

3. aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum der wäßrigen Lösung von (5), das nur aus einem Signal besteht; die chemische Verschiebung liegt mit $21,2 \pm 1$ ppm^[2], bezogen auf 85-proz. H_3PO_4 , im Bereich der für Metaphosphate^[3] beobachteten Verschiebungen, und

4. aus der Position des Oktametaphosphatflecks auf dem zweidimensionalen Papierchromatogramm, durch die es als Glied der homologen Reihe der Metaphosphate mit einem Anion, das größer als das des Hexametaphosphates ist, charakterisiert wird.

Die Ringgröße, d.h. die Zahl der PO_3 -Gruppen pro Anion, wurde wie bei den kürzlich isolierten Penta- und Hexameta-phosphaten durch alkalische Ringspaltung in 0,2 N NaOH ermittelt^[4]: Das cyclische Anion des Oktametaphosphates wird dabei primär zu Oktaphosphat mit kettenförmigem Anion gespalten, das papierchromatographisch nachgewiesen wurde.

Die Spaltung des sechzehngliedrigen cyclischen Anions erfolgt jedoch so langsam, daß der größte Teil des gebildeten Oktaphosphates zu niedermolekularen Polyphosphaten und Trimetaphosphat abgebaut wird, bevor alles Oktametaphosphat gespalten worden ist.

Die erstmalig in Substanz hergestellten Oktametaphosphate ähneln mehr den hochmolekularen Polyphosphaten als den Tri- oder Tetra-metaphosphaten. Sie zeigen z.B. in Lösung ein ähnlich gutes Komplexbildungsvermögen wie Triphosphat und die höhermolekularen Polyphosphate. In ihrer Beständigkeit gegenüber nucleophilen Agentien gleichen die Oktametaphosphate dagegen den sehr beständigen Hexametaphosphaten^[4,5].

Eingegangen am 25. September und 30. Oktober 1967 [Z 657]

[*] Dr. U. Schülke

Institut für Anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin
DDR 1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 5

[1] E. Thilo u. I. Grunze, Z. anorg. allg. Chem. 290, 223 (1957).

[2] Für die Aufnahme des NMR-Spektrums danke ich Herrn Dr. G. Engelhardt.

[3] E. Fluck, Z. Naturforsch. 20b, 505 (1965).

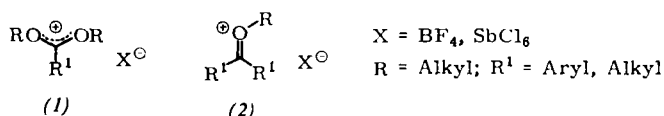
[4] E. Thilo u. U. Schülke, Angew. Chem. 75, 1175 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 742 (1963); Z. anorg. allg. Chem. 341, 293 (1965).

[5] E. J. Griffith u. R. L. Buxton, Inorg. Chem. 4, 549 (1965).

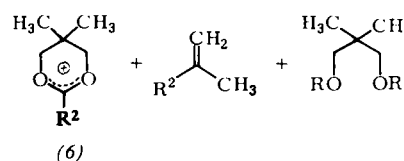
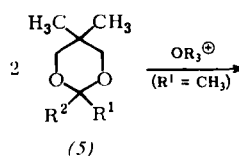
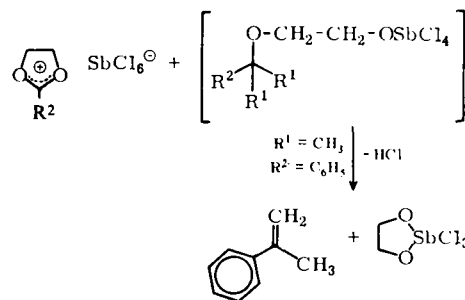
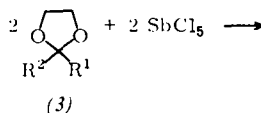
Dialkoxycarbonium-Ionen aus Ketalen durch Alkyl-Abspaltung mit Carbonium-Ionen^[1]

Von S. Kabuß[*]

Während Dialkoxycarbonium-Salze (1) durch Umsetzung von Orthocarbonsäureestern mit Lewis-Säuren im allgemeinen in guten Ausbeuten erhalten werden^[2], sind Monoalkoxycarbonium-Salze (2) durch analoge Reaktion von Ketalen mit Lewis-Säuren nur in Ausnahmefällen zugänglich^[2b].



Wir haben beobachtet, daß Ketale bei der Einwirkung von Lewis-Säuren (SbCl_5 oder BF_3) in CH_2Cl_2 oder SO_2 bereits unterhalb Raumtemperatur unter zwischenmolekularer Alkylwanderung zu Dialkoxycarbonium-Ionen, also Carbon-säurederivaten, und Äthern tertiärer Alkohole disproportionieren. Letztere gehen unter den Reaktionsbedingungen in Olefine über, die als Dimere oder Oligomere anfallen. Bei Verwendung cyclischer Ketale, z.B. (3) oder (5), können die



Ketal (3)		Reagents	(4), Ausb. (%)
R ²	R ¹		
CH ₃	CH ₃	BF ₃ /OR ₂	20
CH ₃	CH ₃	SbCl ₅	15
CH ₃	CH ₃	O(C ₂ H ₅) ₂ ⁺ BF ₄ ⁻	33
CH ₃	C ₂ H ₅	O(C ₂ H ₅) ₂ ⁺ BF ₄ ⁻	24 [a]
CH ₃	n-C ₃ H ₇	O(C ₂ H ₅) ₂ ⁺ BF ₄ ⁻	19 [a]
C ₆ H ₅	CH ₃	BF ₃ /OR ₂	41
C ₆ H ₅	CH ₃	SbCl ₅	ca. 30
C ₆ H ₅	CH ₃	O(C ₂ H ₅) ₂ ⁺ BF ₄ ⁻	42
C ₆ H ₅	CH ₃	HC(OC ₂ H ₅) ₂ ⁺ SbCl ₆ ⁻	49
C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅ -C(OC ₂ H ₅)CH ₃ ⁺ SbCl ₆ ⁻	52
C ₆ H ₅	CH ₃	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -C(OC ₂ H ₅)CH ₃ ⁺ SbCl ₆ ⁻	38 [b]
C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	O(C ₂ H ₅) ₂ ⁺ BF ₄ ⁻	24
C ₆ H ₅	i-C ₃ H ₇	O(C ₂ H ₅) ₂ ⁺ BF ₄ ⁻	< 5
p-CH ₃ -C ₆ H ₄	CH ₃	C ₆ H ₅ -C(OC ₂ H ₅)CH ₃ ⁺ SbCl ₆ ⁻	10 [c]

Ketal (5)		Reagents	(6), Ausb. (%)
R ²	R ¹		
CH ₃	CH ₃	HC(OC ₂ H ₅) ₂ ⁺ SbCl ₆ ⁻	29
C ₆ H ₅	CH ₃	O(C ₂ H ₅) ₂ ⁺ SbCl ₆ ⁻	47
C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂ Br/AgBF ₄	35

[a] Das 2-Äthyl- bzw. 2-n-Amyl-dioxolanium-Salz konnte NMR-spektroskopisch nur in Spuren nachgewiesen werden.

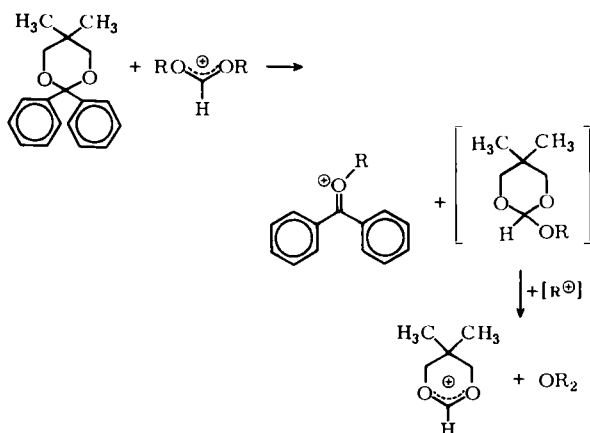
[b] Neben 25 % des p-Tolyl-Derivates (NMR-spektroskopische Analyse).

[c] Neben 45 % des Phenyl-Derivates (NMR-spektroskopische Analyse).

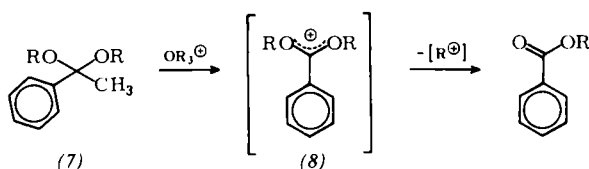
Dialkoxycarbonium-Salze, z.B. (4) oder (6), in kristalliner Form isoliert werden. Die Disproportionierung erfolgt auch bei Einwirkung von starken Alkylierungsmitteln, z.B. Trialkyloxonium- oder Dialkoxycarbonium-Salzen^[3] oder Alkylhalogenid-AgBF₄-Gemischen^[4], auf die Ketale.

Die Ausbeute an Dialkoxycarbonium-Salz hängt von der Struktur des Ketals ab. Die Reaktion verläuft besonders glatt bei Ketalen des Acetophenons, bei denen ausschließlich die Methylgruppe übertragen wird. Bei Homologen mit größeren Alkylresten ist die Ausbeute geringer. Abspaltung eines sekundären Alkylrestes, z.B. beim 2-Isopropyl-2-phenyldioxolan, gelingt nur noch in geringem Maße. Ketale von Dialkylketonen liefern die cyclischen 2-Alkyl-dialkoxycarbonium-Salze durchweg nur mit mäßigen Ausbeuten. Bei Ketalen un-

symmetrischer Di-n-alkylketone wird bevorzugt der größere Alkylrest übertragen. Benzophenonketale werden durch Alkylierungsmittel in Keton- und Alkohol-Komponente gespalten^[5], die beide mit dem Alkylierungsmittel zu Ketonium- bzw. Oxonium-Salzen weiterreagieren können.

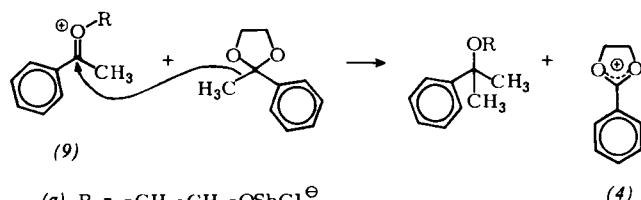


Offenkettige Ketale, z.B. (7), reagieren mit Trialkyloxonium-Salzen ebenfalls unter Disproportionierung; kristalline Dialkoxycarbonium-Salze, z.B. (8), konnten jedoch bisher nicht isoliert werden, da sie als starke Alkylierungsmittel mit Ketalen und Äthern^[3] weiterreagieren. Man isoliert mit 20



bis 30 % Ausbeute die Produkte der Entalkylierung, d.h. die Carbonsäureester.

Zwischenprodukte bei der Disproportionierung der Ketale dürften die (bisher nicht isolierten) Ketonium-Salze, z.B. (9a) bzw. (9b), sein, die mit überschüssigem Ketal unter Alkyl-Abspaltung reagieren^[6].



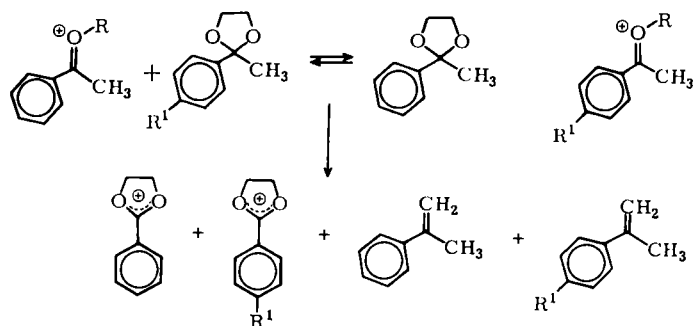
(a) $R = -CH_2-CH_2-OSbCl_5^+$

(b) $R = -CH_2-CH_2-OC_2H_5$

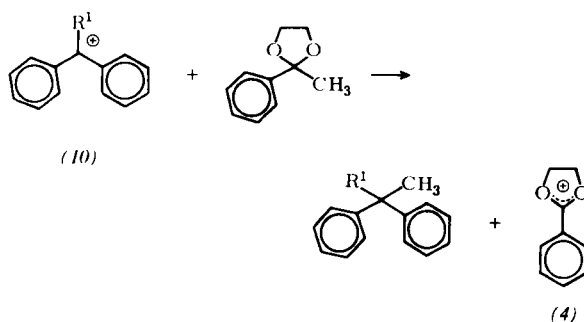
(c) $R = \text{Alkyl}$

Entsprechend gelingt die Bildung von Dialkoxycarboniumsalzen aus Ketalen auch durch Einwirkung von O-Alkylketonium-Salzen (9c), die durch Alkylierung von Ketonen mit Dialkoxycarbonium-Salzen in reiner kristallisierter Form erhältlich sind^[3].

Die Alkylabspaltung kann formal als neuer Typ der elektrophilen Substitution am gesättigten C-Atom aufgefaßt werden, wobei angreifende und austretende Gruppe Carbonium-Ionen sind. Unter Spaltung einer C-C-Bindung wird das schwächere Elektrophil (4) durch das stärkere (9) verdrängt. Leiten sich Ketonium-Salz und Ketal von zwei verschiedenen Ketonen ab, so liefern im allgemeinen beide Ausgangsverbindungen sowohl Dialkoxycarbonium-Salz als auch Olefin. Neben der Alkyl-Übertragung erfolgt also durch eine Folge von Alkoxy-Übertragungen^[7] ein rascher Austausch der funktionellen Gruppen^[8].



Wie die Alkoxycarbonium-Ionen (9) reagieren andere stabile Carbonium-Ionen, z.B. die von Volz und Mitarbeitern^[9] beschriebenen Diphenylcarbonium-Ionen (10) mit Ketalen unter Alkyl-Abspaltung^[10].



Mit Triphenylcarbonium-Salzen hingegen konnte bisher keine Alkyl-Abspaltung erreicht werden.

Eingegangen am 2. November 1967 [Z 645]

[*] Dr. S. Kabuß
Chemisches Laboratorium der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21

[1] Auszugsweise vorgetragen auf der Westdeutschen Chemiedozenten-Tagung, 11.-14. April 1967 in Saarbrücken.

[2] [a] H. Meerwein, K. Bodenbenner, P. Borner, F. Kunert u. K. Wunderlich, Liebigs Ann. Chem. 632, 38 (1960); [b] H. Meerwein in Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie. Thieme-Verlag, Stuttgart 1965, Bd. VI/3, S. 329.

[3] S. Kabuß, Angew. Chem. 78, 714 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 675 (1966).

[4] H. Meerwein, V. Hederich u. K. Wunderlich, Arch. Pharm. 291/63, 541 (1958).

[5] Die Spaltung in Keton- und Alkohol-Komponente tritt auch als Konkurrenzreaktion bei der Disproportionierung auf. Sie ist als Entalkylierung des Ketonium-Salzes aufzufassen.

[6] Die der Disproportionierung der Ketale analoge Reaktion der Acetale mit Alkylierungsmitteln, die unter Hydridübertragung verläuft, wurde bereits von Meerwein et al. [4,7] beschrieben. Die Autoren nahmen eine direkte Übertragung des Hydrids auf den Alkylrest des Alkylierungsmittels an. Es läßt sich jedoch zeigen, daß auch diese Reaktion eine Disproportionierung ist: Bei der Reaktion von 2-Phenyldioxolan mit Triäthylloxonium-Salz entstehen außer Dioxolanylium-Salz (4) nämlich Derivate des Benzylalkohols. Die Umsetzung verläuft also ebenfalls über Alkoxycarbonium-Salze (Aldehydium-Salze), die mit überschüssigem Acetal unter Hydrid-Abspaltung reagieren.

[7] H. Meerwein, V. Hederich, H. Morschel u. K. Wunderlich, Liebigs Ann. Chem. 635, 1 (1960).

[8] Diese Alkoxy-Übertragung verläuft, wie NMR-spektroskopisch nachweisbar ist, selbst noch bei -40°C . Die Alkyl-Abspaltung ist bei dieser Temperatur unmeßbar langsam.

[9] H. Volz, Angew. Chem. 75, 921 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 622 (1963); H. Volz u. W. D. Mayer, Tetrahedron Letters 1966, 5249.

[10] Über Alkylabspaltung durch Alkylcarbonium-Ionen s. G. A. Olah u. J. Lukas, J. Amer. chem. Soc. 89, 4739 (1967).