

FRIEDRICH KLAGES und HERBERT A. JUNG<sup>1)</sup>

z. T. mitbearbeitet von HANS WAGNER<sup>2)</sup>

## Synthese und Eigenschaften eines bicyclischen Oxoniumsalzes<sup>3)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 31. März 1965)

Die Konfiguration des mesomeriefreien dreibindigen Oxonium-O-Atoms wurde durch Synthese des chinuclidinanologen 1-Oxonia-bicyclo[2.2.2]octan-Ringsystems im Sinne einer pyramidalen Ligandenanordnung sichergestellt (zumindest für diesen Spezialfall). Der zweite Ringschluß gelingt wegen der ungünstigen Konformationsverhältnisse nur in geringen Ausbeuten und nur bei der Umsetzung von 4-[ $\beta$ -Jod-äthyl]-tetrahydropyran mit Silber-hexafluoroantimonat, während mit Silber-tetrafluoroborat als Ausweichreaktion eine intermolekulare Alkylierung des Äthersauerstoffs zu einem Polyoxoniumsalz erfolgt.

Wie u. a. schon von *Syrkin*<sup>4)</sup> diskutiert, lässt die Isosterie von mesomeriefreien Oxonium-Ionen und Aminen für den dreibindigen Sauerstoff eine ähnliche pyramidale Ligandenanordnung erwarten, wie sie für den Aminstickstoff schon seit langem nachgewiesen ist. Demgegenüber ergab die röntgenographische Untersuchung des basischen Quecksilberchlorids  $Hg_3Cl_4O$  durch *Weiß*<sup>5)</sup> die Struktur 1 eines Oxoniumsalzes mit ebener Ligandenanordnung am O-Atom.

Dieser Befund braucht jedoch nicht unbedingt mit der erwarteten pyramidalen Konfiguration des mesomeriefreien Oxoniumsauerstoffs im Widerspruch zu stehen, denn es existieren noch zwei weitere Deutungsmöglichkeiten: 1. Nach *Weiß* könnte die Ligandenanordnung am O-Atom des basischen Quecksilberchlorids tatsächlich pyramidal sein, und die ebene Konfiguration würde nur (in Analogie zum Aminstickstoff) durch ein schnelles Wechsel erfolgendes Hindurchschwingen des O-Atoms durch die Ebene der drei  $Hg$ -Atome vortäuscht. 2. Die Konfiguration des Sauerstoffs ist, wie *Syrkin* annimmt, an sich zwar eben, aber es liegt kein mesomeriefreies Oxonium-Ion mehr vor. Vielmehr handelt es sich hier um ein  $sp^2$ -hybridisiertes O-Atom, dessen freies Elektronenpaar  $\pi$ -Elektronencharakter angenommen hat und sich im Rahmen einer Mesomerie gleichmäßig auf die drei  $HgO$ -Bindungen verteilt. Eine weitere Gruppe derartiger Oxoniumsalze mit ebener Konfiguration des O-Atoms liegt nach *Syrkin* in den von *Nesmejanow*<sup>6)</sup> synthetisierten Triaryloxoniumsalzen vor, deren Kation mit den Triarylaminen isoster ist. Die aus Analogiegründen zu erwartende pyramidale Ligandenanordnung am mesomeriefreien Oxonium-O-Atom ist also bisher weder bestätigt noch widerlegt worden.

1) Teil der Dissertation. *H. A. Jung*, Univ. München 1964.

2) Teil der Dissertation. *H. Wagner*, Univ. München 1959.

3) 21. Mitteil. über Salze organischer Kationen; 20. Mitteil.: *F. Klages, J. E. Gordon und H. A. Jung*, Chem. Ber. **98**, 3748 (1965), vorstehend.

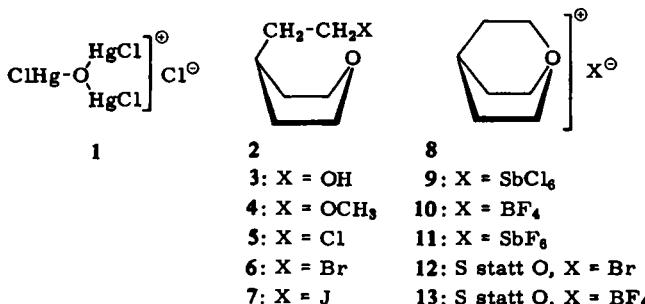
4) *Ya. K. Syrkin*, J. Strukturchem. **1**, 389 (1960), C. A. **55**, 26808h (1961).

5) *A. Weiß, G. Nagorsen und A. Weiß*, Z. anorg. allg. Chem. **274**, 151 (1953).

6) *A. N. Nesmejanow und T. P. Tolstaya*, Doklady Acad. Nauk S.S.R. **117**, 626 (1957), C. A. **52**, 9005b (1958).

In vorliegender Arbeit wurde der noch fehlende Nachweis auf chemischem Wege durch Einbau des dreibindigen Sauerstoffs als Brückenkopf in ein chinuclidinartiges bicyclisches Ringsystem erbracht; denn auf Grund der bisher ohne Ausnahme gültigen Bredtschen Regel sind derartige Bicyclen nur bei pyramidaler (bzw. bei vierbindigen Elementen tetraedrischer) Ligandenanordnung an den Verzweigungsatomen existenzfähig, weil andernfalls eine unüberwindbare Baeyer-Spannung auftreten würde.

Für die Synthese des 1-Oxonia-bicyclo[2.2.2]octan-Systems kommt praktisch nur die der bekannten Chinuclidin-Synthese von Löffler<sup>7)</sup> analoge intramolekulare Alkylierung des Äther-O-Atoms eines Tetrahydropyrannderivates vom Typus 2 zum Oxoniumsalz 8 in Betracht:



Die Durchführung einer derartigen Reaktion stieß jedoch wegen eines früher wenig beachteten Umstandes auf große Schwierigkeiten. Die bekannte, auffallend leichte Bildung 5- und 6-gliedriger Ringe beobachtet man nämlich nur beim ersten Ringschluß zu monocyclischen Verbindungen, während der zweite Ringschluß zum Bicyclus wegen der hierbei zu überwindenden Pitzer-Spannung wesentlich erschwert wird.

Im vorliegenden Fall wirken vor allem die folgenden beiden Effekte hemmend auf die zweite Ringschlußreaktion: 1. Das bicyclische Ringsystem kann nur entstehen, wenn der Tetrahydropyranring die in 2 angedeutete Wannenform annimmt und wenn sich zusätzlich der  $\beta$ -substituierte Äthylrest in *endo*-Stellung zum Sauerstoff befindet. 2. Darüber hinaus müssen aber auch im einmal gebildeten Bicyclooctanderivat die beiden C-Atome aller drei Ringarme jeweils die energetisch ungünstigen ekliptischen Konformationen einnehmen, so daß das gesamte Molekül um etwa 9 kcal/Mol<sup>8)</sup> energiereicher sein dürfte als eine entsprechende monocyclische Verbindung. Es wird also nicht nur die Reaktionsgeschwindigkeit, sondern auch die Gleichgewichtslage zuungunsten des bicyclischen Ringsystems beeinflußt.

Bei einer derartig empfindlichen Reaktion, wie sie die Synthese von Trialkyloxoniumsalzen normalerweise schon ist, stören diese ungünstigen Konformationsverhältnisse natürlich besonders stark. Beispielsweise scheiterte der als erstes in Angriff genommene Versuch, 4-[ $\beta$ -Chlor-äthyl]-tetrahydropyran (5) nach dem Verfahren von Meerwein<sup>9)</sup> mit Antimonpentachlorid intramolekular zum bicyclischen Oxoniumsalz 9 zu alkylieren, daran, daß die Reaktion auf der Zwischenstufe eines SbCl<sub>5</sub>-Addukts des Äther-O-Atoms von 5 stehenblieb. Dieses Addukt war monatelang beständig und ließ sich

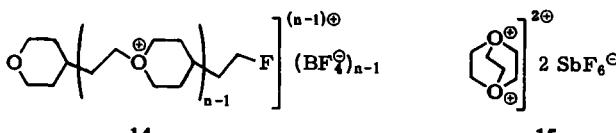
7) K. Löffler und F. Stiezel, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 124 (1909).

8) Vgl. z. B. P. v. Raguè Schleyer, J. Amer. chem. Soc. **85**, 1358 (1963).

9) H. Meerwein, E. Battenberg, H. Gold, E. Pfeil und G. Willfang, J. prakt. Chem. (2) **154**, 123 (1940).

auch durch längeres Erhitzen bis zur beginnenden Zersetzung nicht in das isomere Oxoniumsalz **9** umlagern.

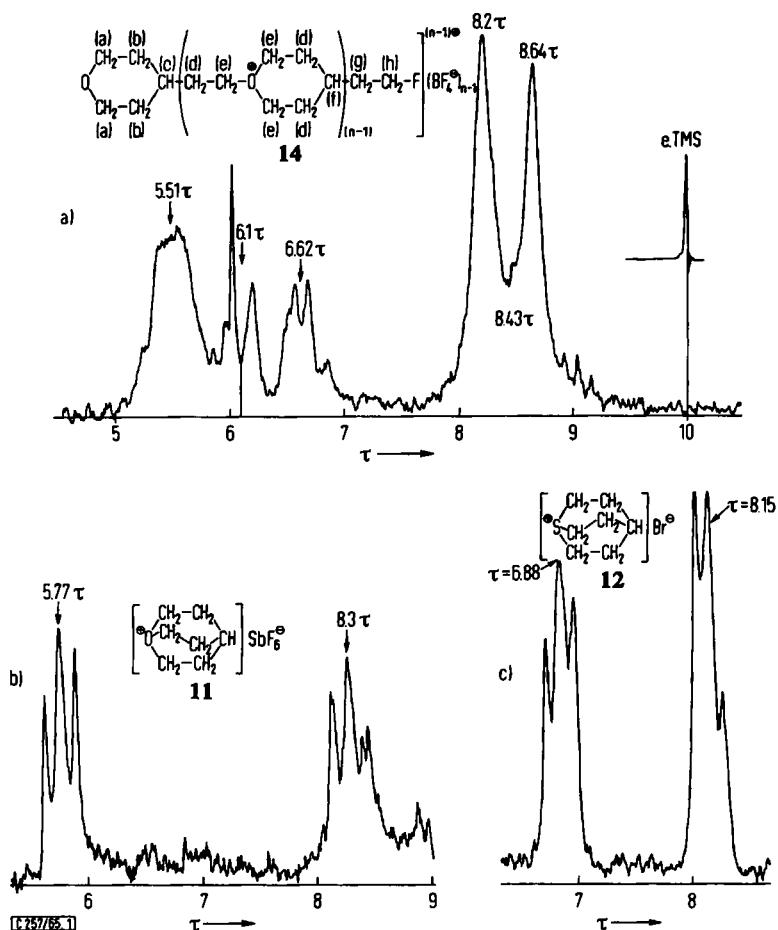
Wir gingen deswegen zur wesentlich schneller verlaufenden Alkylierung des Äthersauerstoffs mit Alkylbromiden bzw. -iodiden in Gegenwart von Silber-tetrafluoroborat<sup>10)</sup> über. Aber obwohl an Hand der Synthese von *O*-Alkyl-hexahydropyryliumsalzen<sup>3)</sup> gezeigt werden konnte, daß die Methode auch bei Ringschlußreaktionen befriedigend arbeitet, wenn keine der beiden Reaktionskomponenten (bzw. reagierenden Gruppen des gleichen Moleküls) im Überschuß oder gar als Reaktionsmedium angewandt werden kann, und obwohl 5 durch die wesentlich reaktionsfähigere Jodverbindung 7 ersetzt wurde, führten auch diese Versuche nicht zum Ziel. Zwar scheiden sich über Nacht 75–80% des erwarteten Silberjodids ab, doch deutet die geringe Menge des gebildeten salzartigen Reaktionsproduktes (im folgenden Substanz A genannt) darauf hin, daß das Jod hauptsächlich anderweitig (vermutlich unter Oleinbildung) eliminiert wird. Die Substanz A weist nicht die erwartete Struktur 10 auf, sondern es findet eine intermolekulare Alkylierung des Äthersauerstoffs zu einem Gemisch mehrerer polymerhomologer Polyoxoniumsalze der Konstitution 14 statt:



14 15  
 Für 14 können die folgenden Argumente angeführt werden: 1. Bei der Hydrolyse werden die erwarteten  $\text{H}^{\oplus}$ -Ionen nahezu quantitativ freigesetzt, und es entsteht 4-[ $\beta$ -Hydroxy-äthyl]-tetrahydropyran (3). Analog erhält man bei der Methanolysen entsprechende 4-[ $\beta$ -Methoxy-äthyl]-Verbindung 4. Danach ist das Kohlenstoffgerüst der Ausgangsverbindung 7 noch unverändert erhalten und der Oxoniumsalzcharakter der Substanz A wahrscheinlich. 2. Der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff ist im Vergleich mit 10 stets um einige Prozente zu hoch, und der  $\text{BF}_4^{\ominus}$ -Gehalt entsprechend zu niedrig. Die Elementaranalyse spricht bei Annahme eines einheitlichen Salzes der Struktur 14 in erster Näherung für den Polykondensationsgrad  $n = 5$ . 3. Die elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Schwefeldioxid beträgt nur etwa 20% derjenigen der dem bicyclischen Oxoniumsalz ähnlich konstituierten Vergleichsverbindungen 1-Thiona-bicyclo[2.2.2]octan-tetrafluoroborat und *O*-Äthyl-hexahydropyrylium-tetrafluoroborat<sup>3)</sup>. Das in Abbild. a) gezeigte protonenmagnetische Resonanzspektrum (PMR-Spektrum) von Substanz A ist wesentlich komplizierter als das für 10 zu erwartende und steht mit 14 nicht im Widerspruch.

14 enthält acht verschiedenartig gebundene H-Atome (a – h in Abbild. a), deren zu erwartende Signale auf Grund der Ergebnisse der vorstehenden Mitteilung weitgehend mit den beobachteten Signalen zusammenfallen. Lediglich die beiden Banden bei 6.0 und 6.2  $\tau$  entsprechen keinen bestimmten Signalen der vorstehend angeführten Vergleichsverbindungen. Jedoch gehören sie auf Grund ihres  $\tau$ -Werts ebenfalls zu den Signalen der in  $\alpha$ -Stellung zu einem der Heteroatome befindlichen Methylengruppen. Schließlich entspricht auch das Intensitätsverhältnis der unter und über 7.5  $\tau$  liegenden Signale (15.5/17.5) weitgehend dem Verhältnis der zum Heteroatom  $\alpha$ -ständigen Methylen-H-Atome (6 n) zu den  $\beta$ -ständigen Methylen- und  $\gamma$ -ständigen Methingruppen (7 n).

<sup>10)</sup> *H. Meerwein, V. Hederich und K. Wunderlich, Arch. Pharmaz.* **291/63**, 541 (1958).



PMR-Spektren bei 60 MHz von a) Substanz A (14) in Trifluoressigsäure, b) 1-Oxonia-bicyclo[2.2.2]octan-hexafluoroantimonat (11) in flüss. Schwefeldioxid, c) 1-Thonia-bicyclo[2.2.2]octan-bromid (12) in Trifluoressigsäure, jeweils mit TMS als äußerem Standard

Erst wenn man bei der Synthese des Oxoniumsalzes das Silber-tetrafluoroborat durch das im Reaktionsmedium relativ schwerlösliche Silber-hexafluoroantimonat ersetzt, entstehen Reaktionsprodukte, die größere Anteile des gesuchten bicyclischen Oxoniumsalzes **11** enthalten. Aber auch diese Stoffe sind noch nicht rein. Man muß vielmehr zusätzlich im Sinne des Rugglischen Verdünnungsprinzips<sup>11)</sup> bei möglichst niedriger Konzentration arbeiten, um in 7-proz. Ausbeute ein Oxoniumsalz zu erhalten, das auf Grund der folgenden Argumente als das angestrebte 1-Oxonia-bicyclo[2.2.2]octan-hexafluoroantimonat (11) anzusehen ist.

1. Der gegenüber Substanz A um etwa 30° erhöhte, wesentlich schärfere Schmelzpunkt deutet auf das Vorliegen einer einheitlichen Substanz hin. 2. Die CH-Werte liegen innerhalb

<sup>11)</sup> K. Ziegler, Ber. dtsch. chem. Ges. 67 (A), 142 Anm. (1934).

der Fehlergrenzen. Ferner entstand bei der Methanolyse eines **11** bereits sehr nahestehenden, jedoch nicht bei Verdünnung gewonnenen Präparats wiederum **4** als organisches Spaltprodukt. 3. Die elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Schwefelkohlenstoff stimmt nunmehr weitgehend mit der der Vergleichsverbindung **13** überein. 4. Das in Abbild. b) angeführte PMR-Spektrum enthält erwartungsgemäß nur noch 2 Signale, die die gleiche chemische Verschiebung aufweisen wie die Signale der zum Oxoniumsauerstoff  $\alpha$ - und  $\beta$ -ständigen Methylen-H-Atome anderer cyclischer Oxoniumsalze<sup>3)</sup>. Ferner beträgt das Intensitätsverhältnis beider Signale, da das Signal der  $\gamma$ -ständigen Methingruppe mit dem der  $\beta$ -ständigen Methylengruppen zusammenfällt, den Erwartungen entsprechend 6 : 7. Schließlich stimmen die Formen beider Signale mit denen des in Abbild. c) gezeigten PMR-Spektrums des 1-Thionia-bicyclo[2.2.2]octan-bromids (**12**) überein.

Versuche, Dioxan in analoger Weise mit 1,2-Dijod-äthan zu einem 1,4-Dioxonia-bicyclo[2.2.2]octan-bis-hexafluoroantimonat (**15**) umzusetzen, scheiterten daran, daß Silber-hexafluoroantimonat unter den Reaktionsbedingungen mit 3 Molekülen Dioxan einen sehr stabilen Komplex bildet, der nicht mehr mit 1,2-Dijod-äthan reagiert. Schließlich schlugen auch alle Versuche<sup>12)</sup> fehl, in Analogie zur bereits beschriebenen Synthese des 1-Thionia-adamantan-bromids<sup>13)</sup> ein 1-Oxonia-adamantan-Salz aufzubauen; denn hier müssen schon für den ersten Ringschluß drei auf der gleichen Seite des Cyclohexanringes in 1,3,5-Stellung befindliche raumbeanspruchende Liganden gleichzeitig unter Überwindung einer beträchtlichen Pitzer-Spannung in die axiale Stellung gebracht werden.

Im 1-Oxonia-bicyclo[2.2.2]octan-hexafluoroantimonat (**11**) ist die eingangs diskutierte Konfiguration des mesomeriefreien Oxonium-O-Atoms eindeutig im Sinne einer pyramidalen Ligandenanordnung.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* sind wir für die Gewährung einer Sachbeihilfe zu großem Dank verpflichtet.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Die für die Darstellung von **3** benötigten *Grignardverbindungen des Tetrahydropyrans* gewinnt man zweckmäßig vom 4-Chlor-tetrahydropyran ausgehend (Vorschrift a)), während bei Verwendung der an sich leichter reagierenden Bromverbindung, insbesondere beim Arbeiten nach Vorschrift b), überwiegend eine Wurtzsche Synthese zum anderweitig nur schwer zugänglichen<sup>14)</sup> Bis-[tetrahydropyrynyl-(4)] stattfindet:

a) *Grignardierung des 4-Chlor-tetrahydropyrans*: Für den Start der Reaktion überschichtet man 30 g (1.24 Mol) *Magnesiumspäne* mit einer Mischung aus 90 ccm Tetrahydrofuran, 10 ccm 4-Chlor-tetrahydropyran<sup>15)</sup>, 0,5 g Methyljodid und einer Spatelspitze Jod. Nach Selbsterwärmung auf nahezu den Sdp. des Tetrahydrofurans fügt man tropfenweise eine Lösung von weiteren 133 g 4-Chlor-tetrahydropyran (im ganzen also 1.18 Mol) in 500 ccm Tetrahydrofuran so langsam hinzu, daß die Reaktionstemperatur langsam auf 30° absinkt. Bei tieferer Temperatur, insbesondere bei Außenkühlung, besteht die Gefahr des Einfrierens der Reaktion, bei höherer die des Überwiegens der Wurtzschen Synthese. Die auf diese Weise

<sup>12)</sup> Teil der Dissertation. *H.-U. Schmidt*, Univ. München 1963.

<sup>13)</sup> Vgl. 16. Mitteil.: *Chem. Ber.* **96**, 2063 (1963).

<sup>14)</sup> *C. T. Blood, N. J. Cartwright, J. chem. Soc. [London]* **1952**, 2268.

<sup>15)</sup> *E. Hanschke, Chem. Ber.* **88**, 1053 (1955).

bereitete Grignardlösung enthält 0.91 Mol (77%) magnesiumorganische Verbindung und kann direkt weiterverarbeitet werden.

b) Für die Darstellung von *Bis-[tetrahydropyanyl-(4)]* geht man analog vom *4-Brom-tetrahydropyran*<sup>15)</sup> aus und läßt nach dem Reaktionsstart die restliche Bromverbindung, gelöst in der 5-fachen Menge Tetrahydrofuran, schnell hinzutropfen, so daß die Reaktion in siedender Lösung abläuft. Nach etwa 3 stdg. Kochen unter Rückfluß gießt man in Eiswasser, säuert an und extrahiert mit Methylenechlorid. Die bei 116–120°/9 Torr übergehende Fraktion des Eindampfrückstandes der Methylenchloridphase kristallisiert durch und schmilzt aus Aceton bei 65°. Reinausb. bis über 50%.

2. *4-[β-Hydroxy-äthyl]-tetrahydropyran* (3): Zur Darstellung der von *Prelog*<sup>16)</sup> bereits beschriebenen Verbindung läßt man zu einer auf –5° gekühlten Lösung von 0.91 Mol *Tetrahydropyanyl-(4)-magnesiumchlorid* (Versuch 1a) in 1400 ccm Tetrahydrofuran unter Rühren innerhalb von 15 Min. 55.0 g (1.25 Mol) *Äthylenoxid* tropfen. Nach weiterem Rühren über Nacht bei Raumtemperatur versetzt man vorsichtig mit Wasser und säuert an. Das hierbei ausfallende Reaktionsprodukt wird mit Methylenchlorid aufgenommen und wie üblich aufgearbeitet. Bei 108–112°/9 Torr gehen 72 g (60%) nahezu reines 3 über.

3. *4-[β-Methoxy-äthyl]-tetrahydropyran* (4): 7.0 g (54 mMol) 3 werden mit 12.5 g (54 mMol) *Silberoxid* und überschüssigem (160 mMol) *Methyliodid* 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abfiltrieren des gebildeten Silberjodids liefert der Eindampfrückstand 3.5 g (45%) der bei 69.5–70.5°/10 Torr übergehenden Verbindung 4.

$C_8H_{16}O$  (144.2) Ber. C 66.63 H 11.18 Gef. C 66.22 H 11.09

4. *4-[β-Chlor-äthyl]-tetrahydropyran* (5) (*Wagner*<sup>2)</sup>): 5.0 g (39 mMol) 3 und 15 ccm *Thionylchlorid* werden 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abdampfen des überschüss. Thionylchlorids i. Vak. gingen bei 76–78°/13 Torr 3.8 g (67%) 5 über.

$C_7H_{13}ClO$  (148.6) Ber. Cl 23.86 Gef. Cl 23.85

5. *4-[β-Brom-äthyl]-tetrahydropyran* (6): Die von *Kohlbach*<sup>17)</sup> beschriebene Bromierung von 3 liefert nur schlechte Ausbeuten. Leitet man jedoch in Anlehnung an das Verfahren von *Roedig*<sup>18)</sup> in das durch Zutropfen von 8.7 ccm (0.11 Mol) *Phosphortribromid* zu einer Lösung von 32 g (0.25 Mol) 3 in 30 ccm Methylenchlorid bei 0° hergestellte Reaktionsgemisch nach Stehenlassen über Nacht 5 Stdn. einen lebhaften *Bromwasserstoff*-Strom ein, um die gebildeten Phosphorigsäureester ebenfalls in die Bromverbindung umzuwandeln, so erhält man beim Aufarbeiten mit Eiswasser, Extraktion der organischen Reaktionsprodukte mit Methylenchlorid und anschließender Vakuumdestillation 33.2 g (69%) analysenreines 6 vom Sdp. 3.5 72°.

6. *4-[β-Jod-äthyl]-tetrahydropyran* (7): 33 g (172 mMol) 6 werden mit 28.5 g (190 mMol) *Natriumjodid* und 300 ccm Aceton 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten filtriert man vom abgeschiedenen *Natriumbromid* (16.2 g = 92%) ab. Bei 85–88°/2 Torr gingen 32.2 g (78%) nahezu analysenreines 7 über.  $d_{20}^4$  1.554;  $n_D^20$  1.5338.

$C_7H_{13}JO$  (240.1) Ber. C 35.02 H 5.46 Gef. C 35.71 H 5.52

7. Das *Dioxan-Silber-hexafluoroantimonat-Addukt* fällt aus einer Lösung von 2.0 g (5.8 mMol) *Silber-hexafluoroantimonat* in 80 ccm Äthylenchlorid nach Zusatz von 15 ccm *Dioxan* rasch

16) *V. Prelog, D. Kohlbach, E. Cerkovnikov, A. Režek und M. Piantanida, Liebigs Ann. Chem.* 532, 79/80 (1937).

17) *D. Kohlbach, M. Rill und C. Cerkovnikov, Acta pharmac. jugosl.* 6, 65 (1955).

18) *A. Roedig, Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., Bd. V/4, S. 387, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1960.

aus und ist nach Auswaschen mit weiterem Äthylchlorid sofort analysenrein. Ausb. 3.0 g (85%). Die Substanz zersetzt sich oberhalb von 300°, ohne zu schmelzen.

$C_{12}H_{24}O_6 \cdot AgSbF_6$  (608.0) Ber. C 23.69 H 3.98 Ag 17.73 Gef. C 23.46 H 3.40 Ag 17.60

8. *1-Thonia-bicyclo[2.2.2]octan-bromid* (12): Zur Darstellung der von *Prelog*<sup>19)</sup> bereits beschriebenen Verbindung wird am besten eine Lösung von 8.0 g (23.7 mMol) *Tris-[β-brom-äthyl]-methan* (aus 3 und Bromwasserstoff<sup>16)</sup>) in 50 ccm Äthanol 6 Tage mit 5.7 g (23.7 mMol) *Natriumsulfid-enneahydrat* auf 120° erhitzt. Aus der sich nach dem Erkalten abscheidenden unteren Phase kristallisiert über Nacht ein Salzgemisch, aus dem sich 12 mit Nitromethan extrahieren läßt. Schmp. nach Umlösen aus Nitromethan 285°; Ausb. 1.0 g (20%).

9. *1-Thonia-bicyclo[2.2.2]octan-tetrafluoroborat* (13): 0.4 g 12 werden in Nitromethan mit der äquiv. Menge *Silber-tetrafluoroborat* umgesetzt und das entstandene 13 nach Abfiltrieren des Silberbromids mit Äther gefällt. Ausb. 0.25 g (61%).

$C_7H_{13}SjBF_4$  (216.1) Ber. C 38.91 H 6.06 Gef. C 38.64 H 6.06

10. *Substanz A* (14): Unter strengem Feuchtigkeitsausschluß läßt man bei Raumtemperatur eine Lösung von 2.4 g (10 mMol) 7 in 30 ccm Äthylchlorid innerhalb von einer Stde. zu einer frisch hergestellten Lösung von 1.95 g (10 mMol) *Silber-tetrafluoroborat* in 90 ccm Äthylchlorid tropfen. Die sofort beginnende gemeinsame Abscheidung von Silberjodid und Substanz A ist nach 5 Stdn. beendet. Zur Aufarbeitung wird der bei 20°/2–3 Torr getrocknete Niederschlag unter weiterem strengem Feuchtigkeitsausschluß dreimal bei –15° mit je 100 ccm aufkondensiertem flüssigen Schwefeldioxid extrahiert, wobei 1.85 g (78%) Silberjodid ungelöst zurückbleiben. Aus den vereinigten Extrakten fallen nach Ätherzusatz 0.75 g (40%) *Substanz A* in feinen Nadeln an, die nicht durch Umkristallisieren gereinigt werden können und annähernd die für 14 (n = 5) berechnete Zusammensetzung zeigen.

$C_{35}H_{65}O_5F_4BF_4$  (932.2) Ber. C 45.10 H 7.04  $BF_4$  37.25 Gef. C 44.01 H 7.42  $BF_4$  33.18

Zur Hydrolyse lösten wir 300 mg *Substanz A* (~ 1.3 mMol  $BF_4^{\ominus}$ ) in 20 ccm n/10 NaOH und bestimmten die nach einer Stde. freigesetzte Säure durch Rücktitration der nicht verbrauchten Natronlauge (14.65 ccm<sup>20)</sup>). Das organische Hydrolysenprodukt wurde mit Methylenchlorid extrahiert und nach Abdampfen des Lösungsmittels gaschromatographisch mit 3 identifiziert.

Ähnlich erwies sich das bei 24 stdg. Stehenlassen einer Lösung von 175 mg *Substanz A* in 5 ccm *Methanol* entstandene Methanolyseprodukt auf Grund eines Gaschromatogramms als mit 4 identisch.

11. *1-Oxonia-bicyclo[2.2.2]octan-hexafluoroantimonat* (11): Zu einer frisch bereiteten, vor Licht geschützten Lösung von 2.8 g *Silber-hexafluoroantimonat* in 600 ccm Äthylchlorid, die wegen des Ausfalls geringer Mengen von Silberchlorid nur noch 5.7 mMol Silbersalz enthält, läßt man innerhalb eines Zeitraums von etwa 6 Tagen möglichst gleichmäßig eine Lösung von 1.4 g (5.7 mMol) 7 in 500 ccm Äthylchlorid tropfen, so daß die Konzentration von 7 stets außerordentlich niedrig bleibt. Die Silberjodid-Abscheidung beginnt etwa 1 Stde. nach Beginn des Zuropfens und ist erst 24 Stdn. nach dessen Aufhören beendet. Der dunkelbraune Eindampfrückstand des Filtrats des Silberjodid-Niederschlags kristallisiert beim

<sup>19)</sup> V. *Prelog* und D. *Kohlbach*, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 672 (1939).

<sup>20)</sup> Wegen der nicht exakten stöchiometrischen Zusammensetzung kann eine genaue Ausbeutezahl nicht angegeben werden. Die verbrauchte Natronlauge würde bei Annahme der Struktur 14 einem Polymerisationsgrad n von 5.5 entsprechen. Durch einen Blindversuch wurde nachgewiesen, daß eine merkliche Verfälschung der Säurezahl durch Hydrolyse des  $BF_4^{\ominus}$ -Ions unter den Versuchsbedingungen noch nicht eintritt.

Verreiben mit Methylenchlorid durch und geht ohne weitere Reinigung bei etwa 3 stdg. Stehenlassen unter Methylenchlorid in die fast farblosen Nadeln von **11** über. Schmp. 164° (Zers.); Ausb. 130 mg (6.5%).

$C_7H_{13}O]SbF_6$  (348.9) Ber. C 24.10 H 3.72 Gef. C 24.37 H 4.22

12. Die *Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit* geschah in flüss. Schwefeldioxid bei  $-30^\circ$ . Hierbei lieferten die einzelnen Substanzen in Abhängigkeit von ihrer Molkonzentration  $c = \text{Mol/l}$  (bzw. im Fall c) von der Äquivalentkonzentration  $c = \text{Val/l}$  die folgenden Äquivalentleitfähigkeitswerte  $\Lambda$  [ $\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$ ]:

a) *Antimonpentachlorid-Addukt von 4 (Wagner<sup>2)</sup>):*

$c \cdot 10^4$ : 18.1 15.2 12.9 11.3 8.22 7.41 5.68

$\Lambda \cdot 10^4$ : 386 437 462 471 522 538 554

b) *Antimonpentachlorid-Diäthyläther-Addukt (Wagner):*

$c \cdot 10^4$ : 20.2 12.3 10.4 9.88 8.22 7.79

$\Lambda \cdot 10^4$ : 469 566 586 602 607 616

c) *Substanz A* (für das Äquivalentgewicht  $932/4 = 233$ ):

$c \cdot 10^4$ : 44.9 29.8 22.4 18.7 17.2 14.9 12.9 8.58 6.85 5.71 4.91

$\Lambda \cdot 10^4$ : 120 131 138 144 150 155 158 169 172 183 190

d) *1-Oxonia-bicyclo[2.2.2]octan-hexafluoroantimonat (11):*

$c \cdot 10^4$ : 21.7 18.9 12.1 10.9 9.03 7.74 7.24

$\Lambda \cdot 10^4$ : 747 807 885 887 875 915 916

e) *1-Äthyl-hexahydropyrylium-tetrafluoroborat<sup>3)</sup>:*

$c \cdot 10^4$ : 69.5 46.3 34.7 27.8 23.1 15.8 13.2

$\Lambda \cdot 10^4$ : 730 788 848 893 922 928 997

f) *1-Thonia-bicyclo[2.2.2]octan-tetrafluoroborat (13):*

$c \cdot 10^4$ : 16.7 14.8 11.5 9.40 7.96 6.89 5.92

$\Lambda \cdot 10^4$ : 914 1038 958 1080 1085 1105 1085

[257/65]