reduktionskraft²⁾, wie Pentosen

¹⁾ H. Fink, R. Lechner u. E. Heinisch, Biochem. Z. 283, 71 [1935].

²⁾ R. Lechner u. R. Illig, Z. Spiritusind. 1939, 273.