

Journal für praktische Chemie

N. F. Band 147, Heft 10—12

11. Januar 1937

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

Über tertiäre Oxoniumsalze, I

Von Hans Meerwein, Gerhard Hinz, Paul Hofmann,
Erwin Kroning¹⁾ und Emanuel Pfeil

(Eingegangen am 13. Oktober 1936)

Die Darstellung wahrer tertiärer Oxoniumsalze der allgemeinen Formel $[(C_nH_{2n-1})_3O]X$, die den tertiären Sulfonyumsalzen und quartären Ammoniumsalzen entsprechen, ist seit der Aufstellung der Oxoniumtheorie durch Collie und Tickle²⁾ und A. v. Baeyer³⁾ immer wieder versucht worden, weil man mit Recht in ihrer Auffindung den endgültigen Beweis für die Richtigkeit der entwickelten Vorstellungen erblickte. Jedoch sind alle Bemühungen, Halogenalkyle oder die Ester anderer Säuren, z. B. die Dialkylsulfate, an Äther zu addieren, entweder, wie bei den einfachen aliphatischen Äthern überhaupt erfolglos gewesen, oder sie führten, wie bei den Pyronen, nicht zu wahren Trialkyloxoniumsalzen⁴⁾. Es schien daher, daß die Trialkyl-oxoniumsalze unter normalen Bedingungen überhaupt nicht existenzfähig seien⁵⁾. Bei Gelegenheit anderer Versuche sind wir nun auf eine ziemlich verwickelte und in ihrem Mechanismus noch nicht völlig aufgeklärte Reaktion gestoßen, bei der die seit langem gesuchten Trialkyloxoniumsalze, $[R_3O]X$, in vorzüglicher Ausbeute entstehen. Nachdem wir einmal die Eigenschaften dieser Salze kennen gelernt hatten,

¹⁾ Diss. Marburg 1936.

²⁾ Journ. chem. Soc., London **75**, 710 (1899).

³⁾ Ber. **34**, 2679 (1901).

⁴⁾ Baeyer, Ber. **43**, 2337 (1910).

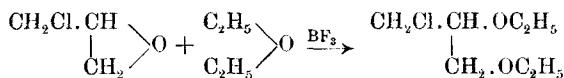
⁵⁾ Baeyer u. Villiger, Ber. **34**, 2681 (1901); **35**, 1201 (1902); Decker u. Fellenberg, Ann. Chem. **364**, 3 (1908); Hantzsch, Ber. **52**, 1542 (1919).

ist es uns dann gelungen, eine einfache und durchsichtige Darstellungsmethode dieser in verschiedener Hinsicht interessanten Klasse von Verbindungen aufzufinden.

Die Reaktion, die zur Entdeckung der Trialkyl-oxoniumsalze geführt hat, besteht in der Einwirkung der Borfluoridverbindungen der Äther auf Äthylenoxyde, insbesondere auf Epichlorhydrin.

Durch Untersuchungen von H. Meerwein und W. Pannwitz¹⁾ ist gezeigt worden, daß die Borfluoridverbindungen der Alkohole von der Formel $\begin{matrix} \text{R} \\ \diagup \\ \text{H} \end{matrix} > \text{O} \dots \text{BF}_3$ den Charakter starker Säuren besitzen. Da man die Äther als Anhydride der Alkohole auffassen kann, war zu erwarten, daß die Borfluoridverbindungen der Äther $\begin{matrix} \text{R} \\ \diagup \\ \text{R} \end{matrix} > \text{O} \dots \text{BF}_3$ den Charakter und die Reaktionsfähigkeit von Säureanhydriden besitzen würden. Um diese Annahme zu prüfen, wurde die Einwirkung von Borfluorid-ätheraten auf Äthylenoxyde untersucht, die sich bekanntlich sehr leicht mit Säureanhydriden zu den Diacylaten der entsprechenden Glykole vereinigen.

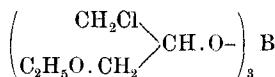
Läßt man Epichlorhydrin zu einer ätherischen Lösung von Borfluorid-diäthylätherat, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \dots \text{BF}_3$, hinzutropfen, so findet eine von starker Wärmeentwicklung begleitete Reaktion statt. Gleichzeitig scheidet sich eine halbfeste Masse ab, die nach einiger Zeit in eine krystalline, farblose Verbindung übergeht. Zersetzt man das Reaktionsgemisch, ohne die Krystalle abzutrennen, mit Wasser oder Sodalösung, so erhält man nicht den nach der Gleichung



erwarteten γ -Chlorpropylenglykol-di-äthyläther, sondern in einer Ausbeute von 72% den **Mono**-äthyläther des γ -Chlorpropylenglykols von der Formel $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ neben reichlichen Mengen Äthylalkohol. Der so erhaltene γ -Chlorpropylenglykol-mono-äthyläther erwies sich als identisch mit dem Anlagerungsprodukt von Alkohol an Epichlorhydrin.

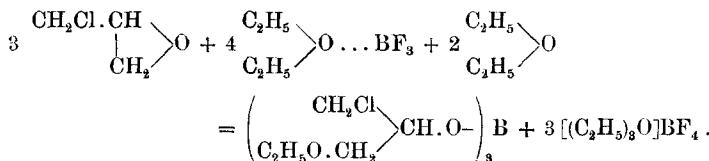
¹⁾ Dies. Journ. (2) 141, 123 (1934).

Einen Einblick in den Verlauf dieser überraschenden Reaktion, in der die große Reaktionsfähigkeit der Ätherkomplexverbindungen zum Ausdruck kommt, gewinnt man, wenn man die ätherische Lösung und die abgeschiedenen Krystalle für sich getrennt untersucht. Die ätherische Lösung enthält als Hauptprodukt den neutralen Borsäureester des γ -Chlorpropylenglykol-monoäthyläthers von der Formel



neben geringen Mengen (etwa 10%) der Borfluoridverbindung des γ -Chlorpropylenglykol-monoäthyläthers. Die krystalline, farblose Verbindung erwies sich durch die Analyse und ihre Reaktionen als das Triäthyloxonium-borfluorid von der Formel $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}] \text{BF}_4$.

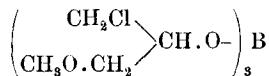
Die Umsetzung von Borfluoridätherat mit Epichlorhydrin in Gegenwart von überschüssigem Äther kann danach durch folgende summarische Gleichung wiedergegeben werden:



Die Ausbeute an dem Borsäureester des γ -Chlorpropylenglykol-monoäthyläthers beträgt bei Zugrundelegung jener Gleichung 74%, diejenige an Triäthyl-oxoniumborfluorid etwa 90%. Die geringen Mengen der Borfluoridverbindung des γ -Chlorpropylenglykol-monoäthyläthers, die, wie schon erwähnt, als Nebenprodukt erhalten werden, sind wahrscheinlich auf das Eindringen geringer Wassermengen zurückzuführen, die sich bei dem Arbeiten mit den außerordentlich feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen nicht ganz vermeiden lassen.

Ganz analog wie mit der Borfluoridverbindung des Diäthyläthers reagiert das Epichlorhydrin auch mit der Borfluoridverbindung des Dimethyläthers. Selbst bei -35° erfolgt die Reaktion zwischen diesen beiden Substanzen in einer Lösung von überschüssigem Dimethyläther außerordentlich rasch. Es wurden die entsprechenden Reaktionsprodukte,

nämlich der Borsäureester des γ -Chlorpropylenglykol-monomethyläthers



und das Trimethyloxoniumborfluorid $[(\text{CH}_3)_3\text{O}]^+ \text{BF}_4^-$ neben geringen Mengen der Borfluoridverbindung des γ -Chlorpropylenglykol-monomethyläthers erhalten. Die Ausbeuten sind die gleichen, wie bei der Verwendung der Borfluoridverbindung des Diäthyläthers.

Auch andere Metall- und Nichtmetall-haloide wie das Antimonpentachlorid- und Zinntetrachlorid-ätherat reagieren ebenso wie die Borfluoridätherate mit Epichlorhydrin unter Bildung mehr oder weniger beständiger tertiärer Oxoniumsalze. Wir sind damit beschäftigt, diese Umsetzungen einer näheren Untersuchung zu unterziehen und möchten daher die Erörterung über den offenbar ziemlich komplizierten Mechanismus dieser Reaktionen bis zur Beibringung von weiterem experimentellem Material zurückstellen und uns in der vorliegenden Abhandlung auf eine Beschreibung der interessantesten Einwirkungsprodukte der Borfluoridätherate auf Epichlorhydrin, der tertiären Oxoniumsalze: Trimethyl- und Triäthylloxonium-borfluorid beschränken.

Die Verbindungen besitzen einen ausgesprochen salzartigen Charakter, was im Hinblick auf die Halogenwasserstoffanlagerungsprodukte der aliphatischen Äther, die flüssig sind und einen auffallend niedrigen Siedepunkt besitzen — das Chlorhydrat des Dimethyläthers $(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot \text{HCl}$ siedet bei -2° — besonders hervorzuheben ist¹⁾. In bezug auf ihre Löslichkeit entsprechen die tertiären Oxoniumsalze weitgehend den quartären Ammoniumsalzen²⁾. Ebenso wie bei diesen ist das Triäthyl-oxoniumborfluorid viel leichter löslich als das Trimethyl-oxoniumborfluorid. Als geeignete Lösungsmittel erwiesen sich Nitrobenzol, Nitromethan, flüssiges Schwefeldioxyd, Methylenechlorid und Aceton.

¹⁾ Es erscheint danach zweifelhaft, ob man berechtigt ist, diese Hydrohaloide der Äther als echte Oxoniumsalze zu formulieren und ob man sie nicht richtiger als einfache Molekular-additionsprodukte der Formel $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{HHg}$ aufzufassen hat; vgl. Hantzsch, Ber. 52, 1542 (1919).

²⁾ K. A. Hofmann, Höbold u. Quas, Ann. Chem. 386, 304 (1912).

In allen übrigen indifferenten organischen Lösungsmitteln sind die Oxoniumsalze schwer bis unlöslich. Die Trialkyloxoniumsalze bilden bei langsamer Krystallisation farblose, farnkrautartig verzweigte, dem Chlorammonium ähnliche Krystalle. Ihre Beständigkeit hängt sehr wesentlich von ihrer Reinheit ab. Ganz reine Präparate, wie sie namentlich nach dem weiter unten beschriebenen Verfahren erhalten werden, sind bei Ausschluß der Luftfeuchtigkeit anscheinend ziemlich lange haltbar, während unreine Präparate rasch unter Braufärbung und unter Abgabe von Flüssäure zerfließen.

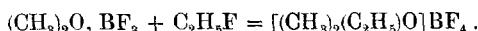
Im zugeschmolzenen Röhrchen schmilzt das Trimethyl-oxoniumborfluorid bei 124,5°, das Triäthyl-oxoniumborfluorid bei 92°. Die Höhe des Schmelzpunktes hängt sehr von der Reinheit der Präparate ab. Es ist daher nicht ausgeschlossen, daß sich die Schmelzpunkte bei weiterer gründlicher Untersuchung der Oxoniumsalze noch erhöhen werden. In beiden Fällen tritt beim Schmelzpunkt unter Dunkelfärbung Gasentwicklung ein. Zur Feststellung der hierbei auftretenden Zersetzungprodukte wurde eine größere Menge des Triäthyl-oxoniumborfluorids der trockenen Destillation unterworfen. Die Zersetzung erfolgt recht glatt, ohne nennenswerte Verharzung oder Verkohlung. Als Spaltungsprodukte wurden Borfluoridätherat und Fluoräthyl in einer Ausbeute von 92 bzw. 67% erhalten. Gasförmige Produkte entstanden nur in geringer Menge; das erhaltene Gas entfärbt Bromwasser, so daß das Auftreten von kleinen Mengen Äthylen wahrscheinlich ist. Die Spaltung des Triäthyl-oxoniumborfluorids erfolgt also ganz vorwiegend nach der Gleichung:



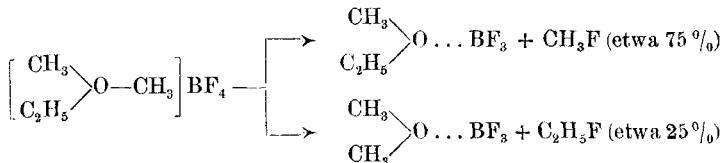
Diese Spaltung ist umkehrbar. Borfluoridätherat und Fluoräthyl vereinigen sich bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch verhältnismäßig langsam, zum Triäthyl-oxoniumborfluorid. Am schönsten läßt sich diese einfache Synthese eines tertiären Oxoniumsalzes zeigen, wenn man die Kondensation von Borfluoridätherat und Fluoräthyl in Gegenwart von Äther, in dem das Oxoniumsalz schwer löslich ist, vornimmt. Aus einer Mischung von 1 Mol. Borfluoridätherat, 1 Mol. Fluoräthyl und 2 Mol. Äther, die im zugeschmolzenen Rohr bei

Zimmertemperatur aufbewahrt wurden, begann nach ungefähr 3—4 Wochen die Abscheidung des Triäthyl-oxoniumborfluorids in schönen farnkrautartig verzweigten Krystallen, deren Menge sich bei längerem Stehen immer weiter vermehrte.

Erheblich rascher addiert sich das Äthylfluorid an die Borfluoridverbindung des Dimethyläthers unter Bildung des Dimethyl-äthyl-oxoniumborfluorids



In diesem Falle beginnt die Krystallisation schon nach 1—2 Tagen und schon nach kurzer Zeit ist fast der ganze Rohrinhalt zu prächtigen Krystallen des Dimethyl-äthyl-oxoniumborfluorids erstarrt. Dieses Salz gleicht in seinen Eigenschaften den oben beschriebenen Oxoniumsalzen. Beim Erhitzen (Schmp. 120—121°) zerfällt es nach beiden möglichen Richtungen, wobei der Zerfall in Methylfluorid und die Borfluoridverbindung des Methyläthyl-äthers bei weitem überwiegt



Dieser Zerfall entspricht demjenigen der Haloidsalze der gemischten quartären Ammoniumverbindungen, die eine Methylgruppe enthalten. Auch in diesem Falle wird, wenigstens zur Hauptsache, die Methylgruppe als Halogenid abgespalten¹⁾.

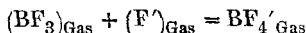
Damit ist eine einfache Darstellungsmethode der tertiären Oxoniumsalze gegeben, und es ist anzunehmen, daß sich noch weitere Oxoniumsalze durch Addition von Halogenalkylen an Metall- und Nichtmetallhaloid-ätherate gewinnen lassen werden²⁾. So haben wir bereits festgestellt, daß sich Chlormethyl mit der Bortrichloridverbindung des Dimethyläthers zum Trimethyl-oxoniumborchlorid $[(\text{CH}_3)_3\text{O}]\text{BCl}_4$ vereinigt. Jedoch erfolgt

¹⁾ W. Lossen, Ann. Chem. 181, 377 (1876); Collie u. Schryer, Journ. chem. Soc., London 57, 767 (1890).

²⁾ Wir beabsichtigen dieses Verfahren auch auf die Anlagerung von Halogenalkylen an andere Sauerstoffverbindungen sowie an solche Stickstoffverbindungen auszudehnen, die, wie die Di- und Tri-arylamine, die Nitrile u. a. direkt kein Halogenalkyl addieren und bitten, uns dieses Gebiet für einige Zeit zur Bearbeitung zu überlassen.

diese Anlagerung anscheinend bei weitem nicht so rasch und so vollständig, wie die Anlagerung der Fluoralkyle an die Borfluoridätherate.

Da sich die Halogenalkyle nicht an Äther addieren, muß man annehmen, daß die beschriebenen Anlagerungen durch die große Bildungstendenz des BF_4^- -Ions bedingt sind. Es ist in diesem Zusammenhang von Interesse, daß von de Boor und van Liempt¹⁾ die Wärmetönung der Reaktion



zu etwa 70 Cal. berechnet worden ist.

Dieses Prinzip der gekoppelten Addition und Komplexbildung, das zu der beschriebenen einfachen Bildungsweise von Trialkyloxoniumsalzen geführt hat, ist nicht grundsätzlich neu. So fand Smiles²⁾, daß die nur schwierig erfolgende Anlagerung höhermolekularer Halogenverbindungen an Dialkylsulfide durch Zusatz von Quecksilberjodid außerordentlich beschleunigt wird. Ähnlich wirken, wie spätere Versuche anderer Autoren gezeigt haben³⁾, HgBr_2 , CdJ_2 und SbJ_3 . In allen Fällen entstehen hierbei die Sulfoniumsalze der betreffenden Halogenosäuren⁴⁾.

Die Trialkyl-oxoniumborfluoride sind außerordentlich reaktionsfähige Verbindungen. Eine der Alkylgruppen wird bei der Einwirkung der verschiedensten Agentien mit größter Leichtigkeit abgespalten. Sie verhalten sich bei chemischen Umsetzungen, wie die heteropolar gebauten und daher nicht existenzfähigen Ester der Borfluorwasserstoffsäure $[\text{BF}_4]\text{R}$. Sie sind daher Alkylierungsmittel von ungewöhnlicher Reaktionsfähigkeit, die in dieser Beziehung die Dialkylsulfate noch übertreffen.

In Wasser lösen sich die tertiären Oxoniumsalze unter

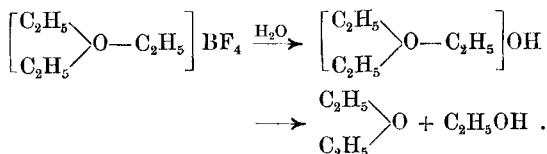
¹⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46**, 130 (1927); vgl. F. J. Garrick, Philos. Mag. (7) **14**, 914 (1932).

²⁾ Journ. chem. Soc., London **77**, 160 (1900).

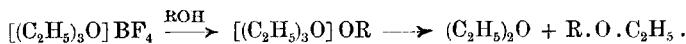
³⁾ Renshaw u. Searle, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 4951 (1933); Prifulle Chandra Ray, C. 1930 II, 1218.

⁴⁾ In günstig gelagerten Fällen scheinen die Metallhaloide bei derartigen Reaktionen auch in katalytischen Mengen zu wirken. So wird nach dem Schw. Pat. 148112 (C. 1932 I, 584) die Anlagerung von Chlor-methyl an Pyridin schon durch sehr kleine Mengen ($1/2\%$) Eisenchlorid oder Kupferchlorid beschleunigt.

sofortiger Hydrolyse mit saurer Reaktion. Die hierbei primär auftretenden Oxoniumbasen zerfallen sofort in Alkohol und Äther:

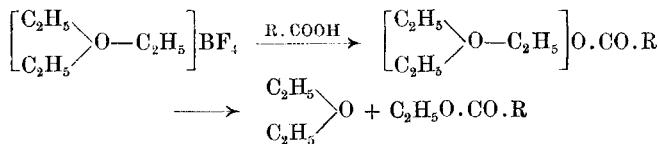


Alkohole und Phenole werden durch die Trialkyloxonium-borfluoride leicht alkyliert. Auch hier wird man die Zwischenbildung instabiler Oxonium-alkoholate bzw. -phenolate anzunehmen haben:



Auf die Weise konnten wir den γ -Chlorpropylenglykol-monäthyläther $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ in den sonst schwer zugänglichen und daher bisher unbekannten γ -Chlorpropylenglykoldiäthyläther $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ verwandeln. Noch leichter als die freien Phenole lassen sich die Alkaliphenolate in wäßriger alkalischer Lösung alkylieren. So erhielten wir durch Eintragen von Triäthyl-oxoniumborfluorid in eine wäßrige Lösung von Natriumphenolat das Phenetol in einer Ausbeute von 91,5 %, bezogen auf das angewandte Oxoniumsalz.

Organische Säuren zersetzen die Oxoniumsalze unter Bildung von Estern. In diesem Falle hat sich, wie weiter unten gezeigt wird, direkt beweisen lassen, daß die Reaktion über die unbeständigen Oxoniumsalze der angewandten organischen Säuren verläuft:



Ebenso wie bei der Phenolalkylierung erfolgt auch hier die Reaktion glatter mit den wäßrigen Lösungen der Alkalisalze der Säuren. Durch Einwirkung von Triäthyl-oxoniumborfluorid auf die wäßrige Lösung von Natriumbenzoat entstand der Benzoësäureäthylester in einer Ausbeute von 71 %. Das Dimethyläthyl-oxoniumborfluorid lieferte mit 3,5-Dinitrobenzoësäure ein Gemisch von etwa 70 % Dinitrobenzoësäure-methyl-

ester und 30% Äthylester. Die Spaltung des Oxoniumsalzes erfolgt also geradeso wie bei der thermischen Zersetzung in den beiden möglichen Richtungen, wobei auch hier die Abspaltung der Methylgruppe überwiegt. Auch mit einer wässrigen Lösung von Natriumjodid reagiert das Triäthyloxoniumborfluorid glatt unter Bildung von Jodäthyl (Ausbeute 77%).

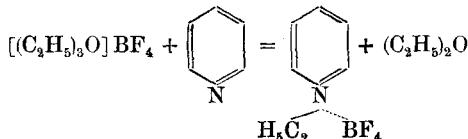
Es ist bemerkenswert, daß sich bei diesen Reaktionen das Oxoniumsalz rascher mit den Alkalosalzen als mit dem Wasser umsetzt. Die Reaktion erinnert an die bekannten Alkylierungen der Phenole mit Natronlauge und Dialkylsulfaten.

Auch Malonester und Acetessigester lassen sich mit Hilfe des Triäthyloxoniumborfluorids äthylieren. Die Äthylierung verläuft am glattesten beim Eintragen des festen Oxoniumsalzes in die alkoholische Lösung von Natrium-acetessigester bzw. Natriummalonester. Die Ausbeuten an Äthylierungsprodukten sind jedoch nicht sonderlich gut und betragen beim Acetessigester 46,7%, beim Malonester 35,8% d. Th.

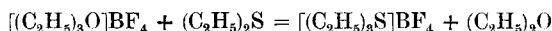
Ammoniak wird durch die tertiären Oxoniumsalze schon in der Kälte in ein Gemisch von Mono-, Di- und Tri-alkylaminen und quartären Ammoniumsalzen verwandelt. Auch bei Verwendung von 1,1 Mol. Ammoniak auf 1 Mol. Oxoniumsalz entsteht zur Hauptsache das sekundäre und tertiäre Amin.

Die Ammoniakalkylierung leitet hierüber zu einer zweiten Gruppe von Reaktionen der Trialkyloxoniumsalze, die in ihrer Umsetzung mit anderen sauerstoff-, schwefel- oder stickstoff-haltigen Basen besteht. Hierbei entstehen unter Spaltung der Trialkyloxoniumsalze in Äther und die Ester der Borfluorwasserstoffsäure neue Oxonium-, Sulfonium- oder Ammoniumsalze, indem sich die abdissoziierenden Borfluorwasserstoffsäureester an das Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoff-atom der zugesetzten Base addieren.

So liefert das Triäthyloxoniumborfluorid mit Pyridin in nahezu quantitativer Ausbeute Äther und das borfluorwasserstoffsäure N-Äthylpyridin



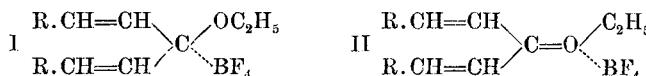
Mit Diäthylsulfid entsteht, gleichfalls praktisch quantitativ, das Tri-äthylsulfoniumborfluorid



Auch Dimethylpyron und Cumarin reagieren schon bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Triäthyl-oxoniumborfluorid unter Bildung von äthoxylierten Pyrylium- bzw. Benzopyrylium-salzen I und II



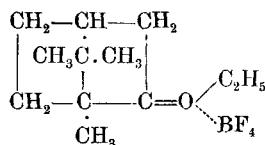
Die α, β -ungesättigten Ketone vom Typus des Di-benzalacetons geben mit den Trialkyl-oxoniumborfluoriden intensiv farbige Salze, die in ihrer Farbe und daher auch in ihrer Konstitution den Säureadditionsprodukten dieser Ketone und den von Straus¹⁾ dargestellten Doppelsalzen der Ketonalkylchloride entsprechen. Eine Entscheidung zwischen den beiden möglichen Formulierungen



d. h. ob in diesen Salzen Carbonium- oder Oxoniumsalze vorliegen, vermögen wir auf Grund unserer eigenen Versuche nicht zu treffen.

Ja sogar mit gesättigten Ketonen, z. B. mit Campher, entstehen ganz analoge, in diesem Falle jedoch farblose Additionsprodukte. Während wir bei den farbigen Anlagerungsprodukten der ungesättigten Ketone zwischen den beiden oben gegebenen Formulierungen I und II schwanken, glauben wir bei den farblosen Anlagerungsprodukten der gesättigten Ketone der Formulierung als Oxoniumsalz den Vorzug geben zu sollen. Wir schreiben also dem Einwirkungsprodukt von Triäthyl-oxoniumborfluorid auf Campher, für das bei der salzartigen Natur dieser Verbindung eine homöopolare Formulierung nicht in Frage kommt, folgende Formel zu:

¹⁾ Ann. Chem. 458, 256 (1927); 493, 191 (1932).



da wir uns nicht gut vorstellen können, daß in diesem Falle das Carbonylkohlenstoffatom positiv genug ist, um seine Ladung an das BF_4^- -Ion abgeben zu können.

Gerade die zuletzt aufgeführten Reaktionen zeigen deutlich, die außerordentlich große Reaktionsfähigkeit der Trialkyloxoniumsalze, da eine Anlagerung von Halogenalkylen weder an Cumarin, noch an gesättigte und ungesättigte Ketone bisher gelungen ist¹⁾.

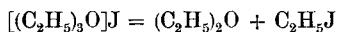
Die dritte Gruppe von Reaktionen der Trialkyloxoniumsalze beziehen sich auf Versuche, aus den Oxoniumborfluoriden durch doppelte Umsetzung Oxoniumsalze anderer Säuren zu gewinnen. Diese Versuche befinden sich noch im Anfangsstadium. Wie wir fanden, erhält man beim Eintragen von festem Triäthyloxoniumborfluorid in eine wäßrige Lösung von Pikrinsäure, Gold- und Platin-chlorwasserstoffsäure krystallinische Niederschläge, die zweifellos die Triäthyl-oxoniumsalze der betreffenden Säuren darstellen. Unter der wäßrigen Lösung verschwinden diese Niederschläge bald, jedenfalls infolge hydrolytischer Spaltung. In trockenem Zustande scheinen die Salze jedoch für einige Zeit beständig zu sein.

Das Triäthyloxoniumpikrat vermochten wir, wenn auch nicht in völlig reinem Zustande, in Form gelber Krystallnadeln zu isolieren, die jedoch sehr rasch in Pikrinsäure-äthylester und Äther zerfallen, ein Beweis dafür, daß die weiter oben geschilderte Alkylierung der Säuren über die Zwischenstufe der unbeständigen Oxoniumsalze dieser Säuren erfolgt.

Noch unbeständiger scheinen die Trialkyloxoniumsalze der Holgenwasserstoffsäuren zu sein. Jedenfalls ist es uns nicht gelungen, durch Umsetzung des Triäthyloxoniumborfluorids mit Natriumjodid in Acetonlösung das Triäthyloxoniumjodid herzustellen. Der Versuch wurde in der Weise ausgeführt, daß wir eine acetonische Lösung von Natriumjodid unter Eiskühlung

¹⁾ Straus, a. a. O.

zu einer acetonischen Lösung des Triäthyl-oxoniumborfluorids hinzufüßen ließen. Die Umsetzung vollzieht sich unter lebhafter Wärmeentwicklung und unter Abscheidung des in Aceton schwer löslichen Natriumborfluorids. Letzteres wurde unter Feuchtigkeitsausschluß abgesogen und die Acetonlösung im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur abdestilliert. Hierbei verflüchtigt sich mit dem Aceton Äther und Jodäthyl, welch letzteres in einer Ausbeute von 86 % der theoretisch möglichen Menge erhalten wurde. Es scheint danach, daß das Triäthyl-oxoniumjodid bei Raumtemperatur nicht beständig ist, sondern sofort im Sinne folgender Gleichung



zerfällt. Es ist danach verständlich, daß es bisher nicht gelungen ist, das Triäthyl-oxoniumjodid durch Anlagerung von Jodäthyl an Äther zu erhalten. Die Borfluorwasserstoffsäure scheint sich danach ganz besonders zur Stabilisierung der Trialkyloxoniumsalze zu eignen, ähnlich, wie sich auch die Dianionsalze komplexer Halogenosäuren, insbesondere der Borfluorwasserstoffsäure, durch eine überraschende Beständigkeit auszeichnen¹⁾.

Die Untersuchungen über Bildungsweise und Eigenschaften tertiärer Oxoniumsalze werden fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche

Einwirkung von Borfluorid-diäthyläther auf Epichlorhydrin in ätherischer Lösung

Zu einer Lösung von 56,8 g Borfluorid-diäthylätherat ($\frac{4}{10}$ Mol.) in 125 ccm Äther (1,2 Mol.), die sich in einem Dreihalskolben befindet, läßt man unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 27 g Epichlorhydrin ($\frac{3}{10}$ Mol.) innerhalb einer Stunde zutropfen. Durch zeitweises Kühlen mit Eiswasser wird die Temperatur auf 20—25° gehalten. Schon nach Zugabe der ersten Tropfen Epichlorhydrin trübt sich das Reaktionsgemisch unter Abscheidung einer weißen zähen Substanz, deren Menge sich rasch vermehrt. Nachdem alles Epichlorhydrin zugegeben

¹⁾ Wilcke-Dörfurt u. Baltz, Ber. 60, 115 (1927); E. P. 673576, Chem. Zentralbl. 1930, II, 1281; vgl. auch Schwechten, Ber. 65, 1605 (1932).

ist, wird noch 1 Stunde weitergerührt und das Reaktionsgemisch über Nacht stehen gelassen. Die ursprünglich halbfeste Masse ist jetzt krystallinisch erstarrt und hat sich gut abgesetzt.

1. Zersetzung des Reaktionsgemisches mit Sodalösung. Unter Kühlung mit einer Eis-Kochsalzmischung läßt man zu dem Reaktionsgemisch 350 ccm 2/n-Sodalösung im Verlaufe $\frac{1}{2}$ Stunde zufüßen. Hierbei geht der Niederschlag in Lösung. Nach beendeter Zersetzung wird die ätherische Schicht abgetrennt und der wäßrige Rückstand noch einmal ausgeäthert. Zur Isolierung des entstandenen Äthylalkohols werden von der wäßrigen Lösung etwa 100 ccm abdestilliert und das Destillat unter guter Kühlung mit Kaliumcarbonat gesättigt. Der sich abscheidende Äthylalkohol wird abgetrennt, und die Kaliumcarbonatlösung noch einmal mit wenig Äther ausgeschüttelt. Durch vorsichtige Fraktionierung mit Hilfe einer Widmerkolonne werden 8,9 g Äthylalkohol vom Sdp. 77,5—79°, das sind 64,4% d. Th. erhalten.

Die bei der Zersetzung des Reaktionsgemisches erhaltene ätherische Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand (33,6 g) lieferte bei der Vakuumdestillation 30 g γ -Propylenglykol- α -monoäthyläther $\text{CH}_3\text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$, vom Sdp._{13,5} 72—74°; d_4^{15} = 1,115.

OH-Best. 0,1759 g Subst.: 31,8 ccm CH_4 bei 22°, 755 mm.

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl}$ (138,5) Ber. OH 12,3 Gef. 12,4

Zum Vergleich wurde der γ -Propylenglykol- α -äthyläther nach den Angaben von Fourneau und Ribas¹⁾ durch Anlagerung von Alkohol an Epichlorhydrin dargestellt. An diesem Produkt wurden folgende physikalische Konstanten beobachtet: Sdp._{14,5} 76°; d_4^{15} = 1,111.

Um zu prüfen, ob der bei der Einwirkung von Borfluoridätherat auf Epichlorhydrin erhaltene γ -Chlorpropylenglykol-äthyläther neben dem α -Äther auch den isomeren β -Äther enthält, wurde der erhaltene Äther mit pulverisiertem, wasserfreiem Chlorcalcium behandelt unter der Voraussetzung, daß hierbei der primäre α -Äther leichter reagiert als der sekun-

¹⁾ Bull. Soc. chim. France (4) 39, 1584.

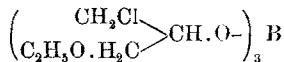
däre β -Äther. Aus 6,9 g des Äthers wurden durch Behandlung mit 1,4 g geglühtem Chlorcalcium und Zerlegung der entstandenen Chlorcalciumverbindung mit Wasser 2,1 g eines Äthers erhalten, der den Sdp_{11} 70° und die Dichte $d_4^{15} = 1,111$ besaß, während der nicht an Chlorcalcium gegangene Anteil den $Sdp_{11,5}$ 71° und die Dichte $d_4^{15} = 1,115$ aufwies. Es kann daher nicht zweifelhaft sein, daß in dem erhaltenen Reaktionsprodukt der reine α -Monoäthyläther des γ -Propylenglykols vorliegt.

2. Getrennte Aufarbeitung der Reaktionsprodukte. Der Ansatz erfolgte in der oben beschriebenen Weise. Nach dem Stehenlassen des Reaktionsgemisches über Nacht wurde die ätherische Lösung mit Hilfe einer Tauchnutsche abgesogen, der Rückstand noch zweimal mit Äther nachgewaschen und der Waschäther mit der ätherischen Lösung vereinigt. Zur weiteren Reinigung wird der Rückstand mit einem Gemisch von Methylchlorid und Äther im Verhältnis 1:5 gewaschen, wodurch ein rein weißes, trockenes, krystallinisches Produkt erhalten wird. Die Ausbeute an Triäthyl-oxoniumborfluorid beträgt 53 g, entsprechend 93,1% d. Th. Die Beschreibung des Triäthyl-oxoniumborfluorids erfolgt weiter unten.

Die vereinigten ätherischen Lösungen werden nach dem Abdestillieren des Äthers der fraktionierten Destillation im Vakuum bzw. Hochvakuum unterworfen. Hierbei wurden die beiden folgenden Fraktionen erhalten:

Fraktion I: Sdp_{14} $84-93^\circ$ 6,7 g
Fraktion II: $Sdp_{0,05}$ $142-154^\circ$ 28,3 g

Fraktion II besteht aus dem Borsäureester des γ -Propylenglykol- α -äthyläthers von der Formel



Er bildet eine farblose Flüssigkeit vom Sdp_{12} $210-216^\circ$; $d_4^{22} = 1,148$.

1,1878 g Subst.: 28,2 ccm n/10-NaOH. — 0,2890 g Subst.: 0,2953 g AgCl.
 $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{Cl}_3\text{B}$ (423,4) Ber. B 2,55 Cl 25,1 Gef. B 2,57 Cl 25,2

Bei der Zersetzung des Borsäureesters mit Sodalösung wurde der oben beschriebene γ -Propylenglykol- α -äthyläther vom Sdp_{13} $73-74^\circ$ in einer Ausbeute über 90% erhalten.

Die neben dem Borsäureester in kleiner Menge entstehende Fraktion I erstarrt schon während der Destillation zum größten Teil zu tafelförmigen Blättchen. Die Krystalle werden abzentrifugiert und zur Reinigung auf der Zentrifuge zunächst mit Toluol, dann mit Petroläther gewaschen. Erhalten wurden 5,5 g farblose Krystalle, die sich als die Borfluoridverbindung des γ -Propylenglykol- α -äthyläthers erwiesen. Prismen aus Toluol vom Schmp. 108° u. Zers.

0,2934, 0,3208 g Subst : 1,1144, 1,2248 g PbClF.

$C_5H_{11}O_2ClBF$ (206,4) Ber. F 27,63 Gef. F 27,56, 27,72

Zum Vergleich wurde die Borfluoridverbindung direkt aus den Komponenten dargestellt und mit der obigen Verbindung identifiziert (Schmp. 107,5°).

Einwirkung von Borfluorid-dimethyläther auf Epichlorhydrin

Die für diesen Versuch verwendete Apparatur bestand aus einem zylindrischen Gefäß von 750 ccm Fassungsraum, einer Länge von 31 cm und einem Durchmesser von 8 cm. Auf das Gefäß ist mittels eines Gummistopfens ein 3-teiliger Anschütz-aufsatzz aufgesetzt. Das mittlere Rohr des Ansatzes trägt eingeschmolzen einen Rührer mit Quecksilberverschluß, der eine seitliche Ansatz einen Tropftrichter, der zweite ist mit einer Glasspirale versehen, die durch Äther-Kohlensäure gekühlt wird und als Rückflußkühler dient. Das ganze Reaktionsgefäß wird in einem großen Dewargefäß mit Äther-Kohlensäure gekühlt. Die Temperatur in dem Dewargefäß wird durch langsames Eintragen von fester Kohlensäure auf -35° gehalten. Bei dieser Temperatur läßt man zu einer Mischung von 150 ccm Dimethyläther und 45,6 g Borfluorid-dimethyläther ($4/10$ Mol) innerhalb $1/2$ Stunde 27,8 g Epichlorhydrin ($3/10$ Mol) zutropfen. Schon nach wenigen Minuten scheidet sich eine zähe weiße Masse aus, die bald krystallinisch wird. Nach $2\frac{1}{2}$ -stündigem Stehenlassen wird der überstehende Äther mit Hilfe einer Tauchnutsche abgesaugt, wobei die Saugflasche mit Äther-Kohlensäure gekühlt wird. Der krystalline Rückstand wird 2-mal mit absolutem Diäthyläther nachgewaschen. Die Ausbeute an Trimethyl-oxoniumborfluorid, dessen Beschreibung weiter unten erfolgt, beträgt 43,5 g = 98,2% d. Th.

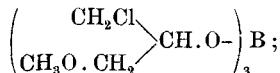
Von den vereinigten ätherischen Lösungen wird der Äther abdestilliert und der Rückstand (38 g) der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Hierbei wurden folgende Fraktionen erhalten:

Fraktion I: Sdp.₁₈₋₂₆ 60—94° . . . 6,35 g

Fraktion II: Sdp.₂ 150—162° . . . 25,65 g

Fraktion I besteht zur Hauptsache aus der Borfluoridverbindung des γ -Propylenglykol- α -methyläthers. Trotz 2-maliger Destillation wurde jedoch kein einheitlicher Siedepunkt erhalten. Die Fraktion wurde daher direkt mit Sodalösung zersetzt. Hierbei wurden 2,7 g γ -Propylenglykol- α -methyläther vom Sdp.₁₂ 64—66° erhalten.

Fraktion II besteht aus dem Borsäureester des γ -Propylenglykol- α -methyläthers von der Formel



Ausbeute 86,6% d. Th. Der Ester bildet ein farbloses, viskoses Öl vom spez. Gew. $d_4^{15} = 1,205$.

0,4005 g Subst.: 10,4 ccm n/10-NaOH. — 0,1208 g Subst.: 0,1362 g AgCl.
 $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{Cl}_3\text{B}$ (381,4) Ber. B 2,84 Cl 27,93 Gef. B 2,81 Cl 27,83

Bei der Zerlegung des Borsäureesters wurde der γ -Propylenglykol- α -methyläther als farbloses, ätherisch riechendes Öl vom Sdp.₁₂ 64—66° und dem spez. Gew. $d_4^{15} = 1,169$ erhalten. Ein aus Epichlorhydrin und Methylalkohol hergestelltes Vergleichspräparat zeigte Sdp.₁₂ 66—67° und $d_4^{15} = 1,170$.

Tertiäre Oxoniumsalze

Trimethyl-oxoniumborfluorid, $[(\text{CH}_3)_3\text{O}]^+\text{BF}_4^-$

Das bei der Einwirkung von Borfluorid-dimethylätherat auf Epichlorhydrin anfallende Trimethyl-oxoniumborfluorid ist nicht ganz rein, sondern anscheinend mit den primär entstehenden Mono- bzw. Difluorborsäureestern des γ -Propylenglykol-methyläthers verunreinigt. Jedenfalls ergeben die nur mit Äther oder Methylenchlorid gewaschenen Präparate einen zu niedrigen Fluorgehalt (40 und 49% statt 51,6% Fluor). Außerdem erwies sich das Präparat als schwach chlorhaltig (1,5%). Es löst sich nur in Nitromethan und Schwefeldioxyd; in allen anderen organischen Lösungsmitteln ist es unlöslich. Die

Reinigung des Trimethyl-oxoniumborfluorids erfolgt am besten in der Weise, daß man das Salz in Nitrobenzol suspendiert, und in diese Suspension unter Kühlung Schwefeldioxyd einleitet. Dabei geht das Oxoniumsalz in Lösung. Beim langsamem Absaugen des Schwefeldioxyds krystallisiert das Trimethyl-oxoniumborfluorid rein aus; Schmp. 124,5° u. Zers.

0,1555 g Subst.: 0,1437 g CO₂ und 0,0921 g H₂O. — 0,2208 g Subst.: 1,5588 g PbClF.

C ₃ H ₉ OBF ₄ (147,9)	Ber. C 24,34	H 6,11	F 51,63
	Gef. „ 25,20	„ 6,62	„ 51,20

Triäthyl-oxoniumborfluorid, [(C₂H₅)₃O]BF₄

Das bei der Umsetzung von Epichlorhydrin mit Borfluorid-diäthylätherat erhaltene Triäthyl-oxoniumborfluorid ist nach dem Waschen mit Methylenchlorid-Äther nahezu rein. Zur völligen Reinigung wird es in Nitrobenzol gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Äther wieder abgeschieden. Es bildet farblose, dem Chlorammonium im Aussehen ähnliche Krystalle; aus Nitrobenzol-Äther erhält man es bei sehr vorsichtigem Ätherzusatz in Form sternförmig gruppierter Nadeln. Es ist viel leichter löslich als das Trimethyl-oxoniumborfluorid. So löst es sich leicht in Nitrobenzol, Methylenchlorid, Nitromethan, Aceton und Chloroform. Die Acetonlösung ist jedoch nur kurze Zeit haltbar, da das Oxoniumsalz unter Dunkelfärbung der Lösung mit dem Aceton reagiert. Ganz besonders leicht löslich ist es in flüssigem Schwefeldioxyd, so daß es aus diesen Lösungen erst beim völligen Verdunsten des Schwefeldioxyds wieder auskrystallisiert. Es löst sich ferner in Acetonitril und Benzonitril, doch scheint hierbei eine Umsetzung mit den Nitrilen einzutreten. Der Schmelzpunkt des Trimethyl-oxoniumborfluorids wurde bei den reinsten Präparaten, wie sie nach dem weiter unten beschriebenen Verfahren erhalten werden, bei 92° unter Zersetzung gefunden. Das Oxoniumsalz ist sehr feuchtigkeitsempfindlich und zerfließt rasch an der Luft. Eingeschmolzene reine Präparate sind längere Zeit haltbar; nicht ganz reine Präparate zerfließen auch im zugeschmolzenen Rohr rasch unter Flußsäureabspaltung zu einer halbfesten dunklen Masse. In Wasser löst sich das Triäthyl-oxoniumborfluorid infolge sofort eintretender Hydrolyse mit saurer Reaktion.

0,1723 g Subst.: 0,2342 g CO₂, 0,1175 g H₂O. — 0,3300 g Subst.:
1,8188 g PbClF.

C ₆ H ₁₅ OBF ₄ (189,9)	Ber. C 37,9	H 7,96	F 40,01
	Gef. „ 37,1	„ 7,70	„ 40,04

Thermische Spaltung des Triäthyl-oxoniumborfluorids

Zum Zwecke der thermischen Spaltung wurden 54,2 g Triäthyl-oxoniumborfluorid in einem 150 ccm fassenden Destillationskolben der Destillation mit nichtleuchtender Flamme unterworfen. Der Destillationskolben war mit drei hintereinander geschalteten Kondensationsvorlagen verbunden, von denen die erste mit Eis-Kochsalz, die beiden anderen mit Äther-Kohlensäure gekühlt wurden. Bei der Destillation geht die Hauptmenge zwischen 82 und 123° über; es bleibt nur eine geringe Menge verharzter Substanz (4,1 g) zurück. In der mit Eis-Kochsalz gekühlten Vorlage hatte sich eine braune Flüssigkeit kondensiert, die sich durch ihren Sdp.₁₆ 51—55° als Borfluoridätherat erwies; erhalten wurden 31,2 g = 92% d. Th. Die Ausbeute an Fluoräthyl, das sich in den mit Äther-Kohlensäure gekühlten Vorlagen kondensiert hatte, betrug 7,7 g = 67,4%. Zur Reinigung wurde das Fluoräthyl noch einmal bei gewöhnlicher Temperatur überdestilliert. Während der Destillation wurden etwa 600 ccm eines Gases abgespalten, das Bromwasser entfärbt, also wohl größtenteils aus Äthylen besteht.

Darstellung des Triäthyl-oxoniumborfluorids aus Borfluorid-diäthyläther und Fluoräthyl

10 g Borfluorid-diäthylätherat (1 Mol.) und 3,4 g Fluoräthyl (1 Mol.) werden in einem Bombenrohr eingeschmolzen und das Gemisch zunächst bei gewöhnlicher Temperatur später im Eisschrank stehen gelassen. Nach einigen Wochen beginnt die Abscheidung des Triäthyl-oxoniumborfluorids, dessen Menge sich rasch vermehrt. Nach 5 Monaten wurde der Bombeninhalt aufgearbeitet und ergab 9,5 g Triäthyl-oxoniumborfluorid entsprechend 73% d. Th. Schmp. 91—92° u. Zers.

0,2697 g Subst.: 1,4724 g PbClF.

C ₆ H ₁₅ OBF ₄	Ber. F 40,0	Gef. F 39,6
---	-------------	-------------

Das so gewonnene Oxoniumsalz ist reiner und daher auch wesentlich haltbarer, als das aus Epichlorhydrin und Borfluoridätherat gewonnene Produkt.

Fügt man zu dem obigen Gemisch von Borfluoridätherat und Fluoräthyl noch 10 g Äther hinzu so erhält man nach ungefähr 3 Wochen das Oxoniumsalz in besonders schön ausgebildeten, farnkrautartig verzweigten Krystallen.

Anlagerung von Fluoräthyl an Borfluorid-dimethyläther

Dimethyl-äthyl-oxoniumborfluorid $[(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}]\text{BF}_4$

In einem Bombenrohr wurden auf 16,8 g Dimethylätherborfluorid (1 Mol.) unter Kühlung mit Äther-Kohlensäure 7,0 g Fluoräthyl (1 Mol.) kondensiert und das Rohr zugeschmolzen. Bei Zimmertemperatur ist das Reaktionsgemisch flüssig und homogen. Nach zwei Tagen war der Rohrinhalt zu $\frac{1}{3}$, nach 3 Tagen zu $\frac{2}{3}$ zu schönen, farnkrautartig verzweigten, farblosen Krystallen erstarrt. Nach 14 Tagen wurde die Bombe geöffnet und die Krystalle abgesaugt. Erhalten 11 g Dimethyl-äthyl-oxoniumborfluorid = 46% d. Th.

0,2958 g Subst.: 1,8962 g PbClF_4 .

$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{OBF}_4$ Ber. F 46,9 Gef. F 46,6

Das Dimethyläthyl-oxoniumborfluorid zeigt die Löslichkeiten des Trimethyloxoniumborfluorids, d. h. es ist nur in flüssigem Schwefeldioxyd leicht löslich; Schmelzpunkt im zugeschmolzenen Rohr $120-121^\circ$ u. Zers.

Thermische Spaltung des Dimethyl-äthyl-oxoniumborfluorids

11,3 g des obigen Oxoniumsalzes werden mit leuchtender Flamme destilliert, wobei die Zersetzungprodukte in einer mit Äther-Kohlensäure gekühlten Vorlage aufgefangen wurden. Die Zersetzung verläuft sehr glatt ohne wesentlichen Rückstand. Erhalten wurden 2 g Fluoride und 8 g Borfluoridätherate. Die Fluoride siedeten bei nochmaliger Destillation zwischen -87° und -32° , bestehen also aus einem Gemisch von Methyl- und Äthylfluorid (Sdp. -78° bzw. -32°). Die Borfluoridätherate besaßen den Sdp. $49-51^\circ$ bei 12 mm Druck. Zur Bestimmung des Gehaltes an Dimethyläther- bzw. Methyläthyl-

äther-borfluorid wurde von dem Gemisch eine Fluorbestimmung ausgeführt. Aus dem gefundenen Fluorgehalt von 46,0% berechnet sich ein Gehalt von 73% Methyl-äthyläther-borfluorid und 27% Dimethyläther-borfluorid; bei einem zweiten Versuch wurde auf die gleiche Weise der Gehalt an Methyläthyläther-borfluorid zu 80% ermittelt.

Die Borfluoridätherate wurden durch Eintropfen in 25 ccm 2/n-Natronlauge zerlegt, und das entweichende Äthergemisch nach dem Durchleiten durch ein Chlorcalciumrohr mit Äther-Kohlensäure kondensiert. Bei der anschließenden Destillation wurden erhalten: bis -16° 0,9 g (Siedepunkt des Dimethyläthers -24°), während der Rest 0,9 g konstant bei $+8^{\circ}$ überging (Siedepunkt des Methyläthyläthers $+10,8^{\circ}$).

Triäthyl-oxoniumpikrat, $[(C_2H_5)_3O]OC_6H_2(NO_2)_3$

100 ccm einer gesättigten Pikrinsäurelösung werden mit 2/n-NaOH genau neutralisiert und zu der so erhaltenen Lösung 5 g Oxoniumsalz auf einmal hinzugegeben. Das Triäthyl-oxoniumpikrat scheidet sich beim Reiben mit einem Glasstab sofort in Form feiner gelber Nadeln aus. Es wird abgesogen und ohne zu waschen getrocknet. Schmp. 58° u. Zers. Es ist löslich in Nitrobenzol und flüssigem Schwefeldioxyd, unlöslich in Äther und Petroläther. Da eine Reinigung des Salzes durch Umkristallisieren nicht möglich war, wurde das Salz nach $1/2$ stündigem Trocknen im Hochvakuum analysiert.

43,90 mg Subst.: 68,05 mg CO_2 , 19,59 mg H_2O . — 52,37 mg Subst.: 5,78 ccm Stickstoff (20° , 756 mm). — 54,85 mg Subst.: 26,45 ccm n/100-Thiosulfat.

$C_{12}H_{17}O_8N_3$	Ber. C 43,5	H 5,1	N 12,7	OC_2H_5 26,3
	Gef. „ 42,3	„ 5,0	„ 12,7	„ 23,4

Bleibt das Pikrat längere Zeit mit der Mutterlauge in Berührung, so zersetzt es sich. Die gelben Nadeln zerfließen bald zu gelben Öltropfen, die sich mit dem Wasser nicht mischen. Dieselben verschwinden jedoch bald wieder und es scheidet sich ein Gemisch von Pikrinsäure und Pikrinsäure-äthylester aus.

Auch in festem Zustand ist das Triäthyloxoniumpikrat nur kurze Zeit haltbar. Beim gelinden Erwärmen zerfällt es in Äther, Pikrinsäure, Pikrinsäureäthylester und Äthylen(?).

67,71 mg des Pikrats verloren beim Erhitzen in der Trockenpistole unter Verwendung von Äther als Heizflüssigkeit in 1 Stunde 28,6%, in 3 Stunden 36,9% ihres Gewichts. Nach 6 Stunden besteht der Rückstand aus einem Gemisch von etwa 75% Pikrinsäure und 25% Pikrinsäureäthylester.

Versuch zur Darstellung des Triäthyl-oxoniumjodids

47,5 g Triäthyl-oxoniumborfluorid (1 Mol.) werden in möglichst wenig Aceton gelöst (etwa 80 ccm). Die Lösung muß sofort weiter verarbeitet werden, da das Oxoniumsalz mit dem Aceton unter Dunkelfärbung reagiert. Zu der frisch bereiteten Lösung läßt man im Laufe von 35 Minuten 40 g Jodnatrium (1,1 Mol.) in 150 ccm Aceton hinzutropfen. Infolge der starken Reaktionswärme steigt die Temperatur trotz Eiskühlung auf 14° an. Während des Eintropfens fällt ein weißer Niederschlag von Natriumborfluorid aus. Das Reaktionsgemisch färbt sich gelb. Nach beendeter Reaktion wird die Acetonlösung von dem Natriumborfluorid mit Hilfe einer Tauchnutsche abgesaugt und das Salz mit Aceton nachgewaschen. Die Acetonlösung wird im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur abdestilliert, wobei das Destillat in einer mit Äther-Kohlensäure gekühlten Vorlage kondensiert wird. Da Jodäthyl und Aceton durch Destillation nicht zu trennen sind, wurde in einer Probe der acetonischen Lösung eine Jodbestimmung durch Fällung mit alkoholischer Silbernitratlösung, wie bei der Zeiselschen Äthoxylbestimmung durchgeführt. Der Niederschlag von Jod-silber fällt nicht momentan, ein Zeichen dafür, daß kein ionogen gebundenes Jod vorliegt. Bei der Jodbestimmung wurden 27,06 g Jod gefunden, was 33,2 g Jodäthyl = 86,2% d. Th. entspricht.

Athylierungen mit Hilfe des Triäthyl-oxoniumborfluorids

Einwirkung von Wasser auf das Triäthyl-oxonium-borfluorid¹⁾

Zu 40,5 g Oxoniumsalz, das sich in einem mit eingeschliffenem Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen Kolben befindet, läßt man im Laufe von 15 Minuten 250 ccm 2/n-Sodalösung

¹⁾ Im folgenden kurz als Oxoniumsalz bezeichnet.

unter Eiskühlung hinzutropfen. Unter Abscheidung von Äther und geringer Wärmeentwicklung tritt Auflösung ein. Der entstandene Äther wird abdestilliert. Von dem wäßrigen Rückstand werden noch ungefähr 100 ccm übergetrieben und das Destillat, das noch wenig Äther und den Äthylalkohol enthält, unter Kühlung mit Kaliumcarbonat gesättigt. Der sich abscheidende Alkohol wird abgetrennt, über Kaliumcarbonat getrocknet und rektifiziert. Erhalten wurden 14,1 g Äther vom Sdp. 43—35° und 8,7 g Äthylalkohol vom Sdp. 77,5—79°, was einer Ausbeute von 89,2 bzw. 89% d. Th. entspricht.

Äthylierung von Alkoholen und Phenolen

1. Als Beispiel für die Äthylierung von Alkoholen wurde die Äthylierung des γ -Chlorpropylenglykol-monoäthyläthers zu dem sonst schwer zugänglichen Diäther ausgeführt. Zu 55 g des Oxoniumsalzes (1 Mol.) gibt man 42,5 g γ -Chlorpropylenglykol-monoäthyläther (1 Mol.) hinzu und lässt das Reaktionsgemisch unter Feuchtigkeitsausschluß 3 Tage stehen. Unter langsamer Auflösung des Oxoniumsalzes färbt sich die Lösung dunkel und raucht an der Luft unter Abgabe von Flußsäure. Nach 3 Tagen wird das Reaktionsgemisch mit Sodalösung zersetzt, die Lösung ausgeäthert und der Äther über Chlorcalcium getrocknet. Der nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibende Rückstand (46,5 g) wird zur Entfernung des unveränderten Monoäthers dreimal mit je 2 g Bortrioxyd unter Entfernung des entstehenden Wassers gekocht und der unverändert gebliebene γ -Chlorpropylenglykol-diäthyläther abdestilliert. Eine Probe des Destillats auf aktiven Wasserstoff verlief negativ. Der γ -Chlorpropylenglykol-diäthyläther bildet eine farblose, acetalartig riechende Flüssigkeit vom Sdp.₁₄ 69,8—70,4°; d₄¹⁹ = 1,026, n₂₀^D = 1,4246. Erhalten wurden 28,4 g Diäther entsprechend 55% d. Th.

2. 15 g Oxoniumsalz (1 Mol.) werden mit 7,44 g Phenol (1 Mol.) vermischt. Sofort tritt unter starker Abkühlung Verflüssigung beider Reaktionsteilnehmer ein. Nach 3 Tagen wird das Reaktionsgemisch, das Flußsäure abgibt, mit 50 ccm 2/n-Natronlauge zersetzt und das entstandene Phenetol in üblicher Weise isoliert. Erhalten wurden 6,9 g Phenetol vom Sdp.₁₆ 67° bis 68°, entsprechend 73% d. Th.

3. 26 g Phenol (1,1 Mol.) werden in einer Auflösung von 11,3 g Natriumhydroxyd (1 Mol.) in so viel Wasser gelöst, daß sich beim Abkühlen auf 0° kein Natriumphenolat abscheidet. In diese Lösung trägt man unter Rühren und Eiskühlung 47 g Oxoniumsalz (1 Mol.) in kleinen Portionen ein. Infolge der starken Wärmeentwicklung steigt das Thermometer auf 33°. Nach 40 Minuten war alles Oxoniumsalz eingetragen. Das Phenol scheidet sich als Öl ab und wird in üblicher Weise isoliert. Erhalten wurden 27,8 g Phenol vom Sdp.₁₃ 61—63° = 91,1% d. Th.

Äthylierung von Säuren und Salzen

1. 49,5 g Oxoniumsalz (1 Mol.) werden in 15,7 g Eisessig (1 Mol.) gelöst. Die Lösung des Oxoniumsalzes erfolgt unter starker Abkühlung. Schon nach wenigen Minuten ist neben dem Geruch nach Flußsäure der nach Essigester wahrnehmbar. Nach 3 Tagen wird das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt, mit festem Natriumbicarbonat neutralisiert und der Essigsäureäthylester in üblicher Weise isoliert. Erhalten wurden 10,6 g Essigester vom Sdp. 72—76° = 46% d. Th.

2. In einer aus 10 g Ätznatron (2 Mol.) und 50 ccm Wasser bereiteten Natronlauge werden 30,5 g Benzoësäure (2 Mol.) gelöst, und soviel Wasser hinzugeben, daß das Natriumbenzoat gelöst ist. In diese Lösung trägt man unter Rühren 23,5 g Oxoniumsalz (1 Mol.) portionsweise ein. Es tritt keine Wärmetönung auf. Nachdem etwa die Hälfte des Oxoniumsalzes zugegeben ist, werden zu der sauer gewordenen Lösung 3 ccm 2/n-Natronlauge zugegeben und der Rest des Oxoniumsalzes eingetragen. Der sich ölig abscheidende Benzoësäureäthylester wird in üblicher Weise isoliert. Erhalten wurden 13,3 g = 70,8% d. Th.; Sdp.₁₃ 92—93,5°.

3. 28,2 g Jodnatrium (1,5 Mol.) werden in möglichst wenig Wasser gelöst und in diese Lösung unter Eiskühlung 23,6 g Oxoniumsalz (1 Mol.) unter Rühren eingetragen. Sofort scheiden sich Jodäthyl und Natriumborfluorid ab. Nach beendetem Eintragen wird das Jodäthyl mit Dampf abgeblasen und isoliert. Erhalten 15 g Jodäthyl = 77% d. Th.

4. Einwirkung von Dimethyl-äthyloxoniumborfluorid auf 3,5-Dinitrobenzoësäure. 2,6 g 3,5-Dinitro-

benzoësäure werden in überschüssiger Natronlauge gelöst und 2 g des obigen Oxoniumsalzes unter Röhren langsam eingetragen, wobei die Lösung durch eventuelle weitere Zugabe von Natronlauge alkalisch gehalten wird. Der sich abscheidende Dinitrobenzoësäureester besaß den Schmp. 91—92°. Durch dreimalige Krystallisation aus Alkohol wurde der Methylester rein erhalten; Schmp. 107° (Lit. 107,8°), während der Äthylester nicht rein zu erhalten war. Zur Bestimmung des Mengenverhältnisses von Methyl- und Äthyl-ester wurde ein Schmelzpunktsdiagramm aufgenommen. Aus demselben ergibt sich ein Gehalt von 70% Methylester und 30% Äthylester.

Äthylierung von Malonester und Acetessigester

1) Zu einer aus 20 g Malonsäurediäthylester (1 Mol.), 2,9 g Natrium (1 Atom) und 80 ccm Alkohol hergestellten Lösung von Natriummalonester, trägt man innerhalb 20 Minuten unter Röhren 23,8 g Oxoniumsalz (1 Mol.) ein. Da das bei der Aufarbeitung erhaltene Gemisch von Malonester und Äthylmalonester nicht durch Destillation zu trennen ist, wurde das Estergemisch verseift, decarboxyliert und die entstandene n-Buttersäure isoliert. Erhalten wurden 3,9 g n-Buttersäure vom Siedepunkt 163—165° = 35,8% d. Th.

2. In eine Lösung von Natriumacetessigester, bereitet aus 16,3 g Acetessigester (1 Mol.), 2,3 g Natrium (1 Atom) und 50 ccm Alkohol, trägt man unter Röhren und Kühlung mit Eiswasser innerhalb von 20 Minuten 23,8 g Oxoniumsalz (1 Mol.) ein. Sofort scheidet sich ein Niederschlag von Natriumborfluorid ab. Aus dem Reaktionsgemisch wird in üblicher Weise das Gemisch von Acetessigester und Äthylacetessigester isoliert. Zur Entfernung des Acetessigesters wird das mit Äther verdünnte Estergemisch mit 10 ccm 2/n-Ammoniak ausgeschüttelt¹⁾. Erhalten wurden 9,2 g Äthylacetessigester vom Sdp._{13,5} 82 bis 84° = 46,7% d. Th.

Einwirkung von Ammoniak auf das Oxoniumsalz

Auf 47,5 g Oxoniumsalz (1 Mol.), das sich in einem Einschmelzrohr befand, wurden 4,9 g Ammoniak (1,1 Mol.) konden-

¹⁾ Michael, Ber. 38, 2093 (1905).

siert. Nach dem Zuschmelzen blieb das Rohr 6 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Der Inhalt verfärbte sich kaum und war fest zusammengebacken. Er wurde mit überschüssiger Natronlauge zersetzt und die Amine mit Dampf abgeblasen. Bei der üblichen Aufarbeitung wurden 6,4 g eines Amingemisches vom Sdp. 20—90° erhalten. Etwa 1 g siedete unterhalb 56° und stellt das Äthylamin dar, während die Hauptmenge aus einem Gemisch von Di- und Triäthylamin besteht.

0,1281 g Subst.: 14,85 cem n/10-HCl.

$C_4H_{11}N$	Ber. Äquiv.-Gew. 73,1	$C_6H_{15}N$	Äquiv.-Gew. 103,13
Gef. ,,	86,2		

Umsetzungen des Oxoniumsalzes mit sauerstoff-, schwefel- und stickstoffhaltigen „Basen“

1. Umsetzung des Oxoniumsalzes mit Pyridin

Die Umsetzung des Oxoniumsalzes mit Pyridin wurde möglichst quantitativ durchgeführt, weil die Reaktion für die Auffassung der Verbindung als Triäthyl-oxoniumborfluorid von ausschlaggebender Bedeutung gewesen ist. In einem mit Rückflußkühler, Tiefkühlvorlage und Tropftrichter versehenen Kolben läßt man 18,7 g gut getrocknetes Pyridin (1 Mol.) im Laufe einer Stunde unter Eiskühlung auf 40,7 g Oxoniumsalz (1 Mol.) tropfen. Unter starker Wärmeentwicklung setzt sofort eine heftige Reaktion ein. Dabei geht das Oxoniumsalz in Lösung und es fällt ein weißer Niederschlag aus. Nach 1-stündigem Stehenlassen wird der bei der Reaktion entstandene Äther abdestilliert und der Rückstand mit 50 cem Toluol digeriert. Der Rest des Äthers und etwa 20 cem Toluol werden übergetrieben und mit dem abdestillierten Äther und dem der Tiefkühlvorlage vereinigt. Nach kurzem Trocknen über Kaliumcarbonat wird der Äther rektifiziert. Erhalten wurden 14,9 g Äther vom Sdp. 34,5—36°, entsprechend einer Ausbeute von 94,3%.

Der Rückstand wird mit Hilfe einer Tauchnutsche trocken gesaugt und einmal mit Äther nachgewaschen. Nach dem Trocknen hinterblieben 41,3 g des borfluorwasserstoffsauren N-Äthylpyridins = 99% d. Th. Das Salz löst sich ohne Zersetzung in Wasser auf. Aus Nitrobenzol und Nitromethan läßt

es sich gut umkristallisieren. Man erhält es in rautenförmigen Blättchen vom Schmp. 58,5—59,5°. Ein Versuch, das quartäre Pyridinsalz durch trockene Destillation ähnlich wie das Oxoniumsalz in Borfluoridpyridin und Fluoräthyl zu spalten, verlief ergebnislos; es wurde beim Erhitzen kein Fluoräthyl abgespalten.

0,1091 g Subst.: 0,1739 g CO₂, 0,0489 g H₂O. — 0,1851 g Subst.: 0,9845 g PbClF.

C ₇ H ₁₀ NBF ₄ (194,9)	Ber. C 43,1	H 5,18	F 39,0
	Gef. „ 43,46	„ 5,02	„ 38,63

Zum Zwecke der Konstitutionsbestimmung wurde das borfluorwasserstoffsaure N-Äthylpyridin nach den Angaben von Decker und Kaufmann¹⁾ mittels Ferricyankalium zum N-Äthylpyridon oxydiert. Aus 98 g des Pyridinsalzes wurden 34,4 g N-Äthylpyridon vom Sdp.₁₈ 124—125° erhalten.

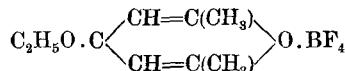
2. Umsetzung des Oxoniumsalzes mit Diäthylsulfid

20,5 g Oxoniumsalz (1 Mol.) werden mit 23,5 g Diäthylsulfid (2,4 Mol.) übergossen und das Gemisch 7 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wird das überschüssige Diäthylsulfid und der entstandene Äther abdestilliert. Zurück bleiben 21,5 g Triäthylsulfoniumborfluorid [(C₂H₅)₃S]BF₄ = 97% d. Th. Durch 2-maliges Auflösen in Methylenchlorid und Ausfällen mit Toluol wird das Produkt gereinigt. Es bildet farblose Krystalle vom Schmp. 105,5°; leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Methylenchlorid und Chloroform, unlöslich in Äther, Nitrobenzol, Toluol und Tetrachlorkohlenstoff. In Wasser löst es sich mit schwach saurer Reaktion.

0,2556 g Subst.: 1,2739 g PbClF.
C₆H₁₅SBF₄ Ber. F 36,9 Gef. F 36,4

3. Umsetzung des Oxoniumsalzes mit Dimethylpyron

γ-Äthoxy-α,α'-dimethylpyryliumborfluorid,



Zu einer Lösung von 10,1 g Oxoniumsalz in 3 ccm Methylenchlorid fügt man eine solche von 6,6 g Dimethylpyron in

¹⁾ Dies. Journ. [2] 84, 435 (1911).

22 ccm Methylenchlorid hinzu. Es entsteht eine homogene farblose Lösung. Nach 3 Tagen wird das Methylenchlorid im Vakuum abgesaugt und die zurückbleibende Krystallmasse durch Auflösen in Methylenchlorid und Fällen mit Äther gereinigt. Man erhält das γ -Äthoxy- α, α' -dimethylpyryliumborfluorid in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 90—91°. Es ist leicht löslich in Methylenchlorid, Chloroform, Acetylentetrachlorid und Acetonitril, unlöslich in Äther und Tetrachlorkohlenstoff. In Wasser löst sich die Verbindung mit neutraler, bald jedoch infolge eintretender Hydrolyse sauer werdender Reaktion.

23,96 mg Subst.: 39,37 mg CO₂, 11,47 mg H₂O. — 0,5265 g Subst.: 2,2135 g PbClF. — 29,2 mg Subst.: 7,40 ccm n/10-Thiosulfat.

$C_9H_{13}O_2BF_4$	Ber. C 45,01	H 5,46	F 31,68	OC_2H_5 18,78
	Gef. „ 44,82	„ 5,35	„ 30,53	„ 19,00

Aus einer konz. wäßrigen Lösung des borfluorwasserstoffsauren Salzes fällt mit Überchlorsäure oder besser mit einer konz. Natriumperchloratlösung das γ -Äthoxy- α, α' -dimethylpyryliumperchlorat; farblose Nadeln aus Methylalkohol vom Schmp. 126—128°.

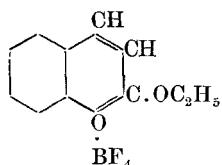
25,95 mg Subst.: 40,80 mg CO₂, 12,09 mg H₂O. — 31,62 mg Subst.: 7,7 ccm n/10-Thiosulfat.

$C_9H_{13}O_6Cl$	Ber. C 42,76	H 5,18	OC_2H_5 17,82
	Gef. „ 42,90	„ 5,21	„ 18,00

Sowohl aus dem borfluorwasserstoffsauren Salz wie aus dem Perchlorat entsteht beim Behandeln mit Ammoniumcarbonat das γ -Äthoxylutidin, gelbe Nadeln aus Wasser vom Schmp. 112°.

4. Umsetzung des Oxoniumsalzes mit Cumarin

α -Äthoxy-benzopyrylium-borfluorid,



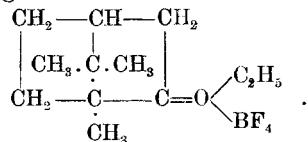
Zu einer Lösung von 8,3 g Cumarin in 10 ccm Methylenchlorid gibt man 10,8 g des Oxoniumsalzes hinzu. Es entsteht sofort eine farblose homogene Lösung. Nach einem Tage ist das Reaktionsgemisch zu farblosen Nadeln erstarrt, die abgesogen und mit Methylenchlorid gewaschen werden. Aus dem

Filtrat werden auf Ätherzusatz weitere Mengen der Verbindung gefällt; Ausbeute 15,2 g. Das α -Äthoxy-benzopyrylium-borfluorid ist in der Wärme löslich in Nitrobenzol, Methylenchlorid und Äthylchlorid, unlöslich in Äther. Aus Äthylchlorid krystallisiert es in schönen farblosen Nadeln vom Schmp. 106° u. Zers.

34,78 mg Subst.: 8,0 ccm n/10-Thiosulfat. — 0,1983 g Subst.: 1,1757 g PbClF.

$C_{11}H_{11}O_2BF_4$ Ber. F 29,02 OC_2H_5 17,20 Gef. F 28,89 OC_2H_5 17,25

5. Umsetzung des Oxoniumsalzes mit Campher



Eine Lösung von 4,95 g Campher in 7 ccm Methylenchlorid gibt man zu einer Lösung von 6,2 g des Oxoniumsalzes in 2 ccm Methylenchlorid. Es bilden sich zwei farblose Schichten, die nach 3 Stunden unter gleichzeitiger Krystallisation homogen werden. Man saugt ab, wäscht mit etwas Chloroform nach und trocknet im Exsiccator. Ausbeute 7 g. Das erhaltene Salz ist leicht löslich in Methylenchlorid, in der Hitze löslich in Chloroform, Chlorbenzol und Anisol, unlöslich in Äther und Tetrachlorkohlenstoff. Man reinigt es durch Krystallisation aus Anisol oder durch Auflösen in Methylenchlorid und Fällen mit Äther. Schmp. 104,5—105,5° u. Zers. Durch Wasser wird die Verbindung zersetzt unter Rückbildung von Campher.

31,35 mg Subst.: 7,31 ccm n/10-Thiosulfat. — 0,6246 g Subst.: 2,9035 g PbClF.

$C_{12}H_{21}OBF_4$ Ber. F 28,35 OC_2H_5 16,82 Gef. F 27,94 OC_2H_5 17,21

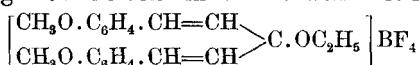
6. Einwirkung des Oxoniumsalzes auf α, β -ungesättigte Ketone

Fügt man zu einer 10%igen Lösung des Oxoniumsalzes in Methylenchlorid etwas Dibenzalaceton oder ein ähnliches α, β -ungesättigtes Keton, so erhält man intensiv gefärbte Lösungen, die in bezug auf ihre Farbe den farbigen Lösungen der Ketone in Eisessig-Salzsäure gleichen. Die Färbungen nehmen beim Stehen an Intensität zu.

Keton	Farbe der Lösungen in	
	Oxoniumsalz-Methylenchlorid	Eisessig-Salzsäure
Benzophenon . . .	farblos	farblos
Dibenzalaceton . . .	gelb	gelb
Dianisalaceton . . .	blutrot	blutrot
Dicinnamylidenaceton	blutrot mit violettem Stich	blutrot mit violettem Stich
Tetramethyldiamido-dibenzalaceton	grün, nach kurzer Zeit blauviolett	gelb

Die Übereinstimmung in bezug auf die Farbe der Lösungen ist also eine vollständige, abgesehen vom Tetramethyldiamido-dibenzalaceton. In diesem Falle wird bei Verwendung von Eisessig-Salzsäure offenbar die chromophore Wirkung der Dimethylamidogruppen durch Salzbildung ausgeschaltet, nicht aber bei der Verwendung des Oxoniumsalzes. Worauf in letzterem Falle die auffallende Farbänderung beruht, ist noch nicht aufgeklärt.

Einwirkung des Oxoniumsalzes auf Dianisalaceton,



22,5 g Dianisalaceton werden in 80 ccm Methylenchlorid gelöst und 14,5 g Oxoniumsalz hinzugefügt. Unter geringer Erwärmung entsteht eine tiefweinrote Lösung, die nach etwa 2 Stunden größtenteils unter Abscheidung violettschwarzer Krystalle erstarrt. Dieselben werden nach 24 Stunden abgesogen und zweimal mit Methylenchlorid gewaschen und getrocknet. Ausbeute quantitativ. Das Salz ist leicht löslich in Nitrobenzol, Benzonitril und Aceton, unlöslich in Äther, Methylenchlorid und Essigester. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Abspaltung von Fluoräthyl.

0,6359 g Subst.: 1,5991 g PbClF . --- 24,56 mg Subst.: 55,10 g CO_2 , 12,40 g H_2O . --- 23,66 mg Subst.: 10,7 ccm n/10-Thiosulfat.

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{BF}_4$ Ber. C 61,58 H 5,66 F 18,57 OC_2H_5 10,75
Gef. „ 61,19 „ 5,64 „ 18,27 „ 10,96