

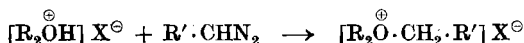
### 135. Friedrich Klages und Herbert Meuresch: Die Darstellung von Trialkyloxonium-Salzen mit Hilfe von Diazoparaffinen\*) \*\*)

[Aus dem Chemischen Universitäts-Laboratorium München]

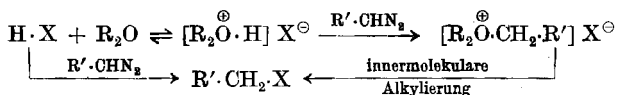
(Eingegangen am 19. März 1952)

Es werden die Darstellung des Dimethyl- und des Diäthyloxonium-hexachloroantimonats, sowie deren Alkylierung zu verschiedenen Trialkyloxonium-hexachloroantimonaten mit Hilfe von Diazomethan und Diazoäthan beschrieben.

Die Trialkyloxonium-Salze können als stärkste Alkylierungsmittel, die wir kennen, nicht durch direkte Alkylierung von Äthern mit den üblichen Alkylierungsmitteln gewonnen werden, weil deren Alkylierungspotential für diese Reaktion nicht ausreicht. Ihre Darstellung ist H. Meerwein<sup>1)</sup> daher nur durch Koppelung der eigentlichen Alkylierungsreaktion mit einem energieliefernden Vorgang, nämlich der Bildung komplexer Ionen vom Typus des Fluoborat- oder Hexachloroantimonat-Ions, gelungen. Dagegen sollte die auf einem gänzlich anderen Reaktionsmechanismus beruhende Alkylierung mit Diazoparaffinen grundsätzlich die direkte Alkylierung geeigneter Ausgangsverbindungen (z. B. von Dialkyloxonium-Salzen) zu Trialkyloxonium-Salzen gestatten:



Die Verwirklichung dieses Gedankens wäre nicht nur als neuartige Bildungsweise der Trialkyloxonium-Salze, sondern auch als experimentelle Stütze unserer Vorstellung, daß die Diazoparaffine grundsätzlich alle genügend sauren Verbindungen – also sowohl ungeladene Wasserstoff-Verbindungen vom Typus  $H \cdot X$  als auch saure protonenabgebende Onium-Ionen ausreichender Acidität – zu alkylieren vermögen, von allgemeinem Interesse. Sie ist bisher jedoch nicht gelungen, weil bei allen derartigen Versuchen – z. B. der Alkylierung der ätherischen Lösungen starker Säuren, in denen zumindest eine teilweise Bildung der Dialkyloxonium-Salze anzunehmen ist – ausschließlich die neutralen Ester  $R \cdot X$  der eingesetzten Säure  $H \cdot X$  entstehen. Hierbei blieb die Frage offen, ob diese mangelnde Neigung zur Bildung von Trialkyloxonium-Ionen auf eine schnellere Reaktion der gegenüber den  $[R_2\overset{\oplus}{O}H]$ -Kationen stärker sauren Verbindung  $H \cdot X$  mit dem Diazoparaffin, oder auf eine nachträgliche Alkylierung des basischen Anions  $X^\ominus$  durch das entstandene Trialkyloxonium-Ion zurückzuführen ist:

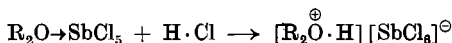


Eine direkte Bildung der Trialkyloxonium-Salze mit Hilfe der Diazoparaffin-Reaktion ist danach offenbar nur bei Verwendung stabiler Dialkyloxonium-Salze von komplexen Säuren, die keinerlei Neigung zur Einstellung eines „Dis-

\*) Herrn Geheimrat Professor Dr. H. Wieland in dankbarer Verehrung zu seinem 75. Geburtstag. \*\*) Teil der Doktordissertat. H. Meuresch, München, voraussichtlich 1953.

<sup>1)</sup> H. Meerwein u. Mitarbb., Journ. prakt. Chem. [2] 147, 257 [1937], 154, 82 [1939].

soziationsgleichgewichtes“ mit einer ungeladenen Verbindung  $H \cdot X$  mehr erkennen lassen, zu erwarten. Doch ist gerade diese Verbindungsklasse bisher nur sehr wenig erforscht<sup>2)</sup>, so daß wir uns zunächst einmal der Darstellung eines geeigneten Ausgangsmaterials zuwandten. Sie gelang ohne Schwierigkeiten in der – der Bildung der Trialkyloxonium-Salze aus Ätherat und Alkylhalogenid nach Meerwein<sup>1)</sup> analog verlaufenden – Umsetzung der Ätherate des Antimonpentachlorids mit Chlorwasserstoff bei tiefer Temperatur:



Die auf diesem Wege gewonnenen Dimethyl- und Diäthylloxonium-hexachloroantimonate sind weiße, gut kristallisierende, erst oberhalb 100° unter Zersetzung schmelzende, salzartige Verbindungen, die zur Bildung sehr stabiler Ätherate<sup>3)</sup> neigen. Sie können daher nur bei vollständigem Ätherausschluß in Form der reinen Salze gewonnen werden. Sowohl die ätherfreien Verbindungen als auch die Ätherate sind in flüssigem Schwefeldioxyd, Äthylenchlorid und Nitromethan (bei Vermeidung von Temperaturerhöhungen über +10°) unzersetzt löslich und zeichnen sich gegenüber den durchaus luftbeständigen Trialkyloxonium-hexachloroantimonaten vor allem durch eine starke Hygroskopizität aus. Durch flüssiges Wasser werden sie infolge der Möglichkeit eines Protonenüberganges sehr schnell zerstört, eine Reaktion, die man zur Befreiung der etwas wasserbeständigeren Trialkyloxonium-Salze von noch anhaftenden minderalkylierten Produkten verwenden kann.

Zur Herstellung der tertiären Salze wurden beide ätherfreien Dialkyloxonium-hexachloroantimonate in Äthylenchlorid als indifferentem Medium zunächst mit einer Äthylenchlorid-Lösung von Diazomethan versetzt, wobei in stürmischer Reaktion Trimethyl- und Diäthylmethyloxonium-hexachloroantimonat entstanden. Ähnlich konnten, wenn auch vorerst nur in qualitativ durchgeführten Vorversuchen, durch Zusatz einer ätherischen Lösung von Diazoäthan Dimethyläthyl- und Triäthylloxonium-hexachloroantimonat gewonnen werden. Die Ausbeuten waren bei den Diazomethan-Versuchen durchweg gut, so daß sich das Verfahren auch zur präparativen Darstellung dieser Trialkyloxonium-Salze eignet.

Über die beschriebene Alkylierung der Dialkyloxonium-Salze hinaus wurde eine weitere Reaktion der Diazoparaffine mit den entstandenen Trialkyloxonium-Salzen beobachtet. Diese interessante neuartige Reaktionsmöglichkeit der aliphatischen Diazoverbindungen, deren nähere Beschreibung wir einer späteren Veröffentlichung vorbehalten, wirkt sich auf die Bildungsreaktion der Trialkyloxonium-Salze insofern etwas störend aus, als man zur Erzielung reiner Präparate stets mit einem geringen Unterschuß der Diazoverbindung arbeiten und anschließend gegebenenfalls die nicht umgesetzte Dialkyloxonium-Verbindung in der angegebenen Weise mit Wasser zerstören muß.

Die Untersuchung wurde mit Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt.

<sup>2)</sup> U. W. sind bisher lediglich in der uns erst später zugänglich gewordenen Dissertat. von W. Hütz (Marburg 1938) die Ätherate einiger Diäthylloxonium-Salze von komplexen Halogenosäuren beschrieben.

<sup>3)</sup> Über die Struktur der Ätherate können noch keine Aussagen gemacht werden. Doch ist der Äther ohne Zweifel sehr fest gebunden, da er bisher – selbst durch mehrstdg. Erwärmen i. Hochvak. auf 50° gegen eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle – ohne Zerstörung der Substanz nicht wieder abgespalten werden konnte.

### Beschreibung der Versuche

1.) Antimonpentachlorid-dimethylätherat: In einem auf  $-70^{\circ}$  gekühlten, mit eingeschliffenem Tropftrichter und einer Vorrichtung zum Durchleiten eines Gasstromes versehenen, gegen die Atmosphäre völlig abschließbaren Reaktionsgefäß werden 75 g Antimonpentachlorid unter kräftigem Rühren mit einem trockenen Stickstoffstrom innerhalb etwa 20 Min. in 200 ccm trockenen Dimethyläther eintropfen gelassen. Nach halbstdg. Stehenlassen saugt man den überstehenden, bei vorsichtigem Arbeiten völlig farblosen Dimethyläther mit Hilfe einer Tauchfritte ab – wobei man durch einen kräftigen Stickstoffstrom das Eindringen von Luftfeuchtigkeit auch bei geöffnetem Gefäß vermeidet – und wäscht das entstandene Ätherat mehrmals mit je etwa 100 ccm Dimethyläther nach. Es ist nach vorsichtigem Abdampfen des Äthers bei Zimmertemperatur, zuletzt i. Vak., für die im gleichen Gefäß erfolgende Weiterbehandlung genügend rein; Ausb. nahezu quantitativ.

2.) Dimethyloxonium-hexachloroantimonat: Das vorstehend beschriebene Ätherat wird bei  $-70^{\circ}$  unter Rühren mit einem langsamen Stickstoffstrom in 200 ccm flüssigem Schwefeldioxyd gelöst, und die Lösung anschließend mit Chlorwasserstoff gesättigt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels bei Zimmertemperatur hinterbleibt das rohe Dimethyloxonium-Salz in nahezu quantitativer Ausbeute. Es kann durch Auflösen in Äthylenchlorid bei  $0^{\circ}$  und anschließendes Abkühlen auf etwa  $-25^{\circ}$  oder durch Auflösen in flüssigem Schwefeldioxyd bei  $-30^{\circ}$  und Abkühlen der auf  $\frac{1}{3}$  ihres Volumens eingeeengten Lösung auf  $-70^{\circ}$  verlustreich umkristallisiert werden; Schmp.  $116^{\circ}$  (Zers.) im zugeschmolzenen Rohr.

|  |                      |                 |
|--|----------------------|-----------------|
| $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}] \text{SbCl}_6$ (381.6) | Ber. Cl 55.75        | Sb 31.91        |
|  | Gef. Cl 56.00, 56.36 | Sb 32.28, 31.74 |

Die Chlor-Bestimmung wurde nach Zerstörung der organ. Substanz mit Natriumperoxyd in der IKA-Bombe<sup>4)</sup>, die Antimon-Bestimmung nach E. Schulek u. R. Wolstadt<sup>5)</sup> durchgeführt.

3.) Dimethylätherat des Dimethyloxonium-hexachloroantimonats: Führt man die soeben beschriebene Umsetzung des Antimonpentachlorid-dimethylätherats mit Chlorwasserstoff statt in Schwefeldioxyd-Lösung in Dimethyläther als Suspensionsmittel durch, so bleibt nach Abdampfen des Reaktionsmediums und Trocknen i. Hochvak. das Dimethylätherat des Dimethyloxonium-hexachloroantimonats in ebenfalls nahezu quantitativer Ausbeute zurück. Schmp. nach Umfällen aus Schwefeldioxyd-Lösung mit Dimethyläther  $112^{\circ}$  (Zers.) im zugeschmolzenen Rohr.

|   |                      |                 |
|---|----------------------|-----------------|
| $[\text{C}_4\text{H}_{13}\text{O}_2] \text{SbCl}_6$ (427.7) | Ber. Cl 49.75        | Sb 28.47        |
|   | Gef. Cl 49.51, 50.17 | Sb 28.40, 28.59 |

Die gleiche Substanz entsteht auch aus dem unter 2.) beschriebenen ätherfreien Dimethyloxonium-Salz, wenn man dessen Lösung in Schwefeldioxyd bei  $-40^{\circ}$  mit Dimethyläther versetzt und das gebildete Ätherat nach 1stdg. Stehen durch Eindunsten des Lösungsmittels oder Ausfällen mit überschüss. Dimethyläther abscheidet.

4.) Diäthyloxonium-hexachloroantimonat: Aus 75 g Antimonpentachlorid und 200 ccm trockenem Diäthyläther werden nach der unter 1.) gegebenen Vorschrift 80 g Antimonpentachlorid-diäthylätherat dargestellt, die bei Behandeln mit Chlorwasserstoff nach der unter 2.) gegebenen Vorschrift quantitativ in das gewünschte Diäthyloxonium-Salz übergehen. Anschließend wird das Reaktionsmedium mit Hilfe einer Tauchnutsche abgesaugt, bzw. zur Ausbeuteerhöhung bei Zimmertemperatur i. Vak. und Hochvak. verdampft und das Reaktionsprodukt wie oben aus Äthylenchlorid oder Schwefeldioxyd umkristallisiert; Schmp.  $137^{\circ}$  (Zers.) im zugeschmolzenen Rohr.

|  |                      |                 |
|--|----------------------|-----------------|
| $[\text{C}_4\text{H}_9\text{O}] \text{SbCl}_6$ (409.6) | Ber. Cl 51.94        | Sb 29.73        |
|  | Gef. Cl 51.83, 52.72 | Sb 29.85, 29.01 |

<sup>4)</sup> B. Wurzschnitt, Chem.-Ztg. **74**, 356 [1950].

<sup>5)</sup> Ztschr. analyt. Chem. **108**, 400 [1937].

5.) Diäthylätherat des Diäthyloxonium-hexachloroantimonats: Die Substanz wurde in Analogie zu dem unter 3.) beschriebenen Dimethylätherat durch Umsetzung des Antimonpentachlorid-diäthylätherats mit Chlorwasserstoff in Diäthyläther als Suspensionsmittel gewonnen. Schmp. nach Umfällen aus Äthylenchlorid- oder Schwefeldioxyd-Lösung mit Diäthyläther 149° (Zers.) im zugeschmolzenen Rohr.

$[C_2H_5O_2]SbCl_6$  (483.8) Ber. Cl 43.98 Sb 25.17  
Gef. Cl 43.96, 44.62 Sb 25.06, 24.90

Auch dieses Ätherat konnte aus der ätherfreien Verbindung durch 1stdg. Behandeln seiner Lösungen mit Diäthyläther und anschließendes Ausfällen gewonnen werden.

6.) Trimethyloxonium-hexachloroantimonat: Zu einer möglichst konzentrierten Lösung von 17 g Dimethyloxonium-hexachloroantimonat in Äthylenchlorid (etwa 60 ccm) gibt man unter Wasserkühlung und Rühren eine ebenfalls möglichst konzentrierte Lösung von 1.8 g Diazomethan in 50 ccm Äthylenchlorid (durch Zersetzung von Nitrosomethylharnstoff mit Kaliumhydroxyd unter Äthylenchlorid gewonnen). Nach beendeter Stickstoff-Entwicklung ( $\frac{1}{2}$  Stde.) kristallisiert das in Äthylenchlorid schwerlösliche Trimethyloxonium-Salz innerhalb etwa 1 Stde. nahezu rein aus; Ausb. nach Waschen mit Petroläther 10–11 g (65% d. Th.). Schmp. und Misch-Schmp. mit einem nach Meerwein<sup>6)</sup> dargestellten Vergleichspräparat 156–158° (Zers.).

7.) Diäthylmethyloxonium-hexachloroantimonat: Beim Zusammengeben der Lösungen von 35 g Diäthyloxonium-hexachloroantimonat in 100 ccm und von 3.5 g Diazomethan in 100 ccm Äthylenchlorid unter den oben angegebenen Bedingungen findet ebenfalls stürmische Reaktion statt. Doch kristallisiert das Reaktionsprodukt nicht aus und muß daher (nach etwa 1stdg. Stehenlassen bis zur Beendigung der Gas-Entwicklung) mit Petroläther ausgefällt werden. Zieht das Rohprodukt (28 g = 83% d. Th.) auf einer gewöhnlichen Nutsche an der Luft noch Feuchtigkeit an, wird es durch kurzes Digerieren mit 50 ccm kaltem Wasser von noch nicht umgesetztem Dialkyloxonium-Salz befreit und (nach erneutem Absaugen) aus Äthylenchlorid mit Äther umgefällt. Die reine Substanz ist luftbeständig und schmilzt bei 114° (Zers.).

$[C_2H_5H_3O_2]SbCl_6$  (423.7) Ber. Cl 50.22 Sb 28.74  
Gef. Cl 50.33, 49.58 Sb 28.66, 28.53

8.) Dimethyläthyloxonium-hexachloroantimonat: Aus einer Lösung von 10 g Dimethyloxonium-hexachloroantimonat in 70 ccm Äthylenchlorid wurden nach Zusatz von etwa 1.4 g Diazoäthan in 80 ccm Äther mit überschüss. Äther 4 g (37% d. Th.) eines weißen, noch hygroskopischen Pulvers gefällt, das, nach raschem Absaugen des Lösungsmittels (um eine Reaktion mit dem zugesetzten Äther möglichst auszuschließen), Digerieren mit 20 ccm kaltem Wasser und Umfällen aus Äthylenchlorid mit Äther, luftbeständig wurde und bei 119° (Zers.) schmolz.

$[C_4H_{11}O]SbCl_6$  (409.6) Ber. Cl 51.94 Sb 29.73  
Gef. Cl 51.63, 51.45 Sb 29.60, 30.11

9.) Triäthyloxonium-hexachloroantimonat: Bei Einwirkung einer Lösung von 1.9 g Diazoäthan in 100 ccm Äther auf eine Lösung von 14 g Diäthyloxonium-hexachloroantimonat in 60 ccm Äthylenchlorid fiel auch bei Zusatz von viel Äther nur 1 g des bereits ziemlich leicht löslichen Triäthyloxonium-Salzes aus, das nach Digerieren mit Wasser und Umfällen aus Äthylenchlorid mit Äther bei 131° schmolz und bei der Misch-Schmelzprobe mit einem nach Meerwein<sup>7)</sup> dargestellten Vergleichspräparat keine Erniedrigung zeigte.

$[C_6H_{15}O]SbCl_6$  (437.7) Ber. Cl 48.61 Sb 27.82  
Gef. Cl 48.82, 48.38 Sb 27.70, 28.14

<sup>6)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 154, 112 [1939].

<sup>7)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 154, 114 [1939]; der von H. Meerwein angegebene Schmp. 136° konnte von uns weder bei der mit Diazoäthan, noch bei der mit Epichlorhydrin gewonnenen Verbindung, auch nicht nach mehrfachem Umfällen, erreicht werden.