

FRIEDRICH KLAGES und EGON ZANGE¹⁾

Über Oxoniumsalze in der Reihe der Carbonsäuren und der Kohlensäure^{2,3)}

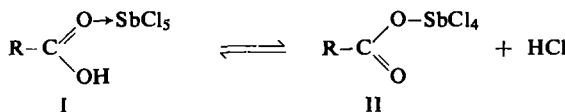
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München
(Eingegangen am 17. März 1959)

Die Carbonsäuren, Carbonsäureester und Kohlensäureester lassen sich durch Umsetzung mit Antimonpentachlorid und Chlorwasserstoff in Acidiumsalze mit Wasserstoff am Oxonium-O-Atom überführen. Diese Acidiumsalze zeigen eine gewisse Chlorwasserstoftension und bilden mit einem zweiten Mol (bzw. bei den Carbonsäuren auch mehreren Molen) der zugehörigen Base H-Brücken-Addukte. Das Dimethyl-carbonatacidium-hexachloroantimonat konnte mittels Diazomethans zum Trimethyl-carbonatacidium-Salz methyliert werden.

Die aus Carbonsäuren bei der Protonaddition entstehenden Acidiumionen sind schon des öfteren in Lösung nachgewiesen worden (z. B. bei Leitfähigkeitsmessungen starker Säuren in Eisessig), jedoch war es bisher nicht möglich, die zugehörigen Acidiumsalze in Substanz zu fassen. Ebensowenig sind die sich in gleicher Weise von den Estern als Basen ableitenden Monoalkylacidiumsalze der Carbonsäuren bekannt. Nur die an beiden O-Atomen alkylierten *O,O'*-Dialkylacidiumsalze einiger Carbonsäuren konnten von H. MEERWEIN⁴⁾ durch Umsetzung der Orthoester mit Komplexbildnern gewonnen werden.

Es erschien daher wünschenswert, mit Hilfe der bei früheren Arbeiten dieser Reihe entwickelten Methoden⁵⁾ die Darstellung einiger derartiger, am Sauerstoff noch wasserstoffhaltiger Acidiumsalze in Angriff zu nehmen. Hierbei kam wegen der geringen Basizität der Carbonsäuren und ihrer Ester wiederum in erster Linie die Salzbildung mit komplexen Halogenosäuren (bisher ausschließlich der Hexachloroantimonate) in Betracht.

Zunächst wurden die z. T. bereits bekannten⁶⁾ Antimonpentachlorid-Addukte der Carbonsäuren (I) und ihrer Ester (III) näher untersucht, da sie als Zwischenprodukte bei der eigentlichen Bildung der Acidiumsalze auftreten, ihre Eigenschaften also für deren Untersuchungen bekannt sein müssen. Sie entstehen ohne Schwierigkeit beim Zusammengenеben der Komponenten und zeichnen sich, soweit sie sich von den freien



¹⁾ Teil der Dissertat. E. ZANGE, Univ. München 1957.

²⁾ 12. Mitteil. über Oniumsalze; 11. Mitteil.: F. KLAGES, H. TRÄGER und E. MÜHLBAUER, Chem. Ber. 92, 1819 [1959], vorstehend.

³⁾ Bez. der Nomenklatur der Acidiumsalze vgl. H. REMY, Angew. Chem. 68, 612 [1956].

⁴⁾ H. MEERWEIN und Mitarbb., Angew. Chem. 67, 374 [1955].

⁵⁾ F. KLAGES, H. MEURESCH und W. STEPPICH, Liebigs Ann. Chem. 592, 81 [1955].

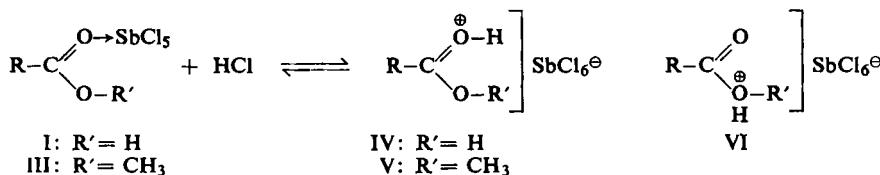
⁶⁾ A. ROSENHEIM und Mitarbb., Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 3377 [1901]; 35, 1115 [1902].

Säuren ableiten, wie die Addukte der entsprechenden Alkohole⁷⁾ durch eine gewisse Neigung zur Abspaltung von Chlorwasserstoff unter Bildung von Tetrachloroantimonyl-carboxylaten (II) aus.

Infolge der Reversibilität der Reaktion beobachtet man reproduzierbare Chlorwasserstoffdrucke, aus deren Temperaturabhängigkeit wie üblich die Wärmetönung der Umsetzung berechnet werden kann. Der angenommene Verlauf der Zersetzungreaktion konnte in einem Fall durch Nachweis der entstandenen Tetrachloroverbindung bestätigt werden. Die HCl-Tension ist durchweg wesentlich kleiner als die der unten beschriebenen Acidiumsalze, so daß sie deren Bildung nicht stört.

Die Antimonpentachlorid-Addukte der Ester (III) spalten naturgemäß keinen Chlorwasserstoff mehr ab und sind auch i. Hochvak. bis 80° stabil. Dagegen beobachtet man hier bei höheren Temperaturen eine geringe Sublimierbarkeit, die vermutlich auf eine gewisse Rückspaltung der Addukte in ihre flüchtigen Bildungskomponenten, die sich dann an den kühleren Teilen der Apparatur wieder vereinigen, zurückzuführen ist.

Die Acidiumsalze der Carbonsäuren (IV) und ihrer (bisher ausschließlich untersuchten) Methylester (V) sowie des Kohlensäure-methyl- und -äthylesters entstehen aus den vorbeschriebenen Antimonpentachlorid-Addukten mit Chlorwasserstoff bei tiefen Temperaturen im Sinne folgender Gleichung:



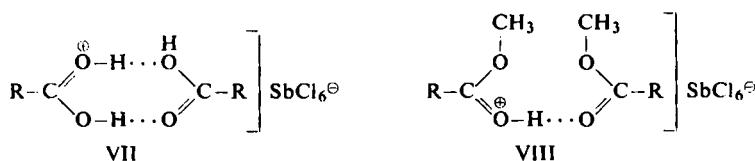
In der Praxis setzt man jedoch besser die Bildungskomponenten der Addukte direkt mit Chlorwasserstoff um. Die Salze zeigen wegen der Reversibilität der Reaktion ebenfalls Chlorwasserstofftension, die bei den Carbonsäuren bei 0° vielfach schon beträchtliche Werte erreicht. Bei dem Formiatacidiumsalz liegt der Chlorwasserstoffdruck anscheinend so hoch, daß hier bisher überhaupt keine Acidiumsalzbildung nachgewiesen werden konnte.

Diese relative Instabilität der Salze erscheint zunächst erstaunlich, denn die Acidiumionen des Typus IV lassen eine ähnlich intensive Mesomerie zwischen energetisch gleichwertigen Elektronenzuständen (in denen lediglich die O-Atome ihre Funktionen austauschen) erwarten wie die Carboxylationen. Die Bildung der Acidiumionen sollte also gegenüber den freien Carbonsäuren (bzw. ihren Estern) energetisch begünstigt sein, was mit einer Basizitätserhöhung und damit einer relativ hohen Stabilität der Salze verbunden wäre. Bei der angeführten Bildungsgleichung steht aber auch auf der linken Seite in den Antimonpentachlorid-Addukten vom Typus I bzw. III ein Komplex, der eine ähnliche Mesomeriestabilisierung erfährt. Die erwähnte Beständigkeitserhöhung der Salze ist also nur gegenüber den freien Säuren oder Estern zu erwarten, nicht aber gegenüber den Addukten. Aus der relativ hohen Chlorwasserstofftension der Acidiumsalze darf also nicht auf die Basizität der zugrundeliegenden Säuren und Ester geschlossen werden.

⁷⁾ I. c.³⁾, S. 89.

Mit den symmetrischen Acidiumionen des Typus IV bzw. V sollten grundsätzlich die asymmetrischen Ionen des Typus VI im Tautomeriegleichgewicht stehen. Da hier jedoch die O-Atome sehr ungleichmäßig gebunden sind, fällt in ihnen die Mesomeriestabilisierung praktisch fort, so daß sie nur in verschwindender Menge im Tautomeriegemisch vorhanden sein dürften. Durch *O*-Alkylierung sollte die Verbindung VI jedoch stabilisiert werden können. Derartige *O,O*'-Dialkyl-acidiumsalze sind neuerdings von uns dargestellt worden, worüber in Kürze a. a. O. berichtet werden wird.

Ähnlich wie die Oxoniumsalze der Oxoverbindungen (vgl. vorstehende Mitteilung²⁾) und Äther³⁾ neigen auch die Acidiumsalze der Carbonsäuren und ihrer Ester zur Bildung von H-Brückenverbindungen mit einem zweiten Mol. der den Salzen zugrundeliegenden Base, denen man die Konstitutionen VII und VIII zuerteilen muß:



Die sich von den freien Carbonsäuren ableitenden Salze des Typus VII enthalten ein nicht an einer H-Brücke beteiligtes H-Atom und können noch eine weitere Brücke zu benachbarten Molekülen ausbilden. Hier kann man infolgedessen mehrere Carbonsäuremoleküle (bisher bis zu 2.5) an das Oxoniumkation angliedern. Bei den Estersalzen des Typus VIII sind dagegen sämtliche aktiven H-Atome abgesättigt, so daß keine weiteren Estermoleküle mehr addiert werden können. Die Bildung der H-Brückenaddukte ist auch hier mit einer Stabilisierung der Salze verbunden, was wiederum in einer beträchtlichen Herabsetzung der Chlorwasserstofftensionen zum Ausdruck kommt.

Versuche, die Acidiumsalze V der Carbonsäureester mit Hilfe von Diazomethan zu den von H. MEERWEIN⁴⁾ dargestellten *O,O'*-Dialkyl-acidiumsalzen zu methylieren, scheiterten bisher, weil hier Nebenreaktionen⁵⁾ überwiegen. Einzig im Falle des sich vom Kohlensäure-dimethylester als Base ableitenden Dimethyl-carbonatacidium-Salzes ist die Methylierung zu dem besonders symmetrischen Trimethyl-carbonat-acidium-hexachloroantimonat (IX) gelungen, das mit einem anderweitig (nach H. MEERWEIN⁴⁾) hergestellten Produkt identifiziert werden konnte.

Das Trimethyl-carbonatacidium-hexachloroantimonat ist wesentlich beständiger als die am Sauerstoff noch wasserstoffhaltigen Salze und zieht an der Luft kaum noch Feuchtigkeit an. Als interessanteste Reaktion zeigt es einen schon bei Raumtemperatur beginnenden, bei 80° mit meßbarer (und langsam steigender) Geschwindigkeit vor sich gehenden Zerfall unter Gasentwicklung, der nicht (wie die oben beschriebene Chlorwasserstoffabspaltung) zu einem reproduzierbaren Enddruck führt, also offensichtlich irreversibel ist. Das Gas bestand zu etwa 70 % aus Methylchlorid und 30 % aus Chlorwasserstoff. Ferner wurden noch Spuren von Dimethylcarbonat nachgewiesen. Die Zersetzung verläuft danach nicht einheitlich und

⁸⁾ Vermutlich erfolgt eine Abspaltung (und Methylierung) von Chlorwasserstoff unter Rückbildung der Antimonpentachlorid-Addukte, die ihrerseits ebenfalls mit Diazomethan unter Stickstoffentwicklung und Verbrauch von im ganzen etwa 5 Moll. reagieren. Bez. Einzelheiten dieser noch nicht abgeschlossenen Untersuchung muß auf die Dissertation. E. ZANGE¹⁾ verwiesen werden.

dürfte in der Hauptreaktion in einem Zerfall des Acidiumsalzes in Methylchlorid und das Antimonpentachlorid-Addukt X des Kohlensäureesters bestehen:



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

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Bez. der angewandten Apparaturen und allgemeinen Arbeitsvorschriften (einschl. Analysen) muß auf frühere Arbeiten dieser Reihe⁵⁾ verwiesen werden.

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der SbCl_5 -Addukte I bzw. III: Einer Lösung von 50–100 mMol der betreffenden Carbonsäure (bzw. ihres Esters) in 30–40 ccm Methylenchlorid oder Äthylchlorid läßt man bei –20 bis –30° einen etwa 20-proz. Überschuß einer 30-proz. Lösung von Antimonpentachlorid im gleichen Solvens zutropfen und kühlst anschließend zur vollständigen Abscheidung des sofort auskristallisierenden Addukts auf –75° ab. Der Niederschlag wird bei gleicher Temperatur mit einer Tauchfritte trocken gesaugt und mit Äthylchlorid gewaschen. Die Trocknung i. Hochvak. kann hier im allgemeinen bei Raumtemperatur erfolgen.

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Acidiumsalze IV bzw. V: Eine Lösung von 50–100 mMol der betreffenden Carbonsäure (bzw. ihres Esters) in 30–40 ccm Methylenchlorid oder Äthylchlorid sättigt man bei –30 bis –40° mit Chlorwasserstoff und läßt anschließend unter weiterem Durchleiten von HCl einen 20-proz. Überschuß einer 30-proz. Lösung von SbCl_5 im gleichen Solvens zutropfen. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben, nur muß hier zur Vermeidung von HCl-Verlusten (in Abhängigkeit vom Zersetzungsdruk) bei –50 bis –75° i. Hochvak. getrocknet werden. Die gleiche Vorschrift führt beim Zusammengeben der Carbonsäuren (bzw. ihrer Ester) mit dem SbCl_5 im genauen Mol.-Verhältnis 2:1 zu den H-Brückenverbindungen der freien Carbonsäuren (bzw. Ester) mit den vorbeschriebenen Salzen.

Ameisensäurederivate

Ameisensäure-SbCl₅-Addukt (I, R = H): Die Darstellung muß hier unter Durchleiten eines Chlorwasserstoffstroms erfolgen. Ausb. 75 % d. Th.; Schmp. 110–112° (Sintern ab 104°).

$\text{CH}_2\text{O}_2 \cdot \text{SbCl}_5$ (345.1) Ber. Cl 51.38 Sb 35.29 Gef. Cl 51.39 Sb 35.24

Methylformiat-SbCl₅-Addukt (III, R = H): Ausb. 75 % d. Th.; Schmp. 123–124° (Sintern ab 76°).

$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{SbCl}_5$ (359.1) Ber. Cl 49.37 Sb 33.91 Gef. Cl 49.26 Sb 33.65

Eine Lösung des Addukts in Methylenchlorid zersetzte bei tropfenweisem Zusatz einer Lösung von Diazomethan im gleichen Solvens ziemlich genau 5 Moll. des letzteren. Darüber hinaus zugesetztes Diazomethan blieb erhalten und war auch nach einiger Zeit noch mit Eisessig nachweisbar. Kristallisierende Reaktionsprodukte konnten nicht isoliert werden.

O-Methyl-formiatacidium-hexachloroantimonat (V, R = H): Ausb. 70 % d. Th.; Schmp. 100–102° (Sintern ab 69°).

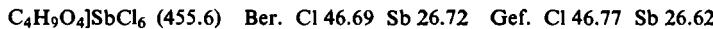
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{SbCl}_6$ (395.6) Ber. Cl 53.78 Sb 30.78 Gef. Cl 53.74 Sb 30.61

HCl-Tension:

Temperatur in °C	-30	-20	-10	+1	+23	+30
Druck in Torr	9	21	47	83	379	475

Hieraus errechnet sich die Wärmetönung der Dissoziationsreaktion (Q) zu 10 kcal/Mol HCl.

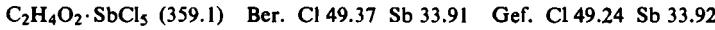
O-Methyl-formiatacidium-hexachloroantimonat-Methylformiat-Addukt (VIII, R = H): Ausb. 53 % d. Th.; Schmp. 50–51° (Sintern ab 45°).

**HCl-Tension:**

Temperatur in °C	0	21	30	40	}	$Q = 12.6 \text{ kcal/Mol HCl}$
Druck in Torr	10	51	91	195		

Essigsäurederivate

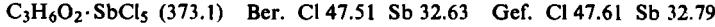
Essigsäure-SbCl₅-Addukt (I, R = CH₃): Ausb. 82 % d. Th.; Schmp. 90–92° (Sintern ab 53°).

**HCl-Tension:**

Temperatur in °C	25	50	65	}	$Q = 18 \text{ kcal/Mol HCl}$
Druck in Torr	2.3	20	80		

Beim Abpumpen des bei 65° i. Hochvak. abgespaltenen HCl hinterblieb nach 10 Stdn. ein Rückstand, der laut Analyse zu 65 % aus Tetrachloroantimonyl-acetat und 35 % aus unverändertem Addukt bestand.

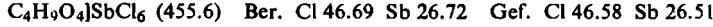
Methylacetat-SbCl₅-Addukt (III, R = CH₃): Ausb. 80 % d. Th.; Schmp. 87–88° (Sintern ab 60°).



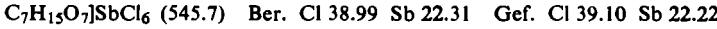
Acetatacidium-hexachloroantimonat (IV, R = CH₃): Ausb. 80 % d. Th.; Schmp. 113 bis 116° (Sintern ab 57°); HCl-Tension 122 Torr/50°; Q = 10 kcal/Mol HCl.



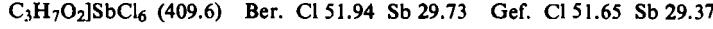
Acetatacidium-hexachloroantimonat-Essigsäure-Addukt (VII, R = CH₃): Ausb. 67 % d. Th.; Schmp. 80–82° (Sintern ab 60°); HCl-Tension 19 Torr/50°; Q = 14 kcal/Mol HCl.



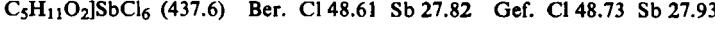
Bei Erhöhung des Eisessigzusatzes auf 3 Moll. pro Mol. SbCl₅ wurde ein Mischpräparat erhalten, das nach Umkristallisieren aus Äthylchlorid (unterhalb von 0°) bei 30–35° schmolz und die Zusammensetzung eines Adduktes von 2.5 Essigsäuremolekülen pro Acetatacidiumion aufwies.



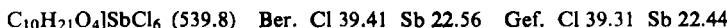
O-Methyl-acetatacidium-hexachloroantimonat (V, R = CH₃): Ausb. 75 % d. Th.; Schmp. 81–82° (Sintern ab 40°); HCl-Tension 20 Torr/20°; Q = 13 kcal/Mol HCl.

**Buttersäurederivate**

O-Methyl-butyryatacidium-hexachloroantimonat (V, R = C₃H₇): Ausb. 93 % d. Th.; Schmp. 87–88° (Sintern ab 70°); HCl-Tension 78 Torr/50°; Q = 14.6 kcal/Mol HCl.

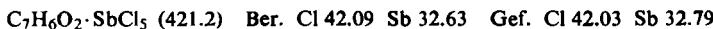


O-Methyl-butyrtacidium-hexachloroantimonat-Methylbutyrat-Addukt (VIII, R = C₃H₇): Ausb. 32 % d. Th.; Schmp. 63–64° (Sintern ab 55°); die HCl-Tension war beim Sinterpunkt noch < 5 Torr.

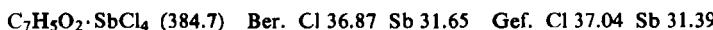


Benzoesäurederivate

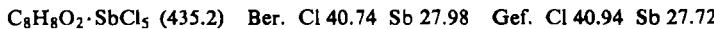
Benzoesäure-SbCl₅-Addukt (I, R = C₆H₅): Ausb. 70 % d. Th.; Schmp. 105° (Sintern ab 70°); HCl-Tension 23 Torr/50°; Q = 12 kcal/Mol HCl.



Beim Abpumpen des bei 80° i. Hochvak. abgespaltenen HCl hinterblieb nach 13 Std. ein kristallisierender, bei 104–106° schmelzender Rückstand, der die Zusammensetzung des Tetrachloroantimonyl-benzoats aufwies.



Methylbenzoat-SbCl₅-Addukt (III, R = C₆H₅): Ausb. 90 % d. Th.; Schmp. 119–121° (Sintern ab 78°).

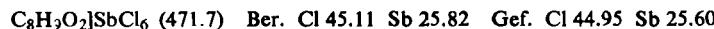


Bei 80° i. Hochvak. tritt Sublimation ein. Sublimat und Rückstand zeigen die gleichen Analysenwerte. Ähnlich wie beim Methylformiat-SbCl₅-Addukt wurden bei –15° 5 Moll. Diazomethan zersetzt. Erst überschüss. Diazomethan blieb erhalten und konnte mittels Eisessigs nachgewiesen werden.

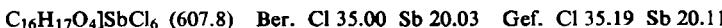
Benzoatacidium-hexachloroantimonat (IV, R = C₆H₅): Ausb. fast quantitat.; Schmp. 109 bis 110° (Sintern ab 100°); HCl-Tension 185 Torr/1°; Q = 11 kcal/Mol HCl.



O-Methyl-benzoatacidium-hexachloroantimonat (V, R = C₆H₅): Ausb. 72 % d. Th.; Schmp. 112–114° (Sintern ab 70°); HCl-Tension 27 Torr/80°; Q = 15 kcal/Mol HCl.

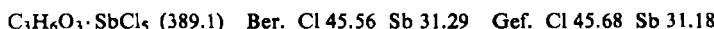


O-Methyl-benzoatacidium-hexachloroantimonat-Methylbenzoat-Addukt (VIII, R = C₆H₅): Ausb. 72 % d. Th.; aus Methylenchlorid Schmp. 119° (Sintern ab 105°); die HCl-Tension war bei 85° noch < 10 Torr.

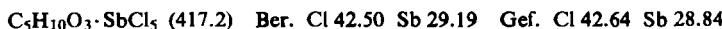


Kohlensäurederivate

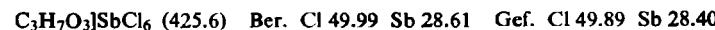
Dimethylcarbonat-SbCl₅-Addukt (X): Ausb. 72 % d. Th.; Schmp. 125–126° (Sintern ab 100°).



Diäthylcarbonat-SbCl₅-Addukt: Ausb. 60 % d. Th.; Schmp. 65° (Sintern ab 58°).



Dimethyl-carbonatacidium-hexachloroantimonat: Ausb. 80 % d. Th.; Schmp. 89–90° (Sintern ab 58°).



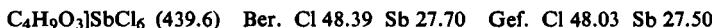
Diäthyl-carbonatacidium-hexachloroantimonat: Ausb. 70 % d. Th.; Schmp. 81–82° (Sintern ab 60°).



Trimethyl-carbonatacidium-hexachloroantimonat (IX)

a) Eine Suspension von 17 g *Dimethyl-carbonatacidium-hexachloroantimonat* in 25 ccm Methylenechlorid wird bei -30° portionsweise mit einer Lösung von 1.7 g *Diazomethan* im gleichen Solvens (100 ccm) versetzt, wobei im Verlaufe der N_2 -Entwicklung Auflösung eintritt. Die nach Einengen bei 0° auskristallisierende Substanz schmilzt nach üblicher Aufarbeitung bei $130-131^\circ$; Ausb. 2 g (11 % d. Th.).

b) In Anlehnung an die nur allgemein gehaltenen Angaben von H. MEERWEIN⁴⁾ wurde eine Lösung von 6.8 g *Orthokohlensäure-methylester* in 40 ccm Methylenchlorid bei -25° tropfenweise mit 27 g $SbCl_5$ versetzt. Das Salz schied sich sofort in einer Ausb. von 84 % d. Th. ab; Schmp. $130-131^\circ$.



Bei 7 stdg. Erhitzen auf 70° in einer Hochvakuumapparatur wurden folgende Zersetzungsdrucke beobachtet:

Zeit in Std.	1	2	3	4	5	6	7
Druck in Torr	48	89	135	187	241	297	353

Das abgespaltene Gas (7.8 mMol aus 41 mMol Substanz) wurde durch mehrfache fraktionierte Verdampfung und Kondensation zerlegt in: a) geringe Mengen einer bei -10° noch flüchtigen Substanz, die sich auf Grund der Dampfdruckkurve als Dimethylcarbonat erwies, b) eine Methylchloridfraktion, die einerseits durch die Dampfdruckkurve, andererseits nach Überführung in Methyljodid durch Fällen mit Silbernitrat identifiziert wurde, c) eine Chlorwasserstofffraktion, deren Anteil in einem gesonderten Versuch acidimetrisch zu 2.28 mMol bestimmt wurde, woraus sich für die Methylchloridfraktion ein Anteil von ca. 5.5 mMol errechnet.

FRIEDRICH KLAGES, ADOLF GLEISSNER¹⁾
und RÜDIGER RUHNAU²⁾

Über Sulfoniumsalze der Mercaptane, Thioäther und Disulfide³⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München
(Eingegangen am 17. März 1959)

Auch der zweiwertige Schwefel der Thioäther, Mercaptane und Disulfide zeigt gegenüber Protonen noch eine gewisse Basizität und bildet mit Chlorwasserstoff in Gegenwart von Komplexbildnern Sulfoniumsalze, die Wasserstoff am Schwefel enthalten. Derartige Mono- und Dialkylsulfoniumsalze zeigen durchweg eine hohe Chlorwasserstofftension und können daher nur bei tiefer Temperatur gehandhabt werden.

Während der zweibindige Sauerstoff eine relativ starke Protonenaffinität mit einer relativ geringen Affinität gegenüber organischen Resten verbindet (z. B. ist Jodwasser-

¹⁾ Diplomarb. A. GLEISSNER, Univ. München 1956.

²⁾ Teil der Dissertation R. RUHNAU, Univ. München 1957.

³⁾ 13. Mitteil. über Oniumsalze; 12. Mitteil.: F. KLAGES und E. ZANGE, Chem. Ber. 92, 1828 [1959], vorstehend.