

an der Drehbandkolonne fraktioniert destilliert. Phenyläthyl-glykoläther wurde in 45-proz. Ausbeute erhalten. Sdp.₇₅₅ 230.7°, n_D^{20} 1.5005, n_D^{25} 1.4986, d_4^{25} 0.9981; Mol.-Ref. ber. 48.06, gef. 48.85. (Henry⁹): Sdp. 230°, d^{11} 1.018.)

Trennung des Isomerengemisches: 2 Mol 1-Phenoxy-2-äthoxy-äthen wurden an der Drehbandkolonne fraktioniert destilliert. Es wurde bei 40 Torr gearbeitet, da dann die Siedepunkte der hoch- und niedrigsiedenden Fraktionen noch 3° auseinanderliegen und eine allzu hohe Badtemperatur vermieden wird. Bei einem Rücklaufverhältnis von 1:60 für die Feinfraktionierungen wurde die Destillation mit der höchst-siedenden Fraktion begonnen und die dabei erhaltenen tiefsiedenden Anteile zur nächst-niedrigersiedenden Fraktion gegeben und so fort bis zur tiefsiedenden Fraktion. Bei der ausschließlich nach Brechungsindices vorgenommenen Destillation wurde das Destillat in Fraktionen von 2 ccm aufgefangen (bei kleinen Einsätzen in Fraktionen von 1 ccm) und die erhaltenen Fraktionen in Bereichen von 10 Einheiten, bezogen auf die 4. Stelle der Brechungsindices vereinigt.

Von der niedrigsiedenden Form (*trans*-1-Phenoxy-2-äthoxy-äthen) wurden 4 ccm erhalten; Sdp.₄₀ 138°, Sdp.₇₅₅ 230°; d_4^{25} 1.0027, n_D^{20} 1.5160, n_D^{25} 1.5140; Mol.-Ref. ber. 47.6, gef. 49.3; Exaltation 1.7, $\mu = 1.9$, D.

$C_{10}H_{12}O_2$ (164.2) Ber. C 73.14 H 7.37 Gef. C 73.02 H 7.45

Von der hochsiedenden Form (*cis*-1-Phenoxy-2-äthoxy-äthen) wurden 200 ccm erhalten; Sdp.₄₀ 142°, Sdp.₇₅₅ 234.8°; d_4^{25} 1.0064; n_D^{20} 1.5292, n_D^{25} 1.5268; Mol.-Ref. ber. 47.6, gef. 50.14; Exaltation 2.54, $\mu = 2.6$, D.

$C_{10}H_{12}O_2$ (164.2) Ber. C 73.14 H 7.37 Gef. C 73.12 H 7.45

Die Messungen des Dipolmomentes wurde nach Everad, Hill und Sutton⁸) in Benzol bei 25° durchgeführt.

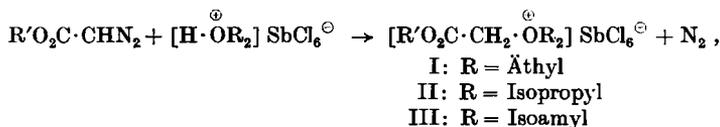
217. Friedrich Klages und Herbert Meuresch*): Über eine neue Darstellungsreaktion für Trialkyloxonium-Salze (II. Mitteil. über Oxonium-Salze**))

[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität München]

(Eingegangen am 3. August 1953)

Bei der Einwirkung von Diazoessigester auf Dialkyloxonium-Salze i. Ggw. von überschüssigem Dialkyläther entstehen in glatter Reaktion Trialkyloxonium-Salze. Es wurden mehrere noch unbekannte Trialkyloxonium-Salze nach diesem neuen Verfahren dargestellt.

In Fortsetzung früherer Arbeiten**) wurde versucht, das dort beschriebene Verfahren zur Darstellung von Trialkyloxonium-Salzen durch Alkylierung von Dialkyloxonium-Salzen mit Hilfe von Diazoparaffinen auch auf den Diazoessigester auszudehnen. Dies erwies sich jedoch als nicht ohne weiteres möglich, denn man erhält z. B. bei dem Versuch, das Diäthylloxonium-hexachloroantimonat des Glykolsäureesters (I) im Sinne folgender Gleichung herzustellen:

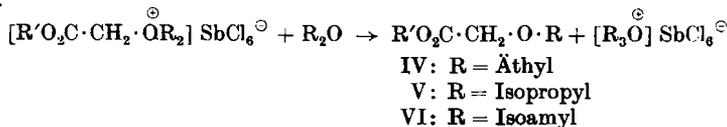


⁹) K. B. Everad, R. A. W. Hill u. L. E. Sutton, Trans. 46, 417 [1950].

*) Teil der Dissertat. H. Meuresch München, voraussichtlich 1953.

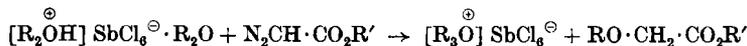
**) 1. Mitteil.: F. Klages u. H. Meuresch, Chem. Ber. 85, 863 [1952].

kein kristallisiertes Reaktionsprodukt, wenn die Umsetzung in völlig indifferenten Reaktionsmedien (z. B. in Methylenchlorid, Äthylenchlorid oder in flüssigem Schwefeldioxyd) durchgeführt wird. Digeriert man die beim Fällen mit Petroläther oder beim Eindunsten des Lösungsmittels erhaltene ölige Substanz dagegen einige Zeit mit Diäthyläther, so beginnt sie zu kristallisieren und geht in leidlicher Ausbeute in das Triäthylloxonium-Salz über. Ebenso entsteht sofort die kristallisierte Triäthyl-Verbindung, wenn man von vornherein in einem ätherhaltigen Lösungsmittel arbeitet. Diese auffallende Reaktion kann nur durch eine nachträgliche Äthylierung des zugesetzten Äthers durch das primäre ölige Reaktionsprodukt erklärt werden, so daß man – unter der Voraussetzung, daß dieses tatsächlich im wesentlichen aus der angenommenen Verbindung I besteht – für diese Sekundärreaktion zu folgender Reaktionsgleichung kommt, die durch den Nachweis des entstehenden Äthylglykolsäureesters (IV) zumindest sehr wahrscheinlich gemacht werden konnte:



Dieses Reaktionsschema erfordert allerdings die zusätzliche Annahme, daß die Verbindung I gegenüber den normalen Trialkyloxonium-Salzen eine nochmals wesentlich gesteigerte Alkylierungstendenz aufweist, denn die Alkylierung des zugesetzten Äthers zum Trialkyloxonium-Salz findet bereits bei tiefer Temperatur innerhalb weniger Minuten statt. Eine derartige erhöhte Alkylierungstendenz kann jedoch durch den starken induktiven Effekt der Carbäthoxygruppe befriedigend erklärt werden, denn diese Gruppe übt auch in anderen Fällen analoge Effekte aus. So wird z. B. die Acidität der NH_3^\oplus -Gruppe beim Übergang vom Methylammonium-Ion ($p_{\text{K}}(\text{sauer}) = 10.64$) zum Onium-Ion des Glycinesters ($p_{\text{H}}(\text{sauer}) \sim 4.0$) ebenfalls außerordentlich stark erhöht.

Die bei Zusatz von Äthyläther beobachtete Sekundärreaktion ist insofern von einem gewissen praktischen Interesse, als sie eine wesentliche Vereinfachung der Darstellung des Triäthylloxonium-Salzes bedeutet. Denn man kann auf diesem Umweg nunmehr das nur schwer in größeren Mengen darstellbare und in Lösung zu handhabende Diazoäthan als Äthylierungsmittel durch den leicht zugänglichen Diazoessigester ersetzen. Wir versuchten daher, das Verfahren auch auf die Darstellung anderer Trialkyloxonium-Salze auszudehnen und dadurch die Verwendung von Diazoparaffinen allgemein überflüssig zu machen. Dies ist nicht nur in vollem Umfang gelungen, sondern wir stellten darüber hinaus fest, daß für die zweite der angeführten Teilreaktionen molare Mengen des zugesetzten Äthers genügen. Infolgedessen lassen sich die viel leichter als die ätherfreien Dialkyloxonium-Salze darstellbaren Ätherate der Dialkyloxonium-Salze mit Diazoessigester unmittelbar im Sinne folgender Gleichung in die tertiären Oxonium-Salze überführen:



Im einzelnen wurden auf diese Weise bisher dargestellt das Trimethyl-, Triäthyl-, Tripropyl- und Tributylloxonium-hexachloroantimonat. Ferner gelang auf dem gleichen Weg die Darstellung von Trimethyl- und

Triäthylloxonium-borfluorat, worüber jedoch erst in einer späteren Veröffentlichung im Zusammenhang mit den verwendeten Ausgangsverbindungen berichtet wird. Alle diese Trialkylloxonium-Salze entstehen in befriedigender Ausbeute und konnten bei der leichten Zugänglichkeit der Ausgangsmaterialien im Laufe von nur 1–2 Tagen in 100-g-Ansätzen aus den zugehörigen Äthern gewonnen werden, so daß das Verfahren wohl das bisher einfachste allgemein anwendbare für die Gewinnung von Tri-*n*-alkylloxonium-Salzen sein dürfte.

Das Verfahren versagt dagegen bei dem Versuch, Tri-isoalkyl-oxonium-Salze darzustellen, und zwar anscheinend aus dem Grunde, weil sich bei der Angliederung des dritten Isoalkyl-Restes an das Sauerstoffatom bereits eine gewisse sterische Behinderung bemerkbar macht. Infolgedessen scheinen in diesem speziellen Falle die der Verbindung I entsprechenden Di-isoalkyl-oxonium-Salze des Glykolsäureesters (z. B. II oder III) gegen Äther beständig zu sein und als kristallisierte Reaktionsprodukte (in allerdings sehr geringer Ausbeute) zu entstehen.

So konnten z. B. sowohl bei Verwendung von Di-isopropyläther als auch von Di-isomyläther kristallisierte Trialkylloxonium-Salze gewonnen werden, deren Analysenwerte für die erwarteten Verbindungen (II bzw. III) sprechen. Ein exakter Konstitutionsbeweis war jedoch nicht zu erbringen, da es bisher in keinem Falle gelang, den bei der Spaltung dieser Verbindungen erwarteten Alkoxyessigester (V bzw. VI) aufzufinden. Diese Tatsache spricht jedoch auch nicht gegen die angenommene Konstitution, da sämtliche Oxoniumsalze in diesen Alkoxyessigestern außerordentlich leicht löslich sind und deren Isolierung daher sehr erschweren.

Die Untersuchungen wurden mit Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt.

Beschreibung der Versuche

1. Trimethylloxonium-hexachloroantimonat: 122 g (1 Mol.) des in der 1. Mitteil. beschriebenen Dimethylätherats des Dimethylloxonium-Salzes¹⁾ wurden in 100 cm flüssigem Schwefeldioxyd gelöst und bei -30° unter Rühren mit einem schwachen Stickstoffstrom tropfenweise mit 32.5 g (1 Mol.) Diazoessigester versetzt. Die Reaktion setzte sofort unter Gelbfärbung ein, doch verlief die Stickstoffentwicklung bei dieser tiefen Temperatur noch verhältnismäßig langsam. Die nach anschließendem Verdampfen des Schwefeldioxyds bei Zimmertemperatur hinterbliebene, schmierig rotbraune Masse wurde mehrmals kräftig mit 100 cm Äther digeriert, wobei der Bodenkörper langsam in sandige Kristalle des bereits schmelzpunktreinen (159°) Trimethylloxonium-Salzes überging. Desgleichen konnten aus der Waschflüssigkeit durch Zusatz von viel Äther noch weitere Anteile des krist. Trimethylloxonium-Salzes gewonnen werden, wodurch sich die Gesamtausbeute auf 110 g (97.5% d. Th.) steigerte.

Zum Nachweis des bei dieser Reaktion entstandenen Methoxyessigsäure-äthylesters wurden die erhaltenen ätherischen Waschlauge n zunächst bei normalem Druck vom Lösungsmittel befreit und anschließend i. Vak. fraktioniert. Hierbei gingen bei 41 bis $45^{\circ}/13$ Torr 15 g (50% d. Th.) einer farblosen, öligen, esterartig riechenden Fraktion über, die bei normalem Druck konstant bei 131° siedete. Sie konnte durch Behandeln mit wäßrig alkoholischem Ammoniak in ein Amid vom Schnmp. 92° übergeführt werden, das sich auf Grund einer Mischschmelzprobe mit einem synthetischen Präparat als Methoxyacetamid erwies.

2. Triäthylloxonium-hexachloroantimonat: 48 g (1 Mol.) des in der 1. Mitteil. beschriebenen Diäthylätherats des Diäthylloxonium-Salzes²⁾ wurden in 100 cm

¹⁾ S. **, S. 865. ²⁾ S. **, S. 866.

Methylenchlorid gelöst und unter Wasserkühlung und Rühren mit einem Stickstoffstrom tropfenweise mit 11.4 g (1 Mol.) Diazoessigester versetzt. Aus der rotbraunen Lösung fiel mit Äther das Triäthylloxonium-Salz ebenfalls sofort in schmelzpunktreiner Form (133°) in einer Ausbeute von 37 g (85% d.Th.) aus. Die Reaktion kann auch — in Analogie zum Versuch 1 — in flüssigem Schwefeldioxyd durchgeführt werden.

Zum Nachweis des bei dieser Reaktion gebildeten Äthoxyessigsäure-äthylesters wurden die Mutterlaugen wie oben bei normalem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Bei 53°/13 Torr gingen rund 2 g (2% d.Th.) eines unter normalem Druck bei 158° siedenden Öles über, das wiederum in Form seines Amids (Schmp. 82°) als der gesuchte Äthoxyessigsäure-äthylester identifiziert werden konnte.

3. Dipropylätherat des Dipropyloxonium-hexachloroantimonats: In 100 ccm flüssigem Schwefeldioxyd wurden bei -70° 20.4 g (2 Moll.) Dipropyläther gelöst und unter Durchleiten eines kräftigen Stickstoffstromes tropfenweise mit 29.9 g (1 Mol.) Antimonpentachlorid umgesetzt. Das ausgefallene weiß-kristalline Addukt wurde, ohne es zu isolieren, mit Chlorwasserstoff behandelt, wobei es unter Umwandlung in das gewünschte Oxonium-Salz wieder in Lösung ging. Letzteres hinterblieb nach Eindampfen des Lösungsmittels in einem für die Weiterverarbeitung genügend reinen Zustand. Ausbeute der weiß-kristallinen, sehr hygroskopischen Substanz 54 g (100% d.Th.); Schmp. im zugeschmolzenen Rohr 72° (Zers.).

[C₁₂H₂₀O₂]SbCl₆ (539.9) Ber. Cl 39.4 Gef. Cl 39.72

4. Tripropyloxonium-hexachloroantimonat: 54 g (1 Mol.) des unter 3 erhaltenen Produktes ließ man nach Auflösen in 100 ccm Methylenchlorid wie unter 2 mit 11.4 g (1 Mol.) Diazoessigester reagieren. Aus der rotbraunen Lösung fielen mit Äther 35 g (73% d.Th.) des gewünschten Tripropyloxonium-Salzes in Form eines weißen, nicht hygroskopischen Kristallpulvers aus, das nach Umfällen aus Methylenchlorid-Äther bei 105° (Zers.) schmolz.

[C₉H₂₁O]SbCl₆ (479.8) Ber. Cl 44.34 Sb 25.38 Gef. Cl 44.28 Sb 25.09

5. Dibutylätherat des Dibutyloxonium-hexachloroantimonats: Es wurde entweder wie unter 3 durch Zugabe von 29.9 g (1 Mol.) Antimonpentachlorid zu einer Auflösung von 26 g (2 Moll.) Dibutyläther in 100 ccm flüssigem Schwefeldioxyd zunächst das Ätheraddukt hergestellt und dieses anschließend durch Chlorwasserstoff in das Dibutyloxonium-Salz übergeführt, oder aber es wurden besser diese beiden Stufen vereinigt, indem man unter gleichzeitigem Einleiten eines kräftigen Stickstoff- und Chlorwasserstoffstromes in die erwähnte Lösung von Dibutyläther in flüssigem Schwefeldioxyd langsam das Antimonpentachlorid zutropfen ließ. Das entstandene Oxonium-Salz hinterblieb beim anschließenden Verdampfen des Lösungsmittels bei Zimmertemperatur zunächst in Form eines Öls, das nur durch Absaugen der letzten Reste des Schwefeldioxyds im Hochvakuum zur Kristallisation gebracht werden konnte. Die hierbei in nahezu theoretischer Ausbeute (60 g) entstandenen sehr hygroskopischen Kristalle schmolzen je nach den Arbeitsbedingungen bei 45—54° (Zers.) im zugeschmolzenen Rohr. Eine weitere Reinigung durch Umkristallisation erwies sich als unmöglich, doch war das Salz für die weitere Verarbeitung genügend rein und zeigte auch die richtigen Analysenwerte.

[C₁₆H₃₇O₂]SbCl₆ (596.0) Ber. Cl 35.69 Sb 20.43 Gef. Cl 35.43, 35.78 Sb 20.51

6. Tributylloxonium-hexachloroantimonat: Eine Lösung von 60 g (1 Mol.) des unter 5 erhaltenen Salzes in 100 ccm Methylenchlorid ließ man wie unter 2 mit 11.4 g (1 Mol.) Diazoessigester reagieren. Das hierbei entstandene Tributylloxonium-Salz war in organischen Lösungsmitteln bereits derartig gut löslich, daß es bei der anschließenden Fällung, auch mit einem großen Ätherüberschuß, nur mehr mit einer Ausbeute von 17 g (33% d.Th.) auskristallisierte. Die weißen, nicht hygroskopischen, blättrigen Kristalle schmolzen nach nochmaligem Umfällen aus Methylenchlorid-Äther bei 119° (Zers.).

[C₁₂H₂₇O]SbCl₆ (521.8) Ber. Cl 40.77 Sb 23.33 Gef. Cl 40.33 Sb 23.73

7. Diisopropylätherat des Diisopropyloxonium-Salzes: 60 g Antimonpentachlorid wurden in 50 ccm scharf über Diphosphorpentoxyd getrocknetem Methylenchlorid gelöst, und diese Lösung bei -70° mit absolut trockenem Chlorwasserstoff

unter gleichzeitigem Durchleiten eines trocknen Stickstoffstromes gesättigt. Dann ließ man unter weiterem Durchleiten der beiden Gase 41 g (2 Moll.) Diisopropyläther sehr langsam zutropfen. Die Mischung darf bei richtiger Arbeitsweise nicht rot werden! Das gewünschte Salz fiel bereits während der Reaktion teilweise aus und wurde schließlich durch einen Überschuß von Isopropyläther soweit wie möglich gefällt. Nach dem Absaugen mit einer Tauchfritte und zweimaligem Umfällen aus Methylenchlorid-Isopropyläther fiel es in Form rein weißer Kristalle an, die bei weitem nicht so hygroskopisch waren wie die übrigen Dialkyloxonium-Salze, sieh aber auch in reinem Zustand nach kurzer Zeit rot färbten; Ausb. 94 g (87% d. Th.). Schmp. im zugeschmolzenen Rohr 104° (Zers.).

$[C_{12}H_{29}O_2]SbCl_6$ (539.9) Ber. Cl 39.41 Sb 22.55 Gef. Cl 39.32, 38.94 Sb 22.43

8. Diisopropyl-[carbäthoxy-methyl]-oxonium-hexachloroantimonat (II): 72 g des unter 7 erhaltenen Salzes, gelöst in 200 ccm Methylenchlorid, wurden bei -5° tropfenweise mit 15.2 g (1 Mol.) Diazoessigester versetzt. Nach Abklingen der Stickstoffentwicklung schied sich bei Zusatz von Isopropyläther ein kristallines, noch uneinheitliches, hygroskopisches Produkt ab, das noch wesentliche Anteile des Ausgangsmaterials zu enthalten schien. Zur Befreiung von diesen Verunreinigungen wurde das Rohprodukt mehrmals in Methylenchlorid aufgelöst und mit je 5 ccm Diazoessigester (jeweils $\frac{1}{3}$ Mol.) umgesetzt, bis die mit Isopropyläther ausgefallenen Kristalle nicht mehr feuchtigkeitsempfindlich waren. Erst dieses, in einer Ausbeute von maximal 6.3 g (9% d. Th.) angefallene Reinprodukt war ätherbeständig und konnte aus seinen Methylenchlorid-Lösungen auch mit Äthyläther gefällt werden; Schmp. 116° (Zers.).

$[C_{10}H_{21}O_3]SbCl_6$ (525.8) Ber. C 22.85 H 4.03 Cl 40.47 Sb 23.16
Gef. C 22.10, 21.87 H 3.61, 3.43³⁾ Cl 40.53, 40.06 Sb 23.35

9. Diisoamyl-[carbäthoxy-methyl]-oxonium-hexachloroantimonat (III): 30 g Antimonpentachlorid wurden in 25 ccm absolut trockenem Methylenchlorid gelöst und diese Lösung wie unter 7 bei -70° unter gleichzeitigem Durchleiten eines Stickstoffstromes mit Chlorwasserstoff gesättigt sowie unter weiterem Durchleiten beider Gase tropfenweise mit 32 g (2 Moll.) Diisoamyläther versetzt. Bei richtiger Arbeitsweise darf die Lösung höchstens orangegelb werden. Das gebildete Diisoamylätherat des Diisoamyl-oxonium-Salzes konnte wegen der Anhäufung der verzweigten Amylreste nicht mehr in der üblichen Weise mit Isoamyläther aus seiner Lösung gefällt werden und ließ sich auch nach Abdampfen des Lösungsmittels und des überschüssigen Chlorwasserstoffs im Hochvakuum nicht zur Kristallisation bringen. Es wurde daher in Form des hierbei angefallenen tief orangefarbenen Öles direkt weiterverarbeitet und nach Auflösen in 100 ccm Methylenchlorid bei 0° mit 33 g (3 Moll.)⁴⁾ Diazoessigester umgesetzt. Die Stickstoffentwicklung ging langsamer vor sich als in Vers. 8 und war erst nach 2 Stdn. beendet. Das Reaktionsprodukt fiel nach Zusatz von Äther zunächst in Form eines von wenigen roten Kristallen durchsetzten Öles aus, das durch sechsmaliges Umfällen aus Methylenchlorid-Äther in 3 g (5% d. Th.) eines einigermaßen sauberen, grauweißen Kristallpulvers vom Schmp. 89° (Zers.) übergeführt werden konnte.

$[C_{14}H_{29}O_3]SbCl_6$ (579.9) Ber. Cl 36.69 Sb 21.00 Gef. Cl 37.11 Sb 20.76

³⁾ Die CH-Bestimmung antimonhaltiger Substanzen bereitet wegen der Katalysatorvergiftung durch das Antimon gewisse Schwierigkeiten und liefert meistens zu niedrige Werte. Doch liegen diese, wie Testbestimmungen an Tributylloxonium-hexachloroantimonat zeigten, bei Verwendung neugefüllter Röhre selten um mehr als 1% unter der Theorie.

⁴⁾ Der gegenüber Vers. 8 erhöhte Einsatz von 3 Moll. Diazoessigester wurde gewählt, um einerseits den in dem Ausgangsmaterial zweifellos noch vorhandenen freien Chlorwasserstoff mit Sicherheit zu zerstören und andererseits die in Vers. 8 beschriebene mehrmalige Zugabe von Diazoessigester zu vermeiden.