

Gesamtstickstoffs wurden in elementarer Form frei; der Verbrauch an 0.4 *n* KBrO₃ bei der Titration der Zersetzungslösung entsprach 52.9% Hydrazin.

Thermische Zersetzung von VI: 71.7 mg VI wurden an der Luft geglüht; die Gewichtsabnahme betrug 13.9 mg (19.4%; ber. 20.3%). Das entstandene Kaliumpyrophosphat wurde durch eine Kaliumbestimmung charakterisiert (ber. K 47.34; gef. K 47.61).

Die thermische Zersetzung von 1.7 g VI (4.1 mMol) in der Hochvakuumapparatur bei 450° ergab 4.0 mMol elementaren Stickstoff (98% d. Th.) und einen weiteren Gewichtsverlust von 287 mg, entsprechend 15.9 mMol Wasser. Aus der essigsauren Lösung des Zersetzungsrückstandes fiel ein weißes Silber- und ein schwerlösliches Bariumsalz (qualitativer Nachweis für das Ion P₂O₆⁴⁻). Der weiße Niederschlag einer quantitativen Fällung mit Bariumchlorid in essigsaurer Lösung besaß die Zusammensetzung Ba₂P₂O₆·4 H₂O (ber. Ba 54.43, Gew.-Verlust beim Glühen 9.2%; gef. Ba 54.12, 54.14, Gew.-Verlust beim Glühen 8.8%).

FRIEDRICH KLAGES, ERNST MÜHLBAUER¹⁾
und GERHARD LUKASCZYK²⁾

Über zu Friedel-Crafts-Reaktionen befähigte Oxoniumsalze³⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 9. Januar 1961)

*Meinem lieben Kollegen Egon Wiberg mit herzlichen Glückwünschen
zu seinem 60. Geburtstag*

Oxoniumsalze, die am Oxoniumsauerstoff neben zwei Alkylgruppen eine Acylgruppe enthalten, weisen eine ungewöhnlich große Acylierungstendenz auf und vermögen bereits bei -20° Anisol, Benzol sowie in geringem Ausmaß auch Chlorbenzol zu den entsprechenden Ketonen zu acylieren. Bei der oberhalb 0° eintretenden Zersetzung laufen zwei Konkurrenzreaktionen ab.

In der 10. Mittel. dieser Reihe⁴⁾ wurde gezeigt, daß *N.N.N*-Trialkyl-carbonamidiums Salze wegen der vollständigen Aufhebung der Carbonamid-Mesomerie ein ungewöhnlich hohes Acylierungsvermögen besitzen und u. a. zur Acylierung von Chloridionen zu Carbonsäurechloriden befähigt sind. Dagegen kann man mit ihnen noch keine Substitution des Benzolkerns im Sinne einer Friedel-Crafts-Reaktion vornehmen. In Fortführung dieser Versuche wurde die Synthese eines *Acyl-dialkyl-oxoniumsalzes* des Typus I in Angriff genommen, bei dem einerseits ebenfalls keine

¹⁾ Teil der Dissertat. E. MÜHLBAUER, Univ. München 1957.

²⁾ Teil der Dissertat. G. LUKASCZYK, Univ. München 1961.

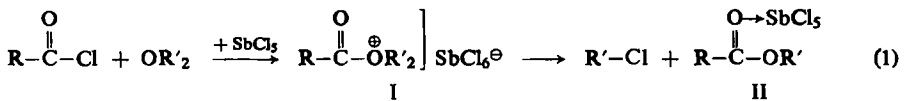
³⁾ 15. Mittel. über Oxoniumsalze; 14. Mittel.: F. KLAGES und H. WOLF, Chem. Ber. **92**, 1842 [1959].

⁴⁾ F. KLAGES und E. ZANGE, Liebigs Ann. Chem. **607**, 35 [1957].

nennenswerte Mesomerie innerhalb der Carboxylgruppe zu erwarten ist, andererseits die Übertragungstendenz der Acylgruppe wegen der höheren Elektronegativität des Sauerstoffs gegenüber den Carbonamidiumsalsen nochmals gesteigert sein sollte.

Für die Darstellung eines derartigen Acyl-dialkyl-oxoniumsalzes kam in erster Linie die Acylierung eines Äthers mit einem Carbonsäurechlorid/Antimonpentachlorid-Gemisch (bzw. dem aus beiden entstehenden Carboxoniumsalz) in Betracht.

Derartige Versuche wurden bereits von H. MEERWEIN⁵⁾ durchgeführt, der jedoch stets ein Alkylchlorid und den Alkylester der betreffenden Säure als Reaktionsprodukte erhielt. Dieser Befund deutet darauf hin, daß die gewünschte Verbindung zwar intermediär entstanden ist, aber neben der großen Acylierungstendenz auch eine hohe *Alkylierungstendenz* besitzt und infolgedessen das $SbCl_6^-$ -Ion unter Bildung von Alkylchlorid und dem Ester-Antimonpentachlorid-Addukt (II) zersetzt. Letzteres liefert dann bei der Aufarbeitung den Ester⁵⁾.



Bei tiefer Temperatur konnte die Reaktion von Acetylchlorid und Diäthyläther jedoch auf einer Zwischenstufe der gewünschten Zusammensetzung festgehalten werden; auf Grund der folgenden Argumente dürfte ihr die Struktur I ($R = CH_3$ und $R' = C_2H_5$) zukommen:

1. Die elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Schwefeldioxyd gehorcht dem Kohlrauschschen Gesetz und weist eine ähnliche Größenordnung auf wie die anderer Oxoniumsalze. Danach liegt eine salzartige Verbindung vor.
2. Das Salz enthält die unveränderte Diäthylsauerstoffgruppe, denn bei der Hydrolyse wird der eingesetzte Äther quantitativ zurückgewonnen.
3. Das Salz ist zu den unten beschriebenen Acylierungsreaktionen befähigt, enthält also eine leicht übertragbare Acetylgruppe.
4. Das Salz zersetzt sich leicht im Sinne von Gleichung (1), zeigt also neben der Acylierungstendenz auch ein gewisses Alkylierungsvermögen.
5. Durch das Antimonpentachlorid wird gleichzeitig die Acylierungsaktivität des Acetylchlorids und die Alkylierungstendenz des Äthers gesteigert. Das ist aber nur möglich, wenn sich die beiden abspaltbaren Gruppen am gleichen Atom befinden. Hierfür kommt in Anbetracht der Salznatur der Verbindung nur ein Oxonium-O-Atom in Betracht.

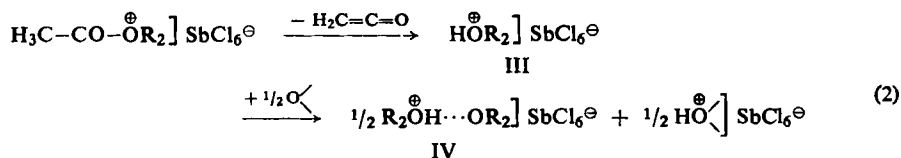
Das Acetyl-diäthyl-oxonium-hexachloroantimonat erwies sich als sehr labil. Abgesehen von der erwarteten großen Empfindlichkeit gegen Luftfeuchtigkeit, durch die es innerhalb weniger Sekunden zerstört wird, ist es auch bei strengem Feuchtigkeitsausschluß nur bis -20° lagerbeständig. Bei etwa 0° beginnt eine langsame Zersetzung, die bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden beendet ist. Als wichtigste Zersetzungsprodukte wurden erhalten: 1. etwa $1/2$ Mol Äthylchlorid, 2. etwa $1/2$ Mol Essigester (nach Aufarbeitung mit Natriumhydrogencarbonatlösung) und 3. etwa $1/4$ Mol des bereits früher⁶⁾ beschriebenen und im folgenden als Äthersalz bezeichneten

⁵⁾ H. MEERWEIN und H. MAIER-HÜSER, J. prakt. Chem. [2] 134, 51 [1932].

⁶⁾ Vgl. 4. Mittel.: F. KLAGES, H. MEURESCH und W. STEPPICH, Liebigs Ann. Chem. 592, 81 [1955].

Ätheraddukts des Diäthyl-oxonium-hexachloroantimonats (IV), das also pro Mol Salz zwei Mol Äther gebunden enthält.

Man muß ein Nebeneinander von zwei Zersetzungsreaktionen annehmen, die auf Grund der Ausbeuteverhältnisse zu je etwa 50% am Umsatz beteiligt sind. Die eine dieser Spaltungsreaktionen verläuft zweifellos im Sinne von Gl. (1) und macht es verständlich, daß MEERWEIN bei seinen bei Raumtemperatur durchgeführten Versuchen niemals ein Acyl-oxoniumsalz des Typus I isolieren konnte. Bei der zweiten Zerfallsreaktion findet eine Abspaltung des Acylrestes unter Zurücklassung von Wasserstoff am Oxoniumsauerstoff statt. Möglicherweise geschieht dies auf dem Wege einer Ketenbildung, wie sie ähnlich bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Triäthylamin beobachtet wurde⁷⁾. Hierbei würde vermutlich zunächst das Dialkyloxoniumsalz III gebildet werden, das dann sekundär unter Freisetzung eines Teils des Äthers durch andere Sauerstoffverbindungen (O₂) in das stabilere Salz IV übergehen dürfte:



Abgesehen von wenig nicht-flüchtigem Destillationsrückstand und knapp 30% d. Th. an freier Essigsäure (nach der Aufarbeitung mit Wasser) konnte aber weder das Keten noch eines seiner Folgeprodukte eindeutig nachgewiesen werden.

In Anbetracht dieser Beständigkeitsverhältnisse wurde das Acylierungsvermögen unseres neuen Oxoniumsalzes nur bei Temperaturen unter 0° (meistens sogar < -20°) untersucht. Es erwies sich, wie erwartet, als ungewöhnlich groß. Chloridionen konnten wie mit den Carbonamidiumsalsen⁴⁾ zu Acetylchlorid acetyliert werden. Darüber hinaus war es möglich, den Benzolkern im Sinne einer Friedel-Crafts-Reaktion zu acetylieren. Die Reaktion lief mit Anisol bei -20° innerhalb etwa einer Stunde ab (bei -75° innerhalb 48 Stdn.) und führte in 50-proz. Ausbeute zum *p*-Methoxyacetophenon. Das reaktionsträgere Benzol benötigte bei -20° bereits 8 Stdn. und lieferte nur 19% d. Th. an Acetophenon. Selbst beim schon relativ schwer substituierbaren Chlorbenzol konnte noch eine geringfügige Acetylierung zum *p*-Chloracetophenon nachgewiesen werden. Danach zeigen die Acyl-dialkyloxoniumsalze nach den Carboxoniumsalzen mit freiem Acylkation⁸⁾ das höchste Acylierungspotential von allen bekannten Acylierungsmitteln.

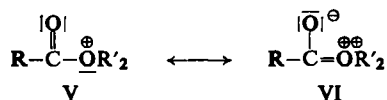
Versuche, auch andere Acyl-dialkyloxoniumsalze herzustellen, führten bei Variation des Acylrestes lediglich bei der Propionylverbindung zum Ziel, aber auch hier fiel das Oxoniumsalz nur in Form eines Mischkristallisats mit 1/2 Mol des Diäthyläther-Antimonpentachlorid-Addukts an. Andere Säurechloride lieferten selbst bei tiefer Temperatur nur die Zersetzungsprodukte im Sinne von Gleichung (1) oder (2).

⁷⁾ E. WEDEKIND, Liebigs Ann. Chem. 323, 246 [1902]; vgl. auch W. E. HANFORD und J. C. SAUER, Org. Reactions III, 124 [1947].

⁸⁾ F. SEEL, Z. anorg. allg. Chem. 250, 331 [1943].

Als Ätherkomponente konnte auch Dimethyläther, nicht aber Dipropyl- oder Diäthyläther eingesetzt werden⁹⁾.

Die Acyl-dialkyl-oxonium-Kationen sind zumindest formal noch zur Carboxylmesomerie zwischen den Strukturen V und VI befähigt:



In der Grenzformel VI wäre erstmals ein Derivat des vierbindigen Dioniumsauerstoffs verwirklicht. Die starke Acylierungstendenz der Salze spricht auf alle Fälle gegen eine stärkere Beteiligung der Struktur VI am Grundzustand; doch kann eine geringfügige Beteiligung aufgrund chemischer Argumente allein nicht völlig ausgeschlossen werden. Eine Entscheidung dieser Frage auf physikalischem Wege soll nachgeholt werden.

Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sind wir für die Gewährung von Forschungsmitteln zu großem Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Acetyl-diäthyl-oxonium-hexachloroantimonat (I, R = CH₃, R' = C₂H₅): Unter strengem Feuchtigkeitsausschluß und Überleiten von trockenem Stickstoff ließ man einer auf -75° gekühlten Lösung von 29.9 g *Antimonpentachlorid* (100 mMol) in 25 ccm Methylchlorid (teilweise Auskristallisation) innerhalb von 20 Min. eine Lösung von 7.41 g *Diäthyläther* und 7.85 g *Acetylchlorid* (je 100 mMol) in weiteren 10 ccm Methylchlorid zutropfen. Bei der tiefen Temperatur entstand zunächst nur das farbl. Antimonpentachlorid-Äther-Addukt, das beim langsamen Erwärmen erst zwischen -20 und -10° mit dem Acetylchlorid zu dem gelben Acetyl-diäthyl-oxoniumsalz weiterreagierte. Nach erneutem Abkühlen auf -75° wurde durch eine mit Kohlendioxid geschneeh gekühlte Fritte abgesaugt, mehrmals mit vorgekühltem Äthylchlorid gewaschen und bei -50° i. Hochvak. getrocknet. Schmp. bei raschem Erwärmen in zugeschmolzener Kapillare: 38-40° (Zers.). Ausb. bis zu 30 g (66% d. Th.).

C₆H₁₃O₂]SbCl₆ (451.7) Ber. Cl 47.10 Sb 26.95 Gef. Cl 47.12 Sb 26.87

Die Substanz ist bei -10° mäßig in Methylchlorid und bei allen Temperaturen gut in flüssigem Schwefeldioxyd löslich. Leitfähigkeit in flüss. Schwefeldioxyd bei -30°:

Konz. in Mol/l · 10 ⁵	:	287	237	191	166	137	123	113	101	93	87
Äquivalentleitfähigkeit ¹⁰⁾ · 10 ⁴ :		785	814	851	870	887	921	909	939	941	946

Zur *Hydrolyse* wurden 34.7 g des Acetyl-diäthyl-oxoniumsalzes in eine auf -75° vorgekühlte Destillationsapparatur gefüllt und nach Herausnahme aus dem Kältebad ohne weitere Kühlung tropfenweise mit Wasser versetzt. Zunächst trat Verflüssigung zu 2 Phasen ein, die sich nach weiterer Wasserzugabe unter Ausfällung von Antimon(V)-oxyd vermischten.

⁹⁾ Nach Fertigstellung dieser Arbeit erschien eine kurze Mitteilung von H. MEERWEIN und Mitarbb. (Angew. Chem. 72, 930 [1960]), daß ihnen (im Rahmen einer ausführlichen Untersuchung über die Polymerisation des Tetrahydrofurans) ebenfalls die Darstellung eines Acetyl-dialkyl-oxoniumsalzes, und zwar mit Tetrahydrofuran als Ätherkomponente, gelungen sei. Die noch sehr spärlichen Angaben stimmen insofern mit unseren Beobachtungen überein, als auch dieses Salz sehr unbeständig ist und ein großes Alkylierungspotential aufweist, das hier in der Katalysatorwirkung für die Tetrahydrofuran-Polymerisation zum Ausdruck kommt. Die acylierenden Eigenschaften wurden von den genannten Autoren nicht untersucht.

¹⁰⁾ in Ohm⁻¹ · cm⁻¹ · Mol⁻¹, nach Abzug der Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels.

Bis 80° Badtemperatur gingen 5.4 g Diäthyläther (nach Trocknen 95% d.Th.) über. Ferner waren im Destillationsrückstand 11.5 g (93% d. Th.) Antimon(V)-oxyd ausgefallen.

Zur Untersuchung der *thermischen Zersetzung* wurden 30.4 g (67 mMol) des Salzes bei -75° unter Hochvakuum langsam auf Raumtemp. erwärmt. Ab etwa 0° trat Verfärbung und Verflüssigung unter gleichzeitiger Gasentwicklung ein. Die Reaktion war nach etwa 2 Stdn. bei 250—300 Torr beendet. Die entstandenen Gase (einschl. des beim Erhitzen bis 80° unter starkem Schäumen in eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle absiedenden Anteils) ergaben bei der fraktionierten Kondensation 2 g Äthylchlorid (31 mMol) und 0.135 g Chlorwasserstoff (3.5 mMol). Das flüssige Zersetzungsprodukt (27.7 g) erstarrte beim Abkühlen auf -75° z. T. zu einer Kristallmasse, die nach Digerieren und Waschen mit Äthylchlorid als analysenreines Äthersalz (IV) identifiziert wurde. Ausb. 8.1 g (entspr. 16.5 mMol Antimon und 33 mMol Äther). Durch Versetzen des Filtrats mit Äther konnten die auf Grund von Gl. (2) noch vorhandenen, an andere Sauerstoffverbindungen gebundenen restlichen SbCl_6 -Ionen ebenfalls als Äthersalz gefällt und dadurch dessen Ausbeute auf das Doppelte erhöht werden. Das noch das auf Grund von Gl. (1) gebildete Essigester-Antimonpentachlorid-Addukt enthaltende Filtrat dieser Fällung lieferte nach Zersetzung des Antimonpentachlorids durch Digerieren mit Natriumhydrogencarbonatlösung 5.3 g Antimon(V)-oxyd (33 mMol) sowie bei der Destillation der organischen Phase 1.8 g Essigester (20 mMol) und 400 mg eines nicht destillierbaren und nicht kristallisierenden Rückstands. Ferner deutet die bei der potentiometrischen Titration der wäßrigen Phase erhaltene Kurve der pH-Werte auf die Anwesenheit von 785 mg (9.5 mMol) Natriumacetat hin.

Acetyl-dimethyl-oxonium-hexachloroantimonat ($I, R = R' = \text{CH}_3$) wurde in Analogie zu der vorstehenden Verbindung unter Verwendung von 100 mMol *Dimethyläther* dargestellt. Die Substanz kristallisiert mit $\frac{1}{2}$ Mol Methylenchlorid, das weder durch Waschen mit Äthylchlorid noch durch Trocknen i. Hochvak. entfernt werden konnte. Schmp. bei raschem Erhitzen in zugeschmolzener Kapillare 124° (Zers.), Ausb. ca. 50% d. Th.

$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{SbCl}_6 \cdot \frac{1}{2} \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (466.1) Ber. Cl 53.25 Sb 26.12 Gef. Cl 53.71 Sb 26.25

Propionyl-diäthyl-oxonium-hexachloroantimonat ($I, R = R' = \text{C}_2\text{H}_5$) wurde wiederum in Analogie zu der Acetyl-diäthyl-Verbindung unter Verwendung von *Propionylchlorid* dargestellt. Als Reaktionsprodukt fiel jedoch bei Einsatz gleicher äquimolekularer Mengen stets ein nicht zerlegbares, rosafarbenes Mischkristallisat mit einem halben Mol des Antimonpentachlorid-Diäthyläther-Addukts an. Schmp. im geschlossenen Rohr bei raschem Erhitzen 35—39° (Zers.). Ausb. 76%, in bezug auf eingesetztes Antimonpentachlorid.

$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_2\text{SbCl}_6 \cdot \frac{1}{2} \text{C}_4\text{H}_{10}\text{OSbCl}_5$ (652.3) Ber. Cl 46.20 Sb 28.00 Gef. Cl 46.09 Sb 28.03

Acylierungsreaktionen: 20 g Acetyl-diäthyl-oxonium-hexachloroantimonat wurden bei -20° in 100 ccm Methylenchlorid suspendiert und innerhalb 15 Min. portionsweise mit der äquivalenten Menge Triäthylammoniumchlorid (6.1 g) versetzt. Die Salze gingen nach kurzer Zeit fast vollständig in Lösung, und es trat der Geruch von Acetylchlorid auf. Die Reaktion wurde durch langsames Erwärmen auf 0° vervollständigt und anschließend bei -75° das entstandene Triäthylammonium-hexachloroantimonat mit 200 ccm Äther ausgefällt (18.9 g = 98% d. Th.). Die quantitative Bestimmung des Acetylchlorids geschah durch Versetzen des Filtrats mit 8.2 g Anilin. Es fielen 4.6 g Anilinium-chlorid (80% d. Th.) sofort aus, und aus der Mutterlauge konnten nach Einengen und Kristallisation aus heißem Wasser 3.0 g Acetanilid (50% d. Th.) isoliert werden.

In analoger Umsetzung lieferte Propionyl-diäthyl-oxonium-hexachloroantimonat (in Form des erwähnten Mischkristallisats) 83% des erwarteten Triäthylammonium-hexachloroantimonats, 73% d. Th. an Anilinium-chlorid und 53% d. Th. an Propionyl-anilid.

Zur *Acetylierung von Anisol* wurden 24.1 g *Acetyl-diäthyl-oxonium-hexachloroantimonat* (53.4 mMol) bei -75° mit 50 ccm vorgekühltem Methylenchlorid übergossen und dieser Suspension unter Rühren mit einem Stickstoffstrom eine Lösung von 5.77 g *Anisol* (53.4 mMol) in weiteren 10 ccm Methylenchlorid tropfenweise zugefügt. Die sofort langsam einsetzende Reaktion war nach Erwärmen auf -20° innerhalb etwa 2 Stdn. beendet (Auflösen des Bodenkörpers). Bei erneutem Abkühlen auf -75° fielen 11.8 g Äthersalz (einer 91-proz. Ätherausbeute entsprechend) an. Der Acetylrest war also praktisch quantitativ abgespalten worden. Die Mutterlauge wurde durch Eingießen in Eiswasser von den Antimonverbindungen befreit und die organische Phase nach Auswaschen mit Natronlauge und Wasser bis zur neutralen Reaktion fraktioniert destilliert. Nach Abdestillation des Lösungsmittels gingen über: 2.7 g unverändertes Anisol und 4.0 g *p-Methoxy-acetophenon* (Sdp. $139-141^{\circ}/16$ Torr, Schmp. $35-37^{\circ}$, Schmp. des Phenylhydrazons $137-138^{\circ}$). Die Ausbeute betrug 50% in bezug auf eingesetztes Oxoniumsalz und 96% in bezug auf umgesetztes Anisol (Einwaage – Rückwaage).

Die *Propionylierung von Anisol* geschah in analoger Weise mit dem erwähnten Mischkristallisat des Propionyl-diäthyl-oxonium-hexachloroantimonats und lieferte 67% d. Th. an Äthersalz und 41% d. Th. (in bezug auf eingesetztes Oxoniumsalz, bzw. 50% d. Th. in bezug auf umgesetztes Anisol) an *p-Methoxy-propiofenon* (Schmp. $25-27^{\circ}$).

Die *Acetylierung von Benzol* wurde nach der für das Anisol beschriebenen Vorschrift durchgeführt, erforderte jedoch bei -20° eine 8stdg. Reaktionsdauer. Die Aufarbeitung ergab 94% d. Th. an Äthersalz und 19% d. Th. an Acetophenon (Schmp. $19-20^{\circ}$, Schmp. des Phenylhydrazons $104-106^{\circ}$). Trotz ebenfalls nahezu quantitativer Abspaltung der Acetylgruppe vom Oxoniumsauerstoff war die Übertragung auf den Benzolkern also nur sehr unvollkommen.

Auch die *Propionylierung des Benzols* erfolgte in voller Analogie zu dem entsprechenden Anisolversuch. Sie lieferte selbst nach 132stdg. Aufbewahren in der Kühltruhe bei -20° nur 73% d. Th. an Äthersalz und 16% d. Th. an Propiophenon (Schmp. des Semicarbazon $175-177^{\circ}$).

Schließlich wurde ein entsprechender Ansatz mit äquimolekularen Mengen von Acetyl-diäthyl-oxonium-hexachloroantimonat und *Chlorbenzol* (je 51 mMol) 4 Wochen bei -20° in der Kühltruhe belassen. Hier waren nur 11 mMol (20% d. Th.) des Äthersalzes entstanden, und bei der fraktionierten Vakuumdestillation gingen nur etwa 300 mg des erwarteten *p-Chlor-acetophenons* über, die als Phenylhydrazon (Schmp. $107-110^{\circ}$) und Semicarbazon (Schmp. $199-200^{\circ}$) identifiziert wurden.