

Organische Ionenreaktionen¹⁾

Von Prof. Dr. HANS MEERWEIN

Mitbearbeitet von Dr. K. Bodenbennner, Dipl.-Chem. P. Börner, Dipl.-Chem. Fr. Kunert, Dr. K. W. Müller,
Dipl.-Chem. H. J. Sasse, Dr. H. Schrödt und Dr. J. Spille

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg-L.

Die Ionisation der R-OR-Bindung bei den Borfluorid- bzw. Antimonpentachlorid-Verbindungen bestimmter Äther, Acetale und Orthosäureester lässt sich auf Grund der fast momentan verlaufenden Umwandlung der bei der Ionisation auftretenden ROBF₃⁻ bzw. ROSbCl₆⁻-Anionen in die zur nukleophilen Anlagerung nicht mehr befähigten BF₄⁻ bzw. SbCl₆⁻-Anionen präparativ nachweisen. Die Untersuchung der Einwirkung von Borfluorid auf verschiedene 2-Alkoxy-1,3-dioxolane ergab einen Zusammenhang zwischen der Ionisierungsfähigkeit der Borfluorid-Verbindungen und der Elektronendichte an dem Kohlenstoff- und Sauerstoff-Atom der C-OR-Bindung. Im Verlaufe dieser Arbeiten wurde eine neue einfache Methode zur Herstellung von Trialkyloxoniumsalzen gefunden. Die Untersuchung der Einwirkung von Borfluorid bzw. Antimonpentachlorid auf Benzophenonoxim und dessen O-Methyläther lieferte neue Beiträge zur Kenntnis der Beckmannschen Umlagerung.

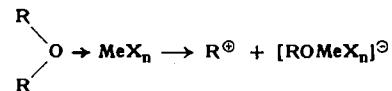
Bildung und Eigenschaften von Carbonium-Ionen

Unter dem Titel „Organische Ionenreaktionen“ sollen die Ergebnisse einer Reihe von Untersuchungen aus den letzten Jahren unter einem einheitlichen Gesichtspunkt zusammengefaßt werden. Dabei werden ausschließlich solche Reaktionen betrachtet, bei denen als Folge der Ionisation Carbonium-Ionen auftreten. Über die Chemie der Carbanionen hat vor zwei Jahren auf der Hauptversammlung in Hamburg Georg Wittig in ausgezeichneter Weise berichtet²⁾.

Im Gegensatz zu den Carbanionen, die eine vollständig ausgebaute Elektronenschale besitzen und daher als solche beständig sind, enthalten die Carbonium-Ionen am Kohlenstoffatom eine Elektronenlücke. Aus diesem Grunde sind, von wenigen Ausnahmen abgesehen, die bei der Ionisation auftretenden Carbonium-Ionen nur von kurzer Lebensdauer und können meist nur durch die stabilen Verbindungen nachgewiesen werden, zu deren Entstehung sie Veranlassung geben. Ein derartiger indirekter Nachweis für das Vorliegen einer Ionenreaktion, der sich in erster Linie auf kinetische Untersuchungen, Racemisierungerscheinungen, Umlagerungsreaktionen usw. stützt, ist etwas unbefriedigend. Nachdem ich 1922 im Zuge meiner Untersuchungen über die Umlagerungerscheinungen in der Campher-Reihe zum ersten Mal die Bedeutung der Ionisation für den Ablauf organischer Reaktionen überzeugend nachgewiesen hatte³⁾, galt es Reaktionen zu finden, bei denen die auftretenden Carbonium-Ionen als solche und nicht in Form ihrer weiteren Umwandlungsprodukte in Erscheinung treten. Über eine derartige Reaktion soll im folgenden berichtet werden, deren Prinzip darauf beruht, daß die Stabilisierung der bei der Ionisation entstehenden Carbonium-Ionen dadurch erreicht wird, daß die gleichzeitig auftretenden Anionen in solche übergeführt werden, die sich nicht mehr an das Carbonium-Kohlenstoffatom unter Bildung einer homöopolaren Verbindung addieren.

Im Zusammenhang mit den erwähnten Arbeiten über die Umlagerungerscheinungen in der Campher-Reihe hatte ich die für die damalige Zeit (1926) überraschende Beobachtung gemacht, daß die schwachen organischen Säuren, die Alkohole und das Wasser durch Komplexbildung mit elektrophilen Metall- und Nichtmetall-haloiden, wie Borfluorid, Antimonpentachlorid, Zinntrichlorid, Zinkchlorid usw. zu starken Elektrolyten werden⁴⁾. Bei der

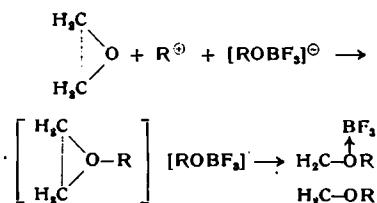
Ionisation der genannten Komplexverbindungen entstehen keine Carbonium-Ionen, sondern Protonen bzw. deren Solvationsprodukte. Es schien jedoch nicht ausgeschlossen zu sein, daß auch Hydroxyl-freie Verbindungen, die keine Protonen liefern können, wie die Äther oder Säureester, durch Komplexbildung zu ionisierungsfähigen Verbindungen werden können, wobei als Folge einer Ionisation Carbonium-Ionen auftreten, z. B.:



Es lag nahe, diese Annahme durch Leitfähigkeitsmessungen zu prüfen. Dies ist in der letzten Zeit durch N. N. Greenwood, R. L. Martin und H. J. Emeléus geschehen⁵⁾. Auf Grund der geringen Leitfähigkeit des Borfluorid-diäthylätherats errechnet sich für dieses ein Dissoziationsgrad von 0,07% bei 25 °C. Erheblich höher ist, wie Fr. Klages und Mitarbeiter fanden⁶⁾, die Leitfähigkeit des Antimonpentachlorid-ätherats in flüssigem Schwefeldioxyd, doch ist es fraglich, ob diese Leitfähigkeit auf eine Ionisation der Ätherate im Sinne der obigen Gleichung zurückzuführen ist.

Präparativer Nachweis von Carbonium-Ionen

Ich versuchte schon 1937 diese Annahme auf präparativem Wege zu prüfen, indem ich Borfluoridätherat in ätherischer Lösung auf Epoxyde, insbes. Epichlorhydrin einwirken ließ. Hierbei erwartete ich, daß sich die Borfluoridätherate ganz ähnlich wie die Säuren an die Epoxyde addieren würden, unter Bildung von Borfluorid-Verbindungen der Glykol-dialkyläther, entsprechend der Gleichung:



Die Reaktion verlief jedoch nicht in dem erwarteten Sinne. Die Borfluoridätherate addierten sich zwar sehr glatt an die Epoxyde, jedoch nicht in Form der Ionen, sondern in Form der neutralen Bruchstücke: Borfluorid und

¹⁾ Nach einem Vortrage auf der Vortragsveranstaltung der GDCh in Frankfurt am 15. Mai 1955.

²⁾ Diese Ztschr. 66, 10 [1954].

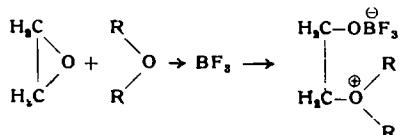
³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 2500 [1922].

⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. 455, 227 [1927].

⁵⁾ J. chem. Soc. [London] 1950, 3030; 1953, 1427; Quarterly Rev. 8, 1 [1953].

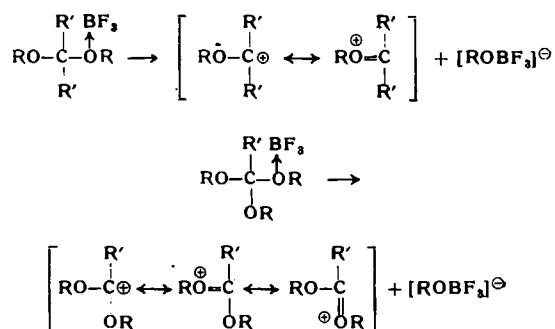
⁶⁾ Liebigs Ann. Chem. 592, 88 [1955].

Äther unter Bildung innerer, Betain-artiger, tertiärer Oxoniumsalze:

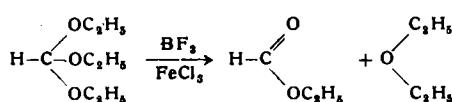


Ebenso wie die Borfluoridätherate verhielten sich die Ätherate des Antimonpentachlorids, Eisenchlorids und Aluminiumchlorids.

Seither ist die Mesomerielehre entwickelt und ihre große Bedeutung allgemein anerkannt worden. Auf Grund derselben war anzunehmen, daß die Komplexverbindungen der Acetale und Orthosäureester mit elektrophilen Metall- und Nichtmetall-haloiden eine größere Neigung zur Ionisation zeigen würden, als die Ätherate, da die zu erwartenden Kationen in diesem Falle eine starke Resonanzstabilisierung erfahren würden, die für die Lebensdauer der Carbonium-Ionen eine besonders große Rolle spielt. So lassen sich für die aus den Komplexverbindungen der Acetale entstehenden Kationen zwei, für die aus den Orthosäureestern entstehenden Kationen drei mesomere Grenzstrukturen aufstellen:



Über Komplexverbindungen der Acetale und Orthosäureester mit elektrophilen Metall- und Nichtmetall-haloiden ist so gut wie nichts bekannt⁷⁾). Das einzige, was man in dieser Richtung weiß, ist, daß sich Acetale und Orthoameisensäureester in Gegenwart katalytischer Mengen BF_3 , SnCl_4 , ZnCl_2 usw. an ungesättigte Verbindungen z. B. Vinyläther und Keten addieren⁸⁾), wobei die Annahme primär entstehender Komplexverbindungen nahe liegt. Ob es sich dabei um eine Ionenreaktion oder um eine Reaktion stark polarisierter Moleküle handelt, bleibt unentschieden. Es ist ferner bekannt, daß Ortho-ameisensäureester beim Erhitzen mit Borfluorid oder Eisenchlorid in Ameisensäureester und Äther zerfällt⁹⁾:



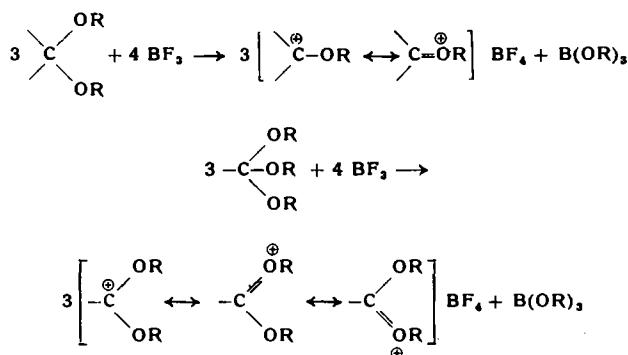
Wir waren daher überrascht, als sich herausstellte, daß eine ganze Reihe von Acetalen und fast alle bisher untersuchten Orthosäureester sehr glatt mit Borfluorid reagieren unter Bildung wohldefinierter, von den zu Grunde liegenden Carbonyl-Verbindungen abgeleiteter Fluoroborate, die entweder als Carboniumsalze oder als ungesättigte

⁷⁾ H. Bowles u. J. A. Nieuwland, J. Amer. chem. Soc. 53, 3837 [1931].

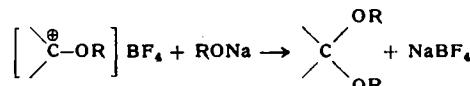
⁸⁾ AP. 2165962 [1939], I. G. Farbenind., Erf. M. Mueller-Conradi u. K. Pieroh; R. Hoaglin u. D. Hirsh, J. Amer. chem. Soc. 71, 3468 [1949]; AP. 2527533 [1946], General Aniline u. Film Corp., Erf. J. W. Copenhagen; AP. 2449471 [1948], Du Pont de Nemours, Erf. F. Gresham.

⁹⁾ J. van Alphen, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 49, 496 [1930]; J. F. McKenna u. F. J. Sowa, J. Amer. chem. Soc. 60, 124 [1938].

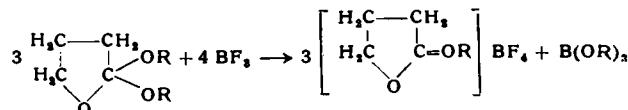
tertiäre Oxoniumsalze formuliert werden können, entsprechend dem allgemeinen Schema



Wir bevorzugen im folgenden im allgemeinen die Oxonium-Grenzstruktur, weil in ihr die Elektronenverteilung eine ausgeglichenere ist und die nahen Beziehungen zu den Carbonyl-Verbindungen besser zum Ausdruck kommen. Bei chemischen Umsetzungen verhalten sich die Salze jedoch meist wie Carboniumsalze. So liefern sie bei der Behandlung mit Natriumalkoholaten die ursprünglichen Acetale und Orthosäureester mit meist quantitativen Ausbeuten zurück; z. B.:

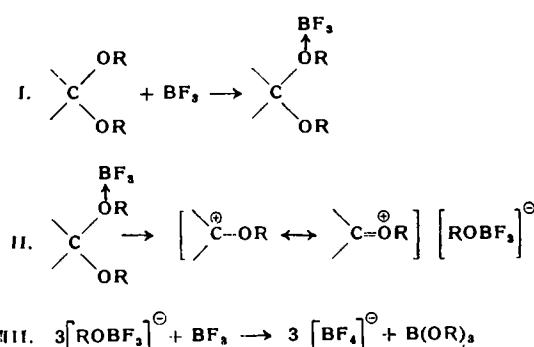


Zum ersten Mal beobachteten wir die Entstehung von Fluoroboraten bei der Einwirkung von Borfluorid auf α,α -Dialkoxy-tetrahydrofuran:

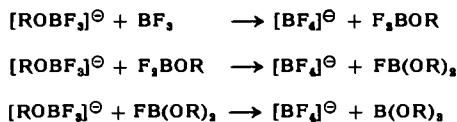


Die entstehenden Fluoroborate sind, wie sämtliche Oniumsalze, vortrefflich kristallisiert und scheiden sich bei der Zugabe von Borfluoridätherat zu den α,α -Dialkoxy-tetrahydrofuranen momentan mit ausgezeichneten Ausbeuten ab. Den nebenher entstehenden Borsäureester konnten wir bei der Umsetzung des α,α -Dimethoxy-tetrahydrofuran mit Borfluorid in einer Ausbeute von 69,5% isolieren.

Die Reaktion verläuft trotz der großen Geschwindigkeit in mehreren Schritten. Auf die Bildung der Borfluorid-Verbindungen der Acetale bez. Orthosäureester folgt als zweiter Schritt die Ionisation der Komplexverbindung unter Bildung eines Carbonium- bzw. Oxoniumsalzes mit dem Anion $[\text{RO}-\text{BF}_3]^\ominus$. Den dritten Schritt bildet die Disproportionierung des entstandenen $\text{RO}-\text{BF}_3$ -Anions in Gegenwart von überschüssigem Borfluorid, zum BF_4 -Anion und Borsäureester:

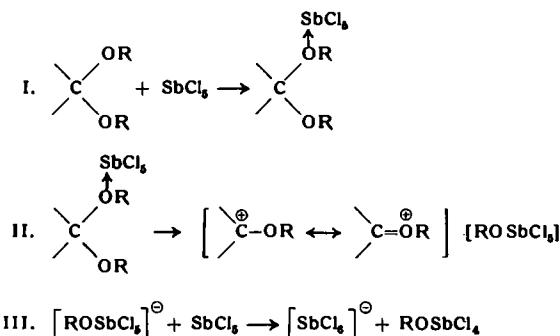


Alle drei Schritte verlaufen, wie schon gesagt, sehr rasch. Das ist für die Bildung der Komplexverbindungen selbstverständlich, da es sich um reine Anlagerungskomplexe handelt. Aber auch die Ionisation der Komplexverbindungen scheint äußerst schnell zu verlaufen, d. h. keiner oder doch nur einer sehr geringen Aktivierungsenergie zu bedürfen. Wir nehmen daher an, und weiter unten mitgeteilte Beobachtungen stützen diese Annahme, daß die Disproportionierung des ROBF_3^- -Anions der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion ist. Auch diese Disproportionierung verläuft zweifellos stufenweise, wobei der erste Schritt zum BF_4^- -Anion und Difluorborborsäureester wahrscheinlich der Mitwirkung überschüssigen Borfluorids bedarf¹⁰⁾, während bei den weiteren Schritten, der entstandene Di- bzw. Mono-fluorborborsäureester die Rolle des Borfluorids übernimmt:



Bei Verwendung geeigneter Mengenverhältnisse lassen sich die als Nebenprodukte auftretenden Mono- und Difluorborborsäureester leicht isolieren.

Ähnlich wie mit Borfluorid verlaufen die Umsetzungen der Acetale und Orthosäureester mit Antimonpentachlorid. Man erhält sehr glatt Carbonium- bzw. Oxonium-hexachloroantimonate neben Antimonchloralkoholaten, als Disproportionierungsprodukte der primär entstehenden $[\text{ROSbCl}_5^-]$ -Anionen¹¹⁾:



Die Zusammensetzung des bei der Disproportionierung entstehenden Gemisches der verschiedenen Antimonchloralkoholate haben wir bisher nicht näher untersucht.

Da nur die Anionen $[\text{ROBF}_3^-]$ bzw. $[\text{ROSbCl}_5^-]$, nicht aber die Borfluorid- oder Antimonpentachlorid-Addukte der Alkoxy-Verbindungen der Disproportionierung unterliegen, ist damit die Möglichkeit gegeben, das Eintreten einer wirklichen Ionisation der C-OR-Bindung bei den Borfluorid- bzw. Antimonpentachlorid-Verbindungen der Äther, Acetale und Orthosäureester auf präparativem Wege nachzuweisen, wobei allerdings über den Grad der Ionisation der Komplexverbindungen keine

¹⁰⁾ Vgl. R. L. Burwell u. Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 74, 4567 [1952].

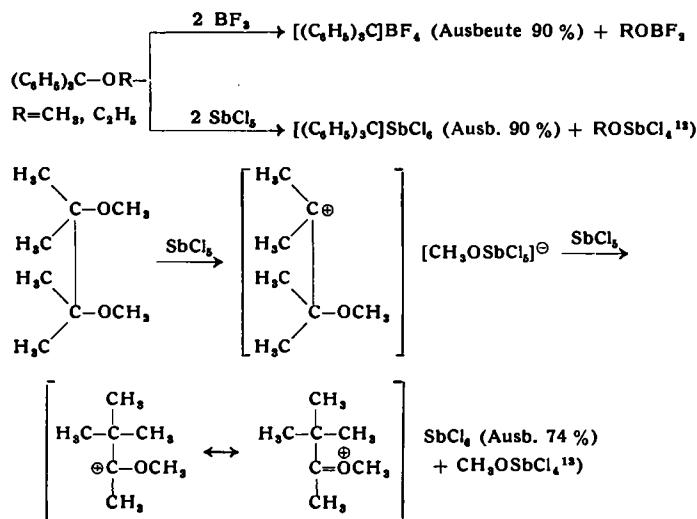
¹¹⁾ Eine Ausnahme von dieser Neigung der $[\text{ROSbCl}_5^-]$ -Anionen zur Disproportionierung schien eine Verbindung zu bilden, die bei der Einwirkung von Äther auf die Antimonpentachlorid-Verbindung des Alkohols entsteht und für die seinerzeit die folgende Formel angenommen wurde $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}] \text{C}_2\text{H}_5\text{OSbCl}_5$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (Sitzungsber. d. Ges. z. Beförd. ges. Naturwiss. Marburg 64, 119 [1929]). Vor kurzem ist von Fr. Klages und Mitarbb. (Liebigs Ann. Chem. 592, 92 [1955]) gezeigt worden, daß auch in diesem Falle eine Disproportionierung des Anions eingetreten ist und daß es sich bei der Verbindung um das Ätherat des Diäthyl-oxoniumhexachloroantimonats der Formel $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}] \text{SbCl}_5$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ handelt. Wir hatten auf Grund unserer Arbeiten die gleiche Feststellung gemacht (P. Börner, Diplomarb. 1954) und können ergänzend mitteilen, daß auch das an gleicher Stelle beschriebene, aus Antimonpentachlorid-alkoholat und Pyridin entstehende Salz ein Hexachloroantimonat der Formel $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}] \text{SbCl}_6$ darstellt.

Aussage gemacht werden kann, da die Anionen durch die Disproportionierung aus dem Ionisationsgleichgewicht ausscheiden.

Wir haben unter diesem Gesichtspunkt das Verhalten einer großen Zahl der genannten Alkoxy-Verbindungen gegenüber Borfluorid und Antimonpentachlorid untersucht und geben nachstehend eine Übersicht über die bisher erzielten Ergebnisse.

Äther

Bei den Äthern erhält man bei der Einwirkung von Borfluorid oder Antimonpentachlorid nur dann ein Carbonium- bzw. Oxoniumsalz, wenn bei der Ionisation des Komplexes ein hinreichend resonanzstabilisiertes Kation entsteht, oder ein solches, das durch Umlagerung in ein resonanzstabilisiertes Kation übergehen kann. Ersteres ist der Fall bei den Trityläthern, letzteres bei dem Pinakon-dimethyläther:



Die Umwandlung des Pinakon-dimethyläthers in das O-Methyloxoniumsalz des Pinakolins fällt insofern etwas aus dem Rahmen heraus, als in diesem Falle die Stabilisierung des primär entstehenden Carbonium-Ions mit einer Umlagerung verbunden ist. Bei allen übrigen im folgenden beschriebenen Reaktionen wird das auftretende Carbonium-Ion in keiner Weise strukturell verändert oder anderweitig umgesetzt. Die Stabilisierung der Carbonium-Ionen erfolgt vielmehr einzig und allein durch Umwandlung der Anionen in solche von geringerem nucleophilem Potential.

Acetale

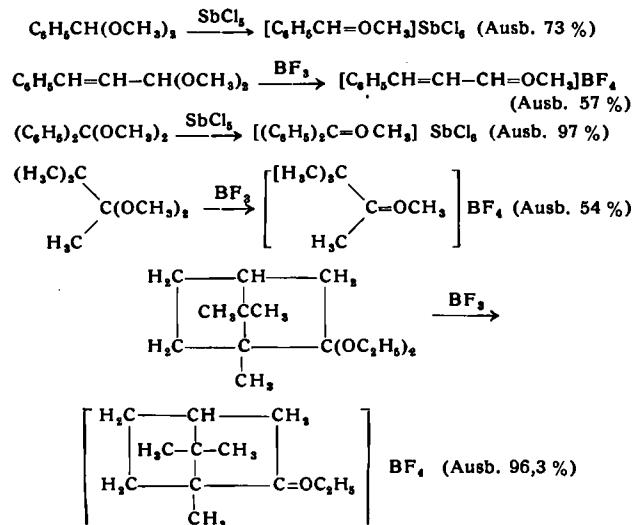
Die Bildung von Oxoniumsalzen aus den Acetalen bei der Behandlung mit Borfluorid oder Antimonpentachlorid wird durch eine Nebenreaktion eingeschränkt, die unter Abspaltung von Alkohol zu Vinyläthern bzw. deren Kondensations- oder Polymerisationsprodukten führt¹⁴⁾. Glatt

¹²⁾ Die von J. F. Norris u. R. C. Young (J. Amer. chem. Soc. 52, 759 [1930]) untersuchte Einwirkung von Aluminiumchlorid auf den Trityläther ist ganz analog zu formulieren:
 $2 (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5 + 3 \text{ AlCl}_3 \rightarrow 2 [(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}] \text{AlCl}_4 + \text{AlCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$

¹³⁾ Die säurekatalysierte Umlagerung des Pinakons in Pinakolin verläuft ganz analog, nur daß in diesem Falle das primär entstehende Oxoniumsalz $[(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}=\text{O}]^\oplus$ nicht gefaßt werden kann.

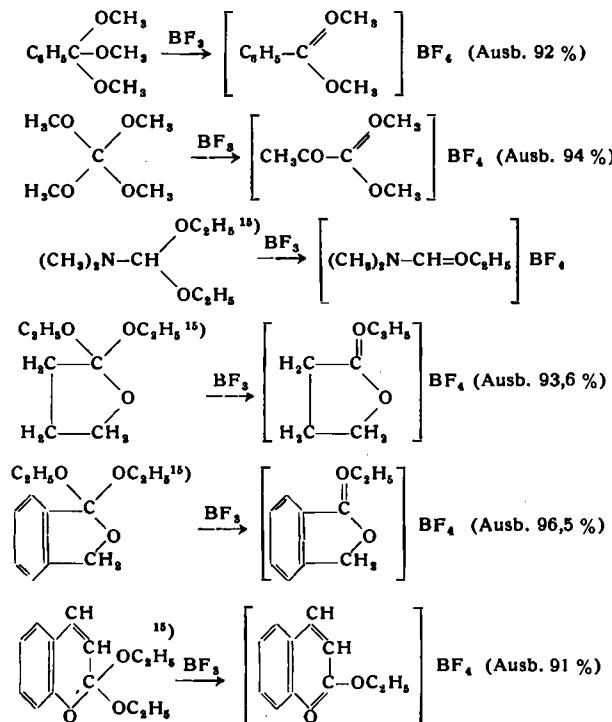
¹⁴⁾ Aus dem Cyclohexanon- bzw. Cyclopentanon-dimethyl-acetal entsteht z. B. bei der Einwirkung von Borfluorid Dodekahydro-triphenyl (Ausb. 40%) bzw. Triscyclo-trimethylenbenzol (Ausb. 31%). Vgl. auch die von R. Paul u. S. Tchelitcheff (Bull. Soc. chim. France (5) 17, 1155 [1951; 18, 844 [1952]) untersuchte Einwirkung von Borfluorid auf aliphatische Acetale, bei der durch Anlagerung der Acetale an die primär entstehenden Vinyläther β -Alkoxyaldehyd-acetale, $\text{RCH}(\text{OC}_2\text{H}_5)-\text{CHR}-\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, erhalten werden.

verläuft die Bildung ungesättigter tertiärer Oxoniumsalze in folgenden Fällen:

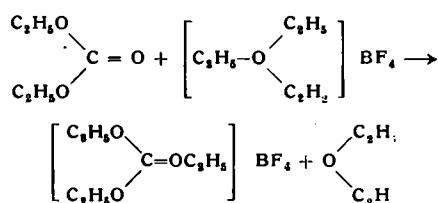


Orthosäureester

Bei den Orthosäureestern gelingt infolge der großen Resonanzstabilisierung der entstehenden Kationen die Überführung in die ungesättigten tertiären Oxoniumsalze ganz besonders leicht, z. B.:



Die Mehrzahl der so entstehenden ungesättigten tertiären Oxoniumfluoborate lassen sich aus den ihnen zu Grunde liegenden Carbonyl-Verbindungen (Estern bzw. Lactonen) durch Umsetzung mit Triäthyl-oxoniumfluoborat gewinnen, z. B.:



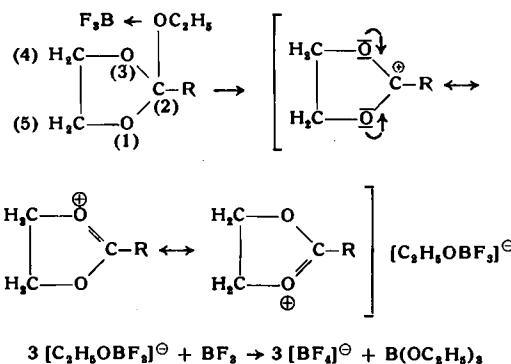
¹⁶⁾ Die Herstellung dieser Orthosäureester wird an anderer Stelle beschrieben.

Nur beim Benzoesäureester gelingt eine derartige Umsetzung nicht. Auf Grund der starken Resonanzstabilisierung der Kationen, zeichnen sich diese Oxoniumsalze durch eine bemerkenswerte Beständigkeit aus. Das gilt vor allem für die aus den Ortho-kohlensäureestern, dem Diäthoxyphthalid und dem α,α -Diäthoxy-benzopyran entstehenden Oxoniumsalze, bei denen die Zahl der möglichen Grenzstrukturen besonders groß ist.

2-Alkoxy-1,3-dioxolane

Die bei weitem interessantesten und aufschlußreichsten Ergebnisse wurden bei der Einwirkung von Borfluorid auf die vom 1,3-Dioxolan abgeleiteten, ringförmigen Orthosäureester, die 2-Alkoxy-1,3-dioxolane erzielt, die in einfacher Weise durch Umesterung der acyclischen Orthosäureester mit 1,2-Glykolen erhalten werden¹⁶⁾.

Die Bildung der 1,3-Dioxolenium-fluoborate, wie wir diese neue Klasse von ungesättigten, tertiären Oxoniumsalzen bezeichnen möchten, aus den 2-Alkoxy-1,3-dioxolanan verläuft in der üblichen Weise:



Im Gegensatz zu allen bisher besprochenen Acetalen und Orthosäureestern führt die Komplexbildung der 2-Alkoxy-1,3-dioxolane mit Borfluorid nicht in allen Fällen zu einer Ionisation der C-OR-Bindung und damit zur Bildung eines Oxoniumsalzes. Vielmehr bleibt bei einer ganzen Reihe von 2-Alkoxy-1,3-dioxolanan die Reaktion bei der Bildung der Borfluorid-Verbindungen stehen, bei denen wie bereits hervorgehoben, eine Disproportionierung nicht eintritt.

Man kann leicht vorhersagen, welche konstitutionellen Bedingungen die Ionisation der C-OR-Bindung und damit die Entstehung der Dioxolenium-fluoborate begünstigen. Die erste Voraussetzung ist eine hinreichend hohe Elektronendichte an dem die Alkoxy-Gruppe tragenden Kohlenstoffatom 2. Sie kann erreicht werden durch Einführung geeigneter elektronenabstoßender Gruppen an dem gleichen Kohlenstoffatom. Darüber hinaus wird die Entstehung des Kations begünstigt durch eine hohe Elektronendichte an den beiden Sauerstoffatomen des Dioxolan-Ringes, die dem Kohlenstoffatom 2 die Möglichkeit gibt, die bei der Ionisation entstehende Elektronenlücke durch Übernahme eines Elektronenpaars vom Sauerstoffatom wieder aufzufüllen.

Die Tabelle 1 bringt eine Zusammenstellung der bisher von uns untersuchten 2-Alkoxy-1,3-dioxolane, und zwar sind in der linken Spalte diejenigen Alkoxydioxolane aufgeführt, die bei der Behandlung mit Borfluorid ein Dioxolenium-fluoborat liefern, in der rechten Spalte die hinsichtlich ihrer Konstitution möglichst ähnlichen Alkoxydioxolane, bei denen die Reaktion bei der Bildung der Borfluorid-Verbindung stehen bleibt.

¹⁶⁾ V. G. Mkitarjan, Chem. Zbl. 1940 II, 2302; E. A. Alexander u. M. H. Busch, J. Amer. chem. Soc. 74, 554 (1952).

Tabelle 1

Einfluß der Elektronendichte an dem Kohlenstoffatom 2

Es liefern ein Dioxoleniumsalz	Die Reaktion bleibt bei BF_3 -Verbindung stehen
$\text{H}_3\text{C}-\text{O} \quad \text{OC}_2\text{H}_5$ 1. $\text{C} \leftarrow \text{CH}_3$ (Ausb. 93,2 %)	4. $\text{H}_3\text{C}-\text{O} \quad \text{OC}_2\text{H}_5$ $\text{C}-\text{H}$
$\text{H}_3\text{C}-\text{O} \quad \text{OC}_2\text{H}_5$ 2. $\text{C} \leftarrow \text{C}_2\text{H}_5$ (Ausb. 96 %)	5. $\text{H}_3\text{C}-\text{O} \quad \text{OC}_2\text{H}_5$ $\text{C} \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}$
$\text{H}_3\text{C}-\text{O} \quad \text{OC}_2\text{H}_5$ 3. $\text{C} \leftarrow \text{C}_6\text{H}_5$ (Ausb. 89 %)	

Wie man sieht, entspricht die Bedeutung der Elektronendichte an dem Kohlenstoffatom 2 für die Bildung von Dioxoleniumsalzen in jeder Beziehung den Erwartungen. Bei dem nichtsubstituierten 2-Äthoxy-1,3-dioxolan (Nr. 4) bleibt die Reaktion bei der Bildung der Borfluorid-Verbindung stehen. Ersetzt man das Wasserstoffatom in 2-Stellung durch eine Methyl-, Äthyl- oder Phenyl-Gruppe, so liefern die entsprechenden 2-Äthoxydioxolane ganz glatt Dioxoleniumsalze. Sehr charakteristisch ist der Unterschied zwischen der elektronenabstoßenden Methyl-Gruppe und der elektronenanziehenden Chlormethyl-Gruppe. Das 2-Methyl-2-äthoxy-1,3-dioxolan (Nr. 1) liefert glatt ein Dioxoleniumsalz, während das 2-Chlormethyl-2-äthoxy-1,3-dioxolan (Nr. 5) hierzu nicht befähigt ist.

Tabelle 2

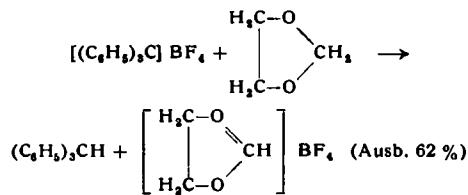
Einfluß der Elektronendichte an den Sauerstoffatomen des Dioxolan-Ringes

Es liefern ein Dioxoleniumsalz	Die Reaktion bleibt bei BF_3 -Verbindung stehen
$\text{CH}_3 \rightarrow \text{HC}-\text{O} \quad \text{OC}_2\text{H}_5$ 6. $\text{C}-\text{CH}_3$ (Ausb. 97 %)	10. $\text{CH}_2\text{Cl} \leftarrow \text{HC}-\text{O} \quad \text{OC}_2\text{H}_5$ $\text{C}-\text{CH}_3$
$(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{O} \quad \text{OC}_2\text{H}_5$ 7. $\text{C}-\text{H}$ (Ausb. 56 %)	11. $\text{H}_3\text{C}-\text{O} \quad \text{OC}_2\text{H}_5$ $\text{C}-\text{H}$
$(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{O} \quad \text{OC}_2\text{H}_5$ 8. $\text{C}-\text{H}$ (Ausb. 66,5 %)	12. $\text{CH}_3-\text{HC}-\text{O} \quad \text{OC}_2\text{H}_5$ $\text{C}-\text{H}$
$(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{O} \quad \text{OC}_2\text{H}_5$ 9. $\text{C}-\text{H}$ (Ausb. 63,5 %)	

Der Einfluß der Elektronendichte an den Sauerstoffatomen 1 und 3 des Dioxolan-Ringes ist gleichfalls in jeder Beziehung eindeutig. Auch hier zeigt sich der charakteristische Unterschied zwischen der Methyl- und Chlormethyl-Gruppe. Das 2,4-Dimethyl-2-äthoxy-1,3-dioxolan (Nr. 6) liefert mit Borfluorid quantitativ ein Dioxoleniumsalz, nicht dagegen das 2-Methyl-2-chlormethyl-2-äthoxy-1,3-dioxolan (Nr. 10). Die Wirkung der Methylierung an den Kohlenstoffatomen 4 und 5, die die Elektronendichte an den Sauerstoffatomen erhöht, zeigt sich bei einem Vergleich der Äthoxydioxolane Nr. 7, 8, 11 und 12. Eine Methyl-Gruppe in 4-Stellung (Nr. 12) reicht noch nicht aus, um der Borfluorid-Verbindung des 2-Äthoxy-1,3-dioxolans die Fähigkeit zur Ionisation zu verleihen, während das 4,4-Dimethyl-, 4,4,5-Trimethyl- und 4,4,5,5-Tetramethyl-dioxolan (Nr. 7-9) sehr leicht ionisieren und demgemäß glatt Dioxoleniumsalze liefern.

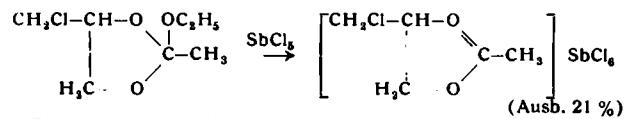
Während die Dioxolenium-fluoroborate, wie alle tertiären Oxoniumsalze, leicht und gut kristallisieren, sind die bisher von uns dargestellten Borfluorid-Verbindungen, abgesehen von der Borfluorid-Verbindung des 2-Äthoxy-1,3-dioxolans, flüssig und daher schwierig in reiner Form zu gewinnen. Ihre Konstitution haben wir dadurch bewiesen, daß wir sie durch Behandlung mit 2,6-Dimethylpyron, das eine sehr stabile Borfluorid-Verbindung bildet und daher befähigt ist, anderen Borfluorid-Verbindungen das Borfluorid zu entreißen, in die ursprünglichen Orthosäureester zurückverwandeln. Daß das 2,6-Dimethylpyron aus dem BF_3 -Ion kein Borfluorid abspaltet, davon haben wir uns überzeugt¹⁷⁾.

Es bleibt nur noch der Einwand übrig, daß die aus den 2-Alkoxy-1,3-dioxolanan der rechten Spalte zu erwartenden Dioxolenium-fluoroborate aus irgendeinem Grunde nicht existenzfähig sind, oder nicht kristallisieren. Dieser Einwand konnte dadurch ausgeschaltet werden, daß es uns im Verlaufe einer ganz anderen Untersuchung, die sich mit der Aufklärung des Reaktionsmechanismus der bekannten Reduktion des Triphenylchlormethans mit Äther und Aluminiumchlorid zum Triphenylmethan beschäftigt, gelang, das einfache 1,3-Dioxolenium-fluoroborat, das aus dem 2-Äthoxy-1,3-dioxolan mit Borfluorid nicht entsteht, herzustellen. An dieser Stelle sei nur die einfache Reaktionsgleichung wiedergegeben¹⁸⁾:



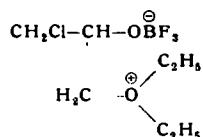
Das Oxoniumsalz gleicht in seinen Eigenschaften und seiner Kristallisationsfähigkeit völlig dem 2-Methyl-1,3-Dioxolenium-fluoroborat aus dem 2-Äthoxy-2-methyl-1,3-dioxolan (Nr. 1).

Das Antimonpentachlorid wirkt infolge der hohen Aufladung des Zentralatoms stärker polarisierend als das Borfluorid. Infolgedessen gehen in einzelnen Fällen auch solche 2-Alkoxy-1,3-dioxolane, bei denen die Reaktion mit Borfluorid bei der Bildung der Komplexverbindung stehen bleibt, mit Antimonpentachlorid in 1,3-Dioxolenium-hexachloroantimonate über. Allerdings verläuft in diesem Falle die Oxoniumsalzbildung meist langsam und mit mäßigen Ausbeuten, z. B.:



Das unterschiedliche Verhalten der 1,3-Dioxolane bei der Behandlung mit Borfluorid bzw. Antimonpentachlorid darf als eindeutiger Beweis dafür angesehen werden, daß die Bildung der Oxoniumsalze aus den Komplex-Verbindungen der Acetale und Orthosäureester ganz allgemein die Folge einer echten Ionisation der C-OR-Bindung darstellt.

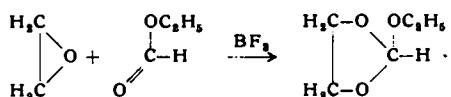
¹⁷⁾ Auch aus dem inneren tertiären Oxoniumsalz



kann das Borfluorid, nicht einmal bei der Behandlung mit Tri-methylamin, eliminiert werden.

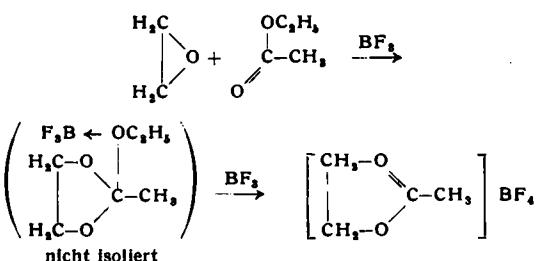
¹⁸⁾ Über diese mit Dipl.-Chem. Hans Morsel (Diplomarbeit Marburg 1955) durchgeführten Untersuchungen wird an anderer Stelle berichtet.

Die beschriebenen Ergebnisse über das Verhalten der 2-Alkoxy-1,3-dioxolane gegenüber Borfluorid wird in willkommener Weise bestätigt durch z. T. schon lange zurückliegende Untersuchungen über die Einwirkung von Carbonsäureestern auf Epoxyde in Gegenwart von Borfluorid. Wie wir fanden, addiert sich Ameisensäureester in Gegenwart katalytischer Mengen Borfluorid an Epoxyde unter Bildung von 2-Alkoxy-1,3-dioxolanen:

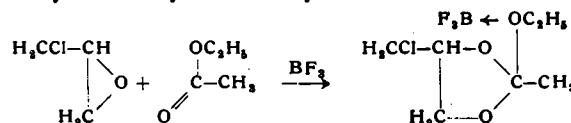


Die Ausbeuten sind bei Verwendung von Äthyleneoxyd mäßig (29%), bei Verwendung von Epichlorhydrin dagegen befriedigend (60%). Mit äquivalenten Mengen Borfluorid erhält man an Stelle der freien Alkoxydioxolane deren Borfluorid-Verbindungen.

Essigester addiert sich an Epoxyde nur bei Verwendung äquivalenter Mengen Borfluorid und zwar erhält man mit Äthyleneoxyd in guter Ausbeute (80,5%) das 2-Methyl-1,3-dioxolenium-fluoborat:



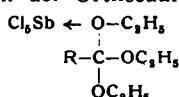
Mit Epichlorhydrin bleibt die Reaktion dagegen bei der Bildung der ölichen Borfluorid-Verbindung des 4-Chlormethyl-2-methyl-2-äthoxydioxolans stehen.



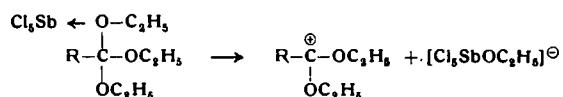
Durch Behandlung des Rohprodukts mit 2,6-Dimethylpyron erhält man das der Borfluorid-Verbindung zu Grunde liegende 4-Chlormethyl-2-methyl-2-äthoxydioxolan in einer Ausbeute von 40%. Ein erheblicher Teil des Epichlorhydrins wird durch das Borfluorid polymerisiert. Dieser uns seinerzeit ganz unverständliche verschiedenartige Verlauf der einander nahe verwandten Reaktionen wurde durch die Untersuchungen über die Einwirkung von Borfluorid auf die 2-Äthoxy-1,3-dioxolane befriedigend aufgeklärt.

Synthese von Trialkyloxoniumsalzen

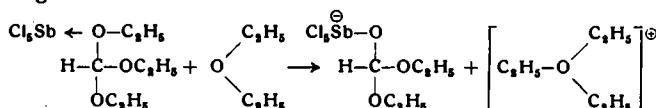
Es ist selbstverständlich, daß in den Antimonpentachlorid-Verbindungen der Orthosäureester



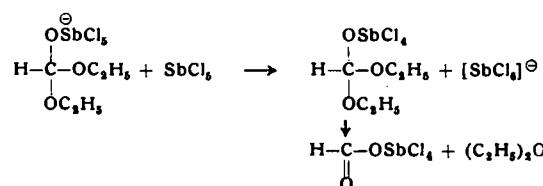
die beiden vom Äthersauerstoffatom ausgehenden OR-Bindungen stark polarisiert sind. Wie in den vorstehend beschriebenen Versuchen gezeigt wurde, tritt die Ionisation der Komplexverbindungen im allgemeinen in dem Sinne ein, daß sich das Kation mit der größten Resonanzstabilisierung bildet:



Unter bestimmten Reaktionsbedingungen wird jedoch auch die Bindung zwischen dem Sauerstoffatom und der Äthyl-Gruppe unter Abspaltung des Äthylkations gelöst. Läßt man z. B. Antimonpentachlorid in eine ätherische Lösung von Ortho-ameisensäureester eintropfen, so erhält man in quantitativer Ausbeute das Triäthyl-oxonium-hexachloroantimonat, entsprechend dem folgenden Schema:



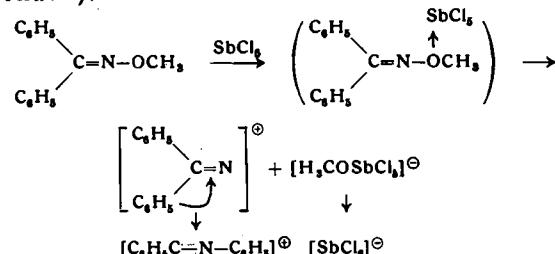
Das entstehende ROsBCl_5 -Anion disproportioniert sich dann in gewohnter Weise in Gegenwart von überschüssigem Antimonpentachlorid unter Bildung des SbCl_6^- -Anions und einer SbCl_4 -Verbindung, die sich aus dem Filtrat des Oxoiumsalzes leicht isolieren läßt¹⁹⁾:



Die gleiche Reaktion beobachteten wir bei der Einwirkung von Antimonpentachlorid auf eine ätherische Lösung von Orthobenzoësäureester und das 2-Äthoxy-1,3-dioxolan. Damit ist eine neue einfache Methode zur Herstellung der Trialkyloxoniumsalze gefunden, die allerdings bisher nur die Trialkyloxonium-hexachloroantimonate liefert hat, da eine gleichartige Reaktion bei der Einwirkung von Borfluorid auf Orthosäureester bisher nicht beobachtet wurde.

Die Beckmannsche Umlagerung

Wir haben dann noch versucht, die rasche Disproportionierung der ROBF_3 - und ROsBCl_5 -Anionen und die dadurch bedingte Stabilisierung der Kationen zum Nachweis einer Ionisation auch bei anderen Verbindungen zu verwenden. Geeignet schien für diesen Zweck die Beckmannsche Umlagerung der Oximäther. Läßt man unter sehr sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemperatur Antimonpentachlorid auf Benzophenonoxim-O-methyläther einwirken, so erhält man ein sog. Nitriliumsalz, das N-Phenyl-benzonitrilium-hexachloroantimonat²⁰⁾:



Der Reaktionsverlauf ähnelt weitgehend der Bildung der ungesättigten tertiären Oxoniumsalze bei der Einwirkung von Borfluorid bzw. Antimonpentachlorid auf die Acetale und Orthosäureester, nur daß in diesem Falle nicht nur das Anion, sondern auch das Kation sich stabilisiert. Auf-

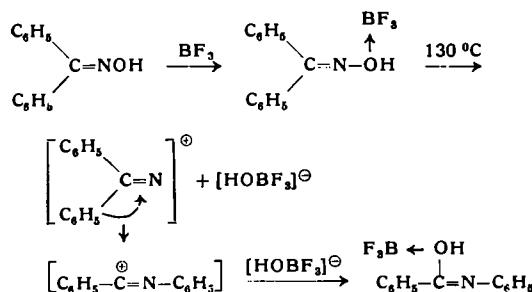
¹⁹⁾ Die Reaktion scheint bei Änderung der Mengenverhältnisse z. T. noch weiter zu gehen unter Bildung chlorärmerer Antimon-Verbindungen, da die Ausbeute an Oxoniumsalz bei Zugrundelegung obiger Reaktionsgleichung 100 % weit übersteigt.

²⁰⁾ Die Einwirkung von Antimonpentachlorid auf den Benzophenonoxim-O-methyläther ist bereits von W. Theilacker und Mitarb. (Liebigs Ann. Chem. 563, 104 [1948]) untersucht worden, die allerdings zu etwas anderen Ergebnissen gelangt sind wie wir.

fallenderweise hat sich eine Umlagerung der fertigen $SbCl_5$ -Verbindung des Oximäthers, die sich leicht beim Arbeiten in ätherischer Lösung isolieren läßt, in das Nitriliumsalz bisher nicht erreichen lassen. Den Grund hierfür vermochten wir bisher nicht aufzuklären^{21).}

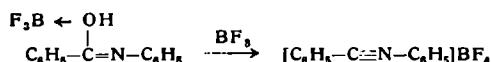
Die Entstehung von Nitriliumsalzen bei der Beckmannschen Umlagerung ist nur ein Ausnahmefall und ist auf das oben gegebene Beispiel und analoge Fälle beschränkt, bei denen das auftretende Anion sich außerordentlich rasch in ein solches verwandelt, das sich nicht mehr an Kohlenstoff zu addieren vermag. Andernfalls wird das Anion durch die Nitrilium-Ionen, die ähnlich wie die von den Carbonyl-Verbindungen abgeleiteten tertiären Oxonium-Ionen in erster Linie als Carbonium-Ionen reagieren, eingefangen unter Bildung von Derivaten der Säureamide.

Ein charakteristisches Beispiel hierfür fanden wir bei der Einwirkung von Borfluorid auf das Benzophenonoxim. Letzteres bildet leicht eine sehr stabile BF_3 -Verbindung, die sich beim Erhitzen auf 120–130 °C, in einem geeigneten Lösungsmittel in die Borfluorid-Verbindung des Benzanilids umlagert:



Das bei der Ionisation der BF_3 -Verbindung des Benzophenonoxims auftretende $HOBF_4^-$ -Anion disproportioniert sich nicht rasch genug, um dem Einfangen durch das entstehende Nitrilium-Ion zu entgehen.

Daß jedoch auch das $HOBF_4^-$ -Anion in Gegenwart von Borfluorid einer langsam verlaufenden Disproportionierung unterliegt, ergibt sich daraus, daß die Borfluorid-Verbindung des Benzanilids beim längeren Stehenlassen mit Borfluoridätherat in das N-Phenyl-benzonitrilium-fluoroborat übergeht.:



Selbstverständlich kann man das Nitrilium-fluoroborat auch direkt aus dem Benzophenonoxim erhalten, wenn man es einer energischen Behandlung mit Borfluorid unterwirft, z. B. beim 6stündigen Kochen mit Borfluoridätherat (Ausbeute 85%).

Die Umlagerung des Benzophenonoxims mit Borfluorid ist noch aus einem anderen Grunde bemerkenswert. In der Borfluorid-Verbindung des Benzanilids ist das Borfluorid außerordentlich locker gebunden, so daß es bereits

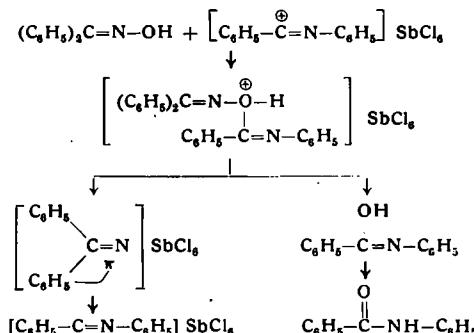
²¹⁾ Die Verhältnisse liegen ganz ähnlich wie bei der von W. Theilacker u. H. Mohl (Liebigs Ann. Chem. 563, 99 [1948]) untersuchten Umlagerung des Benzophenon-chlorimins. Auch hier erfährt das Chlorimin bei der Behandlung mit Antimonpentachlorid in Tetrachlorkohlenstoff oberhalb 45 °C eine glatte Beckmannsche Umlagerung, während sich die bei tieferen Temperaturen leicht isolierbare $SbCl_5$ -Verbindung in keiner Weise hat umlagern lassen, was wir bestätigen können. Die bei der Umlagerung des Chlorimins mit Antimonpentachlorid entstehende Verbindung ist, wie wir feststellten, mit dem aus dem Oximäther mit Antimonpentachlorid erhaltenen N-Phenyl-benzonitrilium-hexachloroantimonat identisch.

bei der Behandlung mit Äther in der Kälte quantitativ eliminiert wird unter Hinterlassung von Benzanilid. Da das Benzophenonoxim, wie bereits bemerkt, eine sehr stabile Borfluorid-Verbindung bildet, vermag es der bei der Umlagerung entstandenen Borfluorid-Verbindung des Benzanilids das Borfluorid zu entreißen, d. h. die Beckmannsche Umlagerung des Benzophenonoxims gelingt auch mit katalytischen Mengen Borfluorid, ein bei der Beckmannschen Umlagerung nur selten beobachteter Fall.

Angesichts des technischen Interesses, das eine katalytische Beckmannsche Umlagerung besitzt, sei als Abschluß dieser Übersicht noch ein zweites derartiges Beispiel kurz behandelt.

Das erwähnte N-Phenyl-benzonitrilium-Ion addiert als Carbonium-Ion nicht nur Anionen, wie in dem eben behandelten Beispiel, sondern auch neutrale nucleophile Moleküle, z. B. Äther unter Bildung von Oxoniumsalzen. In gleicher Weise vermag sich auch das Benzophenonoxim an das Nitrilium-Ion anzulagern.

Nun sind bekanntlich in den Oxonium-Ionen infolge der positiven Aufladung des Zentralatoms, die Liganden außerordentlich locker an das Sauerstoffatom gebunden, so daß sie sich leicht als Kationen von demselben ablösen. Das geschieht auch bei dem durch Anlagerung von Benzophenonoxim an das N-Phenyl-benzonitrilium-hexachloroantimonat entstehenden Oxoniumsalz. Das sich ablösende Kation ist in diesem Falle ein Nitronium-Ion, das sich sofort in das N-Phenyl-benzonitrilium-Ion umlagert, während der zurückbleibende Rest sich zu Benzanilid isomerisiert:



Das Nitrilium-Ion wird also im Verlaufe der Reaktion immer wieder zurückgebildet und wirkt daher als echter Katalysator. Es ist also möglich, das Benzophenonoxim mit katalytischen Mengen N-Phenyl-benzonitrilium-hexachloroantimonat (2 Molproz.) mit guten Ausbeuten direkt in Benzanilid umzulagern^{22).}

Der Überblick über neue organische Ionenreaktionen sei damit abgeschlossen. Die Arbeiten wären unmöglich gewesen ohne die geschickte Mitwirkung zahlreicher Mitarbeiter, deren Namen oben angeführt sind. Aber auch von anderer Seite habe ich große Unterstützung gefunden, so durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, den Fonds der Chemie, die Farbenfabriken Bayer A. G. und die Firma Schering A. G., Berlin. Ihnen allen möchte ich auch an dieser Stelle aufrichtig danken.

Eingeg. am 14. Mai 1955 [A 654]

²²⁾ Die Reaktion erinnert stark an die katalytische Wirkung des Benzanilid-imidchlorids bei der Umlagerung des Benzophenonoxims mit gasförmiger Salzsäure (A. W. Chapman, J. chem. Soc. [London] 1935, 1223).