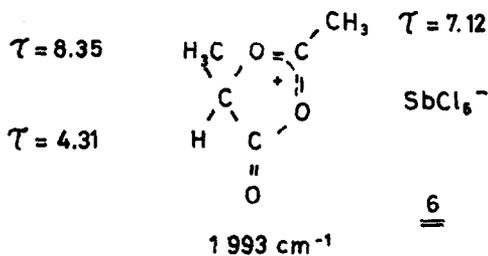


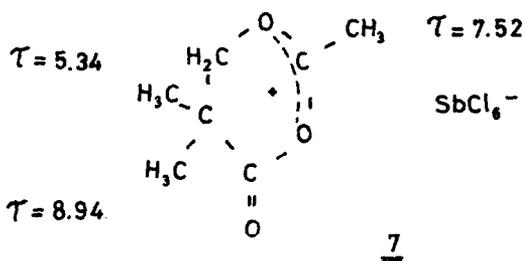
$\text{C}_6\text{H}_9\text{Cl}_6\text{O}_3\text{Sb}$ (464.1)
 Ber. Cl 46.0 Sb. 26.29
 Gef. 46.0 26.45

In gleicher Weise erhielt man aus Acetylmilchsäurechlorid 1 ($\text{R}^1=\text{R}^3=\text{CH}_3$; $\text{R}^2=\text{H}$) 87% farbloses kristallines 2.5-Dimethyl-1.3-dioxolan-4-on-2-ylum-hexachloroantimonat 5 mit Zers.P. 78°



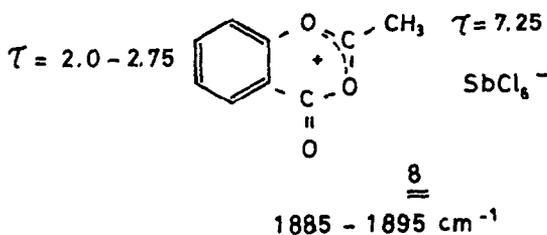
$\text{C}_5\text{H}_7\text{Cl}_6\text{O}_3\text{Sb}$ (450.1)
 Ber. Cl 47.4 Sb 27.0
 Gef. Cl 47.2 27.0

Im Gegensatz zu den α -Acyloxy-carbonsäurechloriden 1 liefern β -Acyloxy-carbonsäurechloride mit nucleophilen Partnern nur normale Acylierungsprodukte mit der erwarteten geringeren Reaktionsgeschwindigkeit ⁶⁾. Die schwache Tendenz zur Nachbargruppenbeteiligung von β -Acetoxygruppen drückt sich auch in der geringeren Ausbeute (20%) und Stabilität (Zers.P. $57 - 60^\circ$) des farbl. Kristallinen 2.5.5-Trimethyl-1.3-dioxan-4-on-2-ylum-hexachloroantimonats 7 aus, das durch Umsetzung von Acetyl-pivalinsäurechlorid mit Antimonpentachlorid bei -20° erhalten wurde (NMR-Messungen in SO_2 bei -10°).



$C_7H_{11}Cl_6O_3Sb$ (478.1)
 Ber. Cl 44.6 Sb 25.45
 Gef. Cl 44.6 25.65

Auch Acetyl-salizylsäurechlorid, das nur mehr mit wenigen nucleophilen Partnern ambivalente Reaktivität zeigt ⁶⁾ lieferte unter den genannten Reaktionsbedingungen 92% vergleichsweise stabiles (Zers.P. 142°), farbloses, kristallines 2-Methyl-4.5-benzo-1.3-diox-4-en-5-on-2-ylum-hexachloroantimonat 8 (NMR-Messungen in D_3CNO_2 bei 40°).



$C_9H_7Cl_6O_3Sb$ (498.2)
 Ber. Cl 42.78 Sb 24.40
 Gef. 43.00 24.40

Der Vergleich der spektroskopischen Daten mit denen von Säurechloriden 1 ²⁾, aliphatischen Acyliumsalzen ⁹⁾ und Dioxolanderivaten 3 ^{2-3, 5-6)} sichert die cyclische Struktur dieser neuen Klasse cyclischer Oxoniumsalze ⁸⁾. Über den thermischen Zerfall der Salze und ihre Reaktivität als Elektrophil wird in anderem Zusammenhang berichtet.

Dem Landesamt für Forschung, Düsseldorf danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Fussnoten und Literaturstellen:

Neue Adresse: Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,
78 Freiburg, Albertstrasse 21

1. A.R. Mattocks, J.Chem.Soc. [London] 1964, 1918, 4840
2. C. Rüchardt und G. Hamprecht, Angew. Chem. 79, 939 (1967)
3. G. Hamprecht, Dissertation Univ. München, 1968
4. M. Schulz, Angew. Chem. 79, 940 (1967)
5. H. Brinkmann, Diplomarbeit Univ. Münster, 1969
6. H. Brinkmann, Dissertation Univ. Münster, 1972
7. Nachbargruppenbeteiligung von Acyloxygruppen bei Alkylierungen ist gut bekannt ⁸⁾ nicht aber bei Acylierungen.
8. Neuste Literatur: C.U. Pittmann, S.P. Mc Manus,
J.W. Larsen, Chem. Reviews 72, 357 (1972)
9. G.A. Olah und J.M. Bollinger, J. Amer. Chem. Soc. 89, 4744 (1967)