

Schema 2. Fragmentierungen von Squalenthiole zu (Allyl)sulfanyliccarbenium-lionen.

achtet, unter denen der intensivste wegen der völligen Übereinstimmung in Retentionszeit und Massenspektrum Squalan geordnet wurde. Die Ausbeute an Squalen entsprach ungefähr 2% des eingesetzten Farnesols.

Die Bildung von Squalen in dieser geringen Ausbeute kann natürlich nicht als Beweis für die Wächtershäusernschen Bedingungen bei seiner präbiotischen Entstehung angesehen werden. Wir möchten jedoch darauf hinweisen, daß Farnesol selbst in homogener oder heterogener Phase unter sauren Bedingungen durch drei sukzessive Kondensationen aus Isopentenyl-Einheiten zugänglich sein sollte, die wiederum aus Isobuten und Formaldehyd gebildet werden könnten^[1, 5]. Als Intermediate sind wir in der Biosynthese Polyprenylphosphate denkbar. Falls aber Squalen je, selbst in dieser geringen Ausbeute, in einem System entstanden ist, das gleichzeitig Vesikel aus Polyterpenoidphosphaten, wie wir sie beschrieben haben, enthält, müßten diese Vesikel es spezifisch in ihre lipophile Schicht als äußerst lipophile Komponente extrahiert haben (siehe Lit.^[4]). Dies wäre ein Beispiel für den schrittweisen Aufbau von Komplexität in einfachen Vesikeln^[1].

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter Argon durchgeführt. Die Lösungen wurden mit $\text{H}_2\text{O}_{\text{bidest}}$ hergestellt, durch das 2 h Argon geleitet worden war. Amorphes FeS wurde unter Luftausschluß durch die Zugabe einer $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -Lösung zu einer 0.6 M Fe_2SO_4 -Lösung hergestellt, der Niederschlag abfiltriert, mit H_2O gewaschen und unter N_2/H_2 (95/5) getrocknet. H_2S wurde durch Zugabe von 50proz. H_2SO_4 zu $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in einer evakuierten Serumflasche hergestellt. In anderen Serumflaschen (120 mL) wurden unter Luftausschluß 10 mL H_2O , 100 mmol Farnesol und 2 mmol FeS gefüllt. Sie wurden mit einem Viton-Stopfen (Ochs) verschlossen, mit 200 kPa Argon gefüllt und anschließend mit H_2S (2 mmol) beschickt. Der pH-Wert wurde auf 7.5 eingestellt. Alle Inkubationen wurden 6 Tage in einem Schüttelschrank bei 100 °C gehalten. Das Reaktionsgemisch wurde jeweils zentrifugiert und der Überstand mit Chloroform extrahiert. GC-MS-Spektren wurden mit einem Fisons-MD800-Quadrupolinstrument von 50 bis 500 Da aufgenommen. Für die GC-Auf trennung wurden ein Direktelinßsystem und eine JW-DB5-Säule (30 m, Innendurchmesser 0.32 mm, 0.1 mm Filmdicke) verwendet. Die Proben wurden gelöst in Aceton oder Dichlormethan injiziert. Die folgenden Ausbeuten sind auf Farnesol bezogen. Ohne FeS: –; nur FeS: 0.2 mmol Squalen, 1.7 mmol Squalenmonothiole und 0.02 mmol Squalendithiole; FeS und H_2S : 0.2 mmol Squalen, 3.0 mmol Squalenmonothiole und 0.5 mmol Squalendithiole.

Eingegangen am 26. Januar,
veränderte Fassung am 17. März 1995 [Z 7664]

Stichworte: Eisensulfid · Präbiotische Synthesen · Squalen · Terpenoide

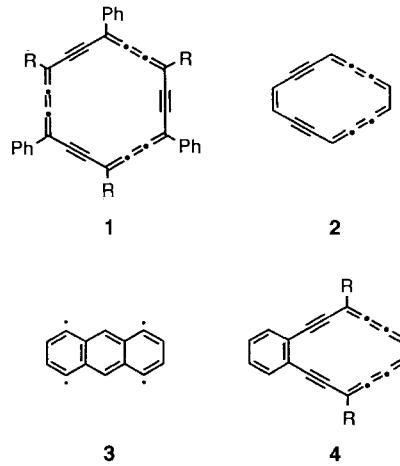
- [1] G. Ourisson, Y. Nakatani, *Chem. Biol.* **1994**, 1, 10–23.
- [2] K. Bloch, *Steroids* **1992**, 57, 378–383.
- [3] M. Rohmer, C. Anding, G. Ourisson, *Eur. J. Biochem.* **1980**, 112, 541–547.
- [4] T. G. Tornabene, M. Kates, E. Gelpi, J. Oro, *J. Lipid. Res.* **1969**, 10, 294–303.
- [5] G. Wächtershäuser, *Microbiol. Rev.* **1988**, 52, 452–484; *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1990**, 87, 200–204, zit. Lit.
- [6] C. D. Poulter, H. C. Rilling in *Biosynthesis of Isoprenoid Compounds*, Vol. 1 (Hrsg.: J. W. Porter, S. L. Spurgeon), Wiley, New York, **1981**, S. 413.
- [7] G. Ourisson, *Pure Appl. Chem.* **1990**, 62, 1401–1404.
- [8] N. Plobek, S. Eifler, A. Brisson, Y. Nakatani, G. Ourisson, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 5249–5252.
- [9] G. Pozzi, V. Birault, B. Werner, O. Dammenmullen, Y. Nakatani, G. Ourisson, S. Terakawa, unveröffentlicht.
- [10] Die nichtreduktive Version dieser Kupplung, die zu einer Doppelbindung zwischen den beiden Polyprenylketten führt, ist eine analoge Reaktion; sie führt vom Geranylpyrophosphat zum ungesättigten Squalen-Homologen Präphytoen, der Vorstufe der Carotinoide.
- [11] E. van Tamelen, M. A. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 3277–3278.
- [12] J. E. McMurry, M. G. Silvestri, *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 2687–2688; J. E. McMurry, M. G. Silvestri, M. P. Fleming, T. Hoz, M. W. Grayston, *ibid.* **1978**, 43, 3249–3255.
- [13] E. Drobner, H. Huber, G. Wächtershäuser, D. Rose, K. O. Stetter, *Nature* **1990**, 346, 742–744; E. Blöchl, M. Keller, G. Wächtershäuser, K. O. Stetter, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1992**, 89, 8117–8120.

Synthese neuer Dehydroannulene vom Sworski-Typ: 3,4-Benz-1,2,5,6,8,9,12,13-octadehydro[14]annulene**

Yoshiyuki Kuwatani* und Ikuo Ueda

In hohem Maße ungesättigte konjugierte Verbindungen haben als Vorstufen von zwei- oder dreidimensionalen Netzwerken aus Kohlenstoffatomen in jüngster Zeit beträchtliche Aufmerksamkeit auf sich gezogen^[1]. Zweidimensionale Kohlenstoff-Netze sollten starre und planar konjugierte Cyclole als Struktur-einheiten aufweisen. Wie T. J. Sworski zeigte^[2], lassen sich einige dieser Verbindungen durch Insertion von zwei sp-hybridisierten Kohlenstoffatomen in geeignete C-C-Bindungen von Benzol herstellen. Wir interessierten uns für Dehydroannulene^[3] und berichteten über die Synthese des Decadehydro[18]annulen-Derivats **1**^[4].

Das als Dehydroannulen vom Sworski-Typ klassifizierte Octadehydro[14]annulen **2** kann durch zwei äquivalente Grenzstrukturen beschrieben werden. Es sollte Eigenschaften eines aromatischen



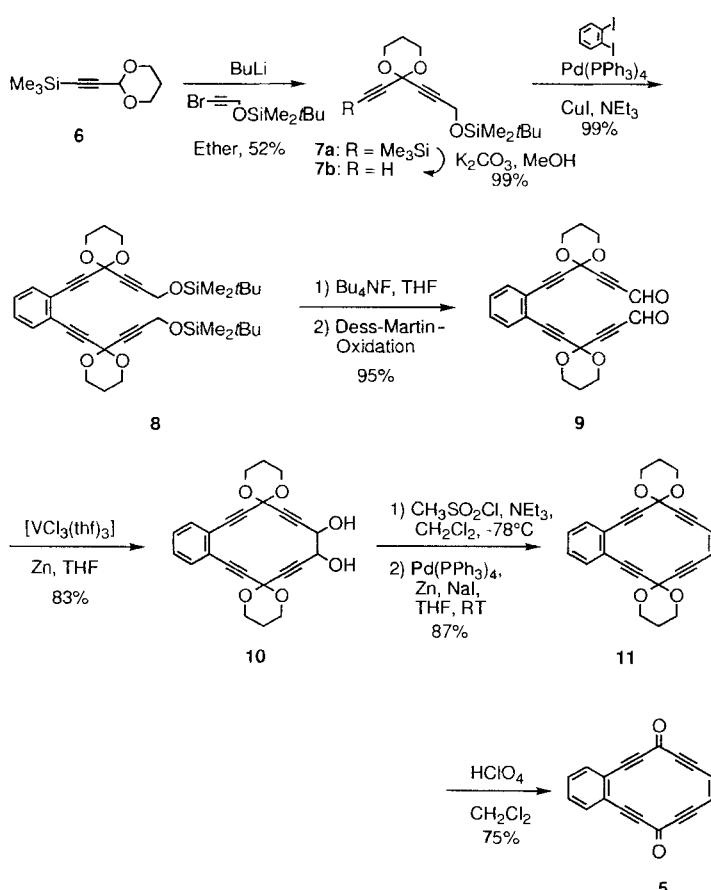
[*] Dr. Y. Kuwatani
Institute for Fundamental Research of Organic Chemistry
Kyushu University
Hakozaki, Higashiku, Fukuoka, 812 (Japan)
Telefax: Int. + 92/651-8285

Prof. Dr. I. Ueda
The Institute of Scientific and Industrial Research
Osaka University
Mihogaoka, Ibaraki, Osaka, 567 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur (Japan) durch ein Grant-in-Aid (Nr. 05740394) gefördert.

($4n+2$)- π -Elektronensystems aufweisen, die es als Struktureinheit für zweidimensionale Kohlenstoff-Netzwerke interessant machen. Durch die Bergman-Reaktion lässt sich aus Dehydroannulen **2** das Anthracentetradikal **3** erzeugen, das in einigen Antitumor-Antibiotica eine wichtige Rolle spielt^[5]. Wir beschreiben hier die Synthese und die physikalischen Eigenschaften der benzoanellierten Dehydroannulene **4**.

Da (*Z*)-[3]-Cumulene sehr schwierig herzustellen sind, wollten wir bei der Synthese der Dehydroannulene **4** zuerst den vierzehngliedrigen Ring aufbauen und anschließend die cumulierte Doppelbindungen einführen. Als vierzehngliedriges Zwischenprodukt wurde das Annulendion **5** gewählt und, wie in Schema 1 gezeigt, aus **6** hergestellt. Die Lithiierung von Trimethyl-

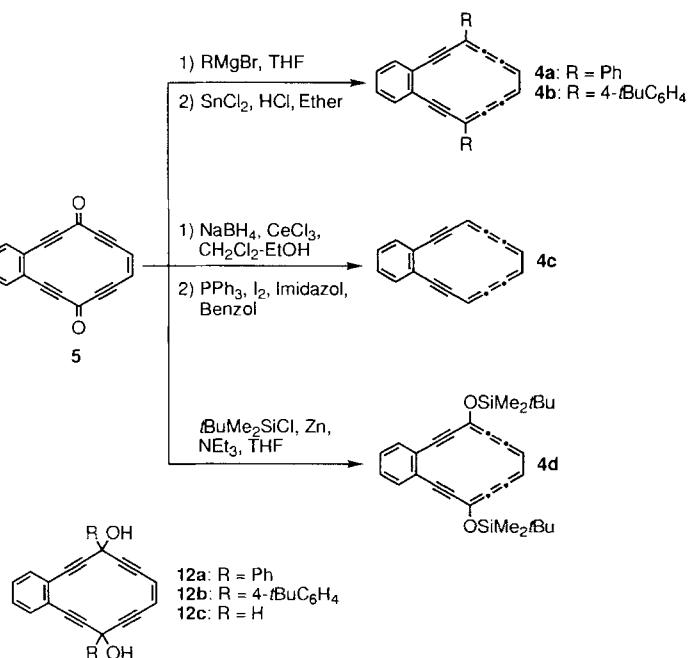


Schema 1. Synthese des Annulendions **5** aus **6**.

silylethynyl-1,3-dioxan **6** mit *n*-Butyllithium in Ether^[6] und die Folgereaktion mit 1-Brom-3-(*tert*-butyldimethyl)silyloxy-1-propin^[7] ergaben das Diin **7a** in 52% Ausbeute. Nach der Abspaltung der Trimethylsilylgruppe von **7a** mit K_2CO_3 in Methanol wurde das terminale Alkin **7b** in Gegenwart eines Pd^0 -Komplexes und CuI mit *ortho*-Diiodbenzol quantitativ zum Tetrain **8** gekuppelt^[8]. Das Bis(siloxy)tetrain **8** wurde mit Tetrabutylammoniumfluorid entschützt und das entstehende Diol mit dem Dess-Martin-Periodinan^[9] in 95% Ausbeute zum Dialdehyd **9** oxidiert. Die Cyclisierung von **9** gelang in 83% Ausbeute mit der modifizierten Pederson-Methode, einer Pinacol-Kupplung mit niedervalenten Vanadium-Komplexen, die aus $[VCl_3(thf)_3]$ und Zinkstaub erzeugt werden^[10]. Das als Gemisch zweier Diastereomere anfallende Pinacol **10** wurde über das entsprechende Dimesylat in 87% Ausbeute zum cyclischen Endiin **11** reduziert. Dieses Verfahren ist eine neue und wirkungsvolle Methode zur

Herstellung cyclischer Endiine^[11, 12]. Das Diacetal **11** wurde mit Perchlorsäure in Dichlormethan zum Annulendion **5** in 75% Ausbeute hydrolysiert (siehe Tabelle 1).

In Abhängigkeit von den jeweiligen Substituenten wurde Verbindung **5** nach drei Methoden in die Dehydroannulene **4** überführt (Schema 2). Aus **5** und den entsprechenden Grignard-



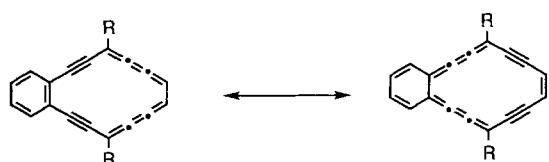
Schema 2. Synthese der Dehydroannulene **4** aus **5**.

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten der Verbindungen **4**, **5** und **11**. J in Hz.

4a: Dunkelviolette Nadeln (aus CH_2Cl_2 /Hexan), Schmp. >120 °C (Zers.); MS (FAB): m/z 376 (M^+); 1H -NMR (270 MHz, $CDCl_3$): δ = 9.03–8.96 (2 H, AA'm). 8.78 (4 H, d, J = 7.3), 8.18 (2 H, s), 8.13–8.06 (2 H, BB'm), 7.67 (4 H, t, J = 7.3), 7.49 (2 H, t, J = 7.3); ^{13}C -NMR (67.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 138.4 (s), 132.2 (s), 131.9 (d), 130.5 (s), 129.2 (d), 129.1 (d), 128.4 (d), 127.1 (d), 121.6 (s), 111.7 (d), 104.8 (s), 103.9 (s), 100.6 (s); UV/Vis ($CHCl_3$): λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 295 sh (4.45), 306 (4.56), 340 sh (4.67), 353 (4.97), 393 (3.55), 535 sh (4.40), 572 (4.80); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1908 (Cumulen).
4b: Dunkelviolette Nadeln (aus CH_2Cl_2 /Ethanol), Schmp. >120 °C (Zers.); MS (FAB): m/z 488 (M^+); 1H -NMR (270 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.98–8.94 (2 H, AA'm). 8.64 (4 H, d, J = 8.3), 8.13 (2 H, s), 8.09–8.05 (2 H, BB'm), 7.70 (4 H, d, J = 7.3), 1.46 (18 H, s); ^{13}C -NMR (67.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 152.6 (s), 135.9 (s), 131.8 (d), 131.6 (s), 129.9 (s), 128.2 (d), 126.9 (d), 126.2 (d), 121.5 (s), 111.2 (d), 104.5 (s), 103.5 (s), 100.6 (s), 35.0 (s), 31.3 (q); UV/Vis ($CHCl_3$): λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 295 sh (4.45), 306 (4.52), 340 sh (4.58), 356 (4.89), 397 (3.69), 542 sh (4.38), 581 (4.78); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1914 (Cumulen).
4c: 1H -NMR (270 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.95–8.92 (2 H, AA'm), 8.23 (2 H, dd, J = 4.0, 1.5), 8.15–8.11 (2 H, BB'm), 8.03 (2 H, dd, J = 4.0, 1.5); UV/Vis ($CHCl_3$): λ_{max} [nm] = 275 sh, 296 sh, 312 sh, 328, 440, 452, 481, 530, 554.
4d: 1H -NMR (270 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.87–8.82 (2 H, AA'm), 8.03–7.99 (2 H, BB'm), 7.80 (2 H, s), 1.18 (18 H, s), 0.62 (12 H, s); ^{13}C -NMR (67.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 131.2 (s), 130.7 (d), 126.9 (s), 126.4 (d), 119.0 (s), 116.6 (s), 102.2 (d), 100.6 (s), 98.2 (s), 25.9 (q), 18.7 (s), 3.8 (q); UV/Vis ($CHCl_3$): λ_{max} [nm] = 296, 321 sh, 340, 480 sh, 504, 556.
5: Schwach gelbe Nadeln (aus CH_2Cl_2 /Aceton), Schmp. >130 °C (Zers.); MS (EI): m/z 254 (rel. Int. [%]) 254 (M^+ , 45), 226 ($M^+ - CO$, 45), 198 ($M^+ - 2CO$, 100); 1H -NMR (270 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.68–7.65 (2 H, AA'm), 7.52–7.49 (2 H, BB'm), 6.32 (2 H, s); ^{13}C -NMR (67.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 159.6 (s), 135.3 (d), 131.7 (d), 126.6 (d), 96.7 (s), 93.0 (s), 88.7 (s), 85.6 (s); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2210 ($C\equiv C$), 1605, 1580 ($C=O$).
11: Farblose Nadeln (aus CH_2Cl_2 /Hexan), Schmp. >180 °C (Zers.); MS (EI): m/z 370 (M^+); 1H -NMR (270 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.56–7.52 (2 H, AA'm), 7.35–7.30 (2 H, BB'm), 6.04 (2 H, s), 4.19 (t, 8 H), 1.95–1.71 (m, 4 H); ^{13}C -NMR (67.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 133.0 (d), 128.9 (d), 124.0 (s), 120.9 (d), 91.8 (s), 87.84 (s), 87.78 (s), 82.3 (s), 81.2 (s), 60.6 (t), 24.7 (t); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2255, 2230 ($C\equiv C$).

Reagentien wurden die Diole **12a** und **12b** sowie die Aryl-substituierten Folgeprodukte **4a** und **4b** hergestellt. Die Grignard-Reaktion von **5** mit PhMgBr führte zu einem Diastereomerengemisch des Diols **12a**, das mit Zinnchlorid und HCl-Gas in Ether^[13] in 21% Ausbeute zum Diphenyl-substituierten Dehydroannulen **4a** umgesetzt wurde. Ebenso wurde das Bis(4-*tert*-butylphenyl)-substituierte Derivat **4b** in 27% Ausbeute synthetisiert^[14]. Die Stammverbindung **4c** ließ sich durch Reduktion mit einem Hydrid unter Luche-Bedingungen^[15] und Dehydroxylierung des entstehenden Diols **12c** mit PPh₃, I₂ und Imidazol in Benzol erhalten. Die direkte Reduktion von **5** zum Bis(siloxy)-Derivat **4d** gelang unter Elektronentransfer-Bedingungen^[16]. **5** ergab mit Zinkpulver in Gegenwart von *tert*-Butyldimethylchlorsilan und Triethylamin **4d**^[17].

Die beiden Diaryl-substituierten Derivate **4a** und **4b** fallen als mäßig stabile, violette Nadeln an. Hingegen sind **4c** und **4d** nur in verdünnten, roten Lösungen beständig; aufkonzentriert polymerisierten sie leicht. Die Dehydroannulene **4** weisen die typischen Eigenschaften von Arenen auf (Tabelle 1). In den ¹H-NMR-Spektren treten alle Signale bei relativ tiefem Feld auf, was auf einen diatropen Ringstrom hinweist, der das gebräuchlichste Kriterium für die Aromatizität ist. Die Signale von H-10 und H-11 des vierzehngliedrigen Rings in **4a**, **4b**, **4c** und **4d** liegen beispielsweise bei $\delta = 8.18, 8.13, 8.23$ bzw. 7.80 und sind damit um 2 ppm zu tieferem Feld verschoben als das entsprechende Signal von **11** ($\delta = 6.04$). In guter Übereinstimmung mit den ¹H-NMR-Spektren spiegelt sich die Symmetrie der Moleküle (C_{2v}) in den ¹³C-NMR-Spektren von **4** wider, die nur halb so viele Signale wie Ring-Kohlenstoffatome aufweisen. Man findet jeweils neun Signale, die dem Benzoannulen-Gerüst von **4a**, **b**, **d** entsprechen; im Bereich von $132 \geq \delta \geq 98$. In den für acetylenische (z.B. $88 \geq \delta \geq 81$ in **11**) oder cumulierte, sp-hybridisierte Kohlenstoffatome (z.B. $\delta = 156$ in 1,4-Diphenylbutatrien) typischen Gebieten wurden keine Signale gefunden. Diese Beobachtung deutet darauf hin, daß **4** trotz der Inäquivalenz der zwei Grenzstrukturen als Resonanzhybrid dargestellt werden sollte (Schema 3).



Schema 3. Grenzstrukturen von **4**.

Die neuartigen Dehydroannulene **4** wurden mit einer neuen Synthesestrategie zum Aufbau cyclischer Endiine hergestellt. Trotz der relativen Instabilität zeigen die Verbindungen beträchtliche Aromatizität.

Eingegangen am 29. März 1995 [Z 7845]

Stichworte: Dehydroannulene · Endiine · Pinacol-Kupplung

- [1] Übersicht: F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1101; R. Gleiter, D. Kratz, *ibid.* **1993**, *105*, 884 bzw. **1993**, *32*, 842; U. H. F. Buntz, *ibid.* **1994**, *106*, 1127 bzw. **1994**, *33*, 1073; F. Diederich, *Nature (London)* **1994**, *369*, 199; R. H. Baughman, H. Eckhardt, M. Kertesz, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 6687.
- [2] T. J. Sworski, *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 550.
- [3] Verschiedene Typen von Dehydroannulenen wurden eingehend untersucht. Übersicht: M. Nakagawa *Cyclic Acetylenes in The Chemistry of Carbon-Carbon Triple Bond, Part II* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, Chichester, **1978**, Kap. 15.
- [4] Y. Kuwatani, N. Watanabe, I. Ueda, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 119.
- [5] Übersicht: K. C. Nicolaou, W.-M. Dai, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1453; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1387.

- [6] K. J. H. Kruithof, R. F. Schmitz, G. W. Klumpp, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 3073.
- [7] Diese Verbindung wurde durch Silylierung aus 3-Brom-2-propin-1-ol unter den üblichen Reaktionsbedingungen hergestellt (Umsetzung mit *tBuMe₂SiCl* und NEt₃ in Gegenwart von 4-Dimethylaminopyridin in Dichlormethan).
- [8] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *50*, 4467; S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, 627.
- [9] D. B. Dess, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7277; *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4155.
- [10] A. S. Raw, S. F. Pederson, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 830; A. G. Myers, P. S. Dragovich, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5859. Bei dieser Methode ist es wichtig, THF als Lösungsmittel zu verwenden.
- [11] Die direkte Kupplung von **9** zu **11** nach McMurray gelang nicht.
- [12] Über eine verwandte Strategie bei der Verwendung cyclischer Diindole als Vorläufer für cyclische Endiine wurde berichtet: M. F. Semmelhack, J. Gallagher, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 4121.
- [13] M. Iyoda, Y. Kuwatani, M. Oda, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3761.
- [14] Der Grund für die niedrige Ausbeute dieser Umsetzung war der erste Reaktionsschritt, in dem aufgrund der Empfindlichkeit von **5** gegenüber einer Reduktion, ähnlich wie bei Chinonen, wahrscheinlich ein Elektronentransfer erfolgte.
- [15] J.-L. Luche, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2226; A. L. Gemel, J.-L. Luche, *ibid.* **1981**, *103*, 5454; J.-L. Luche, L. Rodriguez-Hahn, P. Crabbe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 601.
- [16] Über ähnliche Umsetzungen wurde bereits berichtet: M. Iyoda, Y. Onishi, M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 3645.
- [17] Die Ausbeuten der Verbindungen **4c** und **4d** wurden wegen ihrer Instabilität nicht bestimmt.

Fluorocarbonat, $[\text{FCO}_2]^-$: Synthese und Struktur**

Xiongshi Zhang, Udo Groß und Konrad Seppelt *

Fluorocarbonat (Fluorformiat), $[\text{FCO}_2]^-$, sollte, da isoelektronisch mit Nitrat, ein stabiles Anion sein. Bisher wurde aber nur über die Matrixreaktionen von CO₂ mit verdampftem CsF und von COF₂ mit verdampftem Tl₂O in Argon zu $[\text{FCO}_2]^-$ ^[1, 2] sowie über die Ionen-Cyclotron-Resonanz-spektroskopische Untersuchung der Reaktion von F⁻ mit CO₂ in der Gasphase berichtet^[3]. Die postulierte Durckreaktion von CO₂ mit CsF in CH₃CN konnte nicht bestätigt werden^[4, 5]. Die zur Base $[\text{FCO}_2]^-$ korrespondierende Fluorameisensäure ist nach Berechnungen immerhin metastabil hinsichtlich des Zerfalls in CO₂ und HF^[6], was jedoch nichts über eine intermolekulare Zerfallsreaktion aussagt. Ganz kürzlich wurde das Photoelektronenspektrum von $[\text{FCO}_2]^-$, erzeugt durch die Reaktion F⁻ mit CO₂ im Molekularstrahl, vermessen^[7].

Wir konnten – in Ergänzung zu früheren Angaben^[5] – zeigen, daß weder kristallines CsF noch AgF auch mit flüssigem CO₂ nach langen Kontaktzeiten unter Druck bei Raumtemperatur eine nennenswerte Gewichtszunahme erfährt. Das gleiche gilt für NOF. Dagegen reagiert CO₂ spontan mit wasserfreien quartären Ammoniumfluoriden wie Tetramethylammoniumfluorid^[8], Neopentyl(trimethyl)ammoniumfluorid und 1,1,3,3,5,5-Hexamethylpiperidiniumfluorid (pip⁺F⁻)^[9] sowohl ohne Lösungsmittel wie auch in den besonders für das Piperidiniumfluorid

[*] Prof. Dr. K. Seppelt, Dipl.-Chem. X. Zhang, Dr. U. Groß
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Freien Universität Berlin
Fabeckstraße 34–36, D-14195 Berlin
Telefax: Int. + 30/838-2424

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Dank gilt auch der Hoechst AG für die Fluorkohlenwasserstoffe, Herrn Dr. Simon, Fa. Varian, Darmstadt, und Prof. Limbach und seiner Arbeitsgruppe, FU Berlin, für die Messung des Festkörper-NMR-Spektrums.