

FRIEDRICH KLAGES, JOHN E. GORDON und HERBERT A. JUNG

NMR- und IR-Spektren von Oxoniumsalzen¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 28. Mai 1965)

Die NMR- und IR-Spektren einer Reihe von sekundären und tertiären Oxoniumsalzen (sowie einiger Vergleichsverbindungen) werden im Hinblick auf die chemische Verschiebung der verschiedenen Protonensignale und auf den Nachweis sehr stabiler Protonenbrücken in den Ätheraddukten der sekundären Oxoniumsalze diskutiert.

Die in der 1. bis 4. Mitteilung dieser Serie²⁾ sowie in der anschließenden Abhandlung beschriebenen Synthesen von Di- und Trialkyloxoniumsalzen machen es wünschenswert, diese Verbindungsklasse spektroskopisch etwas eingehender zu untersuchen. Vor allem die folgenden 3 Teilaufgaben standen bei vorliegender Arbeit im Vordergrund des Interesses: 1. Die chemische Verschiebung der NMR-Signale der Methyl- und Methylenprotonen in der Nachbarschaft des Oxonium-O-Atoms, 2. die Lage der Signale der freien und der an einer Protonenbrücke beteiligten OH^{\oplus} -Gruppe, und 3. die Infrarotabsorption verschiedener OH^{\oplus} -Verbindungen. Die beiden letzten Teilaufgaben interessieren hauptsächlich im Hinblick auf den immer noch ausstehenden experimentellen Beweis für das Auftreten einer besonders starken H-Brücke in den Ätheraddukten der Dialkyloxoniumsalze.

1. DIE BEEINFLUSSUNG VON ALKYLWASSERSTOFF-SIGNALEN DURCH NACHBARSTÄNDIGEN OXONIUMSAUERSTOFF

In Tab. 1 sind die von uns beobachteten NMR-Signale der folgenden 6 Oxoniumsalze zusammengestellt: Diäthyloxonium-hexachloroantimonat (1) und dessen Ätheraddukt (2), Methyl-[δ -methoxy-butyl]-oxonium-hexachloroantimonat (3), Triäthyl-oxonium-hexafluoroantimonat (4), 1-Methyl-hexahydropyrylium-tetrafluoroborat (5) und 1-Äthyl-hexahydropyrylium-tetrafluoroborat (6).

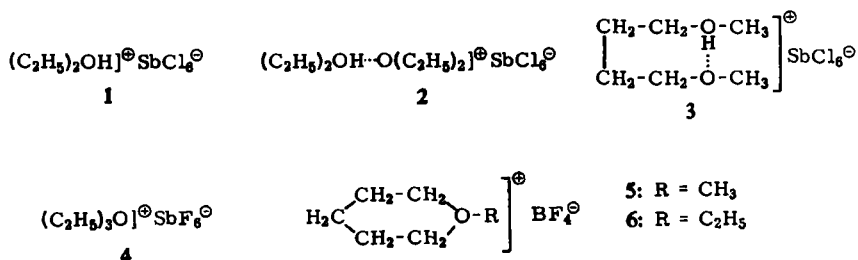
Die einzelnen Signale konnten, insbesondere nach Berücksichtigung der Intensitätsverhältnisse, eindeutig in der angegebenen Weise den verschiedenen Protonenfunktionen in der Nachbarschaft des Oxonium-O-Atoms zugeordnet werden.

Abgesehen von den Verbindungen 2 und 3, bei denen wegen des Vorliegens von Protonenbrücken Komplikationen auftreten (s. unten), liegen die Signale der zum

¹⁾ 20. Mitteil. über Salze organischer Kationen. 19. Mitteil.: F. Klages, K. Hoheisel, E. Mühlbauer und F. Malecki, Chem. Ber. **96**, 2057 (1963). Diese Mitteil. und einige vorhergehende wurden versehentlich fehlnummeriert.

²⁾ 1. und 2. Mitteil.: F. Klages und H. Meuresch, Chem. Ber. **85**, 863 (1952), **86**, 1322 (1963); 3. Mitteil.: F. Klages und H. Träger, Chem. Ber. **86**, 1327 (1963); 4. Mitteil.: F. Klages, H. Meuresch und W. Steppich, Liebigs Ann. Chem. **592**, 81 (1955).

Oxoniumsauerstoff α -ständigen Methylenprotonen weitgehend unabhängig vom Lösungsmittel stets zwischen 5.50 und 5.63 ppm sowie das, allerdings nur einmal (bei 5) bestimmte, Signal für die α -ständigen Methylprotonen bei 5.93 ppm.



Tab. 1. NMR-Signale von Oxoniumsalzen (τ in ppm)

Lösungs- mittel	OH^{\oplus} τ $I^{3)}$	$\alpha\text{-CH}_3$ τ $I^{3)}$	$\alpha\text{-CH}_2$ τ $I^{3)}$	$\beta\text{-CH}_3$ τ $I^{3)}$	$\beta\text{-CH}_2$ τ $I^{3)}$
1 CH_2Cl_2	0.66 0.9 Singulett	—	5.54 4.1 Quartett	8.66 6.0 Triplett	—
2 CH_2Cl_2	—6.42 — Singulett	—	5.76 — Quartett	8.52 — Triplett	—
3 CH_2Cl_2	—4.46 1.0 Singulett	6.03 u. 6.07 ppm, $I = 10.3$ nicht auflösbares Multiplett	—	—	7.88 4.1 Quintett
4 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$	—	—	5.63 4.0 Quartett	8.76 6.0 Triplett	—
5 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$	—	5.93 3.0 Singulett	5.50 3.6 Quartett	—	8.29 6.0 Multiplett
6 SO_2	—	—	5.54 5.8 Multiplett	8.85 $\sim 3.1^{4)}$ Triplett	8.29 $\sim 6.1^{4)}$ Quintett

Zusammen mit diesen neuen Werten ist die chemische Verschiebung der Signale von zu Oniumatomen α -ständigen Alkylprotonen nunmehr bereits für die drei Elemente Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel bekannt, so daß ein Vergleich der durch die positive Aufladung des Heteroatoms bedingten Verschiebungseffekte erstmals auf breiterer Basis möglich ist.

Die Daten der Tab. 2 lassen erkennen, daß die Signale sowohl für die α -Methyl- als auch für die α -Methylenprotonen beim Übergang von den neutralen Methyl- bzw. Äthylderivaten der betreffenden Elemente (1. Spalte) zu deren Oniumsalzen (2. Spalte) stets eine relativ starke Verschiebung zu niedrigeren τ -Werten erfahren, die im Durchschnitt etwa 90% der beim Übergang zu den Signalen der analogen Neutralverbindungen der nächst höheren Elemente der gleichen Periode (Spalte 3) beobachteten Verschiebungen beträgt.

³⁾ Relative Intensitäten, bezogen auf die Signalintensität eines einzelnen Protons als Einheit.

⁴⁾ Wegen der teilweisen Überschneidung des Triplets und des Quintetts konnte nur die Gesamtintensität beider Signale zu 9.2 Einheiten bestimmt werden.

Tab. 2. Beeinflussung der chemischen Verschiebung τ (in ppm) durch Oniumsalzbildung⁵⁾

Element	Neutrale Methyl- und Äthyl-derivate			Element	Oniumsalze vorstehender Methyl- u. Äthylverb.			Element	Neutralverbindungen der nächsthöheren Elemente		
	α -CH ₃	α -CH ₂	β -CH ₃		α -CH ₃	α -CH ₂	β -CH ₃		α -CH ₃	α -CH ₂	β -CH ₃
N	7.75 ⁶⁾	7.32 ⁶⁾	8.88 ⁶⁾	N [⊕]	6.81 ^{7,8)}	6.69 ^{7,8)}	8.71 ^{7,8)}	O	6.71 ⁹⁾	6.55 ⁷⁾	8.85 ⁷⁾
O	6.71 ⁹⁾	6.55 ⁷⁾	8.85 ⁷⁾	O [⊕]	5.93 ⁷⁾	5.54 ⁷⁾	8.66 ⁷⁾	F	5.74 ⁹⁾	5.60 ⁹⁾	—
S	7.91 ⁶⁾	7.45 ⁷⁾	8.78 ⁷⁾	S [⊕]	7.10 ⁷⁾	6.64 ⁷⁾	8.52 ⁷⁾	Cl	6.95 ⁹⁾	6.60 ⁹⁾	8.52 ⁶⁾

Die durch die jeweiligen Heteroatome (X) bewirkte Änderung der τ -Werte der α -ständigen Alkylprotonen ist im folgenden durch die Differenz $\Delta\tau = \tau_{\text{CH}_3(\text{Paraffin})} - \tau_{\text{CH}_3-\text{X}}$ bzw. $\Delta\tau = \tau_{\text{CH}_2(\text{Paraffin})} - \tau_{\text{CH}_2-\text{X}}$ gekennzeichnet, da dann die Methyl- und Methylengruppen annähernd die gleichen $\Delta\tau$ -Werte liefern, wie am Beispiel der Signale der zum Oxonium-O-Atom α -ständigen Methyl- und Methylengruppen gezeigt sei:

$$\text{O}^{\oplus}-\text{CH}_3 \quad \Delta\tau = 9.10 - 5.93 = 3.17 \text{ ppm}$$

$$\text{O}^{\oplus}-\text{CH}_2- \quad \Delta\tau = 8.73 - 5.54 = 3.19 \text{ ppm}$$

Ferner kann man auf diese Weise auch für die früher kaum beachteten Signale der β -ständigen CH₃-Protonen der Äthylgruppen — für die entsprechenden β -CH₂-Protonen liegt noch zu wenig Material vor — $\Delta\tau$ -Werte berechnen, die stets deutlich außerhalb der Fehlergrenze der Methode liegen (vgl. Tabelle 2). Eigenartigerweise sind diese τ -Differenzen der β -CH₃-Gruppen sowohl für neutrale Schwefelverbindungen (0.32 ppm) als auch für Sulfoniumsalze (0.58 ppm) merklich größer als für die analogen Sauerstoffverbindungen (0.25 bzw. 0.44 ppm), obgleich der Sauerstoff auf Grund seiner stärkeren Elektronegativität die α -ständigen Methyl- und Methylenprotonen wesentlich stärker beeinflusst als der Schwefel¹⁰⁾.

Weiterhin sind die $\Delta\tau$ -Werte der zum Oxoniumsauerstoff α -ständigen CH₃- und CH₂-Protonen auch im Hinblick auf die entsprechenden Werte der Esteralkylgruppen von Sauerstoffsäuren von Interesse. Die in Tab. 3 zusammengestellten Beispiele zeigen, daß die wiederum für CH₃- und CH₂-Gruppen recht gut übereinstimmenden $\Delta\tau$ -Werte etwa im gleichen Sinne

⁵⁾ Soweit möglich, wurden die in Deuteriochloroform oder Methylenchlorid gemessenen Werte angeführt. Die Signale einiger in diesen Solventien unlöslichen Oniumsalze bestimmten wir in D₂O-Lösung, nachdem für Dimethyl- und Diäthyl-ammoniumjodid nachgewiesen werden konnte, daß der Übergang von Deuteriochloroform zu schwerem Wasser als Solvens mit keiner wesentlichen Signalverschiebung verbunden ist.

⁶⁾ N. S. Bhacca, L. F. Johnson und J. N. Shoolery, NMR-Spectra Catalog, Varian Associates, Palo Alto USA 1962. Nach Möglichkeit wurden die Mittelwerte mehrerer dort zitierter Signale in Tab. 2 eingesetzt.

⁷⁾ Eigene Messungen, bzgl. Lösungsmittel vgl. Versuchsteil.

⁸⁾ Die Werte gelten für Tetramethyl- und Tetraäthyl-ammoniumjodid. Die ebenfalls von uns gemessenen Signale des Dimethyl- und Diäthyl-ammoniumjodids zeigen etwas abweichende τ -Zahlen, und zwar 7.25 für α -CH₃, 6.88 für α -CH₂ und 8.71 für β -CH₃, jeweils in D₂O als Solvens.

⁹⁾ L. M. Jackman, Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, S. 54 und 55, Pergamon Press, London 1959.

¹⁰⁾ Diese beim Übergang von Sauerstoff- zu den analog konstituierten Schwefelverbindungen beobachtete entgegengesetzte Verschiebung der Signale der α - und β -ständigen Methyl- bzw. Methylenprotonen kommt besonders deutlich bei den jeweiligen Oniumsalzen zum Ausdruck, wofür in den in nachstehender 21. Mitteilung angeführten NMR-Spektren eines 1-Oxon- und eines 1-Thion-bicyclo[2.2.2]octan-Salzes ein charakteristisches Beispiel gebracht sei.

ansteigen wie die Acidität der zugehörigen Säuren. Jedoch kann bei dem augenblicklichen Stand der Dinge noch keine exakte Beziehung zwischen beiden Größen abgeleitet werden. Bemerkenswert ist außerdem, daß die am Oxonium-O-Atom befindlichen Alkylgruppen die stärkste chemische Verschiebung von allen O-Alkyl-Verbindungen zeigen, was einen weiteren Hinweis für die außerordentlich hohe Acidität der R_2OH^+ -Ionen¹¹⁾ darstellt.

Tab. 3. Die chemische Verschiebung von Esteralkylprotonen (τ in ppm)

Säure (H—OAc)	zugehöriger Ester				$\Delta\tau$ (Mittel)	pK_s
	H_3C-OAc τ	$\Delta\tau$	$-H_2C-OAc$ τ	$\Delta\tau$		
H—OH	6.53 ⁶⁾	2.57	6.30 ⁶⁾	2.43	2.50	15
H—OOC—Alk	6.35 ⁸⁾	2.75	5.90 ⁸⁾	2.83	2.79	4.75
H—OOCH	6.23 ⁶⁾	2.87	—	—	2.87	3.75
H—OPO(OR) ₂	—	—	5.89 ⁶⁾	2.84	2.84	2.00
H—OOC—CF ₃	6.04 ⁸⁾	3.06	5.66 ⁸⁾	3.07	3.06	0.2 ¹²⁾
H—OSO ₂ —C ₇ H ₇	6.29 ⁷⁾	2.81	5.88 ⁷⁾	2.85	2.83	—1.3 ¹³⁾
H—OSO ₂ —OR	6.04 ⁷⁾	3.06	5.67 ⁷⁾	3.06	3.06	~ —3.0 ¹⁴⁾
H— $\overset{\oplus}{O}R_2$	5.93 ⁷⁾	3.17	5.54 ⁷⁾	3.19	3.18	—3.6 ¹⁵⁾

Schließlich ist auch das bei 5.76 ppm liegende Signal der α -Methylenprotonen des Oxoniumsalz-Ätherats **2** von einem gewissen Interesse. Bei langsamem Wechsel des Protons zwischen den beiden Äther-O-Atomen sollte man für die α -Methylenprotonen sowohl die Signale des Dialkyloxonium-Ions bei 5.54 ppm als auch die des Äthermoleküls bei 6.55 ppm erwarten, und bei schnellem Wechsel, wie er beim Vorliegen einer H-Brücke zu vermuten ist, sollten die beiden Signale zu einem neuen Signal verschmelzen, das ziemlich genau die arithmetische Mittellage (6.05 ppm) einnimmt. Diesem errechneten Wert gegenüber liegt das neue Signal um fast 0.3 ppm zu tief.

Dieser unerwartet kleine τ -Wert spricht dafür, daß hier das bei 5.54 ppm liegende Signal nicht mit dem bei 6.55 ppm, sondern mit einem bei etwa 6.05 ppm liegenden Signal verschmolzen ist, d. h. daß die α -CH₂-Protonen des Äthermoleküls durch den induktiven Effekt des (wegen der H-Brückenbildung stark angenäherten) Oxoniumsauerstoffs bereits derart beeinflußt werden, daß ihre Signale eine zusätzliche Verschiebung von angenähert 0.5 ppm erfahren.

2. DIE NMR-SIGNALE DER $\overset{\oplus}{O}H$ -GRUPPE UND IHRE BEEINFLUSSUNG DURCH H-BRÜCKENBILDUNG

Das Signal der nicht an einer Protonenbrücke beteiligten $\overset{\oplus}{O}H$ -Gruppe des Diäthyl-oxoniumsalzes **1** liegt laut Tab. 1 bei 0.66 ppm.

Dieser Wert bedarf jedoch noch einer Korrektur, denn das unten diskutierte IR-Spektrum zeigt eindeutig, daß **1** auch bei sorgfältigem Arbeiten stets noch kleine Mengen des Ätherats **2** enthält, dessen $\overset{\oplus}{O}H \cdots O$ -Signal bei —6.42 ppm liegt. Unter der Annahme eines raschen

11) F. Klages, K. Bott und P. Hegenberg, Angew. Chem. **74**, 725 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 603 (1962).

12) A. L. Henne und C. J. Fox, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2323 (1951).

13) B. J. Berkowitz und E. Grunwald, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2956 (1961).

14) Gleich dem pK_s -Wert für die Schwefelsäure geschätzt.

15) E. M. Arnett und C. J. Wu, J. Amer. chem. Soc. **84**, 1680 (1962).

Stellungswechsels des Brückenprotons und der daraus folgenden Einstellung eines mittleren Signals würde sich aus den beiden angegebenen Zahlen bei einem auf Grund der IR-Spektren geschätzten Gehalt von $8 \pm 3\%$ **2** in der präparativ gewonnenen Substanz **1** ein τ -Wert von $-6.42 + \frac{0.66 - (-6.42)}{0.92 \pm 0.03} = 1.3 \pm 0.4$ ppm für die reine Substanz **1** errechnen, der der folgenden Diskussion zu Grunde gelegt wird.

Ein Vergleich dieses τ -Wertes mit der Lage der Signale neutraler Hydroxylverbindungen ist nicht ohne weiteres möglich, weil letztere stets an H-Brücken beteiligt sind. Für H-Brückenfreie OH-Verbindungen liegen die von *Cohen*¹⁶⁾ durch Extrapolation auf unendliche Verdünnung in Chloroform berechneten Werte für Wasser (8.50 ppm) und Methanol (8.75 ppm) vor. Danach verschiebt sich das OH-Signal bei Aufnahme einer positiven Ladung durch den Sauerstoff um den außerordentlich hohen Betrag von 8.75 (bzw. 8.50) $- 1.3 \approx 7.5$ ppm nach niedrigeren τ -Werten hin.

Relativ groß ist auch die Erniedrigung des τ -Wertes der OH-Protonen bei Ausbildung einer H-Brücke. Sie errechnet sich für den Übergang von **1** nach **2** zu $\Delta\tau = +1.3 - (-6.4) = 7.7$ ppm¹⁷⁾ und ist damit wesentlich größer als die entsprechenden $\Delta\tau$ -Werte für Wasser (8.50 $- 5.27 = 3.23$) und Methanol (8.75 $- 5.12 = 3.63$). Diese große Signalverschiebung ist der erste einwandfreie experimentelle Beweis für das Vorliegen einer Protonenbrücke in **2** und gleichzeitig ein Hinweis auf die ungewöhnliche Stärke dieser Protonenbrücke¹⁸⁾.

Die große τ -Differenz zwischen den OH-Signalen der Oxoniumsalze **1** und **2** legt es nahe, mit ihrer Hilfe den Grad der Dissoziation von **2** in seine Bildungskomponenten abzuschätzen. Zu diesem Zweck setzten wir einer ca. 0.1 molaren Lösung von **2** in Methylenchlorid in 2 Ansätzen jeweils soviele Äther zu, daß dessen Konzentration auf 0.30*m* bzw. 1.46*m* anstieg. Trotz des im zweiten Fall mehr als 15-fachen Ätherüberschusses verschob sich der beobachtete τ -Wert nur von -6.42 (ohne Äther) auf -6.38 (0.3 *m* Äther) und -6.49 ppm (1.46 *m* Äther). Alle 3 Werte stimmen nahezu innerhalb der Fehlergrenze der Methode überein und besagen, daß der Dissoziationsgrad von **2** in Abwesenheit von zusätzlichem Äther 1% sicher nicht überschreitet, die Dissoziationskonstante also $< 10^{-5}$ ist.

3. INFRAROTMESSUNGEN

In Tab. 4 sind die von uns bestimmten IR-Banden für **1**, **2** und **3** sowie die am Sauerstoff deuterierten Verbindungen **1a**, **2a** und **3a** bis herab zur Wellenzahl 1000 zusammengestellt.

¹⁶⁾ A. D. Cohen und C. Reid, J. chem. Physics **25**, 790 (1956), nach Umrechnung der dort angegebenen Werte in τ -Zahlen.

¹⁷⁾ Das Signal des analog konstituierten H-Brückenchelats **3** liegt bei -4.46 ppm, also unerwarteter Weise um nahezu 2 Einheiten höher als das von **2**. Da die zugehörige H-Brückenfreie Verbindung nicht existiert, kann jedoch aus diesem Wert kein Rückschluß auf den eigentlichen H-Brückeneffekt gezogen werden.

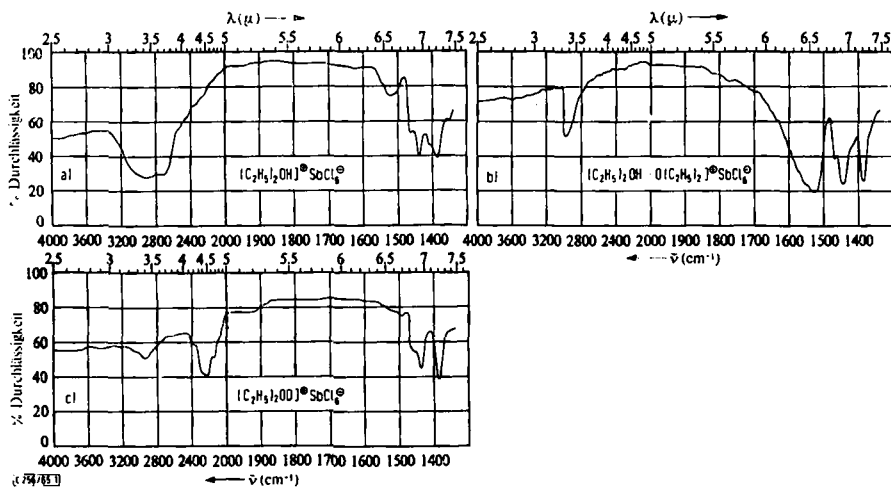
¹⁸⁾ z. B. gibt S. Forsén (J. chem. Physics **25**, 790 (1956)) für das OH-Signal des sauren Kaliummaleats, das auch auf Grund des IR-Spektrums eine extrem starke H-Brücke enthält (vgl. Tab. 5), einen τ -Wert von -10.4 ppm in Dimethylsulfoxid als Solvens an, aus dem sich unter der Annahme, daß das Signal der freien Carboxylgruppe bei etwa $+5.0$ ppm liegen dürfte, $\Delta\tau$ zu ca. 15 ppm errechnet. Selbst wenn dieser Wert infolge des Lösungsmiteleinflusses etwas überhöht sein sollte, liegt hier doch zweifellos ein sehr starker H-Brückeneffekt vor.

Tab. 4. IR-Absorptionsbanden von Dialkyloxoniumsalzen

1	1*	1a	1a*	2	2*	2a	2a*	3	3*	3a	3a*
cm ⁻¹	I*	cm ⁻¹	I*	cm ⁻¹	I*	cm ⁻¹	I*	cm ⁻¹	I*	cm ⁻¹	I*
2970	i-m	2979	m-s	2975	m	2986	m	2936	m-s	2939	m
2771	m, sh	2404	m, sh	1524	i-m	1494	m	1689	s, sh	1685	s, sh
1653	s	2256	i-m	1467	m, sh	1440	m	1540	i	1542	i-m
1520	m-s	2163	m, sh	1445	m	1427	m, sh	1458	m	1482	i
1459	s, sh	1948	s	1384	m	1382	m	1446	m	1460	m, sh
1438	m	1494	s	1291	m-s	1349	m-s	1397	m-s	1443	m
1409	m, sh	1472	m, sh	1183	m	1292	m	1352	m	1391	i-m
1385	m	1462	m	1137	m	1183	i-m	1297	m	1347	m
1350	s, sh	1443	i-m	1075	m	1136	i-m	1253	s, sh	1293	i-m
1276	s, sh	1391	i-m	1057	m	1098	i-m	1218	m	1217	i-m
1175	m-s	1282	s	1043	m	1041	i	1154	m	1198	m, sh
1135	m	1178	m	—	—	—	—	1123	m	1153	m
1087	m-s	1123	m-s	—	—	—	—	1083	i, sh	1124	m
1073	m	1114	m-s	—	—	—	—	1053	i	1085	i
1008	s, sh	1038	m-s	—	—	—	—	1018	i	1055	i
—	—	—	—	—	—	—	—	1004	i, sh	1020	i

* Intensitäten. i = intensiv, m = mittelstark, s = schwach, sh = Schulter.

Der OH-Valenzschwingung von **1** muß die Absorptionsbande bei 2770/cm zugeordnet werden, denn sie verschwindet sowohl bei der Deuterierung (zu **1a**) als auch bei der H-Brückenbildung (zu **2**) vollständig (s. Abbild.). Ferner tritt im Spektrum von **1a** statt dieser Bande die OD-Schwingung bei 2256/cm auf. Da andererseits bei der H-Brückenverbindung **2** der gesamte Wellenzahlenbereich zwischen der CH-Bande



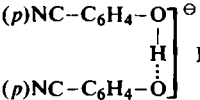
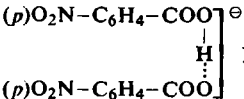
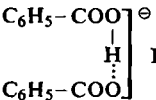
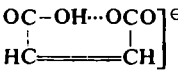
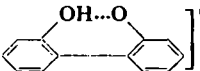
IR-Spektren (in Halogenkohlenwasserstoffen als Suspensionsmittel) von:

- Diäthylxonium-hexachloroantimonat (in Perfluornujol)
- Diäthylxonium-hexachloroantimonat-diäthylätherat (in Perfluornujol)
- O-Deutero-diäthylxonium-hexachloroantimonat (in Perfluornujol)

(2975/cm) und 1600/cm völlig frei von stärkeren Absorptionsbanden ist, kann nur die bei der Deuterierung (zu **2a**) ebenfalls verschwindende starke Bande bei 1524/cm (bzw. bei **3** die entsprechende Bande bei 1540/cm, die wegen der nur unvollständigen Deuterierung in **3a** noch stark geschwächt auftritt) der OH-Valenzschwingung in der H-Brücke zugeordnet werden.

Die Ausbildung der H-Brücke ist also in den beiden Oxoniumsalzen **2** und **3** mit einer sehr starken Frequenzerniedrigung von nahezu 1250/cm verbunden. In Tab. 5 sind diese Werte den bei der Bildung einiger anderer Protonenbrücken beobachteten Frequenzerniedrigungen gegenübergestellt.

Tab. 5. Die Frequenzerniedrigung von OH-Valenzschwingungen durch H-Brückenbildung

Verbindung	Wellenzahl (cm ⁻¹)		Differenz
	OH frei	OH...O	
1	2770	—	—
2	—	1524	i. CH ₂ Cl ₂ 1247
3	—	1540	
Butanol ¹⁹⁾	3634	3506 (dimer) 3338 (polymer)	128 296
Phenol ¹⁹⁾	3608	3472 (dimer) 3338 (polymer)	136 270
Ameisensäure ²⁰⁾	3570	3110 (dimer) 2532 (krist.)	460 1038
Benzoesäure	3525 ²¹⁾	2900 ²²⁾ (krist.)	625
$(p)\text{NC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}^-$ 	3610 ²³⁾	2570 ²⁴⁾ (krist.)	1040
$(p)\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}^-$ 	3525 ²⁵⁾	2185 ²²⁾ (krist.)	1360
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{COO}^-$ 	3525 ²⁵⁾	1700 ²²⁾ (krist.)	1825
$\text{OC}-\text{OH}\cdots\text{OCO}^-$ 	3525 ²⁵⁾	1700 ²²⁾ (krist.)	1825
	3610 ²³⁾	1636 ²⁴⁾	1974

¹⁹⁾ L. P. Kuhn, J. Amer. chem. Soc. **74**, 2492 (1952).

²⁰⁾ R. C. Millikan und K. S. Pitzer, J. Amer. chem. Soc. **80**, 3515 (1958).

²¹⁾ M. M. Davies und G. B. M. Sutherland, J. chem. Physics **6**, 755 (1938).

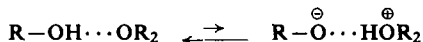
²²⁾ R. Blinc, D. Hadži und A. Novac, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem., **64**, 567 (1960).

²³⁾ Auf Grund des Phenolwertes geschätzt.

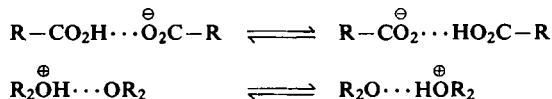
²⁴⁾ D. Hadži, A. Novac und J. E. Gordon, J. phys. Chem. **67**, 1118 (1963).

²⁵⁾ Auf Grund des Benzoesäurewertes geschätzt.

Danach steht die $\text{OH} \cdots \text{O}^{\oplus}$ -Brücke hinsichtlich ihres IR-Spektrums der $\text{OH} \cdots \text{O}^{\ominus}$ -Brücke nahe, und man kann die folgenden beiden Arten von Protonenbrücken unterscheiden: 1. Brücken zwischen neutralen Hydroxylgruppen und neutralen O-Atomen. Hier ist ein Platzwechsel des Protons zwischen beiden O-Atomen nur gegen ein starkes Aciditäts- (und damit auch Energie-)gefälle möglich:



Derartige H-Brücken sind meistens relativ schwach, und die Erniedrigung der Wellenzahl gegenüber der freien OH-Gruppe ist meistens $< 1000/\text{cm}$. 2. Brücken, bei denen der OH-Sauerstoff eine um 1 Elementarquantum höhere elektrische Ladung trägt als das als Protonenacceptor fungierende O-Atom. Hier entstehen infolgedessen beim Platzwechsel des Protons energiegleiche Brückenverbindungen, und man beobachtet in keiner Richtung ein Aciditätsgefälle, wie an den Beispielen der sauren Anionen von Carbonsäuren und der Ätheraddukte der Dialkyloxonium-Kationen gezeigt sei:



Bei allen Verbindungen dieses Typus ist die Protonenbrücke außerordentlich stark, und die Wellenzahl der OH-Bande erniedrigt sich um $1000-2000/\text{cm}$.

Zusammenfassend ergibt die vorliegende Untersuchung, daß die OH^{\oplus} -Gruppe zur Bildung sehr starker Protonenbrücken befähigt ist, die weitgehend mit den ebenfalls sehr starken Brücken der sauren Salze von Phenolen und Carbonsäuren verglichen werden können. Die an sich naheliegende Frage, ob hier u. U. gleichfalls symmetrische Brücken mit Energieminimum bei Mittelstellung des Protons zwischen den beiden O-Atomen gebildet werden, kann jedoch auf Grund der NMR- und IR-Spektren allein nicht entschieden werden.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* sind wir für die Gewährung einer Sachbeihilfe zu großem Dank verpflichtet. Ferner dankt der eine von uns (J. E. Gordon) für die Erteilung eines N. A. T. O. Postdoctoral Fellowship in den Jahren 1962–1963.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Darstellung von *Diäthylloxonium-hexachloroantimonat* (1) und dessen *Ätherat* (2) geschieht am besten nach den in der 1. Mitteilung²⁾ angegebenen Vorschriften. Jedoch führt man zweckmäßig sämtliche Operationen mit diesen (und auch den später beschriebenen) äußerst feuchtigkeitsempfindlichen trockenen sekundären Oxoniumsalzen zur Erzielung eines möglichst weitgehenden Wasserausschlusses in einer mit luftdicht eingebauten Arbeitshandschuhen versehenen Plastikkammer aus, deren Innenraum mit Phosphorpentoxid scharf getrocknet wird.

Methyl-[\delta-methoxy-butyl]-oxonium-hexachloroantimonat (3): Zu einer auf -60° gekühlten Lösung von 7.5 g (63 mMol) *1,4-Dimethoxy-butan* in 20 ccm trockenem Methylenchlorid läßt man unter starkem Rühren 7.5 g (80 mMol) *Antimonpentachlorid* tropfen, worauf sofort das

Addukt beider Komponenten ausfällt. Beim anschließenden Einleiten von *Chlorwasserstoff* in die auf -70° gekühlte Suspension geht dieses Addukt in heterogener Reaktion quantitativ in das ebenfalls in Methylchlorid unlösliche Oxoniumsalz **3** über, das nach zweimaligem Auswaschen mit je 20 ccm Äthylchlorid analysenrein ist. Schmp. $122-124^{\circ}$; Ausb. 19.3 g (73 %).

$C_6H_{15}O_2SbCl_6$ (453.9) Ber. Cl 46.95 Sb 26.80 Gef. Cl 46.73, 47.38 Sb 26.54

Die *deutierten Verbindungen* **1a**, **2a** und **3a** gewannen wir analog zu **1**, **2** und **3** aus den *Antimonpentachloridaddukten* der zugehörigen Äther mit *Deuteriumchlorid*²⁶⁾. Abgesehen von **3a** waren in den IR-Spektren der so erhaltenen Deuteriumverbindungen keine OH-Banden mehr nachweisbar.

Triäthylloxonium-hexafluoroantimonat (**4**): Eine Lösung von 1.55 g (4.5 mMol) *Silberhexafluoroantimonat* und 5 ccm Äther in 150 ccm Äthylchlorid wird bei Raumtemperatur mit 0.7 g (4.5 mMol) *Äthyljodid* in 30 ccm Äthylchlorid versetzt. Aus dem auf 20 ccm eingegengten Filtrat des sich innerhalb von 2 Stdn. abscheidenden Silberjodids (1.02 g = 96 %) fällt mit Äther ein Öl aus, das im Eisschrank durchkristallisiert und nach Auswaschen mit Äther bei 111° scharf schmilzt. Ausb. 0.45 g (30 %).

$C_6H_{15}O[SbF_6]$ (338.9) Ber. C 21.26 H 4.46 F 33.63 Gef. C 21.44 H 4.48 F 33.36

1-Methyl-hexahydropyrylium-tetrafluoroborat (**5**): Zu einer auf -5° gekühlten Lösung von 22.0 mMol *Silberfluoroborat* in 50 ccm Nitromethan läßt man unter strengem Feuchtigkeitsschluß und starkem Rühren innerhalb von 10 Min. 5.0 g (27.5 mMol) *1-Brom-5-methoxypentan* tropfen. Nach 35 Min. haben sich etwa 94 % des erwarteten Silberbromids abgeschieden. Der ölige Eindampfrückstand des i. Vak. bei 30° eingegengten Filtrats kristallisiert im Eisschrank durch und wird durch mehrfaches Umfällen aus Methylchlorid mit Äthylchlorid gereinigt. Schmp. 68° .

$C_6H_{13}O[BF_4]$ (188.0) Ber. C 38.33 H 6.97 BF_4 46.18 Gef. C 37.58 H 7.13 BF_4 46.00

5 ist auffallenderweise wesentlich luftbeständiger als das schon von *Meerwein*²⁷⁾ beschriebene, sehr hygroskopische *1-Äthyl-hexahydropyrylium-tetrafluoroborat* (**6**) und wird selbst durch Wasser nur relativ langsam hydrolysiert. **6** kann ebenfalls nach dem oben beschriebenen Verfahren aus *1-Brom-5-äthoxy-pentan* sowie analog aus Tetrahydropyran und Äthyljodid gewonnen werden.

NMR-Spektren: Die in den Tab. 2 und 3 angeführten NMR-Signale wurden bei den folgenden 4 Oniumsalzen in Deuteriumoxid als Lösungsmittel bestimmt: Tetramethylammoniumjodid, Tetraäthylammoniumjodid, Trimethylsulfoniumjodid und Methyl-diäthyl-sulfoniumjodid. Ferner mußten bei Verwendung von Trifluoressigsäure (vgl. Tab. 1) und schwerem Wasser als Lösungsmittel die Messungen mit äußerem Tetramethylsilanstandard durchgeführt werden.

Die Bestimmung der *IR-Spektren* geschah in Nujol (für $\nu < 1350/\text{cm}$) bzw. in Perhalogenparaffinölen (für $\nu > 1350/\text{cm}$) als Suspensionsmittel. Das Anreiben der feuchtigkeitsempfindlichen sekundären Oxoniumsalze wurde wieder in der beschriebenen Plastikkammer vorgenommen.

²⁶⁾ H. C. Brown und C. Groot, J. Amer. chem. Soc. **64**, 2223 (1942).

²⁷⁾ H. Meerwein, E. Battenberg, H. Gold, E. Pfeil und G. Willfang, J. prakt. Chem. (2) **154**, 146 (1940).