

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.

Über tertiäre Oxoniumsalze, II¹⁾

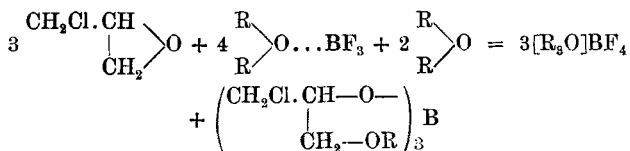
Von **Hans Meerwein, Ernst Battenberg, Heinrich Gold²⁾,
Emanuel Pfeil³⁾ und Georg Willfang⁴⁾**

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 27. Oktober 1939)

I. Bildungsweisen tertiärer Oxoniumsalze

Vor einiger Zeit konnten wir mitteilen, daß es uns gelungen sei, durch Einwirkung von Epichlorhydrin auf die ätherischen Lösungen des Borfluorid-dimethyl- und -diäthylätherats die ersten Vertreter der seit langem gesuchten tertiären Oxoniumsalze, nämlich das borfluorwasserstoffsäure Trimethyl- und Triäthyl-oxoniumsalz $[(\text{CH}_3)_3\text{O}]\text{BF}_4$ und $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}]\text{BF}_4$ zu gewinnen. Die Reaktion verläuft nach der folgenden summarischen Gleichung



Auf dem gleichen Wege haben wir inzwischen auch das Tri-n-propyl-oxoniumborfluorid $[(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{O}]\text{BF}_4$, allerdings nur in einer Ausbeute von 30% erhalten. Die BF_3 -Verbindungen der höhermolekularen Äther liefern nach diesem Verfahren keine tertiären Oxoniumsalze mehr.

Wir haben die Arbeiten über die tertiären Oxoniumsalze fortgesetzt und zunächst geprüft, inwieweit andere Metall- und Nichtmetall-haloid-ätherate mit Epichlorhydrin unter Bildung

¹⁾ 1. Mitteilung vgl. J. prakt. Chem. 147, 257 (1937).

²⁾ Diss. Marburg 1939.

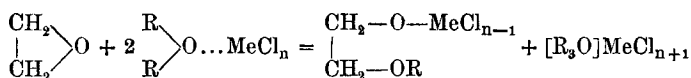
³⁾ Diss. Marburg 1938.

⁴⁾ Diss. Marburg 1937.

tertiärer Oxoniumsalze reagieren. Von den bisher untersuchten Metall- und Nichtmetall-haloiden

BeCl ₂	BCl ₃	SiF ₄	SbCl ₅
ZnCl ₂	AlCl ₃	SnCl ₄	SbCl ₅
	AlBr ₃	TiCl ₄	BiCl ₃
	FeCl ₃		

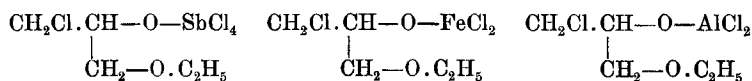
zeigen nur die Ätherate des Antimonpentachlorids, Eisenchlorids und Aluminiumchlorids ein den Borfluorid-ätheraten analoges Verhalten. Sie liefern in ätherischer Lösung bzw. Suspension sehr glatt mit Epichlorhydrin, zum Teil auch mit dem Äthylenoxyd selbst, wohldefinierte Trialkyloxoniumsalze. Die Reaktion verläuft in diesen Fällen in sehr einfacher und übersichtlicher Weise nach dem allgemeinen Schema



Die entstehenden Oxoniumsalze fallen, da sie als echte Salze in Äther schwer löslich sind, aus dem Reaktionsgemisch aus, während die nichtsalzartigen Metall-chloralkoholate im Äther gelöst bleiben. Auf diesem Wege haben wir die folgenden Trialkyl-oxoniumsalze gewonnen:



Die Ausbeute an Oxoniumsalzen ist bei den antimon- und ferri-chlorwasserstoffsauren Salzen praktisch quantitativ, beim aluminium-chlorwasserstoffsauren Salz beträgt sie 85 %. Auch die nebenher entstehenden Metallchloralkoholate

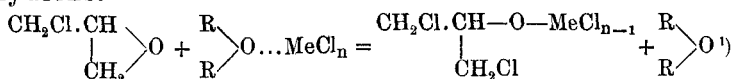


konnten durch Einengen der ätherischen Lösungen in kristallisierter Form isoliert und als solche charakterisiert werden.

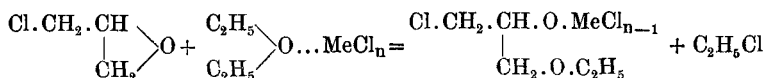
Zinntetrachlorid-ätherat reagiert mit Epichlorhydrin in einer etwas abweichenden, später noch zu erörternden Weise.

Die Ätherate der anderen oben genannten Metall- und Nichtmetall-haloide: BeCl₂, ZnCl₂, BCl₃, AlBr₃, SiF₄, TiCl₄, SbCl₃ und BiCl₃, liefern mit Epichlorhydrin keine Trialkyloxoniumsalze. Unter ihnen reagiert das Siliciumtetrafluorid überhaupt nicht. Es ist in Äther unlöslich und liefert kein Ätherat. Die Ätherate der übrigen Metall- und Nichtmetall-haloide

reagieren mit Epichlorhydrin bzw. Äthylenoxyd unter Aufspaltung des Äthylenoxydringes und Bildung von Metall- bzw. Nichtmetall-chloralkoholaten des $\alpha\alpha'$ -Dichlorhydrins:

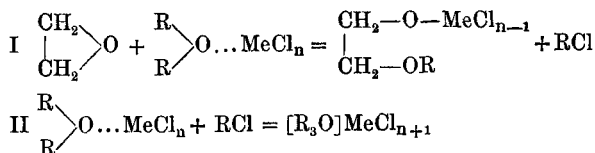


Von den entstehenden Chloralkoholaten konnten nur diejenigen des BeCl_2 und BiCl_3 in krystallinischer Form erhalten werden. Die übrigen scheiden sich aus der Lösung teils in Form farbloser, nicht krystallisierender Öle ab (ZnCl_2 , BCl_3) oder bleiben im Äther gelöst. Ihre Entstehung wurde dadurch nachgewiesen, daß bei der Zerlegung des Reaktionsgemisches mit Natriumbicarbonatlösung $\alpha\alpha'$ -Dichlorhydrin isoliert wurde. Auffallenderweise zeigte es sich, daß das Dichlorhydrin in allen Fällen mit etwa 30% γ -Chlorpropylenglykolmonoäthyläther verunreinigt war, dessen Entstehung folgendermaßen formuliert werden kann:



Nur die krystallisierten Chloralkoholate aus BeCl_2 und BiCl_3 ergaben bei der Zerlegung reines Dichlorhydrin.

Sehr eingehend haben wir uns mit dem Mechanismus der Entstehung der tertiären Oxoniumsalze bei der Einwirkung von Epichlorhydrin bzw. Äthylenoxyd auf die Metall- und Nichtmetall-haloidätherate beschäftigt. Die weiter oben für die Ätherate des SbCl_5 , FeCl_3 und AlCl_3 gegebene Reaktionsgleichung kann in die folgenden beiden Gleichungen aufgeteilt werden:



¹⁾ Bei der Einwirkung von MgCl_2 und MgBr_2 auf Epichlorhydrin haben Ribas und Tapia (Anales de la sociedad espanola di fisica y quimica Vol. XXX, 778 und Vol. XXVIII, 636) die Bildung von Magnesiumchlor- bzw. Magnesiumbromalkoholaten des $\alpha\alpha'$ -Dichlorhydrins bzw. $\alpha\alpha'$ -Chlorbromhydrins bereits früher festgestellt.

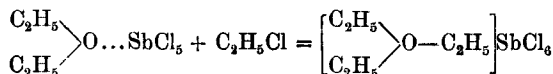
d. h. es wird im Laufe der ersten Reaktionsphase ein Molekül Halogenalkyl abgespalten, das dann in zweiter Phase von einem zweiten Ätheratmolekül unter Bildung des tertiären Oxoniumsalzes der betreffenden Halogenosäure aufgenommen wird.

In der Tat konnten wir bereits in unserer ersten Abhandlung zeigen, daß sich die Trialkyloxoniumsalze der Borfluorwasserstoffsäure auch durch direkte Anlagerung von Fluoralkylen an die Borfluoridätherate gewinnen lassen, z. B.



Inzwischen haben wir auch das Trimethyl-oxoniumborfluorid $[(CH_3)_3O]BF_4$ und das Diäthylmethyl-oxoniumborfluorid $[(C_2H_5)_2O \cdot CH_3]BF_4$ nach dieser Methode durch Anlagerung von Methylfluorid an die Borfluoridverbindungen des Dimethyl- bzw. Diäthyläthers dargestellt.

Auch das Antimonpentachloridätherat vereinigt sich verhältnismäßig leicht mit Chloräthyl zu dem prächtig kristallisierenden Triäthylloxoniumsalz der Antimonchlorwasserstoffsäure:



Dagegen gelang es in keiner Weise, die Triäthylloxoniumsalze der Aluminium- und Ferri-chlorwasserstoffsäure durch Anlagerung von Chloräthyl an die Ätherate des Aluminiumchlorids und Eisenchlorids zu erhalten. Trotz einjähriger Versuchsdauer trat keine Vereinigung der beiden Komponenten ein. Dieses negative Ergebnis ist um so bemerkenswerter, als sich die Triäthylloxoniumsalze der Aluminium- und Ferri-chlorwasserstoffsäure als durchaus beständige Verbindungen erwiesen haben.

Der oben wiedergegebene Mechanismus der Bildungsweise der Trialkyloxoniumsalze durch Umsetzung der Metall- bzw. Nichtmetall-haloidätherate mit Epichlorhydrin bzw. Äthylenoxyd muß daher noch etwas modifiziert werden. Man muß annehmen, daß das im Laufe der Reaktion sich abspaltende Halogenalkyl in einer besonders reaktionsfähigen Form auftritt, bzw. daß eine Zwischenverbindung entsteht, die das Halogenalkyl in einer so reaktionsfähigen Form abgibt, daß es mit besonderer Leichtigkeit von dem zweiten Molekül des be-

treffenden Metall- bzw. Nichtmetall-haloidätherats unter Bildung des tertiären Oxoniumsalzes aufgenommen wird.

Daß derartige labile Zwischenprodukte in der Tat entstehen, dafür lagen bereits einige Beobachtungen vor. So bildet sich, worauf wir bereits in unserer ersten Abhandlung hinwiesen, bei der Einwirkung von Borfluorid-diäthylätherat auf Epichlorhydrin zunächst ein halbfestes Produkt, das erst im Verlaufe mehrerer Stunden in das gut krystallisierende Triäthylxoniumborfluorid übergeht.

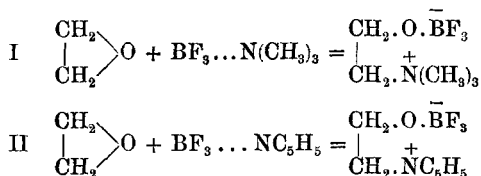
Auch bei der Darstellung des Triäthylxonium-hexachloroantimoniats aus Antimonpentachlorid-ätherat und Epichlorhydrin lassen sich sehr deutlich zwei Reaktionsphasen unterscheiden. Das Reaktionsgemisch wird bei der Zugabe von Epichlorhydrin zu der ätherischen Suspension von Antimonpentachlorid-ätherat, wenn man die Umsetzung bei Kühlung mit Äther-Kohlensäure vornimmt, zunächst vollkommen fest, so daß der Rührer stehen bleibt. Nach Fortnahme der Kühlung verflüssigt sich die Masse zusehends. Schließlich ist sie vollkommen in ein schwach gelbrot gefärbtes Öl übergegangen, das sich im Verlauf von etwa zwei Stunden in das krystallinische Triäthylxonium-hexachloroantimoniat verwandelt.

Um zunächst einen Anhaltspunkt zu gewinnen, mit welcher Art von Zwischenprodukten bei der Einwirkung von Metall- und Nichtmetall-haloidätheraten auf Epichlorhydrin zu rechnen war, haben wir die Einwirkung von Epichlorhydrin und Äthylenoxyd auf die Borfluoridverbindungen tertiärer Amine (Pyridin und Trimethylamin), die als Stickstoffanaloga der Äther zu betrachten sind, untersucht.

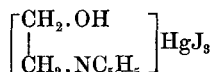
Läßt man Äthylenoxyd oder Epichlorhydrin auf eine Lösung von Borfluorid-Pyridin in Pyridin unter Eiskühlung einwirken oder erwärmt man Borfluorid-Trimethylamin mit überschüssigem Äthylenoxyd einige Zeit lang auf 40 bis 60°, so erhält man in allen drei Fällen in nahezu quantitativer Ausbeute Verbindungen, welche durch direkte Vereinigung der angewandten Komponenten entstanden sind. Die Verbindungen haben den Charakter von Ammoniumsalzen, sie lösen sich leicht in flüssigem Schwefeldioxyd und Nitromethan, sowie in der Wärme in Nitrobenzol; dagegen sind sie in den übrigen organischen Lösungsmitteln unlöslich. In Wasser sind sie schon

in der Kälte leicht löslich, und zwar zunächst mit neutraler Reaktion.

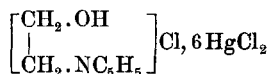
Aus diesem Verhalten folgt, daß es sich bei diesen Substanzen nur um innere betainartige, quartäre Ammoniumsalze handeln kann, die durch direkte Anlagerung der Aminkomplexe an die Äthylenoxyde unter Aufspaltung des Äthylenoxydringes entstanden sind:



Es handelt sich also bei diesen Verbindungen um Salze komplexer Alkoxo-fluorborsäuren der allgemeinen Formel $[\text{ROBF}_3]\text{H}$, wie sie kürzlich von H. Meerwein und W. Pannwitz¹⁾ durch Anlagerung von Borfluorid an Alkohole dargestellt worden sind. Die wäßrige Lösung des aus Borfluorid-Pyridin und Äthylenoxyd nach Gleichung II entstehenden Salzes liefert bei Zugabe einer wäßrigen Natriumquecksilberjodidlösung das quecksilberjodwasserstoffsäure Salz des N- β -Oxäthylpyridins von der Formel:



Mit einer wäßrigen Natrium-quecksilberchlorid-Lösung erhält man das etwas komplizierter zusammengesetzte, bereits von Schmidt²⁾ beschriebene Salz von folgender Zusammensetzung:

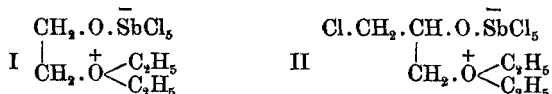


Auf Grund dieser Ergebnisse war es wahrscheinlich, daß ganz analog bei der Einwirkung der Metall- und Nichtmetallhaloidätherate auf Äthylenoxyde zunächst innere tertiäre Oxoniumsalze von Halogenoalkoxosäuren entstehen. In der Tat gelang es uns ohne Schwierigkeit, derartige

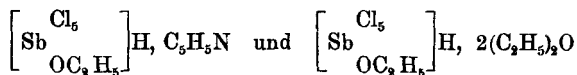
¹⁾ Diss. J. prakt. Chem. [2] 141, 123 (1934).

²⁾ Arch. d. Pharm. 251, 205 (1913).

tertiäre Oxoniumsalze bei der Einwirkung von Antimonpentachloridätherat auf Epichlorhydrin und Äthylenoxyd zu isolieren. Die Reaktion muß zu diesem Zweck bei -80° durchgeführt werden und müssen die entstehenden Produkte unter Vermeidung von Erwärmung und des Zutritts der Luftfeuchtigkeit abgesogen und getrocknet werden. Den auf diese Weise erhaltenen beiden Verbindungen können auf Grund der Analyse und ihrer Eigenschaften nur die beiden folgenden Strukturformeln zukommen:

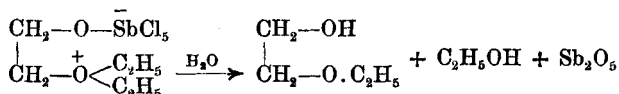


Sie sind also durch direkte Anlagerung von Antimonpentachloridätherat an Äthylenoxyd bzw. Epichlorhydrin entstanden und sind Salze einer Chloro-alkoxoantimon-säure der allgemeinen Formel $[\text{ROsSbCl}_5] \text{H}$. In der Tat hat der eine von uns¹⁾ schon vor längerer Zeit gezeigt, daß das Anlagerungsprodukt von Antimonpentachlorid an Äthylalkohol stark sauren Charakter besitzt und gelang es, von dieser Säure ein Pyridinsalz und ein Diäthylxoniumsalz der Formeln



darzustellen.

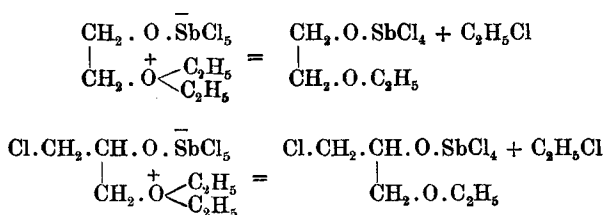
Die erhaltenen inneren tertiären Oxoniumsalze zeigen durchaus den Charakter von Salzen, d. h. sie sind unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, leicht löslich dagegen in Nitromethan, flüssigem Schwefeldioxyd und Nitrobenzol (weniger leicht). Durch Wasser werden die Salze sofort hydrolytisch gespalten, unter Bildung von Glykolmonoäthyläther bzw. γ -Chlorpropylenglykol-monoäthyläther und Alkohol:



Die beiden inneren tertiären Oxoniumsalze sind viel unbeständiger, als die Trialkyloxoniumsalze der Antimonchlorwasser-

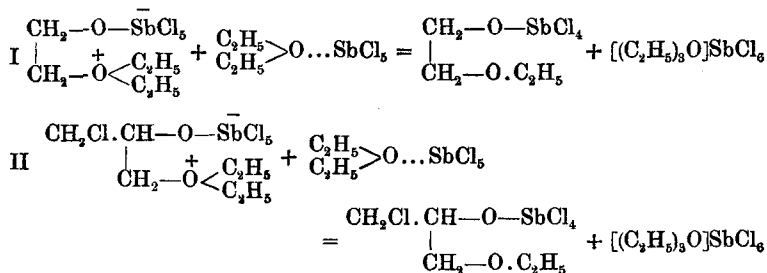
¹⁾ Sitzungsber. d. Ges. z. Bef. d. Naturw. Marburg, 64, 123 (1929).
Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 154.

stoffsäure. Schon bei Zimmertemperatur beginnt nach einigen Stunden unter Abspaltung von Chloräthyl die Verflüchtigung. Hier erweist sich das aus Äthylenoxyd erhaltene Oxoniumsalz stabiler als das aus Epichlorhydrin gewonnene. Als Endprodukte des Zerfalls entstehen neben Chloräthyl die SbCl_4 -Verbindungen des Glykolmonoäthyläthers, bzw. des γ -Chlorpropylenglykol-monoäthyläthers, die beide in reiner kristallisierter Form zurückbleiben. Der Zerfall der inneren tertiären Oxoniumsalze kann danach durch die folgenden Formeln wiedergegeben werden:



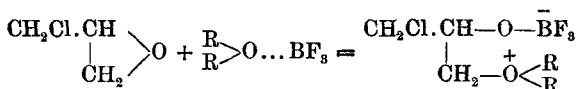
Dieses Verhalten der inneren tertiären Oxoniumsalze gibt nun den Schlüssel zum Verständnis der Bildung der Trialkyloxoniumsalze bei der Einwirkung von Metall- und Nichtmetall-haloidätheraten auf Äthylenoxyde. Das sich aus den inneren tertiären Oxoniumsalzen abspaltende Halogenalkyl tritt, da es sich bei den Oxoniumsalzen um heteropolare Verbindungen handelt, in Form der Ionen R^+ und Hlg^- auf, die sich alsdann an ein zweites Molekül des Ätherats unter Bildung der Trialkyloxoniumsalze addieren. Hierbei bleibt es unentschieden, ob die Alkyl- und Halogen-ionen gleichzeitig oder nacheinander abgegeben werden (vgl. die weiter unten behandelte Einwirkung der Trialkyloxoniumsalze auf Äther mit anderen Alkylradikalen). Die bei der Entstehung der Trialkyloxoniumsalze aus den Metall- bez. Nichtmetall-haloid-ätheraten und fertigen Halogenalkylen erforderliche Ionisierungsarbeit der Halogenalkyle fällt also bei ihrer Bildung aus den Ätheraten und Äthylenoxyden fort. Es ist daher ohne weiteres verständlich, daß sich die Trialkyloxoniumsalze nach diesem Verfahren leichter bilden und auch solche Oxoniumsalze erhalten werden können, die, wie bei den Ätheraten des Eisenchlorids und Aluminiumchlorids, mit fertigen Halogenalkylen nicht entstehen.

Die Richtigkeit dieser Auffassung konnte dadurch bewiesen werden, daß es gelang, die aus Antimonpentachlorid-ätherat und Äthylenoxyd bez. Epichlorhydrin erhaltenen inneren Salze in ätherischer Suspension mit einem zweiten Molekül Antimonpentachlorid-ätherat in quantitativer Ausbeute zum Triäthylxonium-hexachloroantimoniat und den SbCl_4 -Verbindungen des Glykolmonoäthyläthers bez. des γ -Chlorpropylenglykol-monoäthyläthers umzusetzen:



Es verdient besonders hervorgehoben zu werden, daß sowohl die inneren Oxoniumsalze, wie auch das Antimonpentachlorid-ätherat in Äther schwer löslich sind, und sich die Umsetzung in ätherischer Suspension trotzdem mit größter Leichtigkeit und innerhalb überraschend kurzer Zeit vollzieht.

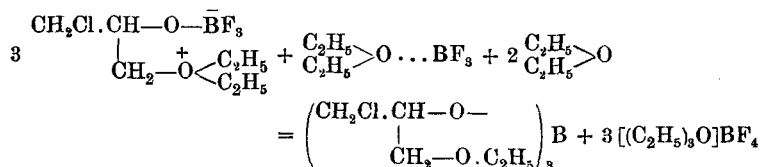
Auch bei der Einwirkung der Borfluoridätherate auf Epichlorhydrin entstehen zunächst analog gebaute, innere tertiäre Oxoniumsalze:



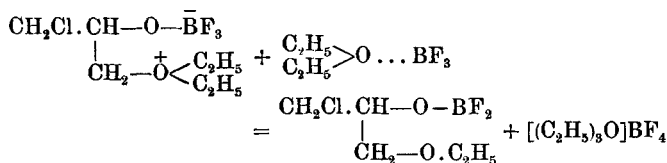
Die sich beim Arbeiten bei tiefer Temperatur krystallinisch abscheidenden inneren Salze enthalten jedoch, im Gegensatz zu den aus Antimonpentachlorid entstehenden inneren Salzen, ein Molekül Krystalläther. Dieser Krystalläther, der sich auch durch Behandlung mit anderen Lösungsmitteln nicht entfernen ließ, bedingt eine außerordentlich große Zersetzlichkeit dieser inneren Salze und einen komplizierten Verlauf der Selbstzerersetzung. Die Salze zertiefen schon nach ganz kurzer Zeit, bei der äthylierten Verbindung schon beim Herausnehmen aus dem

Äther-Kohlensäurebad, so daß eine Analyse nur mit der methylierten Verbindung durchgeführt werden konnte.

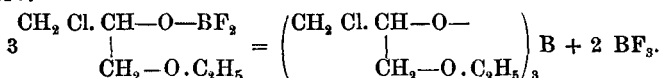
Daß es sich bei diesen Verbindungen um innere tertiäre Oxoniumsalze der oben wiedergegebenen Formel handelt, konnte dadurch bewiesen werden, daß das aus Borfluorid-Diäthylätherat und Epichlorhydrin erhaltene Salz bei der Umsetzung mit einem zweiten Molekül Borfluorid-Diäthylätherat, das Triäthylloxoniumborfluorid in einer Ausbeute von 91% lieferte. Daneben entstand, wie bei der ursprünglichen Darstellung des Oxoniumsalzes der Borsäureester des γ -Chlorpropylen-glykolmonoäthyläthers:



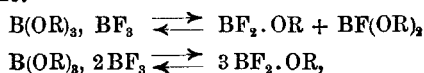
Es kann nicht zweifelhaft sein, daß sich bei dieser Umsetzung primär der den Metallchloralkoholaten entsprechende Difluorborsäureester des γ -Chlorpropylen-glykol-monoäthyläthers bildet:



Der entstehende Difluorborsäureester ist jedoch offenbar nicht beständig, sondern disproportioniert sich sofort zu Borfluorid und dem Borsäureester des γ -Chlorpropylen-glykol-monoäthyläthers:



Durch Versuche, die der eine von uns schon vor längerer Zeit mit W. Burneleit ausgeführt hat, ist festgestellt worden, daß zwischen den Borfluoridverbindungen der Borsäuretrialkylester und den Mono- bez. Di-fluorborsäureestern ein Gleichgewicht besteht:



das sich schon bei gewöhnlicher Temperatur relativ schnell einstellt.¹⁾ Die Lage dieses Gleichgewichts hängt, wie wir gefunden haben, sehr stark von der Natur des Borsäureesters ab. Während bei den Fluorborsäureester der einfachen aliphatischen Alkohole das Gleichgewicht sehr weit auf der Seite der Fluorborsäureester liegt, ist dasselbe bei den Borsäureestern der halogenierten Alkohole praktisch vollständig zugunsten der Borfluoridverbindungen der Borsäuretrialkylester verschoben. Die Fluorborsäureester des β -Chloräthylalkohols: $\text{BF}_2 \cdot \text{OCH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ und $\text{BF}(\text{OCH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl})_2$ scheinen überhaupt nicht existenzfähig zu sein, sondern gehen sofort in die Borfluoridverbindung des Borsäure- β -chloräthylesters $\text{B}(\text{OCH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl})_3$, 2BF_3 über²⁾. Man ist daher berechtigt, das gleiche auch für die Fluorborsäureester des γ -Chlorpropylen-glykol-monoäthyläthers anzunehmen. Damit ist auch diese Reaktion, die zur Entdeckung der tertiären Oxoniumsalze geführt hat, in ihren einzelnen Reaktionsphasen aufgeklärt.

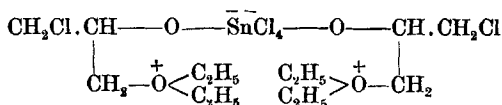
Eine kurze Besprechung erfordert noch die Einwirkung von Zinntetrachloridätherat auf Epichlorhydrin. Auch bei dieser Reaktion entsteht zunächst ein tertiäres Oxonium-

¹⁾ Man erhält daher bei der Einwirkung von Ammoniak, Anilin oder Acetanilid auf den Difluorborsäure-methyl- oder -äthylester die Borfluoridverbindungen des Ammoniaks, Anilins und Acetanilids, neben den neutralen Borsäureestern. Vor kurzem ist von Wiberg (Z. anorg. allg. Chem. 225, 204 (1935); Z. angew. Chem. 48, 468 (1935) ein ähnliches Verhalten bei den Mono- und Di-chlorborsäureestern nachgewiesen worden. [Vgl. auch Kinney, Thompson und Chenney, J. Amer. chem. Soc. 57, 2396 (1935)].

Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, daß auch die vor einiger Zeit von Sowa, Kroeger und Nieuwland (J. Amer. chem. Soc. 57, 454 (1935) dargestellte Fluorborsäure BF_2OH , H_2O eine ganz ähnliche Neigung zur Disproportionierung zeigt. So erhält man bei der Einwirkung von Dioxan auf diese Säure das von H. Meerwein und W. Pannwitz (J. prakt. Chem. [2] 141, 139) beschriebene Dioxansalz des Borfluorid-dihydrats $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

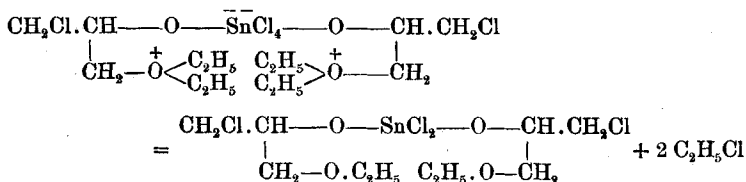
²⁾ Die aus dem Borsäure- β -Chloräthylester und Borfluorid entstehende, kristallinische Borfluoridverbindung $\text{B}(\text{OCH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl})_3$, 2BF_3 ist recht unbeständig, raucht stark an der Luft und gibt im Vakuum, sowie beim Aufbewahren im Exsikkator über Schwefelsäure leicht das gesamte Borfluorid wieder ab. Eine Umsetzung zu Fluorborsäureestern findet auch beim mehrstündigen Erwärmen auf 100° nicht statt. Ähnlich verhält sich auch der Borsäure-phenylester.

salz, das wir lange Zeit für das Triäthyloxoniumsalz der Stannichlorwasserstoffsäure $[(C_2H_5)_3O]_2SnCl_6$ gehalten haben und auf dessen Vorliegen daraus geschlossen wurde, daß bei der Zerlegung des Salzes mit alkalischer Seignettesalzlösung reichliche Mengen Äthylalkohol erhalten wurden. Das Salz konnte nicht isoliert werden, da es schon kurze Zeit nach seiner Entstehung in Chloräthyl und Zinntetrachloridätherat zerfällt. Dieses Verhalten war seinerzeit vollkommen unerklärlich, vor allen Dingen, nachdem es auf anderem Wege (vgl. weiter unten) gelungen war, das Triäthyloxoniumsalz der Stannichlorwasserstoffsäure darzustellen und zu zeigen, daß dieses Salz zwar nicht sehr beständig ist, aber bei Zimmertemperatur erst im Verlaufe von 6 bis 7 Tagen zerfällt. Auf Grund der vorstehend beschriebenen Beobachtungen kann es nicht zweifelhaft sein, daß es sich bei diesem unbeständigen Oxoniumsalz um das innere tertiäre Oxoniumsalz der Formel



handelt. Die Entstehung von Alkohol bei der hydrolytischen Spaltung dieses Salzes spricht nicht gegen diese Auffassung, da, wie bereits oben erwähnt, auch bei der Hydrolyse des aus Antimonpentachloridätherat und Epichlorhydrin entstandenen inneren Salzes reichliche Mengen Alkohol erhalten wurden.

Das obige Salz ist sehr unbeständig und zerfällt nach zwei verschiedenen Richtungen. Erstens in Chloräthyl und die $SnCl_2$ -Verbindung des γ -Chlorpropylenglykolmonoäthyläthers:



und zweitens in Gegenwart von Äther in Zinntetrachloridätherat und γ -Chlorpropylenglykol-diäthyläther nach der Gleichung:

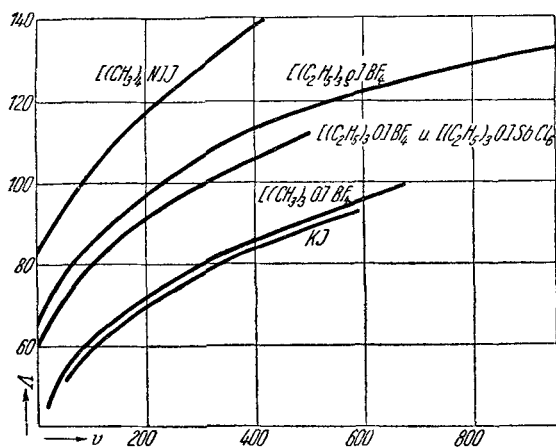


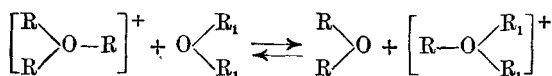
Abb. 1

Wie man sieht, zeigen die tertiären Oxoniumsalze durchaus das Verhalten echter Salze. Die zunächst vielleicht überraschende Tatsache, daß die Trimethyl-oxoniumsalze eine geringere Leitfähigkeit zeigen als die Triäthyl-oxoniumsalze, ist wahrscheinlich auf die verschiedene Solvationsneigung der beiden Kationen zurückzuführen. Die Erscheinung findet sich bei den entsprechenden quartären Ammoniumsalzen wieder.

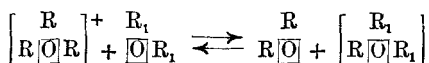
Die Trialkyl-oxoniumsalze sind vor allen bisher bekannten peralkylierten Oniumsalsen durch die Leichtigkeit ausgezeichnet, mit der eine der Alkylgruppen vom Trialkyloxonium-ion als positiv geladenes Alkylion abgelöst und auf andere Moleküle oder Anionen übertragen wird, sofern dieselben ein zur Aufnahme des Alkylions geeignetes unverbunden Elektronenpaar besitzen. Die Trialkyloxoniumionen verhalten sich bei chemischen Umsetzungen wie freie Alkylionen, ähnlich wie das Hydroxoniumion wegen der leichten Abgabe eines Wasserstoffions an andere Verbindungen die Eigenschaften des freien Wasserstoffions zeigt.

Fügt man dementsprechend zu einem Trialkyloxoniumsalz einen Äther mit anderen Alkylgruppen hinzu, so erfolgt bis zu einem bestimmten Gleichgewicht ein Überspringen eines

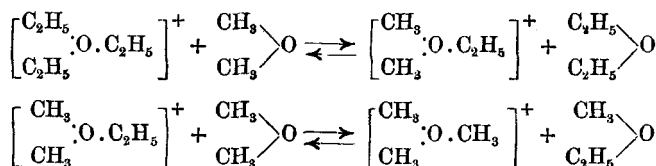
Alkylions vom Trialkyloxoniumion auf das neue Äthermolekül, gemäß dem allgemeinen Schema



Der hierbei erfolgende Übergang eines Alkylions von einem Sauerstoffelektronenpaar des Trialkyloxoniumions zu einem der unverbundenen Elektronenpaare des Äthersauerstoffatoms tritt besonders deutlich bei der Verwendung von Elektronenformeln hervor

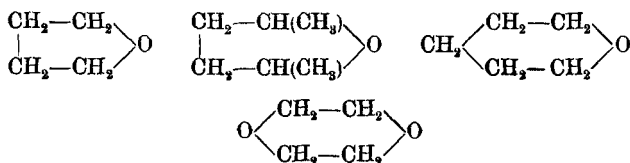


So erhält man bei der Einwirkung von Dimethyläther auf das Triäthyloxoniumborfluorid sehr glatt das Trimethyloxoniumsalz, das auf diese Weise am leichtesten in reinem Zustand gewonnen werden kann. Die im Sinne des Schemas

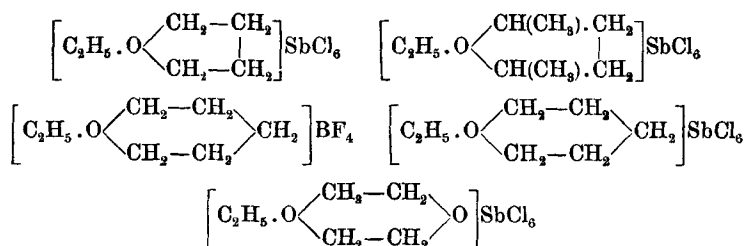


verlaufende Reaktion ist natürlich umkehrbar. Bei Verwendung eines Überschusses an Dimethyläther verläuft sie, begünstigt durch die schwerere Löslichkeit des Trimethyloxonium-borfluorids gegenüber dem äthylierten Salz, praktisch in einer Richtung. Die Umsetzung ist bei der Zimmertemperatur in 5 Tagen vollendet.

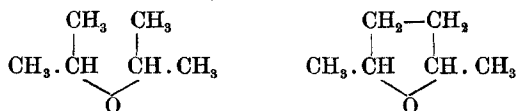
Auf dem gleichen Wege wurden durch Umsetzung des Triäthyloxonium-borfluorids bez. -hexachloroantimoniats mit den cyclischen Äthern



die folgenden Oxoniumsalze hergestellt:



Auch bei diesen Umsetzungen liegen umkehrbare Reaktionen vor, die dadurch im gewünschten Sinne vollständig gestaltet werden können, daß man den freiwerdenden niedriger siedenden Äthyläther durch Absaugen im Vakuum aus dem Gleichgewicht entfernt. Dagegen gelang es nicht, eines der beiden Triäthyl-oxoniumsalze mit Di-isopropyläther und Cineol, das sich bekanntlich so leicht mit Säuren zu sekundären Oxoniumsalzen vereinigt, umzusetzen. Dieses negative Ergebnis kann nicht durch die zu geringe Basizität dieser Äther bedingt sein, da man aus der Löslichkeit isomerer Äther in Wasser und konz. Salzsäure mit Sicherheit schließen kann, daß die Äther mit tertiären und sekundären Alkylradikalen stärker basisch sind, als diejenigen mit primären Alkylgruppen¹⁾. Man muß daher annehmen, daß räumliche Einflüsse, d. h. also Platzmangel am Sauerstoffatom, die Umsetzung dieser diskundären bez. ditertiären Äther mit den Oxoniumsalzen verhindern. Diese Annahme wird gestützt durch einen Vergleich des Diisopropyläthers mit dem α, α' -Dimethyltetramethylenoxyd, das, wie schon erwähnt, im Gegensatz zum Diisopropyläther, wenn auch nicht ganz leicht, mit dem Triäthyl-oxonium-borfluorid zum gemischten tertiären Oxoniumsalz umgesetzt werden konnte. Stellt man die Formeln dieser beiden Äther einander gegenüber,



so wird man den Unterschied in der Reaktionsfähigkeit derselben darauf zurückführen können, daß durch den Ringschluß

¹⁾ Bennet und Philipp, J. chem. Soc., London 1928, 1930 und 1937; Norris und Rigby, J. Amer. chem. Soc. 54, 2090 (1932).

die Beweglichkeit der Isopropylgruppen aufgehoben, und damit der Herantritt einer dritten Alkylgruppe an das Sauerstoffatom erleichtert worden ist. Ähnliche Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit einander entsprechender cyclischer und acyclischer Verbindungen sind mehrfach beobachtet worden¹⁾.

Der bei den vorstehend beschriebenen Versuchen zutage tretende Platzmangel am Sauerstoffatom ist der ausschlaggebende Grund für die geringere Stabilität und die größere Reaktionsfähigkeit der Trialkyloxoniumsalze gegenüber derjenigen der Trialkylsulfoniumsalze. Bei dem verglichen mit den Alkylionen sehr viel kleineren Wasserstoffion fällt dieser räumliche Einfluß fort. In diesem Falle macht sich die höhere Kernladung und der größere Wirkungsradius des Schwefelatoms gegenüber demjenigen des Sauerstoffatoms durch eine weit geringere Protonenaffinität des Schwefelatoms geltend. Daher verbinden sich zwar die Äther leicht mit Säuren zu Dialkyl-hydroxoniumsalzen $[R_2OH]X$, nicht aber die Dialkylsulfide.²⁾ Ähnlich liegen die Verhältnisse auch bei den Oniumsalzen der Elemente der fünften Gruppe des periodischen Systems³⁾.

Die große Neigung zur Abspaltung eines Alkylions aus den Trialkyloxonium-ionen äußert sich auch in der außerordentlich leicht eintretenden Hydrolyse ihrer wasserlöslichen Salze. So werden, wie bereits in der ersten Abhandlung mitgeteilt, die Trialkyloxonium-borfluoride beim Auflösen in Wasser sofort im Sinne der Gleichung



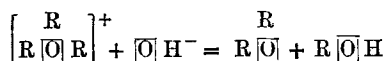
gespalten. Ihre wäßrigen Lösungen reagieren daher stark sauer. Durch quantitative Bestimmung der Zerfallsprodukte wurde festgestellt, daß die Hydrolyse ausschließlich im Sinne der obigen Gleichung verläuft. Der Vorgang der Hydrolyse

¹⁾ Vgl. z. B. die verschiedene Reaktionsfähigkeit der cyclischen und acyclischen Ketone gegenüber den bekannten Ketonreagenzien, Wittig Stereochemie S. 334.

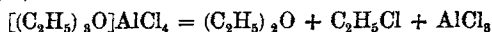
²⁾ In letzter Zeit gelang Herrn W. Hütz die Darstellung der folgenden beiden, allerdings sehr unbeständigen Dialkyl-sulfoniumsalze $[(C_2H_5)_2S]_2H_2SnCl_6$ und $[(C_2H_5)_2S]_2H_2SbCl_6$ (Diss. Marburg, 1937).

³⁾ Vgl. Davies und Lewis, J. chem. Soc., London 1934, 1599; Davies und Addis, J. chem. Soc., London 1937, 2339.

besteht in einer Übertragung eines Alkylions vom Triäthyl-oxoniumion auf die OH-Ionen des Wassers



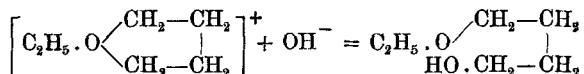
Den borfluorwasserstoffsauren Triäthyl-oxoniumsalzen schließen sich die ferrichlorwasserstoffsauren Salze an. Auch sie geben beim Auflösen in Wasser ausschließlich Äther und Alkohol. Anders verhalten sich dagegen die Salze der Aluminiumchlorwasserstoffsäure. Beim Eintragen dieser Salze in Wasser zerfallen sie augenblicklich unter Aufschäumen in Chloräthyl, Äther und Aluminiumchlorid



Alkohol entsteht hierbei nicht. Nur beim Eintragen des Salzes in 2n-Natronlauge konnte neben Chloräthyl und Äther die Bildung von etwas Äthylalkohol nachgewiesen werden. Es ist anzunehmen, daß dieses abweichende Verhalten des Triäthyl-oxoniumchloroaluminats mit der Unbeständigkeit des AlCl_4^- -Ions in wäßriger Lösung zusammenhängt. Das Oxoniumsalz zersetzt sich daher beim Auflösen in Wasser sofort in Aluminiumchlorid (bez. dessen Hydrolysenprodukte) und Triäthyl-oxoniumchlorid, das dann infolge seiner Unbeständigkeit momentan weiter in Chloräthyl und Äther zerfällt. Da die Bildung des Alkohols auf einer Alkylierung des Hydroxylions durch das Triäthyl-oxoniumion beruht, nimmt dessen Menge mit wachsender OH-Ionenkonzentration, d. h. also beim Zersetzen des Salzes mit Lauge zu. Eine Zwischenstellung zwischen den borfluorwasserstoffsauren bez. ferrichlorwasserstoffsauren Salzen einerseits und den aluminiumchlorwasserstoffsauren Salzen andererseits nehmen die Salze der Antimonchlorwasserstoffsäure ein, indem bei der Zerlegung mit verdünnter Lauge neben Alkohol und Äther reichliche Mengen Chloräthyl entstehen, die Spaltung also nach beiden möglichen Richtungen verläuft. Allerdings ist ein direkter Vergleich insofern nicht möglich, als die Salze der Antimonchlorwasserstoffsäure in Wasser unlöslich sind.

Zu einem bemerkenswerten Ergebnis hat die Hydrolyse bez. die Einwirkung von Lauge auf das oben erwähnte Äthyl-tetramethylen-oxonium-hexachloroantimoniat geführt. Hierbei entstehen, neben Äthylalkohol und Tetramethylen-

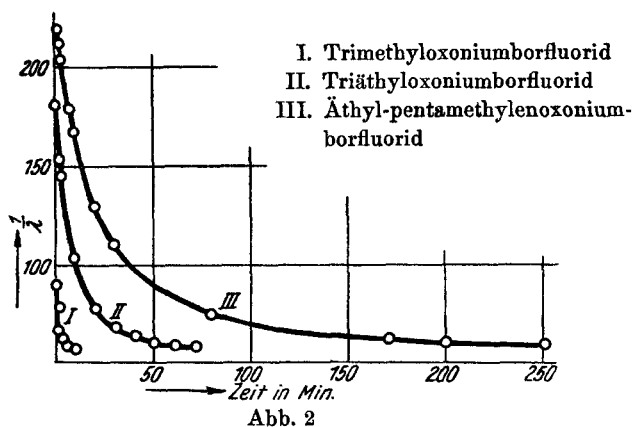
oxyd, zur Hauptsache unter Aufspaltung des Tetramethylenoxydringes der Monoäthyläther des Tetramethylen-glykols $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ und der entsprechende bimolekulare Äther $C_2H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_4 \cdot O \cdot (CH_2)_4 \cdot OC_2H_5$. Die Aufspaltung des Tetramethylenoxydringes



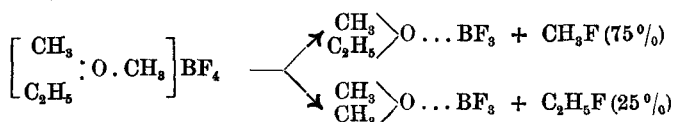
ist ein vollständiges Analogon zu den bekannten Aufspaltungen der cyclischen Amine bei der erschöpfenden Methylierung nach Hofmann, nur daß die Reaktion, entsprechend der viel größeren Reaktionsfähigkeit der tertiären Oxoniumsalze gegenüber den quartären Ammoniumsalzen bereits bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Abspaltung von Wasser verläuft. Die Entstehung des bimolekularen Äthers, dessen Menge je nach den Reaktionsbedingungen wechselt, kann durch Einwirkung des monomolekularen Äthers auf das Oxoniumsalz erklärt werden. Die beschriebene Aufspaltung der ringförmigen Äther soll im Zusammenhang mit anderen Untersuchungen in einer späteren Arbeit eingehend behandelt werden.

Die Hydrolyse der Trialkyloxonium-borfluoride beim Auflösen in Wasser erfolgt nicht momentan. Wir haben den zeitlichen Verlauf derselben bei einigen Vertretern durch Bestimmung der Leitfähigkeit ihrer wässrigen Lösungen verfolgt. Letztere muß, da im Verlaufe der Hydrolyse das Trialkyl-oxoniumion durch das viel schneller wandernde Wasserstoffion ersetzt wird, stark zunehmen, um bei vollständiger Hydrolyse praktisch konstant zu werden, da die hydrolytische Spaltung des BF_4^- -Ions nur sehr langsam erfolgt. In der folgenden Kurventafel sind die auf diese Weise ermittelten Hydrolysgeschwindigkeiten der folgenden Oxoniumsalze I $[(CH_3)_3O]BF_4$ II $[(C_2H_5)_3O]BF_4$ III $\left[C_2H_5 \cdot O \begin{array}{l} \diagup CH_2-CH_2 \\ | \\ \diagdown CH_2-CH_2 \end{array} \right] CH_2 \left] BF_4$ wiedergegeben (S. 102).

Wie man sieht, zeigen die verschiedenen Oxoniumsalze hinsichtlich ihrer Hydrolysgeschwindigkeit sehr große Unterschiede. Besonders bemerkenswert ist die viel größere Beständigkeit des Triäthyl-oxoniumborfluorids gegenüber dem Trimethyl-oxoniumsalz.



In Übereinstimmung damit steht der bereits in der ersten Abhandlung mitgeteilte Verlauf der thermischen Spaltung des Dimethyl-äthyl-oxoniumborfluorids



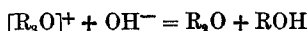
aus dem hervorgeht, daß die Methylgruppe erheblich leichter als Ion abgelöst wird als die Äthylgruppe.

Die durch Leitfähigkeitsmessungen gewonnenen Ergebnisse der Hydrolysegeschwindigkeit der Trialkyloxoniumborfluoride konnten durch eine zweite Bestimmungsmethode bestätigt werden. Dieselbe besteht darin, daß man nach bestimmten Zeiten die in der wäßrigen Lösung noch vorhandenen Oxoniumsalze in der weiter unten beschriebenen Weise durch Zusatz von Natriumquecksilberjodidlösung als schwerlösliche HgJ_2 -Salze ausfällt und zur Wägung bringt. Die so bei den obigen Oxoniumsalzen erhaltenen Hydrolysegeschwindigkeiten stimmen mit den durch Leitfähigkeitsmessungen ermittelten Werten so weitgehend überein, daß wir auf eine Wiedergabe der Kurven verzichten können. Es seien daher in der folgenden Tabelle nur die auf diese Weise gefundenen Zerfallszeiten der Oxoniumborfluoride zusammengestellt, wobei auch der durch Leitfähigkeitsmessungen nicht ermittelte Wert des Tri-*n*-propyl-oxoniumborfluorids mit aufgenommen ist (Temp. 18°, Konz. 0,0528 n).

Oxoniumsalz	Zerfallszeit in Minuten
Trimethyl-	8
Triäthyl-	80
Tri-n-propyl-	120
Äthyl-pentamethylen- .	220

Für das Triäthylloxonium-tetrachloroferriat fanden wir ungefähr die gleiche Zerfallszeit wie für das entsprechende borfluorwasserstoffsäure Salz, was auch zu erwarten war, da ja in beiden Fällen die gleichen Zerfallsprodukte: Alkohol und Äther entstehen.

Der zeitliche Verlauf der Hydrolyse der Trialkyloxoniumborfluoride beweist, daß die Trialkyloxonium-hydroxyde $[R_3O]OH$, bez. deren Ionen, in wäßriger Lösung für einige Zeit beständig sind. Wir haben daher versucht, die Äquivalentleitfähigkeit des Triäthylloxonium-hydroxyds in wäßriger Lösung zu bestimmen, um sie mit denjenigen des Triäthylsulfonium- und Tetraäthylammonium-hydroxyds zu vergleichen. Zu diesem Zweck haben wir eine gewogene Menge Triäthylloxoniumborfluorid mit der äquivalenten Menge Natronlauge versetzt und den durch die Umsetzung

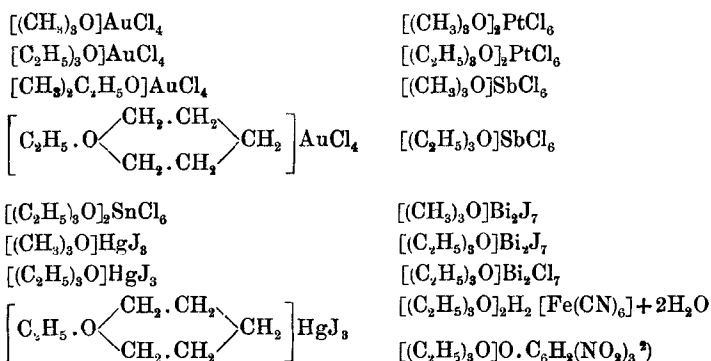


bedingten zeitlichen Abfall der Leitfähigkeit bis zum Konstantwerden derselben (etwa 1 Stunde) bestimmt und graphisch aufgetragen. Die Versuche wurden in 1/10-, 1/100- und 1/400-normaler Lösung bei 20° durchgeführt. Da es nicht möglich ist, die Konzentration an Triäthylloxoniumhydroxyd, welche der jeweilig gemessenen spezifischen Leitfähigkeit entspricht, auch nur annähernd quantitativ zu bestimmen, läßt sich aus den auf diese Weise erhaltenen Kurven die Äquivalentleitfähigkeit des Triäthylloxonium-hydroxyds nicht ohne weiteres ablesen. Wir haben uns daher so geholfen, daß wir mit Hilfe der erhaltenen Kurven die spezifische Leitfähigkeit der Lösung zur Zeit Null, d. h. bei der durch die Einwaage bekannten Anfangskonzentration durch Extrapolation auf graphischem Wege ermittelten. Auf diesem Wege erhielten wir die folgenden Werte für die Äquivalentleitfähigkeit des Triäthylloxoniumhydroxyds bei 20°:

v	10	100	400	∞
A	187	192	197	etwa 200

Die so gewonnenen Zahlen sind natürlich nur als Näherungswerte zu betrachten. Ein Vergleich mit den Äquivalentleitfähigkeiten des Tetraäthylammonium-hydroxyds $A_{\infty} = 211,5$ (25°) und Triäthylsulfonium-hydroxyds $A_{\infty} = 215,8$ (25°)¹⁾ zeigt jedoch, daß sich das Triäthylxonium-hydroxyd diesen Basen in bezug auf seine Stärke vollkommen anschließt, d. h. daß alle diese Oniumbasen in wäßriger Lösung vollständig dissoziiert sind.

Da die Trialkylxoniumborfluoride beim Auflösen in Wasser nicht momentan zersetzt werden, ist es möglich, aus ihnen durch doppelte Umsetzung in wäßriger Lösung schwerlösliche Oxoniumsalze anderer Säuren zu gewinnen. Auf diese Weise wurden die in der folgenden Tabelle aufgeführten tertiären Oxoniumsalze hergestellt.

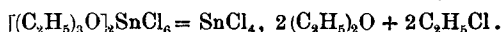


Außerdem wurde qualitativ festgestellt, daß die Natriumsalze der Quecksilber-chlorwasserstoffsäure, Quecksilber-bromwasserstoffsäure und der Cadmium-jodwasserstoffsäure mit den Oxoniumborfluoriden schwer lösliche, aber unbeständige Niederschläge geben. Keine Fällungen entstanden mit den Natriumsalzen der Überchlorsäure und der Zinnbromwasserstoffsäure. Beim Eintragen der Oxoniumborfluoride in die wäßrige Lösung von Reineckes Salz $[(\text{NH}_3)_2\text{Cr}(\text{CNS})_4]\text{NH}_4$ wurde kein Oxoniumsalz, sondern der Ester der Reineckesäure erhalten.

¹⁾ Bredig, Z. phys. Chem. 13, 289 (1894).

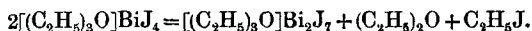
²⁾ Vgl. die 1. Abhdlg. S. 267.

Die Beständigkeit der so dargestellten Oxoniumsalze ist sehr verschieden. Am beständigsten sind die antimonchlorwasserstoffsäuren Salze; dann folgen diejenigen der Goldchlorwasserstoffsäure. Diese Salze halten sich in reinem Zustande bei Abwesenheit von Feuchtigkeit lange Zeit unverändert. Sehr unbeständig sind die Salze der Wismut- und Cadmiumjodwasserstoffsäure. Sie zerfallen schon in ganz kurzer Zeit und konnten daher nur zum Teil in reinem Zustande isoliert werden. Eine Zwischenstellung nehmen die Salze der Quecksilberjodwasserstoffsäure, sowie der Platin- und Zinnchlorwasserstoffsäure ein. Diese Salze lassen sich ohne Schwierigkeit in reinem Zustande gewinnen, zerfallen jedoch nach einiger Zeit in Halogenalkyl und die Ätherate der Metall- bez. Nichtmetall-haloide oder deren Spaltstücke:



Das quecksilberjodwasserstoffsäure Triäthylloxoniumsalz zerfällt bei 50° bereits innerhalb 5 Minuten in dem oben angegebenen Sinne, während die Spaltung des stannichlorwasserstoffsäuren Salzes in Zinntetrachlorid-ätherat und Chloräthyl bei Zimmertemperatur erst nach etwa 7 Tagen beendet ist.

Natriumwismutjodid fällt aus einer wäßrigen Lösung von Triäthylloxoniumborfluorid zunächst ein ziegelrotes Salz der Zusammensetzung $[(C_2H_5)_3O]BiJ_4$, das schon bei 0° sehr rasch in das stabilere, dunkelrote Salz $[(C_2H_5)_3O]Bi_2J_7$ übergeht:

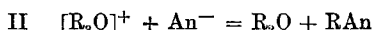
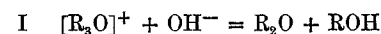


Auf eine sehr einfache Weise haben wir die relative Beständigkeit verschiedener HgJ_3 -Salze bestimmt, nämlich dadurch, daß wir die ausgefällten Oxoniumsalze mit überschüssigem Fällungsreagens, das das entstehende Quecksilberjodid auflöst, bei Zimmertemperatur schüttelten. Es wurde dann die Zeit festgestellt, die bis zum vollständigen Verschwinden des Niederschlages erforderlich ist. Das Ergebnis dieser Versuche ist aus der folgenden Zusammenstellung zu entnehmen.

Oxoniumsalz	$[(CH_3)_3O]HgJ_3$	$[(C_2H_5)_3O]HgJ_3$	$C_2H_5 \cdot O < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} > CH_3$	HgJ_3
Zeit b.z. Versch. d. Niederschl. in Minuten	0,3	360	2160	

Ein Vergleich der obigen Zahlenwerte mit den Hydrolysen- geschwindigkeiten der entsprechenden Oxoniumborfluoride (S. 102) zeigt, daß zwischen der thermischen Spaltung der Trialkyl- oxoniumsalze und ihrem hydrolytischen Zerfall eine weitgehende Parallele besteht. Die Reihenfolge der Ablösbarkeit der Alkyl- ionen ist in beiden Fällen, wie es nicht anders zu erwarten war, die gleiche.

Löst man die Trialkyl-oxoniumborfluoride in Wasser, welches Halogenionen oder auch andere Anionen enthält, so kann neben einer Alkylierung des Hydroxylions auch eine solche der Anionen eintreten, d. h. es spielen sich in einer solchen Lösung folgende beiden Reaktionen nebeneinander ab:



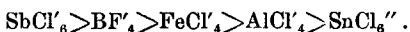
Der Umfang der beiden nebeneinander verlaufenden Kon- kurrenzreaktionen läßt sich sehr leicht durch eine Titration der bei der Reaktion I entstehenden Säure bestimmen. Eine derartige Untersuchung ist insofern von Interesse, als sie einen Anhaltspunkt vermittelt über die Abhängigkeit der Stabilität der Oxoniumsalze von der Natur des Anions. Je schwerer das Anion alkylierbar ist, um so stabiler muß das betreffende Oxoniumsalz auch in festem Zustande sein. Wir untersuchten zunächst die verschiedene Alkylierbarkeit der Halogen- und Pseudohalogen-ionen. Zu diesem Zweck wurde unter gleichen äußeren Bedingungen die gleiche Menge Triäthyl- oxoniumborfluorid in eine wäßrige Lösung von 2 Mol. Natrium- fluorid, -chlorid, -bromid, -jodid, -rhodanid und -cyanid ein- getragen und nach Ablauf der Reaktion, erkennbar an dem Konstantwerden der Leitfähigkeit (etwa 1 Stunde), die entstandene freie Säure titrimetrisch bestimmt¹⁾. Das Ergebnis dieser Ver- suchsreihe ist in folgender Tabelle zusammengestellt.

Halogen- bez. Pseudohalogen-ion	F'	Cl'	Br'	J'	CNS'	CN'
Gebildetes Halogenalkyl in %	Spur	12	23	53	64	55

¹⁾ Beim Cyanid wurde die Abnahme an titrierbarem Cyanion nach Liebig bestimmt.

Wie man sieht, wächst die Alkylierbarkeit der Halogenionen symbath mit ihrer Polarisierbarkeit. Dabei ist zu berücksichtigen, daß der für das Cyanion gefundene Wert nicht ohne weiteres mit den übrigen zu vergleichen ist, da die wäßrige Cyankalilösung stark alkalisch reagiert, die OH-Ionenkonzentration in diesem Falle also um mehrere Zehnerpotenzen größer ist, als bei den übrigen Versuchen. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes kann man annehmen, daß die Alkylierungsgeschwindigkeit des Cyanions unter den Halogen- bzw. Pseudohalogen-ionen am größten ist. Anschließend an diese Versuche haben wir auch die Alkylierbarkeit einiger anderer, schwer polarisierbarer Anionen, und zwar des NO_3^- , JO_3^- und ClO_4^- -Ions geprüft. Erwartungsgemäß werden diese Anionen unter den eingehaltenen Bedingungen nicht alkyliert. Es entstehen ausschließlich die Hydrolysenprodukte dieser Salze: Äther, Alkohol und freie Säure.

Die Polarisierbarkeit des Anions ist neben der Platzfrage am Sauerstoffatom der wichtigste Faktor, der die Stabilität der tertiären Oxoniumsalze bestimmt. So erklärt sich die relativ große Beständigkeit der Oxoniumsalze der komplexen Halogenosäuren, deren Anionen infolge ihres symmetrischen Aufbaus besonders schwer deformierbar sind¹⁾. Je höher das Zentralatom aufgeladen ist und je schwerer polarisierbar die an dem Aufbau beteiligten Halogenionen sind, um so größer ist die Stabilität des Halogenosäureions, um so beständiger sind damit auch die Oxoniumsalze. Mehrwertige Halogenosäureionen sind leichter deformierbar als einwertige. Demgemäß ergibt sich folgende Reihenfolge hinsichtlich der Stabilität der Trialkyloxoniumsalze



¹⁾ Auch die Hydroxoniumsalze der Halogenosäuren, denn als solche sind die stets mit Wasser krystallisierenden Halogenosäuren zu betrachten (vgl. Hantzsch, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 1941 (1927), zeigen eine bemerkenswerte Beständigkeit. Das gleiche gilt für die meisten Dialkyloxoniumsalze (Hütz, Diss. Marburg 1937). Auffallenderweise ließen sich jedoch weder von der Borfluorwasserstoffsäure noch von der Antimonchlorwasserstoffsäure, deren Trialkyloxoniumsalze die beständigsten sind, entsprechende Dialkyloxoniumsalze gewinnen. Weder Borfluoridätherat noch Antimonpentachloridätherat vereinigen sich mit Fluor- bzw. Chlorwasserstoff.

Dieser Zusammenhang zwischen Stabilität und Polarsierbarkeit des Anions ist nicht spezifisch für die Oxoniumsalze, sondern gilt für alle Klassen von Oniumsalzen, auch für die Diazoniumsalze, von denen ja bereits bekannt ist, daß sich ihre Salze von Halogenosäuren durch eine besonders große Beständigkeit auszeichnen¹⁾.

Selbstverständlich spielt auch die Natur der Alkylgruppen im Trialkyloxonium-kation, ihre polarisierende Wirkung und ihre Polarisierbarkeit für die Stabilität der Trialkyloxoniumsalze eine wichtige Rolle, doch lassen sich nach dieser Richtung hin in bezug auf das Verhalten der Alkylgruppen noch keine sicheren Aussagen machen. In den Dialkyloxoniumsalzen $[R_2OH]X$, äußert sich die stark polarisierende Wirkung des Wasserstoffions in einer starken Deformation des Anions, die so weit gehen kann, daß es bei einigermaßen leicht polarisierbaren Anionen schon bei ganz tiefen Temperaturen zu einem vollständigen Übergang des Wasserstoffions zum Anion kommen kann. Die Dialkyloxoniumsalze nähern sich damit dem Zustande von Molekülverbindungen der Formel $R_2O \dots HX^2)$. Auf einen derartigen starken Deformationseffekt möchten wir auch die auffallenden Beobachtungen von Briegleb und Mitarbeitern³⁾ über die Ramanspektren von Mono- und Di-alkyloxoniumsalzen zurückführen, die die Verfasser zu der recht eigenartigen und elektronentheoretisch kaum haltbaren Formulierung dieser Verbindungen unter der Annahme von valenzmäßig vierwertigem Sauerstoff geführt haben.

III. Alkylierungen mit Hilfe tertiärer Oxoniumsalze

Bereits in unserer ersten Abhandlung haben wir eine ganze Reihe von Alkylierungen mit Hilfe tertiärer Oxoniumsalze beschrieben, die alle auf der Leichtigkeit beruhen, mit der eine der Alkylgruppen von Trialkyloxoniumion als Alkylation abgelöst und auf andere sauerstoff-, schwefel- oder stickstoffhaltige Moleküle oder Ionen übertragen wird, sofern dieselben ein zur Aufnahme des Alkylions befähigtes unverbundenes

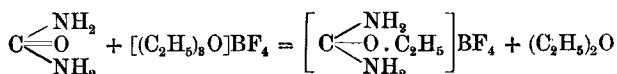
¹⁾ E. P. 673576, C. 1930 II, 1281.

²⁾ Vgl. Fajaus, Z. physik. Chem. 137, 361 (1928).

³⁾ Z. physik. Chem. Abt. B 37, 260 (1937).

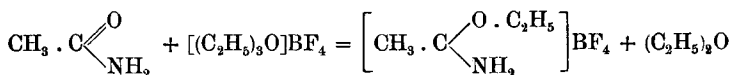
Elektronenpaar besitzen. Wir ergänzen diese Mitteilungen durch Beibringung weiterer Beispiele, wobei wir vorwiegend solche Substanzen ausgewählt haben, die mit Hilfe von Halogenalkylen und Dialkylsulfaten nicht oder nur schwierig alkylierbar sind.

Harnstoff, der sich mit Jodäthyl und Dimethylsulfat¹⁾ nur schwer alkylieren läßt, reagiert schon bei gewöhnlicher Temperatur außerordentlich leicht mit dem Triäthylloxoniumborfluorid unter Bildung des borfluorwasserstoffsäuren O-Äthyl-isoharnstoffs:

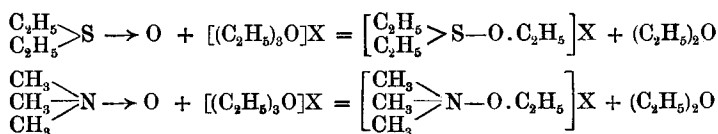


Dabei bleibt es unentschieden, ob in dem entstehenden Salz ein Oxonium-, Ammonium- oder Carbenium-salz vorliegt, deren Kationen zueinander im Verhältnis der Mesomerie stehen. Die wahre Elektronenverteilung entspricht demnach einem Zwischenzustand zwischen den drei Grenzzuständen²⁾.

In ähnlicher Weise wie der Harnstoff, liefert auch das Acetamid, das mit anderen Alkylierungsmitteln nicht reagiert³⁾, mit dem Triäthylloxoniumborfluorid den borfluorwasserstoffsäuren Acetiminoäther



Diäthylsulfoxyd und Trimethylaminoxid setzen sich sowohl mit Triäthylloxoniumborfluorid, wie auch mit dem entsprechenden antimonchlorwasserstoffsäuren Salz um zu den Diäthyl-oxäthyl-sulfonium- bez. Trimethyl-oxäthyl-ammoniumsalzen



¹⁾ Werner, J. chem. Soc., London 105, 927 (1904).

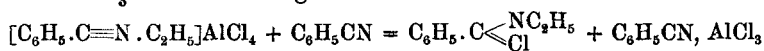
²⁾ Das gleiche gilt auch für die in der ersten Mitteilung beschriebenen Alkylierungsprodukte der Ketone, des Cumarins und des Dimethylpyrons. Auch bei diesen Verbindungen dürfte es sich um Zwischenzustände zwischen Oxonium- und Carbeniumsalzen handeln.

³⁾ Vgl. die Methylierung des Benzamids mit Dimethylsulfat, Bühner, Liebigs Ann. Chem. 333, 289 (1904).

Benzonitril reagiert in etwas komplizierterer Weise mit dem Triäthylxonium-tetrachloroaluminat. Offenbar erfolgt in erster Phase gleichfalls eine einfache Übertragung eines Alkylions vom Triäthylxoniumion auf das Stickstoffatom des Benzonitrils

$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}\equiv\text{N} + [(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}]\text{AlCl}_4 = [\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}\equiv\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5]\text{AlCl}_4 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$$

Das so entstehende aluminiumchlorwasserstoffsäure Salz setzt sich jedoch sofort weiter mit einem zweiten Molekül Benzonitril um unter Bildung von N-Äthyl-benzimidchlorid und der AlCl_3 -Verbindung des Benzonitrils



Die Molekülverbindung scheidet sich aus dem Reaktionsgemisch in kristallisierter Form aus; das N-Äthyl-benzimid-chlorid wurde durch Überführung in das N-Äthylbenzamid charakterisiert.

Alle diese Umsetzungen zeigen die überragende Reaktionsfähigkeit der Trialkyloxoniumsalze, die ihnen eine Sonderstellung unter allen bisher bekannten peralkylierten Oniumsalzen zuweist.

Die Untersuchungen über die Trialkyloxoniumsalze werden nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche

I. Bildungsweisen tertiärer Oxoniumsalze

1. Darstellung tertiärer Oxoniumsalze durch Einwirkung von Metall- und Nichtmetall-haloidätheraten auf Äthylenoxyde.
2. Darstellung tertiärer Oxoniumsalze durch Anlagerung von Halogenalkylen an Metall- und Nichtmetall-haloidätherate.
3. Darstellung innerer tertiärer Oxoniumsalze durch Einwirkung von Antimonpentachlorid- und Borfluorid-ätheraten auf Äthylenoxyde.
4. Darstellung innerer quartärer Ammoniumsalze durch Einwirkung von Borfluorid-Pyridin und Borfluorid-Trimethylamin auf Äthylenoxyde.
5. Einwirkung von solchen Metall- und Nichtmetall-haloidätheraten auf Äthylenoxyde, die keine tertiären Oxoniumsalze liefern.

II. Eigenschaften und Umsetzungen tertiärer Oxoniumsalze

1. Bestimmung der Äquivalentleitfähigkeit tertiärer Oxoniumsalze in flüssigem Schwefeldioxyd.
2. Bestimmung der Äquivalentleitfähigkeit des Triäthylxoniumhydroxyds.
3. Umsetzungen der tertiären Oxoniumsalze mit Äthern.
4. Darstellung von in Wasser schwerlöslichen tertiären Oxoniumsalzen durch Umsetzung von Trialkyloxonium-borfluoriden mit Halogenosalzen in wäßriger Lösung.

III. Alkylierungen mit Hilfe tertiärer Oxoniumsalze

I. Bildungsweisen tertiärer Oxoniumsalze

1. Darstellung tertiärer Oxoniumsalze durch Einwirkung von Metall- und Nichtmetall-haloidätheraten auf Äthlenoxyde

Wir geben zunächst eine verbesserte Darstellungsweise des bereits in der 1. Abhandlung beschriebenen

Triäthylloxonium-borfluorids, $[(C_2H_5)_3O]BF_4$

Es hat sich herausgestellt, daß es zweckmäßiger ist, die Reaktion, anstatt in der Kälte, in siedendem Äther vor sich gehen zu lassen und zwecks vollständiger Ausnutzung des Borfluorid-ätherats einen kleinen Überschuß an Epichlorhydrin zu verwenden.

In einem Dreihalskolben, der mit eingeschliffenem Tropftrichter, Rührer und Rückflußkühler versehen ist, läßt man zu einer Lösung von 19 g Borfluorid-ätherat (1 Mol.) in 50 ccm Äther 14 g Epichlorhydrin (etwa 1,1 Mol.) hinzutropfen. Die Tropfgeschwindigkeit wird so geregelt, daß der Äther in ständigem, kräftigem Sieden bleibt. Wenn alles Epichlorhydrin zugegeben ist, manchmal auch schon früher, beginnt das sich anfangs ölig abscheidende Reaktionsprodukt fest zu werden. Man rührt noch zwei Stunden lang, läßt dann über Nacht stehen und saugt das Triäthyl-oxonium-borfluorid mit Hilfe einer Tauchsinternutsche unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit ab. Nach viermaligem Waschen mit Äther, wobei das Salz jedesmal mit einem Spatel gut durchgearbeitet wird, wird im Vakuum getrocknet. Nach etwa 10 Minuten soll der Äther verjagt sein und das Salz nicht mehr an den Wandungen des Kolbens kleben. Vorbedingung für das Gelingen ist sorgfältiger Ausschluß der Feuchtigkeit. Ausbeute 19 g = 100 % bezogen auf das angewandte Borfluorid-ätherat. Schmelzpunkt im zugeschmolzenen Röhrchen 92°.

Auch die S. 131 angegebene Darstellung des Triäthyl-oxonium-borfluorids in zwei Phasen führt zu einem reinen, völlig chlorfreien Oxoniumsalz. Die beiden Darstellungsmethoden sind etwa gleichwertig.

Tri-n-propyloxonium-borfluorid, $[(n-C_3H_7)_3O]BF_4$

In eine Lösung von 6,4 g Borfluorid-n-propylätherat (1 Mol.) in 40 ccm n-Propyläther läßt man unter Rühren und Kühlung

mit Äther-Kohlensäure 4,6 g Epichlorhydrin langsam eintropfen. Nach etwa 10 Minuten beginnt die Abscheidung des inneren tertiären Oxoniumsalzes in Form farbloser Krystalle. Man rührt noch etwa 4 Stunden und fügt dann weitere 6,4 g des Ätherats tropfenweise hinzu. Dann wird die Kühlung entfernt. Das Salz verwandelt sich zunächst in eine zähe Masse, die sich nach $\frac{1}{4}$ Stunde verflüssigt. Hierbei scheidet sich ein Öl ab, das nach etwa 5 Stunden durch kurzes Abkühlen zur Krystallisation gebracht wird. Nach 12 Stunden wird das Salz unter Feuchtigkeitsabschluß abgesaugt, 3—4 Mal mit je 10 ccm n-Propyläther nachgewaschen und im Vakuumexsikkator über A-Kohle getrocknet. Ausbeute 3,5 g Tri-n-propyloxonium-borfluorid, entsprechend 30 % der Theorie. Das Salz schmilzt bei 73—74° unter Zersetzung und ist vollkommen chlorfrei, enthält also kein inneres Salz. Es ist löslich in Methylenchlorid, Äthylchlorid, Nitromethan und Nitrobenzol, unlöslich in Chloroform und Äther.

142,4 mg Subst.: 242,1 mg Nitron-BF₄.

C₉H₂₁OBF₄ (231,9) Ber. BF₄ 37,40 Gef. BF₄ 36,82

Die wäßrige Lösung liefert auf Zusatz von Natriumquecksilberjodid eine gelbliche Fällung des HgJ₃-Salzes. Bei der Zerlegung mit Sodalösung wurden n-Propylalkohol und n-Propyläther in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten.

Einwirkung von Antimonpentachlorid-dimethylätherat auf Epichlorhydrin

Trimethyloxonium-hexachloroantimoniat, [(CH₃)₃O]SbCl₆

75 g Antimonpentachlorid ($\frac{1}{4}$ Mol) werden unter Kühlung mit Äther-Kohlensäure und Rühren unter Feuchtigkeitsabschluß in 100 ccm Dimethyläther eingetropt. Nach Zugabe von etwa 30% des verwendeten Antimonpentachlorids fällt das Ätherat in Form schöner farbloser, prismatischer Nadeln aus. Nachdem alles Antimonpentachlorid eingetragen ist, läßt man langsam 11,6 g Epichlorhydrin ($\frac{1}{8}$ Mol) zutropfen. Es fällt ein reichlicher farbloser Niederschlag aus, der nach mehrstündigem Stehen im Kältegemisch mit Hilfe einer Tauchnutsche von der überstehenden ätherischen Lösung getrennt wird. Das nach dem Absaugen zurückbleibende farblose, feinkrystallinische

Trimethyloxonium-hexachloroantimoniat wird dreimal mit Tetrachlorkohlenstoff, einmal mit Petroläther gut gewaschen und im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd, A-Kohle und Ätzkali getrocknet. Erhalten werden 47,1 g = 95,5% d. Th.

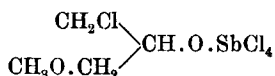
Das Salz ist in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich. Leicht löslich ist es nur in Nitromethan und flüssigem Schwefeldioxyd, etwas löst es sich in der Wärme in Nitrobenzol. Zur Reinigung wird es in Nitromethan gelöst und vorsichtig mit Äthylenchlorid oder Äther wieder ausgefällt. Man erhält auf diese Weise kleine, farblose, glänzende, prismatische Krystalle, die bei 158° nach vorherigem Sintern bei 156° unter Zersetzung schmelzen.

0,3130, 0,3164 g Subst.: 47,20, 47,95 ccm n/10-Silbernitrat. — 0,2696, 0,4201 g Subst.: 13,5, 21,1 ccm n/10-Thiosulfat.

$C_3H_5OCl_6Sb$ (395,57)	Ber. Cl 53,78	Sb 30,79
	Gef. „ 53,64, 53,74	„ 30,5, 30,6

Das Salz ist in verschlossenem Gefäß monatelang unzersetzt haltbar. In Wasser ist es vollständig unlöslich.

Das bei der Darstellung des Oxoniumsalzes anfallende ätherische Filtrat hinterläßt beim Abdampfen 48,1 g eines bräunlichen zähen Öles, das auch nach wochenlangem Stehen nicht einwandfrei zur Krystallisation zu bringen war. Zum Nachweis, daß es sich hierbei um die Verbindung



handelt, haben wir das Öl mit Seignettesalz und Kalilauge zerlegt, wobei darauf zu achten ist, daß die Lösung immer neutral gegen Lackmus reagiert. Diese Vorsichtsmaßregel ist notwendig, da wir festgestellt haben, daß die γ -Chlorpropylenglykol-monoalkyläther schon beim Schütteln mit n/10-Natronlauge innerhalb 5 Minuten quantitativ unter HCl-Abspaltung in die Epihydrin-alkyläther übergehen (vgl. weiter unten). Das sich abscheidende Öl liefert bei der üblichen Aufarbeitung 8,7 g γ -Chlorpropylenglykol-monomethyläther vom Siedepunkt 170—174°.

0,2143 g Subst.: 17,00 ccm n/10-Silbernitrat. — 0,2110 g Subst.: 39,0 ccm Methan bei 18°/753 mm.

$C_4H_9O_2Cl$ (124,53)	Ber. Cl 28,47	OH 13,6	Gef. Cl 28,1	OH 13,7
------------------------	---------------	---------	--------------	---------

Einwirkung von Antimonpentachlorid-diäthylätherat auf Epichlorhydrin

Triäthylloxonium-hexachloroantimoniat $[(C_2H_5)_3O]SbCl_6$

165 g Antimonpentachlorid (2 Mol.) läßt man unter Kühlung mit Äther-Kohlensäure, Feuchtigkeitsabschluß und Rühren in 400 ccm absoluten Äther, der vorher auf $-70-80^\circ$ abgekühlt ist, eintropfen. Die Geschwindigkeit des Eintropfens kann bis zu 4—5 Tropfen in der Sekunde betragen, es ist nur durch lebhaftes Rühren für rasche Verteilung des Antimonpentachlorids zu sorgen. Da das Antimonpentachloridätherat in Äther ziemlich löslich ist, fällt es erst nach einiger Zeit in Form eines schneeweißen, krystallinen Pulvers aus. Nach Zugabe des Antimonpentachlorids läßt man 25,1 g Epichlorhydrin (1 Mol.) nicht zu langsam unter starkem Rühren zutießen. Es fällt sehr rasch ein dichter weißer Niederschlag aus, der bald die ganze Flüssigkeit erfüllt, so daß das Reaktionsgemisch zu einer festen Masse erstarrt und der Rührer stehen bleibt. Nach Fortnahme der Kühlung, was am besten erst eine Stunde nach Beendigung der Epichlorhydrinzugabe geschieht, verflüssigt sich die weiße Masse zusehends. Schließlich ist sie vollständig in ein schwach gelbrotcs Öl übergegangen, während der darüber befindliche Äther bei richtiger Arbeitsweise nur sehr schwach gefärbt sein darf. Der Rührer, der sobald wie irgend möglich wieder in Betrieb gesetzt wird, bleibt danach so lange in Gang, bis das Öl allmählich krystallin geworden ist, was nach etwa 2 Stunden der Fall ist. Das Oxoniumsalz wird hierauf unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß mit Hilfe einer Tauchnutsche abgesogen, zur Reinigung sechsmal mit 100—150 ccm Äther unter gelindem Erwärmen ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet. Ausbeute 113 g = 95 % d. Th.

Das Triäthylloxonium-hexachloroantimoniat ist wesentlich leichter löslich als das Trimethylloxoniumsalz. So ist es nicht nur in flüssigem Schwefeldioxyd und Nitromethan, sondern auch in Nitrobenzol in der Kälte sehr leicht löslich. In der Wärme löst es sich in Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Äthylenchlorid, dagegen ist es unlöslich in Äther und Kohlenwasserstoffen. Aus Äthylen-

chlorid erhält man es in Form dünner, langer Nadeln vom Schmp. 135—137° u. Zers.

0,3235 g Subst.: 44,20 ccm n/10-Silbernitrat. — 0,2200 g Subst.: 10,3 ccm n/10-Thiosulfat.

$C_6H_{15}OCl_6Sb$ (437,6)	Ber. Cl 48,58	Sb 27,83
	Gef. „ 48,57	„ 27,82

Das Oxoniumsalz ist bei Ausschluß der Luftfeuchtigkeit lange Zeit unverändert haltbar. Beim Erhitzen zerfällt es unter Abspaltung von Chloräthyl. Beim Zerlegen mit wäßriger Lauge entstehen Äther, Alkohol und Chloräthyl in wechselnden Mengen. Aus 109 g Oxoniumsalz wurden bei der Zerlegung mit etwa 30%iger Kalilauge 16,9 g Äther, 6,5 g Alkohol und 3,6 g Chloräthyl erhalten.

Das nach dem Absaugen des Oxoniumsalzes erhaltene ätherische Filtrat liefert nach dem Abdestillieren des Äthers 103,8 g eines hellbraun gefärbten, krystallinischen Rückstandes, aus dem durch Umkrystallisieren aus Äthylenbromid oder Cyclohexan 28,7 g vom Antimonchloralkoholat des γ -Chlorpropylenglykol-monoäthyläthers, $\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ C_2H_5O.CH_2 \end{matrix} CH.O.SbCl_4$ erhalten wurden. Dasselbe bildet farblose, zu Rosetten vereinigte, prismatische Nadeln vom Schmp. 91°.

0,2431 g Subst.: 30,4 ccm n/10-Silbernitrat. — 0,1639 g Subst.: 8,20 ccm n/10-Thiosulfat.

$C_5H_{10}O_2Cl_5Sb$ (401,13)	Ber. Cl 44,20	Sb 30,35
	Gef. „ 44,21	„ 30,45

Die Verbindung ist leicht löslich in Benzol, Methylchlorid, Äthylenchlorid, Äther und Dioxan. In reinem Zustande ist sie nicht besonders feuchtigkeitsempfindlich. Durch wäßrige Laugen wird sie augenblicklich unter Bildung des γ -Chlorpropylenglykol-monoäthyläthers gespalten. Aus 39 g der Verbindung wurden 10,5 g dieses Äthers vom Sdp. 178—184° erhalten (Ausbeute 82,5 %).

Einwirkung von Antimonpentachlorid-diäthylätherat auf Äthylenoxyd

Zu einer aus 74,8 g Antimonpentachlorid ($\frac{1}{4}$ Mol.) und 300 ccm Äther in der oben beschriebenen Weise erhaltenen ätherischen Aufschlammung von Antimonpentachlorid-ätherat läßt man unter Kühlung mit Äther-Kohlensäure eine Auflösung

von 5,5 g Äthylenoxyd ($\frac{1}{8}$ Mol.) in 20 ccm Äther innerhalb 30 Minuten zutropfen. Das farblose krystallinische Reaktionsgemisch wird noch 6 Stunden weiter gerührt. Nachdem es auf Zimmertemperatur gekommen ist, wird der Niederschlag mit Hilfe einer Tauchnutsche abgesogen, wiederholt mit Äther nachgewaschen und getrocknet. Erhalten 43 g Triäthyl-oxonium-hexachloroantimoniat vom Schmp. 132°; Ausbeute 79 % d. Th.

Die vom Oxoniumsalz abgetrennte ätherische Lösung hinterläßt nach dem Abdestillieren des Äthers 41,5 g eines tiefdunkel gefärbten Öles, das nicht zur Krystallisation zu bringen war. Zum Nachweis des in diesem Öl enthaltenen Antimonchloralkoholats des Glykolmonoäthyläthers, $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{SbCl}_4^1 \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ wurden 35,1 g des Öles mit Seignettesalz und Kalilauge zerlegt. Hierbei wurden 1,8 g eines nicht ganz reinen Glykolmonoäthyläthers vom Sdp. 130—134° erhalten.

Einwirkung von Aluminiumchlorid-diäthylätherat auf Epiclorhydrin
Triäthyl-oxonium-tetrachloroaluminat, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}] \text{AlCl}_4$

26,6 g wasserfreies, frisch sublimiertes Aluminiumchlorid (0,2 Mol) werden unter Kühlung mit Eiskochsalz in 200 ccm Äther gelöst. Zu dieser Lösung von Aluminiumchloridätherat²⁾ in Äther läßt man unter nicht zu starkem Rühren und ohne zu Kühlen in schneller Tropfenfolge 9,3 g Epiclorhydrin (0,1 Mol) zutropfen. Die zunächst auftretende Trübung verschwindet sofort wieder. Der Äther beginnt schon nach Zugabe der ersten ccm zu sieden und bald scheidet sich ein gelb gefärbtes schweres Öl ab. Ist alles zugetropft, so läßt man auf Zimmertemperatur erkalten, wobei das Öl in den meisten Fällen erst dann krystallisiert, wenn man es vorsichtig mit Eiswasser kühlt. Das Triäthyl-oxonium-tetrachloroaluminat krystallisiert dann in groben, dem Chlorammonium ähnlichen Krystallen aus. Sie werden unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt, dreimal mit abs. Äther gewaschen und schließlich

¹⁾ Bei dem S. 128 beschriebenen, in zwei Reaktionsphasen durchgeführten Versuch haben wir die Verbindung auch krystallisiert erhalten.

²⁾ Walker-Spencer, J. chem. Soc. London 85, 1106 (1904).

im Vakuum getrocknet. Man erhält auf diesem Wege 22,3 g reines Oxoniumsalz, das sind 82% der Theorie.

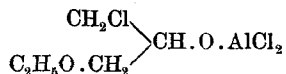
Gelegentlich kommt es vor, daß das Salz nicht fest werden will, oder daß neben dem Oxoniumsalz das weiter unten beschriebene Aluminiumchloralkoholat des γ -Chlorpropylenglykolmonoäthyläthers auskrystallisiert. Wir haben daher neuerdings die Darstellung insofern etwas abgeändert, als wir sie in zwei Phasen ausführen, d. h. zuerst aus 1 Mol. Aluminiumchloridätherat und 1 Mol. Epichlorhydrin das innere Oxoniumsalz darstellen und zu dem so erhaltenen Salz ein zweites Mol. Aluminiumchloridätherat hinzugeben. Ein kleiner Überschuß an Epichlorhydrin hat sich als vorteilhaft erwiesen. Die Ausbeuten nach diesem Verfahren sind die gleichen.

0,2891 g Subst. 0,6086 g AgCl. — 0,1712 g Subst.: 75,20 ccm n/10-KBrO₃.

C ₆ H ₁₅ OAlCl ₄ (271,9)	Ber. Cl 52,20	Al 9,92
	Gef. „ 52,08	„ 9,88

Das Triäthylloxonium-tetrachloroaluminat schmilzt bei 72° unter Zersetzung. Es ist unlöslich in Äther, leicht löslich in Methylenchlorid, Äthylenchlorid und flüssigem Schwefeldioxyd, schwer löslich in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, noch schwerer löslich in Benzol und Dioxan. Außerordentlich leicht löslich ist das Salz in Nitromethan und Nitrobenzol. Zur Reinigung löst man es am besten in wenig Nitrobenzol ohne zu erwärmen und fällt es mit Äther wieder aus.

Engt man das bei der Darstellung des Oxoniumsalzes erhaltene ätherische Filtrat auf etwa ein Viertel ein, so krystallisiert beim Abkühlen das Aluminiumchloralkoholat des γ -Chlorpropylenglykolmonoäthyläthers von der Formel



in Form eines weißen Krystallpulvers aus. Erhalten 19 g = 86,4% d. Th. Die Verbindung ist in Äther ziemlich schwer löslich, in der Hitze löst sie sich in Chloroform, Benzol und Dioxan, krystallisiert aber beim Abkühlen nicht wieder aus. Der Schmp. der nicht umkrystallisierten Verbindung liegt bei 114—115°.

0,5117 g Subst.: 0,1123 g Al_2Cl_3 . — 0,1335 g Subst.: 11,40 ccm n/10- AgNO_3 (hydrolysierbares Cl). — 0,1025 g Subst.: 13,10 ccm n/10- AgNO_3 (Gesamt-Cl).

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{AlCl}_3$ (235,4)	Ber. Al 11,80	hydrol. Cl 30,12	Gesamt-Cl 45,18
	Gef. „ 11,60	„ „ 30,28	„ 45,32

Zum Zwecke der Konstitutionsbestimmung wurden 5 g des Alkoholats in 50 ccm Äther suspendiert und unter Eis-Kochsalzkühlung mit der berechneten Menge verd. Natronlauge zersetzt. Bei Anarbeiten der ätherischen Lösung wurden 2,6 g 3-Chlorpropylenglykol-monoäthyläther vom Sdp.₁₃ 71—73° erhalten.

Thermische Spaltung des Oxoniumsalzes. Beim Erhitzen zerfällt das Triäthylxonium-tetrachloroaluminat kurz oberhalb seines Schmelzpunktes glatt in Chloräthyl und Aluminiumchlorid-ätherat:



15 g Oxoniumsalz werden in einem Rundkolben, der mit einer mit Äther-Kohlensäure gekühlten Vorlage verbunden ist, in einem Ölbad erhitzt. Bei einer Badtemperatur von 85° schmilzt das Salz glatt zusammen und schon bei 86° beginnt eine stürmische Gasentwicklung. In der Vorlage kondensierten sich 2,2 g Chloräthyl vom Sdp. 14—15°. Der Rückstand von Aluminiumchlorid-ätherat erstarrt beim Abkühlen kristallinisch. Beim Zerlegen mit verdünnter Natronlauge wurden 3,4 g Äther isoliert.

Zersetzung des Oxoniumsalzes mit Wasser und Natronlauge. Beim Eintragen in Wasser wird das Triäthylxonium-tetrachloroaluminat unter lebhafter Gasentwicklung (Chloräthyl) augenblicklich zersetzt.

Zu 16 g Oxoniumsalz, die sich in einem mit Rührer, Tropftrichter und einem Abgangsrohr versehenen Kolben befinden, läßt man unter Kühlung mit Eiswasser langsam Wasser zutropfen und kondensiert das entweichende Chloräthyl und den Äther in einer mit Eis-Kochsalz gekühlten Vorlage. Sobald als möglich setzt man den Rührer in Gang und erwärmt zum Schluß in einem Ölbad auf 80°. Man erhält 7,5 g einer leicht beweglichen Flüssigkeit, die sich durch Destillation in 4,0 g Chloräthyl, Sdp. 14—16°, und 3,5 g Äther vom Sdp. 32—35°

trennen läßt. In der zurückbleibenden wäßrigen Lösung ist kein Äthylalkohol nachweisbar

Zersetzt man das Oxoniumsalz anstatt mit Wasser mit 2n-Natronlauge, so erhält man neben Chloräthyl und Äther eine kleine Menge Alkohol. Aus 19 g Oxoniumsalz ließen sich 0,5 g Äthylalkohol vom Sdp. 80° isolieren.

Einwirkung von Ferrichloridätherat auf Epichlorhydrin

Triäthylxonium-tetrachloroferriat, $[(C_2H_5)_3O]FeCl_4$

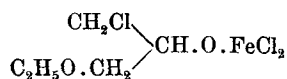
32,4 g sublimiertes Ferrichlorid (0,2 Mol) werden unter peinlichstem Ausschluß der Luftfeuchtigkeit in 140 ccm abs. Äther gelöst. Zu dieser braun gefärbten Lösung von Ferrichloridätherat läßt man ohne Kühlung unter heftigem Rühren 9,3 g Epichlorhydrin (0,1 Mol) zutropfen. Es setzt sofort unter Aufsieden des Äthers eine lebhafte Reaktion ein. Man reguliert das Zutropfen so, daß der Äther im Sieden bleibt. Die anfangs trübe Lösung trennt sich bald in zwei Schichten, von denen die untere schwarz und undurchsichtig, die obere, ätherische tief weinrot gefärbt ist. Nachdem alles Epichlorhydrin zugetropft ist, läßt man das Gemisch auf Zimmertemperatur abkühlen. Schon kurze Zeit danach beginnt die Krystallisation der unteren Schicht zu einem hellbraunen Krystallbrei, der nach 2 Stunden unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet wird. Die Ausbeute an Triäthylxonium-tetrachloroferriat beträgt 30,0 g, das sind 100% d. Th.

0,1619 g Subst.: 5,35 ccm n/10-KMnO₄. — 0,0672 g Subst.: 0,1282 g AgCl.

$C_6H_{15}OFeCl_4$ (300,8)	Ber. Fe 18,56	Cl 47,15
	Gef. „ 18,45	„ 47,20

Das erhaltene Oxoniumsalz schmilzt scharf bei 74° unter Zersetzung, löst sich klar und ohne Gasentwicklung (Chloräthyl) mit saurer Reaktion in Wasser auf. Die wäßrige etwa 0,05n-Lösung gibt noch nach 80 Minuten mit Natriumquecksilberjodid eine Fällung. Das Salz ist leicht löslich in Nitromethan, Acetonitril, Benzonitril und flüssigem Schwefeldioxyd, weniger leicht in Nitrobenzol, Methylen- und Äthylenchlorid, unlöslich in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Es gelang nicht, ein geeignetes Krystallisationsmittel für das Salz zu finden.

Das nach dem Absaugen des Oxoniumsalzes erhaltene ätherische Filtrat liefert beim Einengen i. V. das Ferrichloralkoholat des γ -Chlorpropylenglykol-monoäthyläthers von der Formel



in Form kleiner, gelber Krystallnadeln in einer Ausbeute von 89% d. Th. Die Verbindung ist löslich in Chloroform und Äthylenchlorid, schwer löslich in Äther und unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff. Eine Reinigung der Verbindung durch Umkrystallisieren war nicht möglich. Der Schmelzpunkt der nicht umkrystallisierten Verbindung liegt bei 103—105°.

0,1726 g Subst.: 6,50 ccm n/10-KMnO₄. — 0,2495 g Subst.: 18,87 ccm n/10-AgNO₃ (hydrol. Cl). — 0,2393 g Subst.: 27,24 ccm n/10-AgNO₃ (Gesamt-Cl).

C ₆ H ₁₀ O ₂ FeCl ₃ (264,3)	Ber. Fe 21,13	hydrol. Cl 26,83	Gesamt-Cl 40,25
	Gef. „ 21,03	„ „ 26,82	„ 40,21

Zersetzung des Oxoniumsalzes durch Wasser. 15 g des Oxoniumsalzes werden in 250 ccm Wasser unter Kühlung mit Eiswasser gelöst und aus der klaren Lösung 100 ccm abdestilliert. Das Destillat wird mit Kaliumcarbonat gesättigt und erneut 50 ccm abdestilliert. Nach dem Sättigen des Destillates mit Kaliumcarbonat wird ausgeäthert, die vereinigten Ätherauszüge über Kaliumcarbonat getrocknet und dann der Äther sorgfältig über einer Widmerspirale abgedampft. Bei der anschließenden Destillation wurden 1,9 g Äthylalkohol vom Sdp. 80—82° erhalten, das sind 82% d. Th.

2. Darstellung tertiärer Oxoniumsalze durch Anlagerung von Halogenalkylen an Metall- und Nichtmetall-haloidätherate

Anlagerung von Methylfluorid an Borfluorid-dimethylätherat

Trimethyloxoniumborfluorid, [(CH₃)₃O]BF₄

11,4 g Borfluorid-dimethylätherat (1,7 Mol.) und 2 g Methylfluorid (1 Mol.) werden in einer Bombe eingeschmolzen und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach einigen Tagen beginnt die Abscheidung des Oxoniumsalzes. Nach 3 Monaten wurde der Versuch aufgearbeitet und lieferte 3,3 g Trimethyloxonium-borfluorid = 38% d. Th. Das Salz gleicht in seinen

Eigenschaften dem bereits in der ersten Abhandlung beschriebenen Oxoniumsalz. Nur wurde der Schmelzpunkt wesentlich höher, nämlich bei 148° u. Zers. statt bei $124,5^{\circ}$ gefunden, was darauf zurückzuführen ist, daß das aus Borfluorid-dimethyl-ätherat und Epichlorhydrin dargestellte Salz stets eine geringe Menge des inneren Salzes enthält.

0,2216 g Subst.: 0,5997 g Nitron- BF_4 .

$\text{C}_3\text{H}_9\text{OBF}_4$ (147,9) Ber. F 51,4 Gef. F 51,5

Bemerkungen zur Fluorbestimmung. Das Fluor wurde anfangs nach der Starkschen Methode¹⁾ durch Fällung als Bleichlorofluorid bestimmt; hierbei stellte es sich heraus, daß zwar die BF_3 -Verbindungen durch Bleichlorid sehr rasch als PbClF gefällt werden, die BF_4 -Salze dagegen außerordentlich langsam und zum Teil 1—2-tägiges Erwärmen auf dem Wasserbade benötigten. Dieses Verhalten ist geradezu ein charakteristisches Merkmal zur Unterscheidung der BF_3 - und BF_4 -Verbindungen. Zur Analyse der BF_4 -Salze wurde daher später die Fällung der Borfluorwasserstoffsäure mit Nitron nach der Vorschrift von Lange²⁾ verwendet. Die Methode verlangt genaue Einhaltung der angegebenen Arbeitsbedingungen, führt dann aber sehr viel rascher und ebenso genau zum Ziel wie die Fällung mit Bleichlorid.

Beim vorsichtigen Erhitzen zerfällt das Trimethyloxoniumborfluorid ohne zu schmelzen glatt in Methylfluorid und Borfluorid-dimethylätherat. Aus 5 g Oxoniumsalz wurden 3,2 g Ätherat und 1,15 ccm Methylfluorid erhalten.

Anlagerung von Methylfluorid an Borfluorid-diäthylätherat

Methyl-diäthyl-oxoniumborfluorid, $[(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]\text{BF}_4$

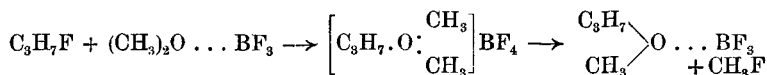
7 g Borfluorid-diäthylätherat und 2 g Fluormethyl werden in eine Bombenröhre eingeschmolzen und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach 4 Monaten wurde der Ansatz aufgearbeitet und lieferte 4,6 g Methyl-diäthylloxoniumborfluorid = 52% d. Th. Das Salz schmilzt bei 99 — 100° u. Zers., ist unlöslich in Methylenchlorid, Äthylenchlorid und Nitrobenzol, löslich in Nitromethan und flüssigem Schwefeldioxyd.

¹⁾ Z. anorg. Chem. **70**, 173 (1911).

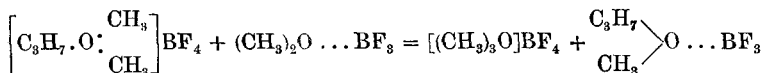
²⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. **59**, 2110 (1926).

0,2631 g Subst.: 0,5985 g Nitron-BF₄.C₅H₁₃OBF₄ (175,9) Ber. F 43,21 Gef. F 43,25**Einwirkung von n-Propylfluorid auf Borfluorid-dimethylätherat**

Die Umsetzung führt nicht zu dem erwarteten Dimethyl-n-propyl-oxoniumborfluorid, vielmehr erhält man, wie der nachstehend beschriebene Versuch beweist, an dessen Stelle reines Trimethyloxonium-borfluorid, dessen Bildung durch eine Folge von Additions- und Dissoziationsvorgängen im folgenden Sinne



oder auch durch eine direkte Umsetzung des primär entstehenden Dimethyl-propyl-oxoniumborfluorids mit Borfluorid-dimethylätherat



zu erklären ist (vgl. die Umsetzung der inneren Oxoniumsalze mit den Metall- und Nichtmetallhaloid-ätheraten).

Ähliche anormale Reaktionen wurden auch bei der Darstellung unsymmetrischer tertiärer Sulfoniumsalze beobachtet¹⁾.

3,5 g Borfluorid-dimethylätherat (1 Mol.) und 2 g n-Propylfluorid (1,2 Mol.) werden unter Kühlung mit Äther-Kohlensäure in ein Bombenrohr eingeschmolzen. Nach etwa 14 Tagen begann die Abscheidung eines krystallinischen Salzes, dessen Menge in 3¹/₂ Monaten nicht mehr zunahm. Beim Aufarbeiten wurden 0,4 g eines weißen Salzes erhalten, das sich durch seine Eigenschaften und die Analyse als reines Trimethyl-oxoniumborfluorid erwies.

0,0984 g Subst.: 0,6986 g PbClF.

C₃H₉OBF₄ (147,9) Ber. F 51,4 Gef. F 51,5

Zur weiteren Identifizierung wurde das Salz durch Fällung mit wäßriger Goldchlorwasserstoffsäure (vgl. unten) in das goldchlorwasserstoffsäure Trimethyloxoniumsalz $[(\text{CH}_3)_3\text{O}]\text{AuCl}_4$ über

¹⁾ Ray u. Levine, J. org. Chemistry 2, 267 (1938); Schüller, Ber. dtsh. chem. Ges. 7, 1274 (1874); Renshaw, Baron u. Roblyer, J. Amer. chem. Soc. 48, 517 (1926).

geführt. Schmp. 133°; Mischschmelzpunkt mit reinem Trimethyloxonium-goldchlorid 133°.

Anlagerung von Chloräthyl an Antimonpentachlorid-diäthylätherat Triäthylloxonium-hexachloroantimoniat, $[(C_2H_5)_3O]SbCl_6$

16,75 g Antimonpentachloridätherat (1 Mol.), das aus den Komponenten durch direkte Vereinigung bei -80° hergestellt worden war, Schmp. 88° , werden in einem Bombenrohr unter Kühlung mit Ätherkohlenensäure in 21,9 g Äthylchlorid (7 Mol.) gelöst. Nach dem Zuschmelzen wird die Bombe auf Zimmertemperatur gebracht, wobei etwa noch ungelöstes Ätherat vollständig in Lösung geht. Nach einer Woche beginnen sich aus der bräunlich gefärbten, aber klaren Lösung prächtige Krystallnadeln abzuscheiden. Nach 14 Tagen wurde die Bombe geöffnet, wobei es sich als notwendig erwies, das Rohr umgekehrt in die Kältemischung zu stellen, um eine Verunreinigung des Oxoniumsalzes durch ausfallendes Ätherat zu verhindern. Das etwas braun gefärbte Salz konnte durch Waschen mit Chloräthyl rein weiß erhalten werden. Ausbeute 2,1 g vom Schmp. 135° u. Zers. Die Ausbeute an Oxoniumsalz wird sich bei längerer Versuchsdauer zweifellos stark erhöhen.

0,3763 g Subst.: 17,13 ccm n/10-Thiosulfat.

$C_6H_{15}OSbCl_6$ (437,5) Ber. Sb 27,8 Gef. Sb 27,7

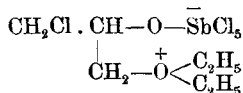
Versuche zur Anlagerung von Chloräthyl oder Chlormethyl an Aluminiumchlorid-, Ferrichlorid-, Bortrichlorid-¹⁾ und Zinntetrachlorid-ätherat führten trotz einjähriger Versuchsdauer zu keinem positiven Ergebnis. Ebensowenig Erfolg hatten die Versuche, Monochlormethyl-äther, Benzylchlorid und Acetylchlorid an Antimonpentachlorid-ätherat zu addieren. Der Monochlormethyläther zerfällt unter dem Einfluß des Antimonpentachlorids in Formaldehyd und Methylchlorid. Das Benzylchlorid verharzt unter Salzsäureabspaltung. Das Acetylchlorid endlich spaltet in bekannter Weise das Antimonpentachlorid-ätherat unter Bildung von Essigester und Äthylchlorid auf²⁾.

¹⁾ Die in unserer 1. Mitteilung gemachte kurze Angabe, daß sich das Bortrichlorid-dimethylätherat mit Chormethyl zum Trimethyloxoniumborchlorid vereinigt, hat sich bei näherer Untersuchung als irrtümlich herausgestellt.

²⁾ H. Meerwein u. H. Maier-Hüser, J. prakt. Chem. [2] 134, 51 (1932).

3. Darstellung innerer tertiärer Oxoniumsalze
durch Einwirkung von Antimonpentachlorid- und Borfluorid-
ätheraten auf Äthylenoxyde

Einwirkung von Antimonpentachlorid-diäthylätherat
auf Epichlorhydrin bei tiefer Temperatur,



17,0 g Antimonpentachlorid (1 Mol.) werden unter Rühren und Kühlen mit Äther-Kohlensäure in 170 ccm abs. Äther eingetropf. Es fällt sofort ein feiner weißer, krystalliner Niederschlag von Antimonpentachloridätherat aus. Zu dieser Suspension läßt man, ohne die Kühlung zu entfernen, 6,3 g Epichlorhydrin (1,2 Mol.) zutropfen. Schon nach kurzer Zeit nimmt der Niederschlag stark an Volumen zu, so daß er die gesamte ätherische Lösung anfüllt. Nach beendetem Eintropfen läßt man noch 2 — 3 Stunden stehen und saugt dann, ohne das Reaktionsgemisch aus der Kältemischung herauszunehmen, unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit ab, wäscht viermal mit tief gekühltem Äther nach und saugt schließlich vollständig trocken, wobei das Reaktionsgemisch immer in der Äther-Kohlensäure stehen bleibt. Nun erst läßt man das Reaktionsprodukt sich auf Zimmertemperatur erwärmen und entfernt die letzten Spuren von Äther durch 30 Minuten langes Trocknen im Vakuum. Die Ausbeute beträgt 26,0 g an rein weißem krystallisiertem Salz vom Zersetzungsp. 58°, das sind 98,5% der Theorie.

Die Analysen müssen unmittelbar nach der Darstellung ausgeführt werden.

0,1892 g Subst.: 8,25 ccm n/10-Thiosulfat. — 0,1568 g Subst.: 16,75 ccm n/10-AgNO₃ (hydrol. Cl). — 0,1114 g Subst.: 14,31 ccm n/10-AgNO₃ (Gesamt-Cl).

C ₇ H ₁₅ O ₂ SbCl ₅ (465,7)	Ber. Sb 28,15	hydrol. Cl 38,07	Gesamt-Cl 45,68
	Gef. „ 26,55	„ „ 37,87	„ 45,55

Das Salz ist leicht löslich in Nitromethan und flüssigem Schwefeldioxyd, etwas schwerer löslich in Nitrobenzol und ziemlich leicht löslich in Methylen- und Äthylenchlorid. Unlöslich

ist es in Äther und Tetrachlorkohlenstoff. Aus seinen Lösungen läßt es sich durch Zusatz von Äther nicht wieder ausfällen.

Zersetzung des inneren Salzes mit alkalischer Seignettesalzlösung. 30 g des frisch dargestellten Salzes werden durch Eintragen in eine alkalische Seignettesalzlösung zersetzt, das sich abscheidende Öl in Äther aufgenommen und aus der wäßrigen Lösung durch Destillation und Sättigen mit Pottasche der Alkohol abgeschieden. Erhalten wurden 2,7 g Äthylalkohol von Sdp. 78 — 82° (90 % d. Th.) und 8,6 g γ -Chlorpropylenglykol-monoäthyläther vom Sdp.₁₅ 74,5 — 75,5° (96,3 % d. Th.)

Die γ -Chlorpropylenglykol-monoalkyläther spalten schon beim Schütteln mit n/10-Natronlauge innerhalb 10 Minuten glatt 1 Mol. Salzsäure ab unter Bildung von Glycidäthern, so daß man auf diese Weise bequem das Äquivalentgewicht und damit die Reinheit und Einheitlichkeit dieser Äther bestimmen kann.

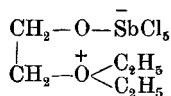
0,1633 g Subst.: 11,80 ccm n/10-NaOH.

$C_5H_{11}O_2Cl$ (138,5) Ber. Äquiv. 138,5 Gef. Äquiv. 138,3

Die Zersetzung des Oxoniumsalzes mit Wasser liefert ebenso wie diejenige mit alkalischer Seignettesalzlösung neben γ -Chlorpropylenglykol-monoäthyläther nur Alkohol; Chloräthyl konnte nicht nachgewiesen werden.

Thermische Spaltung des inneren Salzes. 12 g des frisch bereiteten Salzes werden in einem Rundkölbchen im Ölbad zum Schmelzen erwärmt und die Temperatur des Bades langsam auf 90° gesteigert. Beim Zusammenschmelzen tritt sofort eine lebhafte Entwicklung von Chloräthyl ein, das in einer Vorlage, die mit Äther-Kohlensäure gekühlt ist, kondensiert wird. Auf diese Weise erhält man 1,4 g Chloräthyl vom Sdp. 13—14°, das sind 84,8 % d. Th. Der Rückstand im Kolben wird nach dem Abkühlen in Eis-Kochsalzmischung fest und liefert nach dem Umkrystallisieren aus Äthylenbromid unter Zusatz von wenig Petroläther die bereits S. 115 beschriebene $SbCl_4$ -Verbindung des γ -Chlorpropylenglykol-monoäthyläthers in Form rotbraun gefärbter prismatischer Nadeln vom Schmelzpunkt 90°.

Einwirkung von Antimonpentachlorid-diäthylätherat auf Äthylenoxyd bei tiefer Temperatur,



16,2 g Antimonpentachlorid werden unter Kühlung mit Äther-Kohlensäure und Rühren in 170 ccm abs. Äther eingetropfelt. In die Aufschlammung des Ätherats läßt man in schneller Tropfenfolge, ohne die Kühlung zu entfernen, 2,7 g frisch destilliertes Äthylenoxyd, in 10 ccm eisgekühltem abs. Äther gelöst, zutropfen. Der Niederschlag nimmt stark an Volumen zu und erfüllt in Form feiner Krystallnadeln bald die gesamte ätherische Lösung. Nach 2—3 Stunden wird das Salz in der Kältemischung mit der Tauchnutsche abgesaugt, dreimal mit tief gekühltem Äther gewaschen und schließlich im Vakuum getrocknet. Man erhält 22,0 g des inneren Oxoniumsalzes von obiger Formel, das sind 97,5 % d. Th.

0,1106 g Subst.: 5,34 ccm n/10-Thiosulfat. — 0,1541 g Subst.: 18,40 ccm n/10-AgNO₃

C ₈ H ₁₄ O ₂ SbCl ₅ (417,2)	Ber. Sb 29,27	Cl 42,50
	Gef. „ 29,41	„ 42,43

Das Salz schmilzt bei 58° unter Zersetzung. Es ist leicht löslich in Nitromethan, Nitrobenzol und flüssigem Schwefeldioxyd, schwerer in Methylen- und Äthylenchlorid, unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform.

Zersetzungsgeschwindigkeit der inneren tertiären Oxoniumsalze bei Zimmertemperatur

Die beiden beschriebenen Oxoniumsalze zerfallen schon bei Zimmertemperatur in Chloräthyl und die SbCl₄-Verbindungen des Glykolmonoäthyläthers bzw. des γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläthers.

Um einen Einblick in die Zerfallsgeschwindigkeit der beiden Salze zu gewinnen, wurden je 10 g der frisch dargestellten Salze in einem Rundkölbchen unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit im Vakuum der Wasserstrahlpumpe sich selbst überlassen und in bestimmten Zeitabständen die Gewichtsabnahme, zu Beginn der Versuche auch die Schmelzpunkte der beiden

Salze bestimmt. Das Ergebnis dieser Versuche ist aus der nachstehenden Tabelle zu entnehmen.

Nach Stunden	Schmelzpunkt der Salze aus:		Abgesp. C_2H_5Cl in % bei den Salzen aus:	
	Äthylenoxyd	Epichlor- hydrin	Äthylenoxyd	Epichlor- hydrin
0	58°	58°	—	—
2	56°	55°	—	—
3	—	51°	—	—
4	54°	—	—	—
6	—	48°	—	—
9	—	30°	—	—
10	—	23°	—	—
13	38°	—	—	—
18	—	—	—	16,2
20	23°	—	—	—
24	—	—	6,5	32,6
30	—	—	19,5	54,3
42	—	—	58,4	90,5
46	—	—	64,8	94,0
48	—	—	71,3	—
50	—	—	77,7	94,0
54	—	—	84,3	94,0
70	—	—	97,3	94,0

Wie man sieht, ist das aus Äthylenoxyd entstandene Salz wesentlich beständiger, als das aus Epichlorhydrin gewonnene, was auf die negativierende Wirkung des Chloratoms zurückzuführen ist.

Nach beendeter Zersetzung sind die zwischendurch flüssig gewesenen Reaktionsprodukte wieder fest geworden und können jetzt aus Äthylenbromid umkrystallisiert werden. Als Endprodukte der Selbstzersetzung erhält man so die $SbCl_4$ -Verbindungen des γ -Chlorpropylenglykol-monoäthers vom Schmelzpunkt 90,5° und diejenige des Glykol-monoäthyläthers vom Schmp. 106°. Letztere Verbindung ist weiter unten (S. 128) eingehender beschrieben.

Umsetzung der inneren tertiären Oxoniumsalze mit Antimonpentachloridätherat zum Triäthylxoniumhexachloroantimoniat

a) Inneres Oxoniumsalz aus Epichlorhydrin. In 140 ccm abs. Äther werden unter Rühren und Kühlen mit

Äther-Kohlensäure 8,85 g Antimonpentachlorid eingetropft. Zu der ätherischen Aufschlammung des Ätherats gibt man nun bei Zimmertemperatur 13,75 g des aus Antimonpentachlorid-ätherat und Epichlorhydrin erhaltenen inneren Oxoniumsalzes (Molverhältnis 1:1) hinzu und rührt das Gemisch 4—5 Stunden, wobei sich die über dem Salze stehende ätherische Lösung gelb färbt. Nach 24stündigem Stehen wird das Salz abgesaugt, dreimal mit abs. Äther gewaschen und i. V. getrocknet. Man erhält so 12,9 g Triäthylxonium-hexachloroantimoniat, das sind 100 % d. Th. Zum Umkrystallisieren wird eine Aufschlammung des Salzes in wenig Äther in der Hitze so lange mit Äthylenchlorid versetzt, bis alles in Lösung gegangen ist. Nach dem Abkühlen krystallisiert dann das Salz in langen Nadeln, vom Schmp. 136° , aus.

Das nach dem Absaugen des Oxoniumsalzes erhaltene ätherische Filtrat liefert nach dem Abdestillieren des Äthers 11,5 g der auf S. 115 beschriebenen $SbCl_4$ -Verbindung des γ -Chlorpropylenglykol-monoäthyläthers, das sind 97,5 % d. Th. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Äthylenbromid unter Zusatz von etwas Petroläther $90,5^{\circ}$.

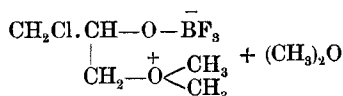
b) Inneres Oxoniumsalz aus Äthylenoxyd. In 150 ccm abs. Äther werden unter Kühlung mit Äther-Kohlensäure 14,0 g Antimonpentachlorid eingetropft. Zu der ätherischen Aufschlammung des Ätherats gibt man bei Zimmertemperatur 19,5 g des aus Äthylenoxyd und Antimonpentachlorid-ätherat dargestellten inneren Salzes unter ständigem Rühren hinzu. Schon nach 15 Minuten hat sich die überstehende ätherische Lösung charakteristisch gelb gefärbt. Es wird 4—5 Stunden weiter gerührt und nach 24stündigem Stehenlassen abgesaugt, dann gewaschen und i. V. getrocknet. Man erhält 20,5 g Triäthylxonium-hexachloroantimoniat mit einem Schmelzpunkt von 136° , das sind 100 % d. Th.

Das ätherische Filtrat wird i. V. eingeengt und die zurückbleibenden Krystalle durch Absaugen vollkommen von Äther befreit. Man erhält so in einer Ausbeute von 87 % die $SbCl_4$ -Verbindung des Glykolmonoäthyläthers, die nach dem Umkrystallisieren aus Äthylenbromid einen Schmelzpunkt von 107° besitzt.

0,1718 g Subst.: 9,73 ccm n/10-Thiosulfat. — 0,2081 g Subst.:
24,77 ccm n/10-AgNO₃.

C₄H₉O₂Cl₄Sb (352,7) Ber. Sb 34,55 Cl 40,22
Gef. „ 34,48 „ 40,22

**Einwirkung von Borfluorid-dimethylätherat auf Epichlorhydrin
bei tiefer Temperatur,**



Zu einer Lösung von 12,5 g Borfluorid-dimethylätherat in 45 ccm über Natrium destilliertem Dimethyläther, läßt man unter Kühlung mit Äther-Kohlensäure und kräftigem Rühren 12,3 g Epichlorhydrin (Molverhältnis 1:1) zutropfen. Schon nach kurzer Zeit hat sich ein fein krystalliner Niederschlag gebildet, der nach 2 Stunden abgesaugt und zweimal mit Dimethyläther gewaschen wird. Die letzten Spuren von anhaftendem Dimethyläther werden durch Evakuieren an der Wasserstrahlpumpe entfernt und nun das Salz langsam auf Zimmertemperatur aufgewärmt. Man erhält so eine wenig beständige, grob krystalline Masse, mit einem Schmelzpunkt von 75—80° unter Braunfärbung und Zersetzung. Die Ausbeute beträgt 81,3 % d. Th. Das Salz enthält nach der Analyse 1 Mol. Dimethyläther, dessen Entfernung bisher nicht gelang. Da sich die inneren Salze leicht mit Äther umsetzen¹⁾, ist auf diesen Krystalläthergehalt die große Unbeständigkeit dieses inneren Salzes zurückzuführen.

0,5349, 0,5311 g Subst.: 21,29, 21,15 ccm n/10-AgNO₃. — 0,5479,
0,4855 g Subst.: 1,8187, 1,6352 g PbClF.

C₆H₁₁O₂ClF₃B + (CH₃)₂O (252,4) Ber. Cl 14,11 F 22,55
Gef. „ 14,11, 14,12 „ 24,10, 24,43

Das Salz ist leicht löslich in Nitromethan und flüssigem Schwefeldioxyd, unlöslich in Methylenchlorid, Äthylenchlorid und Nitrobenzol. Es ist außerordentlich unbeständig und zerfließt schon nach 2—3 Stunden zu einem gelbbraun gefärbten Öl unter Abspaltung von Borfluorid.

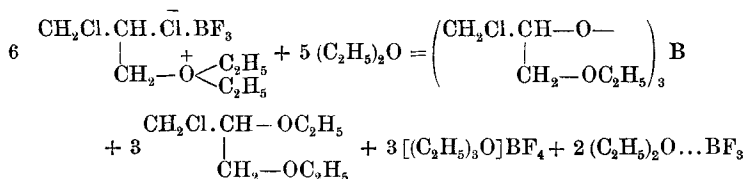
¹⁾ Vgl. Diss. H. Gold, S. 46.

Einwirkung von Borfluorid-diäthylätherat auf Epichlorhydrin bei tiefer Temperatur

Zu einer Lösung von 57,7 g Borfluorid-diäthylätherat in 130 ccm Diäthyläther läßt man unter Kühlung mit Äther-Kohlensäure und kräftigem Rühren 44,4 g Epichlorhydrin (Molverhältnis 1:1) in schneller Tropfenfolge zutropfen. Der sich bildende krystalline Niederschlag wird, nachdem man noch 2 Stunden weitergerührt hat, abgesaugt. Er wird unter Kühlung mit Äther-Kohlensäure mit tiefgekühltem Äther gewaschen und trocken gesaugt. Um die letzten Reste von anhaftendem Äther zu entfernen, wird das Salz i. V. der Wasserstrahlpumpe vorsichtig auf Zimmertemperatur erwärmt. Hat das Salz gerade eben diese Temperatur erreicht, so schmilzt es zu einem dicken weißen Brei zusammen, der sich schnell braun färbt. Nach einigen Stunden ist daraus ein leicht bewegliches Öl entstanden, das der fraktionierten Destillation unterworfen wurde; bei der Destillation erhält man folgende Verbindungen:

- 7,1 g Äthylfluorid,
- 7,0 g Äther,
- 31,5 g Borfluoridätherat vom Sdp.₁₅ 49—54°,
- 26,5 g γ -Chlorpropylenglykol-diäthyläther vom Sdp.₁₄ 68—75°,
- 1,2 g der Borfluoridverbindung des γ -Chlorpropylenglykol-monoäthyläthers vom Sdp.₁₄ 80—90°,
- 4,9 g Borsäureester des γ -Chlorpropylenglykol-monoäthyläthers vom Sdp._{0,05} 145—150°.

Das Auftreten dieser verschiedenen Produkte läßt sich durch Einwirkung von Äther auf das primär entstehende innere tertiäre Oxoniumsalz entsprechend der folgenden Reaktionsgleichung erklären:



Das erhaltene Äthylfluorid ist im Laufe der Destillation durch Spaltung des Triäthylloxonium-borfluorids entstanden (vgl. die 1. Abhandlung). Besonders bemerkenswert ist das Auftreten des γ -Chlorpropylenglykol-diäthyläthers; bei noch-

maliger Destillation beobachteten wir für diesen Äther die folgenden Daten: Sdp_{14} 72—73°, $d_4^{23} = 1,017^1$.

0,14513 g Subst.: 8,24 ccm n/10-AgNO₃.

C₇H₁₅O₂Cl (166,6) Ber. Cl 20,74 Gef. Cl 20,66

Natronlauge wird beim Schütteln mit diesem Äther nicht verbraucht, er enthält also keinen Monoäther.

Umsetzung des inneren Oxoniumsalzes mit Borfluorid-diäthylätherat zum Triäthylloxonium-borfluorid

Da eine Reindarstellung des inneren Oxoniumsalzes aus Borfluorid-diäthylätherat und Epichlorhydrin an seiner Unbeständigkeit scheiterte, haben wir das Salz unmittelbar nach seiner Darstellung mit Borfluoridätherat zum Triäthylloxoniumborfluorid umgesetzt.

Das aus 50,0 g Borfluorid-diäthylätherat und 35,0 g Epichlorhydrin in 130 ccm abs. Äther bereitete innere Oxoniumsalz wird, wie oben beschrieben, unter Kühlung mit Äther-Kohlensäure abgesaugt, mit tiefgekühltem Äther gewaschen und schließlich trocken gesaugt. Ohne die Kühlung zu entfernen wird das Salz mit einer Lösung von 50,0 g Borfluoridätherat in 100 ccm abs. Äther übergossen, das Reaktionsgemisch wieder gerührt und die Kältemischung entfernt. Dabei erstarrt das Salz zu einer festen zähen Masse, so daß der Rührer stehenbleibt. Schon nach kurzer Zeit, wenn das Reaktionsgemisch Zimmertemperatur angenommen hat, wird es dünnflüssig und nachdem der Rührer wieder in Gang gebracht worden ist, beginnt die Krystallisation des Öles. Bald ist das gesamte Öl zu einem lockeren Krystallbrei des Triäthylloxoniumborfluorids erstarrt, das nach 12 stündigem Stehen abgesaugt, mit abs. Äther gewaschen und i. V. getrocknet wird. Auf diesem Wege erhält man 61 g vollkommen chlorfreies Triäthylloxoniumborfluorid vom Schmp 91°.

Aus dem ätherischen Filtrat erhält man bei der Aufarbeitung 40,2 g des Borsäureesters des γ -Chlorpropylenglykolmonoäthyläthers vom $\text{Sdp}_{0,05}$ 146—151°.

Die Umsetzung ist also nach der auf Seite 92 wiedergegebenen Gleichung vor sich gegangen. Die Ausbeute an

¹⁾ Vgl. die 1. Abhandlung J. prakt. Chem. [2] 147, 278 (1937).

Oxoniumsalz beträgt unter Zugrundelegung dieser Gleichung 91,2% d. Th.

Einwirkung von Zinntetrachlorid-diäthylätherat auf Epichlorhydrin

Wir beschreiben an dieser Stelle kurz das Ergebnis dieser Versuche, bei denen, wie im theoretischen Teil näher auseinandergesetzt, zweifellos gleichfalls ein inneres tertiäres Oxoniumsalz entsteht, das sich jedoch infolge seiner großen Unbeständigkeit nicht isolieren läßt und sich nur durch seine Zersetzungsprodukte und weiteren Umwandlungen zu erkennen gibt. Die Versuche sind zu einer Zeit ausgeführt, zu der uns die Natur der primär entstehenden inneren tertiären Oxoniumsalze noch unbekannt war.

65,1 g Zinntetrachlorid ($\frac{1}{4}$ Mol) werden langsam unter guter Kühlung und sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß sowie dauern dem lebhaftem Rühren in 148 g abs. Äther eingetropft. Zu der so erhaltenen Aufschlammung von Zinntetrachlorid-ätherat läßt man unter weiterem Rühren und guter Kühlung 23,1 g Epichlorhydrin zutropfen. Die Temperatur wird während des 20—30 Minuten dauernden Versuchs durch energische Kühlung mit Eis-Kochsalz stets um 0° gehalten. Die anfänglich grob krystalline Masse des ausgefallenen Zinntetrachlorid-ätherats geht dabei in einen feinkrystallinen Brei über, unter völliger Aufnahme des bisher überstehenden Äthers. Nach einigen Minuten beginnt sich die Krystallmasse zusehends zu verflüssigen und schließlich befindet sich am Boden des Reaktionsgefäßes eine dicke, ölige Schicht, die von einer leicht beweglichen ätherischen Schicht überdeckt ist.

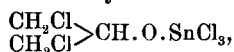
Zersetzt man das Reaktionsgemisch unmittelbar nach beendetem Eintropfen, ehe also die Verflüssigung eingetreten ist, unter guter Kühlung mit alkalischer Seignettesalzlösung, so erhält man bei der Aufarbeitung 4 ccm Äthylalkohol vom Sdp. 68 bis 80° und 23,4 g einer bei $68-70^{\circ}$ unter 11 mm siedenden Flüssigkeit, die sich auf Grund der Analyse als ein Gemisch von 76% γ -Chlorpropylenglykol-monoäthyläther und 34% γ -Chlorpropylenglykol-diäthyläther erwies. Chloräthyl, auf das besonders gefahndet wurde, konnte nicht aufgefunden werden.

Läßt man das Reaktionsgemisch nach eingetretener Verflüssigung stehen, so verwandelt sich die untere ölige Schicht

schon nach kurzer Zeit in eine farblose, krystallinische Masse, die, wie schon die Krystallform erkennen läßt, zum größten Teil aus Zinntetrachlorid-ätherat besteht. Zersetzt man das Reaktionsgemisch nach dreitägigem Stehenlassen mit alkalischer Seignettesalzlösung, so ist keine Spur Alkohol mehr nachzuweisen, ein Zeichen dafür, daß das primär entstandene innere tertiäre Oxoniumsalz vollständig verschwunden ist und auch kein Triäthylxoniumsalz der Stannichlorwasserstoffsäure entstanden ist. Dafür ist jetzt Chloräthyl vorhanden. Aus einem mit $\frac{3}{4}$ Mol Zinntetrachlorid durchgeführten Ansatz erhielten wir 10 ccm Chloräthyl vom Sdp. 13—18°, das mit der charakteristischen grünesäumten Flamme brannte.

Durch besondere Versuche haben wir uns davon überzeugt, daß in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von P. Pfeiffer und Halperin¹⁾ und Zonew²⁾ weder das Zinntetrachlorid-ätherat, noch die Zinntetrachloridverbindung des γ -Chlorpropylenglykol-monoäthyläthers beim Erhitzen für sich oder in ätherischer Lösung Chloräthyl abspalten, sofern Wasserbadtemperatur nicht überschritten wird.

Die bei längerem Stehenlassen des ursprünglichen Reaktionsgemisches sich abscheidende krystallinische Masse enthält neben Zinntetrachlorid-ätherat in geringer Menge die SnCl_3 -Verbindung des α, α' -Dichlorhydrins von der Formel



die durch direkte Anlagerung von Zinntetrachlorid an Epichlorhydrin entstanden ist. Zu ihrer Isolierung wird der entstandene Krystallbrei unter möglichstem Feuchtigkeitsausschluß auf einen Glassintertiegel abfiltriert, gut mit Äther ausgewaschen und 1 Stunde lang in einem geeigneten Extraktionsapparat mit Tetrachlorkohlenstoff heiß extrahiert. Hierbei geht das Zinntetrachlorid-ätherat in Lösung, während die SnCl_3 -Verbindung des Dichlorhydrins größtenteils ungelöst bleibt, falls die Extraktion nicht zu lange und zu lebhaft durchgeführt wird. Ausgehend von 26,1 g Zinntetrachlorid ($\frac{1}{10}$ Mol) erhält man so 8,6—9,6 g der SnCl_3 -Verbindung. Dieselbe ist nicht besonders feuchtigkeitsempfindlich, löst sich gut in Anisol, dagegen ist sie unlöslich in heißem Äther, Petroläther und Tetrachlor-

¹⁾ Z. anorg. Chem. 87, 343 (1914).

²⁾ C. 1923 I, 1497.

kohlenstoff. Aus Äthylenchlorid läßt sie sich unter Verlusten umkrystallisieren.

0,2512, 0,3942 g Subst.: 17,00, 26,65 ccm n/10-AgNO₃ (hydrol. Cl).
— 0,3658, 0,6555 g Subst.: 0,1235, 0,2196 g SnO₂.

C ₉ H ₂₀ O ₃ Cl ₄ Sn (436,4)	Ber. hydrol. Cl 24,39	Sn 27,18
	Gef. „ „ 24,00, 24,14	„ 26,59, 26,39

Das gefundene Atomverhältnis von Zinn zu Chlor beträgt 1:3,04.

Bei der Zerlegung der Verbindung mit einer gesättigten, mit überschüssigem Natriumbicarbonat versetzten Seignettesalzlösung wurden aus 61 g der SnCl₃-Verbindung 14,4 g α,α'-Dichlorhydrin vom Sdp.₁₃ 6,9—71° erhalten.

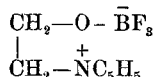
0,2551, 0,1879 g Subst.: 0,5061, 0,3749 g AgCl.

C ₃ H ₆ OCl ₂ (129)	Ber. Cl 54,99	Gef. Cl 49,28, 49,36
--	---------------	----------------------

Wie die Analyse zeigt, enthält das Dichlorhydrin noch etwas γ-Chlorpropylenglykol-monoäthyläther. Zur Identifizierung wurde das Phenylurethan des α,α'-Dichlorhydrins dargestellt¹⁾. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Schmp. 73—74° entsprechend der Literaturangabe.

4. Darstellung innerer quartärer Ammoniumsalze durch Einwirkung von Borfluorid-Pyridin und Borfluorid-Trimethylamin auf Äthylenoxyd

Einwirkung von Borfluorid-Pyridin auf Äthylenoxyd,



14,7 g Borfluorid-Pyridin (0,1 Mol) vom Sdp.₁₃ 200°, Schmp. 46°, werden in 70 ccm Pyridin gelöst. Zu dieser Lösung läßt man unter Eiskühlung eine eisgekühlte Lösung von 4,4 g frisch destilliertem Äthylenoxyd (0,1 Mol) in 10 ccm Pyridin zutropfen. Die Lösung wird sofort homogen. Unter ständigem Rühren läßt man das Reaktionsgemisch sich langsam auf Zimmertemperatur erwärmen. Unter geringer Wärmetönung scheiden sich bald kleine Krystallnadeln ab, deren Menge sich schnell vermehrt. Man läßt noch etwa 12 Stunden stehen und saugt dann unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit ab, wäscht dreimal

¹⁾ Johnson u. Langley, J. Amer. chem. Soc. 44, 357 (1922).

mit abs. Petroläther und trocknet i. V. Man erhält 19,1 g des inneren Ammoniumsalzes obiger Formel, das sind 100% d. Th.

0,04916 g Subst.: 3,16 ccm N₂ (17°, 745 mm). — 0,0785 g Subst.: 0,3041 g PClF.

C₇H₉ONBF₃ (190,9) Ber. N 7,34 F 28,86 Gef. N 7,42 F 28,78

Das außerordentlich klein krystallisierende Salz schmilzt bei 131—132°. Es ist leicht löslich in Nitrobenzol, Nitromethan und flüssigem Schwefeldioxyd. In Wasser löst es sich spielend (geringe Trübung); die zunächst gegen Lackmus neutrale Lösung reagiert durch die schnell fortschreitende Hydrolyse bald sauer.

Beim Eintragen des Salzes in eine Natrium-quecksilberjodidlösung scheidet sich, nach zunächst eintretender Lösung, sehr rasch ein rotbraun gefärbtes Öl ab, das beim längeren Aufbewahren im Exsiccator fast vollständig krystallisiert. Durch Abzentrifugieren erhält man lange gelbe Nadeln vom Schmp. 39°. Die Analyse zeigt, daß es sich um das quecksilberjodwasserstoffsäure Salz des N-β-Oxäthylpyridins von der Formel [HO.CH₂.CH₂.NC₅H₅]HgJ₃ handelt.

0,09475 g Subst.: 1,72 ccm N₂ (21°, 750 mm). — 0,16123 g Subst.: 0,15922 g AgJ.

C₇H₁₀ONHgJ₃ (704,5) Ber. N 1,99 J 54,05 Gef. N 2,08 J 63,26

Das Salz ist sehr leicht löslich in Acetonitril und Aceton, leicht löslich in Nitromethan, Nitrobenzol und Pyridin. Beim Übergießen mit Methylalkohol und Dioxan, in denen es unlöslich ist, zerfließt es.

Beim Eintragen des inneren quartären Ammoniumsalzes in eine Lösung von Natrium-quecksilberchlorid, erhalten durch Auflösen von Quecksilberchlorid in einer gesättigten Kochsalzlösung, scheidet sich nach zunächst eingetretener Lösung das bereits von Schmidt¹⁾ beschriebene quecksilberchlorwasserstoffsäure N-β-Oxäthylpyridin der Formel [HO.CH₂.CH₂.NC₅H₅]Cl, 6HgCl₂ in Form eines weißen Krystallpulvers in nahezu quantitativer Ausbeute ab.

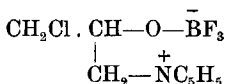
0,1507 g Subst.: 0,1564 g AgCl. — 0,29825 g Subst.: 2,15 ccm N₂ (22°, 748 mm).

C₇H₁₀ONHg₆Cl₁₃ (1788,7) Ber. Cl 25,77 N 0,78 Gef. Cl 25,67 N 0,82

¹⁾ Arch. d. Pharm. 251, 205 (1913).

Das Salz ist unlöslich in Nitrobenzol und Methylenchlorid, löslich in Nitromethan und Pyridin, schwer löslich in Wasser, aus dem es sich umkrystallisieren läßt. Es besitzt dann den Schmp. 188—190°; von Schmidt wurde der Schmp. 190° beobachtet.

Einwirkung von Borfluorid-Pyridin auf Epichlorhydrin,



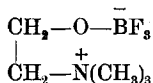
14,7 g Borfluorid-Pyridin (0,1 Mol) werden in 70 ccm abs. Pyridin gelöst. Zu dieser Lösung läßt man unter Eiskühlung und Rühren 9,3 g Epichlorhydrin (0,1 Mol) zufließen. Nach 24 Stunden hat sich eine reichliche Menge des Salzes in Form eines kleinkrystallinen, farblosen Pulvers abgeschieden. Es wird unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und im Vakuum über A-Kohle und Phosphor-pentoxyd getrocknet. Die Ausbeute beträgt 15,0 g, das sind 62,8 % d. Th.

0,09083 g Subst.: 4,69 ccm N₂ (17°, 745,5 mm). — 0,06489 g Subst.: 0,2130 g PbCl₂. — 0,20080 g Subst.: 0,12052 g AgCl.

C ₈ H ₁₀ ONBClF ₃ (239,4)	Ber. N 5,85	F 23,81	Cl 14,81
	Gef. „ 5,96	„ 23,83	„ 14,84

Das Salz löst sich klar in Wasser mit anfangs neutraler, dann infolge der Hydrolyse sauer werdender Reaktion. Es ist leicht löslich in Nitromethan und flüssigem Schwefeldioxyd, unlöslich in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Zur Umkrystallisation wird die Substanz in flüssigem Schwefeldioxyd gelöst und die Lösung mit der gleichen Menge Nitrobenzol versetzt. Nach dem völligen Abdampfen des Schwefeldioxyds erhält man das Salz in Form kleiner, rosettenförmig zusammengelagerter Nadeln vom Schmp. 164—165°.

Einwirkung von Borfluorid-Trimethylamin auf Äthylenoxyd,



Zur Darstellung des Borfluorid-Trimethylamins läßt man unter guter Kühlung Trimethylamin in die äquivalente Menge Borfluoridätherat eintropfen. Von der sich sofort kristal-

linisch abscheidenden Verbindung wird der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum bei 100° getrocknet. Die Ausbeute ist quantitativ. Zur Reinigung kann die Verbindung im Vakuum sublimiert werden.

6,4 g Borfluorid-Trimethylamin werden mit einem Überschuß von Äthylenoxyd und einem Tropfen Trimethylamin in einer starkwandigen Bombe eingeschmolzen. Die Bombe wird in einem elektrisch geheizten Schüttelofen 2 Stunden bei 40—45° und hierauf weitere 2 Stunden bei 65—70° geschüttelt. Schon nach kurzer Zeit ist das Borfluorid-Trimethylamin in Lösung gegangen und das Reaktionsgemisch hat sich etwas gelblich gefärbt. Nach dem Öffnen der Bombe wird das überschüssige Äthylenoxyd abdestilliert und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Man erhält 8,6 g des obigen Salzes = 100 % d. Th.

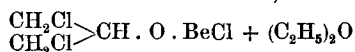
Das Salz löst sich in Wasser mit neutraler, bald infolge eintretender Hydrolyse sauer werdender Reaktion. Es ist leicht löslich in Nitromethan, schwerer in Acetonitril und in der Hitze nur mäßig löslich in Nitrobenzol und Methylenchlorid. Zur Reinigung wird es in Nitromethan gelöst und in der Kälte durch tropfenweisen Zusatz von Nitrobenzol wieder abgeschieden. Man erhält es so in Form farbloser Krystalle vom Schmp. 296 bis 298°.

0,04127 g Subst.: 3,06 ccm N₂ (23°, 746 mm).

C₅H₁₃ONBF₃ (170,9) Ber. N 8,20 Gef. N 8,39

5. *Einwirkung von solchen Metall- und Nichtmetallhaloid-ätheraten auf Äthylenoxyde, die keine tertiären Oxoniumsalze liefern*

Einwirkung von Berylliumchlorid-ätherat auf Epichlorhydrin
Beryllium-chloralkoholat des α, α' -Dichlorhydrins,



8 g wasserfreies, sublimiertes Berylliumchlorid¹⁾ (0,1 Mol) trägt man unter Eiskühlung und kräftigem Rühren in 80 ccm Äther ein. Es scheidet sich am Boden des Gefäßes ein Öl ab, das auch bei weiterem Rühren nicht in Lösung geht. Zu der

¹⁾ Dargestellt nach L. F. Nilson und O. Petterson, Ber. dtsch. chem. Ges. 17, 987 (1884).

durch Rühren entstandenen Emulsion läßt man ohne jede Kühlung 9,3 g Epichlorhydrin (0,1 Mol) zutropfen. Es setzt sofort unter Aufsieden des Äthers eine kräftige Reaktion ein und nachdem etwa $\frac{2}{3}$ des Epichlorhydrins zugegeben sind, scheidet sich unter plötzlichem, heftigem Aufsieden des Äthers eine reichliche Menge einer grob kristallinen Verbindung ab. Nachdem alles Epichlorhydrin zutropft ist, wird weiter gerührt, bis das Reaktionsgemisch Zimmertemperatur angenommen hat, was etwa 45 Minuten dauert. Nun werden die Krystalle unter Feuchtigkeitsabschluß abgesaugt, dreimal mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 24 g reines farbloses Berylliumchloralkoholat des α, α' -Dichlorhydrins was einer Ausbeute von 97,5 % d. Th. entspricht.

Die Verbindung schmilzt bei 114,5—115°. Sie ist leicht löslich in Nitrobenzol, Nitromethan, Chloroform und flüssigem Schwefeldioxyd, schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff, aus dem sie sich umkristallisieren läßt. In Wasser löst sich die Verbindung unter Zersetzung. Die Verbindung enthält 1 Mol Krystalläther, der sehr fest gebunden ist und erst beim Schmelzen entweicht.

Zum Zwecke der Konstitutionsbestimmung haben wir zunächst das leicht hydrolysierbare, d. h. das an das Metallatom gebundene Chlor bestimmt. Zu diesem Zwecke wird die Substanz mit 20 ccm 2n-Salpetersäure, der 10 ccm n/10-Silbernitratlösung zugesetzt sind, 10—24 Stunden im Dunkeln stehen gelassen. Dann wird das überschüssige Silbernitrat mit Ammonrhodanid zurücktitriert.

Zersetzt man die Verbindung durch Schütteln mit 2n-Natronlauge, so spaltet das hierbei entstehende α, α' -Dichlorhydrin glatt 1 Mol. Salzsäure ab unter Bildung von Epichlorhydrin (vgl. S. 113)¹⁾. Man findet also bei der nachfolgenden Titration der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung außer dem leicht hydrolysierbaren, an das Metallatom gebundenen Chlor noch ein weiteres Chloratom (leicht abspaltbares Chlor).

Zur Bestimmung des Gesamtchlors wird die Substanz durch dreistündiges Kochen mit 30 ccm n/2-butylalkoholischer Kalilauge zersetzt. Nach dem Abkühlen werden 50 ccm Methyl-

¹⁾ Vgl. DRP. 239077; Frdl. 10, 23.

alkohol, 50 ccm 2n-Salpetersäure und 20 ccm n/10-Silbernitrat hinzugegeben und nach dem Ausfallen des Chlorsilbers das überschüssige Silbernitrat mit Ammonrhodanid zurücktitriert.

0,05916 g Subst.: 2,40 ccm n/10-Silbernitrat (hydrol. Cl). — 0,09447 g Subst.: 7,76 ccm n/10-Silbernitrat (leicht absp. Cl). — 0,09173 g Subst.: 11,20 ccm n/10-Silbernitrat (Gesamt-Cl). — 0,13367 g Subst.: 0,01231 BeO.



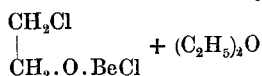
Ber.	hydrol. Cl	14,38	leicht absp. Cl	28,77	Gesamt-Cl	43,15	Be	3,66
Gef.	„ „	14,39	„ „	29,13	„	43,29	„	3,32

Die beschriebene Analysenmethode war für die Aufstellung der Strukturformel für die Verbindung von entscheidender Bedeutung. Hat doch die ätherhaltige Verbindung genau die gleiche Zusammensetzung, wie die inneren tertiären Oxoniumsalze, so daß wir die Verbindung lange Zeit für ein solches angesehen haben.

Bei der Zerlegung der Verbindung mit Wasser wurde reines α, α' -Dichlorhydrin vom Sdp.₁₅ 72° erhalten.

Einwirkung von Berylliumchlorid-ätherat auf Äthylenoxyd

Beryllium-chloralkoholat des Äthylenchlorhydrins,

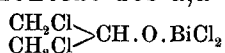


8 g Berylliumchlorid werden, wie oben beschrieben, in 80 ccm Äther eingetragen. Zu der so erhaltenen Emulsion des Ätherats läßt man unter kräftigem Rühren und Kühlen mit Eis eine Lösung von 4,4 g Äthylenoxyd (0,1 Mol) in 10 ccm Äther zutropfen. Es bildet sich bald eine halb feste Masse, die nach längerem Rühren krystallinisch wird. Man saugt unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit ab, wäscht 3-mal mit abs. Äther nach und trocknet i. V. Ausbeute 19 g = 96% d. Th. Die Verbindung ist leicht löslich in Nitrobenzol, Nitromethan und flüssigem Schwefeldioxyd, schwerer in Tetrachlorkohlenstoff, aus dem sie sich umkrystallisieren läßt. Schmp. 199–200°.

0,0637 g Subst.: 6,40 ccm n/10 Silbernitrat.

$C_8H_{14}O_2BeCl_2$ (198)	Ber. Gesamt-Cl	35,81	Gef. Gesamt-Cl	35,38
----------------------------	----------------	-------	----------------	-------

Die Verbindung enthält 1 Mol Äther, der so fest gebunden ist, daß er auch bei 200° nicht entweicht.

Einwirkung von Wismuttrichlorid-Ätherat auf EpichlorhydrinWismutchloralkoholat des α, α' -Dichlorhydrins,

47,3 g wasserfreies, frisch destilliertes Wismuttrichlorid vom Sdp.₂₀ 190° (0,15 Mol) werden unter Rühren in 80 ccm Äther gelöst. Zu dieser Lösung läßt man ohne Kühlung unter weiterem Rühren 13,8 g Epichlorhydrin (0,15 Mol) zutropfen. Nach anfänglicher Trübung scheidet sich ein farbloses Öl ab, das unter heftigem Aufsieden des Äthers allmählich fester und zäher wird. Das Sieden des Äthers hält noch 30 Minuten lang an; während dieser Zeit ist das Öl fest geworden, so daß der Rührer stehen bleibt. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur ist die Masse so fest geworden, daß sie zerstoßen werden kann. Sie wird unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit abgesaugt, 3-mal mit abs. Äther gewaschen und i. V. getrocknet. Man erhält 61,0 g eines rein weißen Krystallpulvers, das sind 100%₀ d. Th.

Die Verbindung ist unlöslich in Methylenchlorid, Äthylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und flüssigem Schwefeldioxyd, schwer löslich in Nitrobenzol. Sie schmilzt unscharf zwischen 145 und 150° unter gleichzeitiger Schwarzfärbung. Ein geeignetes Krystallisationsmittel konnte nicht gefunden werden.

Dieselbe Verbindung wird erhalten, wenn man Wismuttrichlorid auf eine benzolische Lösung von Epichlorhydrin einwirken läßt.

0,1535 g Subst.: 0,2285 g BiCr(CNS)₆¹⁾. — 0,06636 g Subst.: 3,20 ccm n/10-Silbernitrat (hydrol. Cl). — 0,07351 g Subst.: 7,20 ccm n/10-Silbernitrat (Gesamt-Cl).

$\text{C}_3\text{H}_5\text{OBiCl}_4$ (407,9)		
Ber. Bi 51,24	hydrol. Cl 17,39	Gesamt-Cl 34,47
Gef. „ 50,98	„ „ 17,10	„ 34,73

Bei der Zersetzung der Verbindung mit Natriumbicarbonat und Seignettesalz erhält man reines α, α' -Dichlorhydrin vom Sdp.₁₅ 71—72,5° in einer Ausbeute von 97,5%₀ d. Th.

Bei der Einwirkung von Epichlorhydrin auf die Ätherate des ZnCl_2 , SbCl_3 , BCl_3 , TiCl_4 und AlBr_3 erhält man keine

¹⁾ C. Mahr, Z. anorg. allg. Chem. 208, 313 (1932).

krystallinischen Abscheidungen. Beim Chlorzink scheidet sich das Zinkchloralkoholat des α, α' -Dichlorhydrins in Form eines schweren Öles ab, in den übrigen Fällen bleiben die Reaktionsprodukte (beim BCl_3 nach vorübergehender Ölabscheidung) im Äther gelöst. Beim Zersetzen der ätherischen Lösungen erhält man kein reines α, α' -Dichlorhydrin, vielmehr enthält dasselbe, wie sich aus der Bestimmung des leicht abspaltbaren Chlors und des Gesamtchlors ergibt, stets etwa 30% γ -Chlorpropylenglykol-monoäthyläther. Die Identifizierung des α, α' -Dichlorhydrins erfolgte in allen Fällen durch Darstellung des Phenylurethans. Bei der Verwendung von Aluminiumbromid erhält man nach der Zerlegung reines α, α' -Chlorbromhydrin vom Sdp.₁₂ 80—85° in einer Ausbeute von 90,8% d. Th. Nähere Einzelheiten über diese Versuche sind in der Dissertation von H. Gold, S. 25—28 beschrieben.

II. Eigenschaften und Umsetzungen tertiärer Oxoniumsalze

1. Bestimmung der Äquivalentleitfähigkeit tertiärer Oxoniumsalze in flüssigem Schwefeldioxyd

Die Leitfähigkeitsmessungen erfolgten in der von Straus¹⁾ angegebenen Apparatur. Sämtliche Messungen wurden bei 0° durchgeführt. Das verwendete Schwefeldioxyd wurde nach den Angaben von Walden²⁾ über Phosphorpentoxyd getrocknet, und durch Destillation gereinigt. Seine Eigenleitfähigkeit betrug etwa 10^{-6} und wurde daher bei der Berechnung der Ergebnisse nicht berücksichtigt. Die erhaltenen Resultate sind in den folgenden Tabellen wiedergegeben.

		Triäthylloxonium-borfluorid					
1 Mol in L	5,52	10,5	22,5	47,5	95,0	223	497
Äquiv.-Leitf.	63,6	65,8	67,0	77,4	80,0	94,0	112

		Trimethylloxonium-borfluorid				
1 Mol in L	20,4	50,0	100	197	688	
Äquiv.-Leitf.	43,0	54,1	62,0	74,1	100,2	

		Triäthylloxonium-hexachloroantimoniat					
1 Mol in L	7,85	20,6	54,0	125	280	644	1830
Äquiv.-Leitf.	63,9	67,3	73,9	83,4	94	108	148

¹⁾ J. prakt. Chem. [2] 103, 37 (1922).

²⁾ Z. physik. Chem. 39, 513 (1902).

Triäthylsulfonium-borfluorid

1 Mol in L	10,5	24,8	59,1	136	292	661	1550
Äquiv.-Leitf.	65,9	71,9	80,2	92,3	107	124	141

Ähnliche Ergebnisse wurden mit den in der ersten Mitteilung beschriebenen, durch Einwirkung von Triäthylloxoniumborfluorid auf Campher und Dimethylpyron dargestellten tertiären Oxoniumsalzen¹⁾ erhalten.

2. Bestimmung der Äquivalentleitfähigkeit des Triäthylloxoniumhydroxyds bei 20°

Die Bestimmung wurde in folgender Weise durchgeführt: Eine bestimmte Menge frisch dargestellten Triäthylloxoniumborfluorids wurde unter sorgfältigem Ausschluß der Luftfeuchtigkeit abgewogen. Dann wurde, wenn z. B. die Leitfähigkeit einer n/10-normalen Lösung bestimmt werden sollte, so viel kohlenstofffreie n/10-Natronlauge abgemessen, daß bei der Auflösung der abgewogenen Menge Oxoniumsalz gerade eine n/10-normale Lösung von Triäthylloxoniumhydroxyd entstand. Nachdem die Lauge auf Meßtemperatur gebracht worden war, wurde das Oxoniumsalz zur Lauge hinzugefügt und nach mehrmaligem Ausspülen des Wägegläschens mit der erhaltenen Lösung sofort die Leitfähigkeit bestimmt. Die erste Messung konnte meist etwa eine Minute nach dem Auflösen des Oxoniumsalzes ausgeführt werden. Dann wurde die Leitfähigkeit der Lösung nach bestimmten Zeiten bestimmt und der Versuch beendet, wenn die Leitfähigkeit keine Änderung mehr zeigte (= Endleitfähigkeit); Versuchsdauer etwa 1 Stunde. Die ermittelten spezifischen Leitfähigkeiten wurden in eine Kurve eingetragen und die Leitfähigkeit zur Zeit Null, bei der durch die Einwaage bekannten Konzentration durch Extrapolation auf graphischem Wege ermittelt. Die Subtraktion der Endleitfähigkeit von dem so ermittelten Wert der Gesamtleitfähigkeit, ergibt dann die spezifische Leitfähigkeit des Triäthylloxoniumhydroxyds zur Zeit Null. Die Versuche wurden in n/10-, n/100- und n/400-normaler Lösung bei 20° durchgeführt. Es ergaben sich folgende Werte:

¹⁾ J. prakt. Chem. [2] 147, 283, 284 (1938).

<i>v</i>	10	100	400
Gesamtleitfähigkeit . .	0,0297	0,003177	0,000809
Endleitfähigkeit. . .	<u>0,01095</u>	<u>0,001255</u>	<u>0,000317</u>
Spez. Leitf. d. Tri- äthyloxoniumhydroxyds }	0,01875	0,001922	0,000492

Hieraus ergeben sich folgende Werte für die Äquivalentleitfähigkeit des Triäthyloxoniumhydroxyds:

<i>v</i>	10	100	400
<i>A</i>	187	192	197

Sämtliche Messungen wurden unter Ausschluß von Kohlensäure durchgeführt. Durch eine gesonderte Bestimmung wurde festgestellt, daß sich das BF_4 -Ion an der Änderung der Leitfähigkeit nicht beteiligt. Eine $n/10$ -Natriumborfluoridlösung verändert unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen die Leitfähigkeit nicht, auch dann nicht, wenn sie mit der äquivalenten Menge $n/10$ -Natronlauge versetzt wird.

3. Umsetzungen der tertiären Oxoniumsalze mit Äthern

Einwirkung von Dimethyläther auf Triäthyl-oxonium-borfluorid

Trimethyl-oxonium-borfluorid, $[(\text{CH}_3)_3\text{O}]\text{BF}_4$

In einem Bombenrohr werden 9,5 g Triäthyloxonium-borfluorid (1 Mol.) in 30 ccm Methylenchlorid gelöst, und unter Kühlung mit Äther-Kohlensäure 5,8 g Dimethyläther (2,5 Mol.) eingeleitet. Sorgfältiger Feuchtigkeitsausschluß ist erforderlich. Beim Zugeben des Äthers scheidet sich meist ein Teil des ursprünglichen Oxoniumsalzes in Form prächtiger Krystallnadeln ab, die durch Zugabe von möglichst wenig Methylenchlorid wieder in Lösung gebracht werden. Schon wenige Stunden nachdem die Bombe auf Zimmertemperatur gebracht worden ist, scheiden sich aus der anfangs klaren Lösung die Krystalle des Trimethylloxonium-borfluorids ab. Nach 5 Tagen wird das Rohr geöffnet, das ausgeschiedene Salz abgesogen, mit Äther gewaschen und getrocknet. Ausbeute 6,8 g = 92% d. Th. Schmp. 143°.

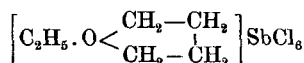
0,2668 g Subst.: 0,7232 g Nitron- BF_4 .

$\text{C}_3\text{H}_9\text{OBF}_4$ (147,8) Ber. F 51,4 Gef. F 51,4

Zur Prüfung auf Reinheit wurde das Oxoniumsalz mit 3,5-Dinitrobenzoesäure umgesetzt. Der erhaltene Dinitrobenzoe-

säuremethylester zeigte nicht umkrystallisiert den Schmp. 108°; Literaturangabe 109 bzw. 112⁰¹⁾.

**Einwirkung von
Tetramethylenoxyd auf Triäthylloxonium-hexachloroantimoniat**
Äthyl-Tetramethylen-oxonium-hexachloroantimoniat,



5,4 g Triäthylloxonium-hexachloroantimoniat werden mit 1,5 ccm Tetramethylenoxyd versetzt. Die sich zunächst verflüssigende Masse wird nach kurzer Zeit wieder fest. Der sich abscheidende Äther wird im Vakuum abdestilliert (erhalten 0,4 g) und das zurückbleibende Äthyl-tetramethylen-oxonium-hexachloroantimoniat (6,2 g) durch Auflösen in Methylenchlorid und Ausfällen mit Trichloräthylen gereinigt. Farblose, ausgefranste Blättchen vom Schmp. 132° u. Zers. Das Salz löst sich in den gleichen Lösungsmitteln wie das Triäthylloxoniumsalz, ist im allgemeinen aber etwas leichter löslich.

0,1798 g Subst.: 8,28 ccm n/10-Natriumthiosulfat.

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{OSbCl}_6$ (435,5) Ber. Sb 28,0 Gef. Sb 28,3

Zerlegung des Äthyl-tetramethylenoxonium-hexachloroantimoniats mit Natronlauge. 46 g des Oxoniumsalzes trägt man unter Rühren und Kühlung mit Eiswasser in 200 ccm 2 n-Natronlauge ein und rührt noch 5 Stunden nach. Das sich abscheidende gelb gefärbte Öl wird mit Wasserdampf abdestilliert und das Destillat nach Abtrennen der öligen Schicht zur Abscheidung des Tetramethylenoxyds und Alkohols mit Kaliumcarbonat gesättigt. Bei der Destillation der vereinigten Ölschichten wurden erhalten:

Fraktion I Sdp. 78—81°, 0,8 g

Fraktion II Sdp.₁₃ 76—86°, 2,8 g

Fraktion III Sdp.₁₃ 126—132°, 3,2 g

Fraktion I besteht aus Tetramethylenoxyd und Alkohol.

Fraktion II stellt den Monoäthyläther des Tetramethylenglykols $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ dar, der mit etwa 10% des entsprechenden Chlorids verunreinigt ist.

¹⁾ Curtius u. Riedel, J. prakt. Chem. [2] 76, 248 (1907); Herre, Ber. dtsh. chem. Ges. 28, 596 (1895).

Zur Isolierung des reinen Monoäthyläthers wird das Rohprodukt mit überschüssiger Borsäure erhitzt, das gebildete Wasser und das Chlorid im Vakuum abdestilliert und der zurückbleibende Borsäureester mit Natronlauge zersetzt. Der so gereinigte Tetramethylglykol-monoäthyläther zeigt den Siedepunkt_{19,5} 87° und das spez. Gewicht $d_4^{19} = 0,9073$, in Übereinstimmung mit den Angaben von Palomaa und Jansson¹⁾.

30,4 mg Subst.: 68,5 mg CO₂, 32,5 mg H₂O.

C₆H₁₄O₂ (128) Ber. C 61,0 H 11,9 Gef. C 61,4 H 11,78

Fraktion III besteht aus dem dimolekularen Äther der Formel C₂H₅O.(CH₂)₄.O.(CH₂)₄.OC₂H₅. Zur Reinigung wurde der Äther mehrere Stunden über Natrium erhitzt und vom Natrium abdestilliert. Er zeigte dann den Sdp_{18,5} 140°.

28,5 mg Subst.: 69,1 mg CO₂, 30,6 mg H₂O.

C₁₂H₂₆O₃ (218) Ber. C 66,1 H 11,9 Gef. C 66,1 H 12,0

Die Mengenverhältnisse der einzelnen Reaktionsprodukte scheinen mit den Reaktionsbedingungen zu wechseln.

**Einwirkung von α, α' -Dimethyl-tetramethylenoxyd
auf Triäthylxonium-hexachloroantimoniat**

Äthyl- α, α' -dimethyl-tetramethylen-oxonium-
hexachloroantimoniat, $\left[\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \begin{array}{l} \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \end{array} \right] \text{SbCl}_6$

3,85 g Triäthylxonium-hexachloroantimoniat (1 Mol.) werden mit 3 ccm α, α' -Dimethyltetramethylenoxyd (2,85 Mol) versetzt und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die sich zunächst verflüssigende Masse wird nach wenigen Stunden wieder fest. Das überschüssige Dimethyltetramethylenoxyd wird zusammen mit dem gebildeten Äther durch Abdestillieren im Vakuum entfernt und das zurückbleibende Oxoniumsalz durch Auflösen in Methylenchlorid und Abkühlen der Lösung auf - 80° umkrystallisiert. Farblose kurze Prismen vom Schmp. 142° u. Zers. Das Salz zeigt ähnliche Löslichkeits-eigenschaften wie das Triäthylxoniumsalz, ist aber weniger krystallisationsfreudig.

0,1853 g Subst.: 7,95 ccm n/10-Thiosulfat.

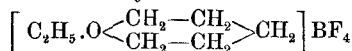
C₈H₁₇OSbCl₆ (463,5) Ber. Sb 26,2 Gef. Sb 26,1

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 1607 (1931).

Die Äthoxylbestimmung gab keine einwandfreien Ergebnisse, da sich stets mit dem Jodäthyl etwas von dem daneben entstehenden 2,5-Dijodhexan mit verflüchtigt.

Einwirkung von Pentamethylenoxyd auf Triäthylxonium-borfluorid

Äthyl-pentamethylenoxonium-borfluorid,



7,2 g Triäthylxonium-borfluorid werden mit 4 ccm Pentamethylenoxyd versetzt. Die anfangs breiige Masse verflüssigt sich nach etwa 1—2 Stunden und trennt sich in zwei Schichten. Man läßt über Nacht stehen und kühlt dann mit einer Kältemischung ab, wobei die untere Schicht stahlig krystallin erstarrt. Der entstandene Äther wird mit überschüssigem Pentamethylenoxyd i. V. abdestilliert und das zurückbleibende Salz auf ausgeglühtem Tonscherben getrocknet. Ausbeute 4 g = 52% d. Th.

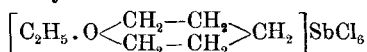
0,2434 g Subst.: 0,4752 g Nitron-BF₄.

C₇H₁₅OBF₄ (201,8) Ber. F 37,6 Gef. F 37,1

Das Äthyl-pentamethylen-oxonium-borfluorid bildet farblose Krystalle vom Schmp. 45°. Es ist löslich in Methylenchlorid, Nitrobenzol und flüssigem Schwefeldioxyd. Es ist außerordentlich hygroskopisch und läßt sich daher nur schlecht durch Krystallisation reinigen.

Einwirkung von Pentamethylenoxyd auf Triäthylxonium-hexachloroantimoniat

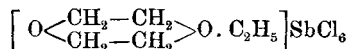
Äthyl-pentamethylen-oxonium-hexachloroantimoniat,



3,75 g Triäthylxonium-hexachloroantimoniat werden mit 3,5 g Pentamethylenoxyd (5,8 Mol) versetzt. Sehr bald wird die Mischung flüssig, um nach etwa 2 Stunden wieder krystallinisch zu erstarren. Nach dem Abdestillieren des entstandenen Äthers und des überschüssigen Pentamethylenoxyds erhält man 3,75 g des obigen Oxoniumsalzes = 92% d. Th. Das Salz krystallisiert aus Methylenchlorid in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmp. 154—155° u. Zers. Es ist etwas schwerer löslich, als das Triäthyl-oxoniumsalz.

0,2481 g, 0,1021 g Subst.: 11,25, 12,9 ccm n/10-Thiosulfat.

C₇H₁₅OSbCl₆ (449,5) Ber. Sb 27,1 C₂H₅ 6,45 Gef. Sb 27,6 C₂H₅ 6,1

Einwirkung von Dioxan auf Triäthylloxonium-hexachloroantimoniat,

4,4 g Triäthylloxonium-hexachloroantimoniat (1 Mol) werden in der eben notwendigen Menge Äthylenchlorid gelöst und mit 1,9 g reinsten Dioxans (2 Mol), das mit der gleichen Menge Äthylenchlorid verdünnt ist, versetzt. Das Reaktionsgemisch wird kurz erwärmt, bis sich die klare, fast farblose Lösung zu verfärben beginnt, dann rasch abgekühlt und die sich abscheidenden perlmutterglänzenden Krystallrosetten abfiltriert. Nach zweimaligem Waschen mit Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther und anschließendem Trocknen i. V. erhält man 2,1 g des rein weißen Oxoniumsalzes vom Schmp. 156° u. Zers. Das Salz ist durchweg schwerer löslich, als das Triäthylloxoniumsalz, am besten löst es sich noch in Nitromethan. Aus Äthylenchlorid kann es umkrystallisiert werden.

0,2452 g Subst.: 32,70 ccm n/10-Silbernitrat. — 0,2846 g Subst.: 12,50 ccm n/10-Thiosulfat.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2\text{SbCl}_6$ (451,6)	Ber. Cl 47,55	Sb 26,98
	Gef. „ 47,29	„ 26,73

4. Darstellung von in Wasser schwerlöslichen tertiären Oxoniumsalzen durch Umsetzung der tertiären Oxoniumborfluoride mit Halogenosalzen in wäßriger Lösung

1. Trimethyloxonium-tetrachlorauriat, $[(\text{CH}_3)_3\text{O}]\text{AuCl}_4$, durch Eintragen des festen Trimethyloxoniumborfluorids in eine 10%ige Lösung von Goldchlorwasserstoffsäure. Gelbe, farnkrautartige Kryställchen vom Schmp. 133° u. Zers.; löslich in Acetonitril, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

206,11 mg Subst.: 127,43 mg Au.

$\text{C}_3\text{H}_9\text{OAuCl}_4$ (400)	Ber. Au 49,3	Gef. Au 49,0
--	--------------	--------------

2. Triäthylloxonium-tetrachlorauriat, $[\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}]\text{AuCl}_4$. Darstellung wie oben. Gelbliche Nadeln. Zur Reinigung löst man in Methylenchlorid und fällt mit Äther. Färbt sich bei 90° dunkel und schmilzt bei 92° u. Zers.

0,2010 g Subst.: 18,0 ccm n/10-Silbernitrat. — 197,10 mg Subst.: 87,8 mg Au.

$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{OAuCl}_4$ (442)	Ber. Cl 32,1	Au 44,6
	Gef. „ 31,5	„ 44,5

3. Äthyl-pentamethylenoxonium-tetrachlorauriat, $[\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}\langle\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}\rangle\text{CH}_2]\text{AuCl}_4$, gelbes, mikrokristallines Pulver.

96,22 mg Subst.: 41,88 mg Au.

$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}\text{AuCl}_4$ (454) Ber. Au 43,4 Gef. Au 43,5

4. Triäthylloxonium-hexachloroplateat, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}]_2\text{PtCl}_6$, orangefelbe Nadeln, ziemlich leicht löslich in Wasser und Acetonitril, unlöslich in Alkohol, Äther, Methylenchlorid und Nitrobenzol. Kann bei raschem Arbeiten aus der wäßrigen Lösung durch Zusatz von Alkohol gefällt werden; zersetzt sich oberhalb 120° . Das Salz ist auch in festem Zustande nur kurze Zeit haltbar.

48,68 mg Subst.: 15,45 mg Pt.

$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{PtCl}_6$ (1347,4) Ber. Pt 31,8 Gef. Pt 31,7

5. Triäthylloxonium-hexachloroantimoniat, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}]\text{SbCl}_6$. 50 ccm einer gesättigten Kochsalzlösung werden mit 1 ccm Antimonpentachlorid versetzt und von dem Niederschlag abfiltriert. Zu der so erhaltenen Lösung fügt man so lange Triäthylloxonium-borfluorid in kleinen Portionen hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht. Man saugt ab, wäscht nacheinander mit Kochsalzlösung, Wasser, Alkohol und Äther und trocknet i. V. Das Salz krystallisiert aus Äthylenchlorid in langen Nadeln vom Schmp. 135° und ist mit dem weiter oben beschriebenen aus Epichlorhydrin bzw. Äthylenoxyd und Antimonpentachlorid-ätherat erhaltenen Oxoniumsalz identisch.

6. Triäthylloxonium-hexachlorostanneat, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}]_2\text{SnCl}_6$, entsteht beim Eintragen von Triäthylloxonium-borfluorid in eine Lösung von 5 g Zinntetrachloridhydrat in 50 ccm gesättigter Kochsalzlösung. Unlöslich in Alkohol, Äther, Methylenchlorid, Acetonitril und Nitrobenzol, leicht löslich in flüssigem Schwefeldioxyd. Aus dieser Lösung scheidet sich das Salz beim langsamen Zutropfenlassen von Äther in prächtigen Nadeln ab.

0,2069 g Subst.: 23,2 ccm n/10-Silbernitrat. — 0,445 g Subst.: 9,7 ccm n/10-Jodlösung.

$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{SnCl}_6$ (537,4) Ber. Cl 39,6 Sn 22,1
Gef. „ 39,8 „ 22,1

Das Salz zerfällt langsam schon bei Zimmertemperatur in Zinntetrachlorid-ätherat und Chloräthyl. Bei 45° ist dieser Zerfall in 5 Stunden vollständig. Das Salz besitzt daher keinen definierten Schmelzpunkt.

7. Triäthyl-oxonium-wismutjodid, $[(C_2H_5)_3O]BiJ_4$ und $[(C_2H_5)_3O]Bi_2J_7$. 23,6 g Wismutnitrat werden mit wenig Wasser angerührt und so lange mit festem Natriumjodid versetzt, bis das zuerst ausfallende Wismutjodid wieder in Lösung gegangen ist. Dann wird auf 100 ccm aufgefüllt und filtriert. 10 g Triäthyl-oxonium-borfluorid werden in 33 ccm eiskaltem Wasser gelöst und sofort tropfenweise mit der obigen Lösung versetzt, solange noch eine Fällung eintritt. Der zuerst auftretende ziegelrote Niederschlag färbt sich bald über eine braune Zwischenstufe schön dunkelrot. Er wird abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Unter dem Mikroskop erscheint der Niederschlag fein krystallin.

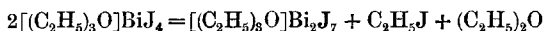
0,1561 g Subst.: 0,5150 g Wismutchromirhodanid. — 0,4827 g Subst.: 22,4 ccm n/10-Silbernitrat.

$C_8H_{15}OBi_2J_7$ (1409) Ber. Bi 29,6 J 63,0 Gef. Bi 27,2 J 58,9
Verhältnis Bi:J = 2:7,08.

In der Kälte zersetzt sich das Salz langsam unter Abspaltung von Jodäthyl. Bei 60° geht dieser Zerfall so glatt vor sich, daß er zur Analyse verwandt werden kann. Das abgespaltene Jodäthyl wurde nach Vieböck durch Auffangen in Eisessig-Bromlösung bestimmt. 432,5 mg Subst.: 343,5 mg BiJ_3 und 19,9 ccm n/10-Thiosulfat = 51,7 mg JC_2H_5 ; ber. 362 mg BiJ_3 und 49,0 mg JC_2H_5 .

Beim Arbeiten in der Kälte gelingt es auch, das Oxoniumsalz der Säure $HBiJ_4$ zu erhalten. 10 ccm der oben hergestellten Natriumwismutjodid-Lösung werden mit Alkohol bis zur auftretenden Trübung versetzt, in einer Kältemischung gekühlt und das sich ausscheidende Natriumwismutjodid abfiltriert. Das klare Filtrat wird, immer noch in der Kältemischung stehend, mit festem Triäthyl-oxoniumborfluorid versetzt, solange noch ein Niederschlag ausfällt. Die ziegelrote Fällung wird 6—7-mal mit sehr gut gekühltem Alkohol gewaschen und die überstehende Flüssigkeit vorsichtig mit einem Saugstäbchen abgesaugt. Darauf verdrängt man, immer noch unter guter

Kühlung, den Alkohol durch Äther und saugt letzteren i. V. ab. Auch in trockenem Zustand geht das Salz rasch unter Abspaltung von Äthyljodid und Äther in die rote Form über.



Das Salz wurde daher sofort nach dem Absaugen mit Natronlauge zersetzt und das Verhältnis von Wismut zu Jod bestimmt.

x g Subst.: 37,7 ccm n/10-Silbernitrat, entsprechend 0,4785 g Jod. —
x g Subst.: 0,5516 g $BiCr(CNS)_6$, entsprechend 0,1892 g Wismut.

Das Verhältnis von Wismut zu Jod wurde also wie 1:4,17 gefunden.

Ähnliche Fällungen wurden mit Natriumwismutjodid auch aus den wäßrigen Lösungen des Trimethyloxoniumborfluorids und des Äthyl-pentamethylenoxonium-borfluorids erhalten. Sie zeigen alle denselben Übergang von der ziegelroten zur tiefroten Form.

8. Triäthyloxonium-wismutchlorid, $[(C_2H_5)_3O]Bi_2Cl_7$. 40 ccm einer konz. Natriumchloridlösung werden in Kälte mit Wismuttrichlorid gesättigt und filtriert. Zu dieser Lösung gibt man so lange Triäthyloxonium-borfluorid, bis sich der ausfallende Niederschlag nicht mehr vermehrt. Die weiße Krystallmasse wird abgesaugt, mit wenig Wasser, dann mit Alkohol und zum Schluß mit Äther gewaschen. Nach dem Trocknen i. V. über A-Kohle und Phosphorpentoxyd erhält man das bei 84° u. Zers. schmelzende Triäthyloxonium-wismutchlorid. Das Salz ist leicht löslich in flüssigem Schwefeldioxyd, schwerer löslich in Nitromethan und Nitrobenzol.

0,0760 g Subst.: 0,1205 g $BiCr(CNS)_6$. — 0,04183 g Subst.: 3,80 ccm n/10-Silbernitrat.

$C_6H_{15}OBi_2Cl_6$ (769,3)	Ber. Bi 54,5	Cl 32,3
	Gef. „ 54,38	„ 32,20

9. Triäthyloxonium-trijodomercuroat, $[(C_2H_5)_3O]HgJ_3$, entsteht durch Fällung einer wäßrigen Lösung von Triäthyloxoniumborfluorid mit einer Natriumquecksilberjodidlösung, die in 100 ccm 10 g Quecksilber enthält. Die Fällung erfolgt noch in sehr verdünnten Lösungen. So ergibt eine Auflösung von 0,1 g Triäthyloxoniumborfluorid in 2 Liter Wasser auf sofortigen Zusatz von 10 ccm der Natriumquecksilberjodidlösung sofort

eine Fällung. Das Salz scheidet sich meist mikrokristallin ab, gelegentlich bildet es schöne gelbliche Blättchen, die sich zu treppenförmig abgestuften Würfeln zusammenlagern. Das Salz ist unlöslich in Methylenchlorid, Alkohol, Äther und Nitrobenzol, löslich in flüssigem Schwefeldioxyd.

Schon bei Zimmertemperatur zerfällt das Salz innerhalb 24 Stunden vollständig in Äther und Jodäthyl; hierbei färbt sich das gelbe Salz rot. Bei 50–60° tritt dieser Zerfall sehr rasch ein, so daß wir ihn zur Analyse des Salzes benutzten. Das Jodäthyl wurde durch Einleiten in Brom-Eisessig nach Vieböck bestimmt.

461,35 mg Subst.: 304,15 mg HgJ_2 , 42,85 ccm n/10-Thiosulfat.

$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{HgJ}_3$	Ber.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$	22,8	HgJ_2	66,4
	Gef.	„	22,2	„	66,0

Analoge Fällungen geben auch die übrigen weiter oben beschriebenen Triäthylxonium-borfluoride mit Natriumquecksilberjodidlösung.

10. Triäthylxonium-trichloromercuroat, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}] \text{HgCl}_3$. Dieses sehr unbeständige Salz entsteht in Form eines weißen kristallinischen Niederschlages beim Eintragen von Triäthylxonium-borfluorid in eine Auflösung von HgCl_2 in gesättigter Kochsalzlösung. Es wurde nach dem Absaugen und Waschen mit Alkohol und Äther sofort analysiert.

52,5 mg Subst.: 3,67 ccm n/10-Silbernitrat.

$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{HgCl}_3$ (410)	Ber.	Cl	25,9	Gef.	Cl	24,8
--	------	----	------	------	----	------

11. Saures Triäthylxonium-ferrocyanid, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}]_2 \text{H}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Versetzt man eine angesäuerte Lösung von Natriumferrocyanid mit festem Triäthylxonium-borfluorid, so scheidet sich ein saures Triäthylxonium-ferrocyanid in Form stark lichtbrechender, kleiner wohlausgebildeter Oktaeder ab. Das schwach gelbgrün gefärbte Salz ist ziemlich leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther. Aus der wäßrigen Lösung wird auf Zugabe von Natriumquecksilberjodidlösung das oben beschriebene Triäthylxonium-trijodomercuroat gefällt. Das Salz ist nur kurze Zeit haltbar und zersetzt sich rasch unter Verfärbung. Der Eisengehalt wurde sowohl durch Verglühen, wie durch Tritation der Ferrocyanwasserstoffsäure bestimmt.

91,73 mg Subst.: 16,29 mg Fe_2O_3 . — 212,3 mg Subst.: 19,2 ccm n/10-Silbernitrat.

$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}_2\text{H}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$, 2 H_2O (455,9) Ber. Fe 12,3 Gef. Fe 12,4, 12,6

III. Alkylierungen mit Hilfe tertiärer Oxoniumsalze

Einwirkung von Triäthylxonium-borfluorid auf Diäthylsulfoxyd

Diäthyl-oxäthyl-sulfoniumborfluorid,



Das nach der Vorschrift von R. Pummerer¹⁾ durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Diäthylsulfid in Eisessiglösung dargestellte Diäthylsulfoxyd konnten wir nicht eisessigfrei erhalten. Zur Abtrennung des Eisessigs behandelten wir das Rohprodukt nach Saytzeff²⁾ in wäßriger Lösung mit Bariumcarbonat und gewannen auf diese Weise reines Diäthylsulfoxyd vom Sdp.₁₅ 90° und dem Schmp. 13—14°. Pummerer gibt den Schmp. 5—6°, Spitaler³⁾ einen solchen von 15° an.

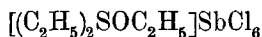
13,5 g Triäthylxonium-borfluorid werden unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit mit 8,3 g Diäthylsulfoxyd übergossen. Nach kurzer Zeit erwärmt sich die Mischung und trennt sich in zwei Schichten. Die untere Schicht erstarrt beim Abkühlen kristallinisch. Die Krystalle werden auf Ton gestrichen und im Vakuum getrocknet. Das Diäthyl-oxäthylsulfoniumborfluorid ist nur kurze Zeit haltbar. An der Luft zerfließt es sofort.

0,1323 g Subst.: 0,6210 g PbClF .

$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{SOBF}_4$ Ber. F 34,2 Gef. F 34,1

Einwirkung von Triäthylxonium-hexachloroantimoniat auf Diäthylsulfoxyd

Diäthyl-oxäthyl-sulfonium-hexachloroantimoniat,



8,2 g Triäthylxonium-hexachloroantimoniat werden mit 2 g Diäthylsulfoxyd versetzt. Die Reaktion setzt so stürmisch ein, daß gekühlt werden muß. Nach dem Erkalten wird der Äther im Vakuum abgesaugt. Der kristallinische Rückstand kann durch Auflösen in Methylenechlorid und Ausfällen mit

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 1407 (1910).

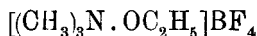
²⁾ Liebigs Ann. Chem. **144**, 153 (1867).

³⁾ Diss. Marburg 1925.

Chloroform bei -80° umkrystallisiert werden. Das Salz bildet dann Nadeln vom Schmp. 159° unter Zers. Das Salz ist sehr unbeständig und beginnt schon nach $\frac{1}{2}$ Stunde sich zu zersetzen. Auf eine Analyse wurde daher verzichtet.

Einwirkung von Triäthylxonium-borfluorid auf Trimethaminoxid

Trimethyl-oxäthyl-ammoniumborfluorid,



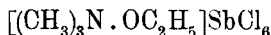
5 g Triäthylxonium-borfluorid werden in 2 ccm Methylchlorid gelöst und mit einer Lösung von 2 g Trimethylaminoxid in 10 ccm Methylchlorid vereinigt. Die Mischung erwärmt sich, so daß gekühlt werden muß. Sie trennt sich dabei in zwei Schichten, deren untere nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und 4-maligem Digerieren mit Chloräthyl fest wird. Man streicht auf Ton und trocknet im Vakuum über Phosphorpentoxid. Das Salz ist außerordentlich hygroskopisch und konnte nicht weiter gereinigt werden.

0,3025 g Subst.: 0,6537 g Nitron-BF₄.

$\text{C}_5\text{H}_{14}\text{ONBF}_4$ (190,9) Ber. F 39,8 Gef. F 41,1

Einwirkung von Triäthylxonium-hexachloroantimoniat auf Trimethaminoxid

Trimethyl-oxäthyl-ammonium-hexachloroantimoniat,

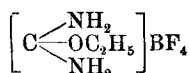


0,75 g Trimethylaminoxid werden in 3 ccm Methylchlorid gelöst und mit einer Auflösung von 4,4 g Triäthylxonium-hexachloroantimoniat in 15 ccm Methylchlorid vermischt. Die Umsetzung tritt unter Aufsieden des Lösungsmittels ein. Beim Abkühlen scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag ab, der jedoch nicht ganz einheitlich zu sein scheint. Die sofort ausgeführte Analyse zeigt, daß das entstandene Ammoniumsalz mit einer geringen Menge der Antimonpentachloridverbindung des Trimethylaminoxids verunreinigt ist.

0,3588 g Subst.: 28,76 ccm n/10-Silbernitrat. — 0,2602 g Subst.: 12,6 ccm n/10-Jodlösung.

$\text{C}_5\text{H}_9\text{ONSbCl}_6$ (374,1) Ber. Cl 48,5 Sb 27,2
 Gef. „ 48,2 „ 29,5

Einwirkung von Triäthylxonium-borfluorid auf Harnstoff
 Borfluorwasserstoffsaurer O-Äthylisoharnstoff,



4,63 g Triäthylxonium-borfluorid werden mit 1,46 g gut getrocknetem Harnstoff vermischt. Die anfangs trockne Mischung reagiert bald miteinander unter Verflüssigung. Nach dem Stehen über Nacht haben sich zwei klare Schichten gebildet, deren obere aus Äthyläther besteht, der im Vakuum abdestilliert wird. Der Rückstand zeigt keine Neigung zur Krystallisation. Das durch Fällen mit wäßriger Pikrinsäure erhaltene Pikrat krystallisiert in Nadeln vom Schmp. 184—185° u. Zers.

25,60 mg Subst.: 5,04 ccm N₂ (23°, 749,5 mm).

C₉H₁₁O₃N₅ (317) Ber. N 22,1 Gef. N 22,3

Zur Gewinnung des freien O-Äthylisoharnstoffs wird das borfluorwasserstoffsaurer Salz in wenig Wasser gelöst, mit viel festem Ätzkali versetzt und 4-mal mit Äther ausgeschüttelt. Der nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers zurückbleibende O-Äthylisoharnstoff zeigte den Sdp.₁₅ 94,5° und den Erstarrungspunkt 38°, in guter Übereinstimmung mit den Literaturangaben. Ausbeute bei obigem Ansatz 1,46 g.

Einwirkung von Triäthylxonium-borfluorid auf Acetamid
 Borfluorwasserstoffsaurer Acetiminoäthyläther,



17 g Triäthylxonium-borfluorid werden mit 5,27 g Acetamid (je 1 Mol.) vermischt. Nach kurzer Zeit verflüssigt sich das Gemisch und trennt sich in zwei Schichten. Der entstandene Äther wird im Vakuum abgesaugt und der zurückbleibende borfluorwasserstoffsaurer Acetiminoäther mit Äther verrieben. Hierbei erstarrt er zu einer krystallinischen, äußerst hygroskopischen Masse, die nicht weiter gereinigt werden konnte.

85,90 mg Subst.: 6,35 ccm N₂ (19°, 748 mm). — 183,4 mg Subst.: 1,0723 g PbClF.

C₄H₁₀ONBF₄ (175) Ber. N 8,05 F 43,4
 Gef. „ 8,5 „ 42,4

**Einwirkung von Triäthylxonium-tetrachloroaluminat
auf Benzonitril**

13,6 g des obigen Oxoniumsalzes ($\frac{1}{20}$ Mol) werden mit 10,3 g Benzonitril ($\frac{1}{10}$ Mol) vermischt und in einem gut verschlossenen Gefäß bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach kurzer Zeit ist das gesamte Oxoniumsalz in Lösung gegangen und bald darauf (nach etwa 3 Tagen) haben sich große bis zu 3 cm lange Nadeln der Aluminiumchloridverbindung des Benzonitrils $C_6H_5 \cdot CN, AlCl_3$ abgeschieden. Nach 14 Tagen wird abgesaugt, mit wenig Äthylchlorid gewaschen und die Krystalle i. V. getrocknet. Erhalten 9,5 g der sehr feuchtigkeitsempfindlichen Aluminiumchloridverbindung. Schmp. 96° bis 98° . Die Verbindung ist löslich in Benzol, Methylchlorid und Nitrobenzol, schwer löslich in Äthylchlorid und Chloroform.

0,2110 g Subst.: 26,71 ccm n/10-Silbernitrat. — 0,2099 g Subst.: 106,5 ccm n/10-KBrO₃.

$C_7H_5NAICl_3$ (236,4)	Ber. Cl 44,90	Al 11,41
	Gef. „ 44,88	„ 11,42

Zur Identifizierung des nebenher entstandenen Benzoesäure-äthylimidchlorids wird zweckmäßigerweise ein neuer Ansatz verwendet. Derselbe wird nach 6 Tagen auf 50 g Eis gegossen und das sich abscheidende Öl mit Methylchlorid aufgenommen. Das entstandene Benzoesäure-äthylamid wird der Methylchloridlösung durch zweimaliges Ausschütteln mit je 25 ccm 25%iger Salzsäure entzogen, die Salzsäure mit 100 ccm Wasser verdünnt und die Lösung erschöpfend mit Äther extrahiert. Durch Abdestillieren des Äthers und Umkrystallisieren des Rückstandes aus 25 ccm Benzin + 10 ccm Äther erhält man 1,74 g Benzoesäure-äthylamid vom Schmelzpunkt $68-71^\circ$, nach dem Sublimieren $70-71^\circ$.

24,27 mg Subst.: 1,95 ccm N₂ (20,2°, 740 mm).

$C_9H_{11}ON$ (149)	Ber. N 9,39	Gef. N 9,16
---------------------	-------------	-------------

In ähnlicher Weise wurden aus Anissäurenitril, Phenyl-essigsäurenitril und Zimtsäurenitril die Äthylamide der entsprechenden Säuren erhalten.

Außer den beschriebenen Versuchen sind noch eine Reihe Alkylierungen von Carbonylverbindungen wie Campher, Dimethylpyron, Cumarin, Dibenzalacetone und ähnlichen zweifach ungesättigten Ketonen mit den Triäthylxoniumsalzen der Aluminium- und Antimon-chlorwasserstoffsäure ausgeführt worden. Sie bieten aber gegenüber den in der ersten Mitteilung beschriebenen Alkylierungen mit dem Triäthylxoniumborfluorid nichts grundsätzlich Neues. Hinsichtlich der Beschreibung dieser Versuche sei daher auf die Dissertationen von G. Willfang und H. Gold verwiesen.