

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Methyl-[ $\alpha$ -chlor-propyl]-äther (Ia):* Ein äquimolekulares Gemisch von *Propionaldehyd* und *Methanol* wird bei  $-30^\circ$  mit *Chlorwasserstoff* gesättigt. Das Reaktionsprodukt kann von der sich unten abscheidenden konz. wäßrigen Salzsäure leicht abgetrennt werden und destilliert nach Trocknen über Calciumchlorid bei  $93^\circ/710$  Torr; Ausb. 70% d. Th.

*Methyl-[ $\alpha$ -chlor-isobutyl]-äther (Ib)* wird analog aus *Isobutyraldehyd*, *Methanol* und *Chlorwasserstoff* gewonnen. Ausb. ca. 70% d. Th.; Sdp.<sub>710</sub>  $98^\circ$ .

*Methyl-[ $\alpha$ -chlor-benzyl]-äther (Ic):* Unter Feuchtigkeitsausschluß durch Überleiten eines Stickstoffstroms leitet man in eine auf  $-60^\circ$  gekühlte, mit 25 g wasserfreiem Natriumsulfat versetzte Lösung von 26 ccm *Benzaldehyd* und 10 ccm *Methanol* in 30 ccm Äthylchlorid 30 bis 40 Min. *Chlorwasserstoff* ein und rührt gleichzeitig mit dem Einleitungsrohr kräftig um. Nach mehrstündigem Stehenlassen bei der gleichen Temperatur dekantiert man vom Natriumsulfat und dampft i. Hochvak. den überschüss. *Chlorwasserstoff* und das Äthylchlorid ab. Der anfallende Eindampfrückstand ist für die Weiterverarbeitung genügend rein. Ausb. 22–24 g. Bei Destillationsversuchen tritt auch i. Vak. die teilweise Rückbildung von *Benzaldehyd* ein.

*Methyl-[ $\alpha$ -chlor-isopropyl]-äther (Id):* Die Darstellung aus *Aceton*, *Methanol* und *Chlorwasserstoff* erfolgt wie vorstehend, jedoch ohne Verwendung von Äthylchlorid. Bei der Destillation (Sdp.<sub>720</sub>  $65-70^\circ$ ) tritt ebenfalls bereits teilweise Zersetzung ein.

*Methyl-[1-chlor-cyclohexyl]-äther (Ie):* Die Darstellung aus *Cyclohexanon*, *Methanol* und *Chlorwasserstoff* erfolgt wie bei der *Benzaldehyd*-Verbindung in Äthylchlorid. Das Lösungsmittel- und chlorwasserstofffreie Produkt erstarrt bei  $-65$  bis  $-70^\circ$ .

FRIEDRICH KLAGES, HEINRICH TRÄGER<sup>1)</sup>  
und ERNST MÜHLBAUER<sup>2)</sup>

Über die Oxoniumsalze von Oxoverbindungen<sup>3)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 17. März 1959)

In Analogie zu den Äthern und Alkoholen können Oxoverbindungen durch Umsetzung mit Antimonpentachlorid und *Chlorwasserstoff* bei tiefen Temperaturen in Alkylidenoxoniumsalze übergeführt werden, die eine mehr oder weniger große *Chlorwasserstoff*-tension und eine gewisse Neigung zur Bildung von H-Brückenverbindungen besitzen. Die von H. MEERWEIN beschriebenen Methylalkyliden-oxonium-hexachloroantimonate lassen sich auch von den Methyl-[ $\alpha$ -halogen-alkyl]-äthern aus durch Umsetzung mit Antimonpentachlorid gewinnen.

Oxoniumsalze der Aldehyde und Ketone, die man zweckmäßig vielleicht als Alkylidenoxoniumsalze bezeichnet, sind bisher nur vereinzelt beschrieben worden.

<sup>1)</sup> Dissertat. H. TRÄGER, Univ. München 1954.

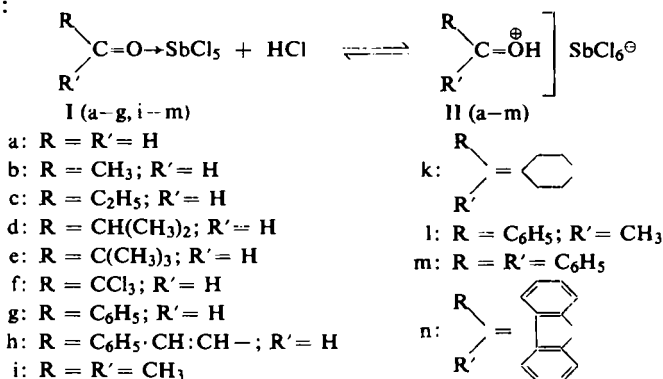
<sup>2)</sup> Dissertat. E. MÜHLBAUER, Univ. München 1957.

<sup>3)</sup> 11. Mitteil. über Oxoniumsalze; 10. Mitteil. vgl. F. KLAGES und E. ZANGE, *Liebigs Ann. Chem.* 607, 35 [1957].

Beispielsweise konnten A. v. BAEYER und V. VILLIGER<sup>4)</sup> einige derartige Salze aromatischer Aldehyde und Ketone mit Eisen(III)-cyanwasserstoffsäure und Platin-chlorwasserstoffsäure darstellen. Ferner beschreibt H. MEERWEIN<sup>5)</sup> die Bildung von Alkyl-alkylden-oxoniumsalzen bei der Einwirkung von Komplexbildnern auf Acetale.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der systematischen Untersuchung der Oxoniumsalze, insbesondere auch der aliphatischen Oxoverbindungen, deren Kationen bei den sauren Kondensationsreaktionen der Aldehyde und Ketone als Zwischenprodukte auftreten und deren Eigenschaften daher von einem gewissen allgemeinen Interesse sind.

Wie die Mono-, Di- und Trialkyloxonium-Ionen sind die Alkyldenoxonium-Ionen nur gegenüber den Anionen komplexer Halogenosäuren, insbesondere den Hexachloroantimonat-Ionen, beständig. Die Darstellung der am Sauerstoff noch wasserstoffhaltigen Alkyldenoxonium-hexachloroantimonate des Typus II gelingt in grundsätzlich analoger Weise wie bei den Mono- und Dialkyloxoniumsalzen<sup>6)</sup> durch Zusammengeben der entsprechenden Oxoverbindung mit Antimonpentachlorid und Chlorwasserstoff in inerten Lösungsmitteln bei tiefer Temperatur. Als Zwischenverbindungen fungieren hierbei vermutlich die (auch als Ausgangsverbindungen verwendbaren) Antimonpentachlorid-Addukte I der Oxoverbindungen, die sich im Sinne der folgenden Gleichung reversibel mit dem Chlorwasserstoff zu Oxoniumsalzen umsetzen:



Infolge der Reversibilität der Reaktion beobachtet man auch hier eine gewisse Chlorwasserstofftension, die im allgemeinen wesentlich größer ist als bei den Dialkyloxoniumsalzen<sup>7)</sup>. Die Alkyldenoxonium-hexachloroantimonate rauchen infolgedessen an der Luft und müssen meistens bei Temperaturen < 0° aufbewahrt werden. Dieser hohe Zersetzungsdruck und die weitere Tatsache, daß man die Oxoverbindungen mit Äthern aus ihren Salzen verdrängen kann, sprechen für eine gegenüber den Äthern etwas verminderte Basizität der Aldehyde und Ketone.

Ähnlich wie die Dialkyloxoniumsalze zeigen auch die Alkyldenoxoniumsalze die Tendenz, sich durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu stabilisieren.

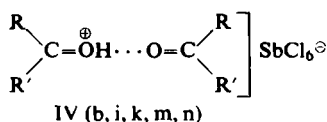
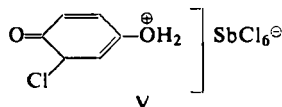
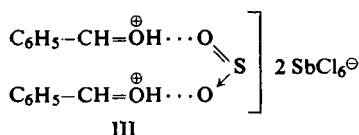
4) Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 2692; **35**, 1206 [1901/02].

5) H. MEERWEIN und Mitarbb., Angew. Chem. **67**, 374 [1955].

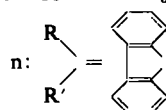
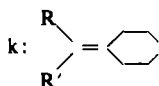
6) F. KLAGES, H. MEURESCH und W. STEPPICH, Liebigs Ann. Chem. **592**, 81 [1955].

7) l. c. 6), S. 92.

Beispielsweise erhält man bei der Darstellung des sich vom Benzaldehyd ableitenden Benzylidenoxonium-hexachloroantimonats in flüssigem Schwefeldioxyd als Lösungsmittel eine Additionsverbindung, die  $\frac{1}{2}$  Mol. Schwefeldioxyd pro Mol. Oxoniumsalz ziemlich fest gebunden enthält, so daß man ihr die Konstitution III mit zwei vom Schwefeldioxyd ausgehenden H-Brücken zuerteilen muß. Vom Acetonsalz ist auch die Additionsverbindung mit einem ganzen Mol. Schwefeldioxyd bekannt. Im allgemeinen kombiniert man das Oxonium-Ion zur Vermeidung von Basenaustauschreaktionen jedoch besser (wie bei den Äthersalzen<sup>4)</sup>) mit einem zweiten Mol. der zugrundeliegenden Base zu Verbindungen des Typus IV:



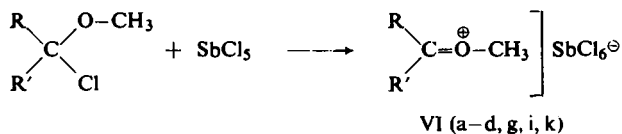
b: R = CH<sub>3</sub>; R' = H      m: R = R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
i: R = R' = CH<sub>3</sub>



Die durch diese H-Brückenbildung bedingte Stabilisierung der Salze ist mit einer Herabsetzung der Chlorwasserstofftension auf den zehnten bis zwanzigsten Teil der ursprünglichen Werte verbunden.

Die Antimonpentachlorid-Addukte und Oxoniumsalze des Zimtaldehyds und der Diarylketone zeigen bereits schwache Halochromieerscheinungen und sind gelb. Besonders tief (rot) ist diese Farbe beim Mono-Antimonpentachlorid-Addukt des *p*-Benzochinons, während dessen Di-Antimonpentachlorid-Addukt bereits wieder gelb ist. Versuche, aus diesen Addukten des Benzochinons (bzw. deren Bildungskomponenten) und Chlorwasserstoff in der üblichen Weise Oxoniumsalze zu gewinnen, führten stets zur Ausbildung nur einer Oxoniumgruppierung unter Einbau von zwei Chlorwasserstoffmolekülen. Hier dürfte eine nachträgliche Chlorwasserstoffanlagerung an das durch die Oxoniumsalzbildung aktivierte C=C-C=O-System zur Verbindung V stattgefunden haben.

Für die von H. MEERWEIN<sup>5)</sup> entdeckten Methyl-alkylden-oxoniumsalze des Typus VI wurde in der Umsetzung der in vorstehender Mitteilung<sup>6)</sup> beschriebenen Methyl- $[\alpha$ -halogen-alkyl]-äther mit Antimonpentachlorid im Sinne folgender Gleichung eine neue Darstellungsmöglichkeit aufgefunden:



a: R = R' = H

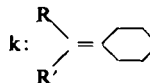
b: R = CH<sub>3</sub>; R' = H

c: R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R' = H

d: R = CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; R' = H

g: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R' = H

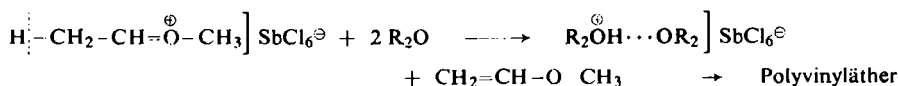
i: R = R' = CH<sub>3</sub>



<sup>6)</sup> F. KLAGES und E. MÜHLBAUER, Chem. Ber. **92**, 1818 [1959], vorstehend.

Dagegen gelang es nicht, die einfachen Alkylidenoxoniumsalze mit Diazomethan zu den Methyl-alkyliden-Verbindungen zu methylieren.

Die von uns gewonnenen Methyl-alkyliden-oxoniumsalze waren etwas beständiger als die am Sauerstoff noch wasserstoffhaltigen Verbindungen, mußten aber zur Vermeidung von Zersetzungsreaktionen ebenfalls unterhalb von  $-20^\circ$  aufbewahrt werden. Trotz des Fehlens einer OH-Gruppe setzten sie sich schon bei  $-30$  bis  $-50^\circ$  spontan mit Äther um unter Bildung des Ätherats des Diäthylloxoniumsalzes. Da die Äthylidenkomponente bei dieser (fast wie eine Basenaustauschreaktion verlaufenden) Umsetzung nur in Form einer makromolekularen harzigen Masse regeneriert werden kann, glauben wir, daß das zur Bildung des Diäthylloxonium-Ions erforderliche Proton von dem zum Sauerstoff  $\beta$ -ständigen C-Atom unter Bildung des in dem stark sauren Medium sofort polymerisierenden Methyl-vinyl-äthers abgespalten wird:



Danach würde die Neigung des durch die Carbonylgruppe aktivierten Methylwasserstoffs zur Abspaltung als Proton durch die Oxoniumsalzbildung außerordentlich stark erhöht. Da auch die Aktivität der Carbonylgruppe durch die positive Aufladung des Sauerstoffs wesentlich gesteigert wird, findet also eine Aktivierung beider an den sauren Kondensationsreaktionen der Oxoverbindungen beteiligten Gruppen im gleichen Molekül statt. Doch tritt trotzdem keine Selbstkondensation ein, weil die Reaktion durch Abspaltung des Protons eingeleitet wird und zunächst ein Protonenacceptor fehlt. Wie die relative Stabilität der Addukte von Oxoverbindungen an die Alkylidenoxoniumsalze (auch in Lösung) zeigt, kann anscheinend noch nicht einmal die durch die H-Brücke in das Kation eingebaute neutrale Oxoverbindung als derartiger Protonenacceptor fungieren, sondern hierzu ist wohl noch eine weitere, am Aufbau des Oxonium-Ions völlig unbeteiligte Sauerstoffverbindung erforderlich.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sind wir für die Gewährung einer Sachbeihilfe zu großem Dank verpflichtet.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Wegen der Feuchtigkeits- und z.T. auch Temperaturempfindlichkeit der meisten Substanzen wurden sämtliche Versuche in den früher<sup>6)</sup> beschriebenen Apparaturen bei tiefen Temperaturen unter gleichzeitigem Durchleiten eines Stickstoffstromes (zum Ausschalten der Luftfeuchtigkeit) durchgeführt. Desgl. waren Schmelzpunktsbestimmungen nur im geschlossenen Rohr möglich. Die Analysen beschränkten sich (aus den ebenfalls bereits früher<sup>9)</sup> angegebenen Gründen) auf die Chlor- und Antimonbestimmungen, welche nach den dort beschriebenen Verfahren ausgeführt wurden.

### Formaldehydderivate

*Antimonpentachlorid-Addukt (1a):* Einer Suspension von 3 g *Paraformaldehyd* in 30 ccm Methylenchlorid läßt man bei  $-50^\circ$  13 ccm  $\text{SbCl}_5$  zutropfen. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur tritt Reaktion unter Auflösung ein, der beim erneuten Abkühlen auf  $-80^\circ$  die

<sup>9)</sup> F. KLAGES und H. MEURESCH, Chem. Ber. **85**, 863 [1952]; **86**, 1326 [1953].

kristalline Abscheidung des Addukts folgt. Schmp. nach Umkristallisieren aus Methylenchlorid bei tiefen Temperaturen und Waschen mit Äthylchlorid 99° (Zers.); Ausb. 90 % d. Th.

$\text{CH}_2\text{O} \cdot \text{SbCl}_5$  (329.1) Ber. Cl 53.87 Sb 37.00 Gef. Cl 53.85 Sb 36.96

*Methylenoxonium-hexachloroantimonat (IIa)*: Man suspendiert bei  $-70^\circ$  4.5 g *Ia* in 25 ccm verflüssigtem Methylenchlorid und leitet in diese Mischung 30 Min. Chlorwasserstoff ein. Durch Auflösen (Erwärmen auf  $-20^\circ$ ) und erneute Kristallisation bei  $-75^\circ$  (unter weiterem Einleiten von HCl) kann man die Kristallform wesentlich verbessern. Die nach Auswaschen mit Methylenchlorid i. Hochvak. bei  $-55^\circ$  getrocknete Substanz erweicht ab  $-20^\circ$  und verflüssigt sich ohne eigentlichen Schmelzpunkt bei  $100^\circ$ ; Ausb. ca. 30 % d. Th.

$\text{CH}_3\text{O[SbCl}_6$  (365.6) Ber. Cl 58.19 Sb 33.31 Gef. Cl 58.41 Sb 33.08

HCl-Tension:

Temperatur in $^\circ\text{C}$	-65	-50	-35	-20
Druck in Torr	5	17	45	94

Hieraus errechnet sich eine Bildungswärme ( $Q$ ) von 7.2 kcal/Mol HCl.

*Methyl-methylen-oxonium-hexachloroantimonat (VIa)*: Unter Rühren mit einem Stickstoffstrom läßt man bei  $-75^\circ$  die Lösung von 8 g Chlordimethyläther in 10 ccm Äthylchlorid einer Lösung von 13 ccm  $\text{SbCl}_5$  im gleichen Solvens zutropfen. Das sich sofort abscheidende Salz schmilzt nach Waschen mit Äthylchlorid und Trocknen bei  $-45^\circ$  i. Hochvak. bei  $90^\circ$ ; Ausb. 84 % d. Th.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{O[SbCl}_6$  (379.6) Ber. Cl 56.03 Sb 32.08 Gef. Cl 55.75 Sb 31.89

### Acetaldehydderivate

*Antimonpentachlorid-Addukt (Ib)*: In Verbesserung einer früheren Vorschrift<sup>10)</sup> läßt man bei  $-50^\circ$  einer Lösung von 12.8 ccm  $\text{SbCl}_5$  in 50 ccm Methylenchlorid 5.6 ccm Acetaldehyd, gelöst in 15 ccm Methylenchlorid, zutropfen. Aufarbeitung wie beim Formaldehydderivat; Ausb. fast quantit.; Schmp.  $103^\circ$  (Zers.).

$\text{C}_2\text{H}_4\text{O} \cdot \text{SbCl}_5$  (343.1) Ber. Cl 51.82 Sb 35.47 Gef. Cl 52.12 Sb 35.49

*Äthylidenoxonium-hexachloroantimonat (IIb)*: Die Darstellung erfolgt entweder wie bei der Methylenverbindung oder durch Eintropfen von  $\text{SbCl}_5$  bei  $-70^\circ$  in eine mit HCl gesätt. Lösung von Acetaldehyd in Äthylchlorid. Ausb. 80–90 % d. Th.; Schmp.  $98-100^\circ$  (Zers.).

$\text{C}_2\text{H}_5\text{O[SbCl}_6$  (379.6) Ber. Cl 56.03 Sb 32.08 Gef. Cl 55.97 Sb 31.62

HCl-Tension:

Temperatur in $^\circ\text{C}$	-83	-70	-60	-50	-40	-30
Druck in Torr	6	23	70	135	227	502

}  $Q = 7.6$  kcal/Mol HCl

*Äthylidenoxonium-hexachloroantimonat-äthanalat (IVb)*: Einer Suspension von *IIb* in Äthylchlorid läßt man bei  $-75^\circ$  etwas mehr als die äquivalente Menge Acetaldehyd zutropfen. Das trotz heterogener Umsetzung innerhalb weniger Min. entstehende Salz wird mit Äthylchlorid gewaschen und bei  $-75^\circ$  i. Hochvak. getrocknet. Ausb. nahezu quantit.; Schmp.  $0-10^\circ$  (Zers.).

$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2[\text{SbCl}_6$  (423.6) Ber. Cl 50.22 Sb 28.74 Gef. Cl 50.22 Sb 28.71

HCl-Tension:

Temperatur in $^\circ\text{C}$	-60	-45	-30	-20	-10	0
Druck in Torr	12	25	46	61	83	125

}  $Q = 4.5$  kcal/Mol gasförmige Zers.-Produkte

<sup>10)</sup> A. ROSENHEIM und W. STELMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 3377 [1901].

Nach Hydrolyse mit Natriumacetatlösung konnten bei sofortigem Abdestillieren 50 % des Gesamtacetaldehyds zurückgewonnen werden.

*Methyl-äthyliden-oxonium-hexachloroantimonat (VIb)*: Aus *Methyl- $\alpha$ -chlor-äthyl-äther*<sup>11)</sup> und  $SbCl_5$ , wie bei VIa beschrieben. Ausb. 75 % d. Th.; Schmp. 94–96° (Zers.).

$C_3H_7O]SbCl_6$  (393.6) Ber. Cl 54.05 Sb 30.94 Gef. Cl 53.68 Sb 30.46

Zur *Umsetzung mit Äther* wurden 5 g des Salzes bei  $-75^\circ$  in 50 ccm Äther suspendiert. Bei langsamem Erwärmen (unter Rühren mit einem Stickstoffstrom) trat bei  $-30$  bis  $-40^\circ$  eine plötzliche Rotfärbung des Ansatzes ein. Nach etwa einstündigem Aufbewahren bei dieser Temperatur bestand der Bodenkörper aus dem Diäthylätherat des Diäthyloxonium-hexachloroantimonats, das durch Umsetzung mit Diazoessigester zum Triäthyloxoniumsalz<sup>9)</sup> identifiziert wurde. Die Mutterlauge hinterließ beim Eindampfen i. Vak. eine harzige braune Masse.

In analogen Reaktionen konnten die folgenden Aldehydderivate hergestellt werden. Die für die Methyl-alkyliden-oxoniumsalze aus Ausgangsmaterialien benötigten Methyl- $[\alpha$ -chlor-alkyl]-äther wurden in vorstehender Mitteilung<sup>8)</sup> beschrieben.

### *Propionaldehydderivate*

*Antimonpentachlorid-Addukt (Ic)*: Ausb. 80 % d. Th.; Schmp. 74° (Zers.).

$C_3H_6O \cdot SbCl_5$  (357.2) Ber. Cl 49.64 Sb 34.09 Gef. Cl 49.82 Sb 34.20

*Propylidenoxonium-hexachloroantimonat (IIc)*: Ausb. 75 % d. Th.; Schmp. 68–70° (Zers.); HCl-Tension 721 Torr/ $-32^\circ$ ;  $Q = 17.7$  kcal/Mol HCl.

$C_3H_7O]SbCl_6$  (393.6) Ber. Cl 54.05 Sb 30.94 Gef. Cl 53.74 Sb 30.90

*Methyl-propyliden-oxonium-hexachloroantimonat (VIc)*: Ausb. 85 % d. Th.; Schmp. 61° (Zers.).

$C_4H_9O]SbCl_6$  (407.6) Ber. Cl 52.19 Sb 29.87 Gef. Cl 51.90 Sb 29.74

### *Isobutyraldehydderivate*

*Antimonpentachlorid-Addukt (Id)*: Ausb. 84 % d. Th.; Schmp. 62° (Zers.).

$C_4H_8O \cdot SbCl_5$  (371.2) Ber. Cl 47.77 Sb 32.80 Gef. Cl 47.87 Sb 32.83

*Isobutylidenoxonium-hexachloroantimonat (IId)*: Ausb. 75 % d. Th.; Schmp. 71° (Zers.); HCl-Tension 598 Torr/ $-5^\circ$ ;  $Q = 10.6$  kcal/Mol HCl.

$C_4H_9O]SbCl_6$  (407.6) Ber. Cl 52.19 Sb 29.87 Gef. Cl 52.01 Sb 29.74

*Methyl-isobutyliden-oxonium-hexachloroantimonat (VIId)*: Ausb. 93 % d. Th.; Schmp. 63 bis 64° (Zers.).

$C_5H_{11}O]SbCl_6$  (421.7) Ber. Cl 50.45 Sb 28.88 Gef. Cl 50.28 Sb 28.85

### *Trimethylacetaldehydderivate*

*Antimonpentachlorid-Addukt (Ie)*: Ausb. 84 % d. Th.; Schmp. 72–75° (Zers.).

$C_5H_{10}O \cdot SbCl_5$  (385.2) Ber. Cl 46.09 Sb 31.62 Gef. Cl 45.77 Sb 31.91

*Trimethyläthyliden-oxonium-hexachloroantimonat (IIe)*: Das Salz ist aus dem vorstehenden Addukt Ie nicht zugänglich (sterische Hinderung?). Die Darstellung gelingt durch Zutropfen einer Lösung von 30 g *Antimonpentachlorid* in 10 ccm Äthylchlorid zu einer Mischung von 8.6 g *Trimethylacetaldehyd*, 20 ccm Äthylchlorid und 10 ccm flüssigem HCl bei  $-120^\circ$ . Ausb.

<sup>11)</sup> R. RÜBECAMP und A. GEUTHER, Liebigs Ann. Chem. **225**, 270 Anm. [1884].

36 % d. Th.; Schmp. 21° (Zers.); HCl-Tension 180 Torr/−10°;  $Q = 6.5$  kcal/Mol. Die Substanz ist unterhalb von −50° längere Zeit haltbar.

$C_3H_{11}O]SbCl_6$  (421.7) Ber. Cl 50.45 Sb 28.88 Gef. Cl 50.41 Sb 26.64

### Chloralderivate

*Antimonpentachlorid-Addukt (If):* Ausb. 80 % d. Th.; Schmp. 65° (Zers.).

$C_2HCl_3O \cdot SbCl_5$  (446.5) Ber. Cl 63.54 Sb 27.27 Gef. Cl 63.19 Sb 27.17

*Trichloräthyliden-oxonium-hexachloroantimonat (IIf):* Ausb. 56 % d. Th.; Schmp. 58 bis 60° (Zers.); HCl-Tension 503 Torr/−30°;  $Q = 8.5$  kcal/Mol HCl. Das Salz ist in Äthylchlorid bereits merklich löslich.

$C_2H_2Cl_3O]SbCl_6$  (483.0) Ber. Sb 25.21 Gef. Sb 25.56

### Benzaldehydderivate

*Antimonpentachlorid-Addukt (Ig):* Ausb. (in Verbesserung einer früheren Vorschrift<sup>10)</sup>) 80 % d. Th.; Schmp. 159° (Zers.).

*Benzylidenoxonium-hexachloroantimonat (IIg):* Ausb. 86 % d. Th.; Schmp. 181° (Zers.); HCl-Tension 547 Torr/−20°;  $Q = 8.5$  kcal/Mol HCl.

$C_7H_7O]SbCl_6$  (441.6) Ber. Cl 48.17 Sb 27.57 Gef. Cl 48.03 Sb 27.32

Zur Umsetzung mit Äther wurde eine Suspension von 12 g des Salzes in 10 ccm flüssigem  $SO_2$  bei −75° mit 75 ccm vorgekühltem Äther versetzt und  $\frac{1}{2}$  Sde. mit einem Stickstoffstrom verrührt. Der stark veränderte Niederschlag erwies sich nunmehr als das Diäthylätherat des Diäthylloxonium-hexachloroantimonats (Identifizierung wie oben). Aus der Mutterlauge konnten 84 % d. Th. des Benzaldehyds in Form seines Phenylhydrazons zurückgewonnen werden.

*Benzylidenoxonium-hexachloroantimonat- $SO_2$ -Addukt (III):* Erfolgt die Darstellung des vorgeschriebenen Salzes unter sonst gleichen Bedingungen in flüssigem  $SO_2$  als Solvens, so fällt das Addukt mit  $\frac{1}{2}$  Mol.  $SO_2$  an, das aus  $SO_2$  zwischen −40 und −70° umkristallisiert werden kann. Ausb. 75 % d. Th.; Schmelzbereich 160–180°; HCl-Tension 135 Torr/−18°;  $Q = 6.9$  kcal/Mol Zersetzungsgas.

$C_7H_7O]SbCl_6 \cdot \frac{1}{2} SO_2$  (473.6) Ber. Cl 44.91 Sb 25.70  $SO_2$  6.76

Gef. Cl 44.68 Sb 25.93  $SO_2$  5.29, 7.88

Ein Entfernen des  $SO_2$  i. Hochvak. ist ohne HCl-Verlust nicht möglich.

*Methyl-benzyliden-oxonium-hexachloroantimonat (VIg):* Ausb. 60 % d. Th.; Schmp. 166° (Zers.).

$C_8H_9O]SbCl_6$  (455.6) Ber. Cl 46.69 Sb 26.72 Gef. Cl 46.53 Sb 26.80

### Zimtaldehydderivate

*Cinnamylidenoxonium-hexachloroantimonat (IIh):* Die Darstellung erfolgt in Analogie zur 2. Vorschrift für IIb. Gelbe Substanz; Ausb. 70 % d. Th.; Schmp. 117° (Zers., ab 100° Verfärbung); HCl-Tension 113 Torr/−5°;  $Q = 12.2$  kcal/Mol HCl.

$C_9H_9O]SbCl_6$  (467.6) Ber. Cl 45.49 Sb 26.04 Gef. Cl 44.86 Sb 25.71

### Acetonderivate

*Antimonpentachlorid-Addukt (Ii):* Ausb. (in Verbesserung einer früheren Vorschrift<sup>10)</sup>) 80 % d. Th.; Schmp. 106°.

$C_3H_6O \cdot SbCl_5$  (357.2) Ber. Cl 49.64 Sb 34.09 Gef. Cl 49.72 Sb 33.95

*Isopropylidenoxonium-hexachloroantimonat (III)*: Ausb. fast quantit.; Schmp. 134° (Zers.); HCl-Tension 522°/10°;  $Q = 12.2$  kcal/Mol HCl.

$C_3H_7O]SbCl_6$  (393.6) Ber. Cl 54.05 Sb 30.94 Gef. Cl 54.07 Sb 30.69

*Isopropylidenoxonium-hexachloroantimonat-acetonat (IVi)*: Darstellung wie bei IVb beschrieben; Ausb. fast quantit.; Schmp. 86–88° (Zers.); HCl-Tension 28 Torr/10°;  $Q = 5.1$  kcal/Mol Zersetzungsgas. Die sehr hygroskopische Substanz ist bei Feuchtigkeitsabschluß unterhalb von 0° beständig. Nach der Hydrolyse mit Natriumacetatlösung konnten 55 % des Gesamtacetons zurückgewonnen werden.

$C_6H_{13}O_2]SbCl_6$  (451.7) Ber. Cl 47.10 Sb 26.96 Gef. Cl 46.74 Sb 26.83

*Isopropylidenoxonium-hexachloroantimonat-SO<sub>2</sub>-Addukt (I:I)*: 25 g des lösungsmittel-freien Salzes (III) werden bei –65° in möglichst wenig flüssigem SO<sub>2</sub> gelöst. Dann leitet man unter Abkühlen auf –80° 30 Min. Chlorwasserstoff ein und läßt 3–4 Stdn. unter CO<sub>2</sub> stehen. Das sich hierbei kristallin abscheidende Produkt wird mit wenig SO<sub>2</sub> gewaschen und bei –75° i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 24 % d. Th.; Schmp. 123° (Zers., ab 105° Verfärbung).

$C_3H_7O]SbCl_6 \cdot SO_2$  (457.7) Ber. Cl 46.48 Sb 26.61 Gef. Cl 46.49 Sb 26.74

*Methyl-isopropyliden-oxonium-hexachloroantimonat (VII)*: Ausb. 60 % d. Th.; Schmp. 123° (Zers.).

$C_4H_9O]SbCl_6$  (407.6) Ber. Cl 52.19 Sb 29.87 Gef. Cl 52.11 Sb 29.79

### Cyclohexanonderivate

*Antimonpentachlorid-Addukt (Ik)*: Ausb. 90 % d. Th.; Schmp. 75°.

$C_6H_{10}O \cdot SbCl_5$  (397.2) Ber. Cl 44.64 Sb 30.66 Gef. Cl 44.67 Sb 30.81

*Cyclohexylidenoxonium-hexachloroantimonat (IIk)*: Ausb. 80–85 % d. Th.; Schmp. 102° (Zers.); HCl-Tension 140 Torr/10°;  $Q = 6.2$  kcal/Mol HCl.

$C_6H_{11}O]SbCl_6$  (433.7) Ber. Cl 49.06 Sb 28.08 Gef. Cl 48.88 Sb 28.13

*Cyclohexylidenoxonium-hexachloroantimonat-cyclohexanonat (IVk)*: Ausb. 90 % d. Th.; Schmp. 77° (Zers., ab 0° Verfärbung).

$C_{12}H_{21}O_2]SbCl_6$  (531.7) Ber. Cl 40.01 Sb 22.90 Gef. Cl 40.30 Sb 22.64

*Methyl-cyclohexyliden-oxonium-hexachloroantimonat (VIk)*: Ausb. 82 % d. Th.; Schmp. 94–96° (Zers.).

$C_7H_{13}O]SbCl_6$  (447.6) Ber. Cl 47.52 Sb 27.20 Gef. Cl 47.39 Sb 27.42

### Acetophenonderivate

*Antimonpentachlorid-Addukt (II)*: Ausb. fast quantit.; Schmp. 138° (Zers.).

$C_8H_8O \cdot SbCl_5$  (419.2) Ber. Cl 42.29 Sb 29.05 Gef. Cl 42.65 Sb 28.91

*[ $\alpha$ -Phenyl-äthyliden]-oxonium-hexachloroantimonat (III)*: Ausb. fast quantit.; Schmp. 131° (Zers.); HCl-Tension 138 Torr/0°;  $Q = 6.7$  kcal/Mol HCl.

$C_8H_9O]SbCl_6$  (455.6) Ber. Cl 46.69 Sb 26.72 Gef. Cl 46.86 Sb 26.84

### Benzophenonderivate

*Antimonpentachlorid-Addukt (Im)*: Gelbe Substanz; Ausb. fast quantit.; Schmp. 124° (Zers.).

$C_{13}H_{10}O \cdot SbCl_5$  (481.2) Ber. Cl 36.84 Sb 25.30 Gef. Cl 37.17 Sb 25.05



*Diphenylmethylenoxonium-hexachloroantimonat (II<sub>m</sub>)*: Gelbes Salz; Ausb. 95 % d. Th.; Schmp. 189° (Zers.); HCl-Tension 214 Torr/1°;  $Q = 6.1$  kcal/Mol HCl.

$C_{13}H_{11}O[SbCl_6]$  (517.7) Ber. Cl 41.10 Sb 23.52 Gef. Cl 40.77 Sb 23.30

*Diphenylmethylenoxonium-hexachloroantimonat-benzophenonat (IV<sub>m</sub>)*: Die Darstellung erfolgt in analoger Weise unter Einsetzen der doppelten Menge Benzophenon. Das farblose Salz wird nur nach verlustreichem Umkristallisieren aus reinem Chloroform (zwischen +20 und -75°) analysenrein, enthält dann aber 3 Moll., nicht ohne HCl-Verlust entfernbare Kristallchloroform; Schmelzbereich 96–135°.

$C_{26}H_{21}O_2[SbCl_6] \cdot 3CHCl_3$  (1057.9) Ber. Cl 50.27 Sb 11.51 Gef. Cl 51.07 Sb 11.36

Ähnlich entsteht bei Verwendung von Methylenchlorid als Lösungsmittel ein Addukt mit  $\frac{3}{4}$  Moll. dieses Solvens.

### Fluorenonderivate

*Fluorenylidenoxonium-hexachloroantimonat-fluorenonat (IV<sub>n</sub>)*: Darstellung aus  $SbCl_5$  (in Äthylchlorid), 2 Moll. *Fluorenon* (in Methylenchlorid) und HCl unter sonst gleichen Bedingungen; feucht dunkelgrünes, trocken braunes Salz; Ausb. 65 % d. Th.; Zers. ab 151° nach Verfärbung ab 130°.

$C_{26}H_{17}O_2[SbCl_6] \cdot \frac{1}{2}CH_2Cl_2$  (738.2) Ber. Cl 33.62 Sb 16.50 Gef. Cl 33.96 Sb 16.53

### p-Benzochinonderivate

*Mono-Antimonpentachlorid-Addukt*: Ausb. 80 % d. Th.; die rote Substanz ist unterhalb von -50° einige Zeit haltbar. Bei Raumtemperatur zerfällt sie nach wenigen Min. plötzlich unter Schwarzfärbung und HCl-Entwicklung.

$C_6H_4O_2 \cdot SbCl_5$  (407.1) Ber. Cl 43.54 Sb 29.91 Gef. Cl 43.69 Sb 29.67

*Di-Antimonpentachlorid-Addukt*: Die gelbe Substanz entsteht unter sonst gleichen Bedingungen bei Verwendung von  $\frac{1}{2}$  Mol. Chinon. Sie ist ebenfalls nur unterhalb von -50° haltbar und zersetzt sich bei Raumtemperatur sehr rasch.

$C_6H_4O_2 \cdot 2SbCl_5$  (706.2) Ber. Cl 50.21 Sb 34.48 Gef. Cl 49.79 Sb 34.20

*HCl-Addukt des p-Benzochinonium-hexachloroantimonats (V)*: Bei -75° leitet man in eine Lösung von  $SbCl_5$  in Methylenchlorid  $\frac{1}{2}$  Stde. Chlorwasserstoff ein und läßt dann eine Lösung der äquimolekularen Menge *Benzochinon* im gleichen Solvens zutropfen. Das sofort ausfallende dunkelgrüne Salz wird wie üblich aufgearbeitet und zersetzt sich bei Raumtemperatur in kurzer Zeit.

$C_6H_6ClO_2[SbCl_6]$  (480.1) Ber. Cl 51.69 Sb 25.36 Gef. Cl 51.05 Sb 25.21

Das gleiche Salz entsteht bei der Behandlung beider  $SbCl_5$ -Addukte mit HCl in Methylenchlorid bei -75°.