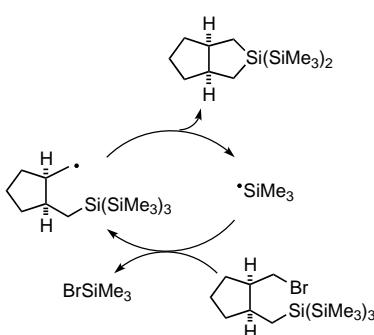


## S<sub>H</sub>i-Reaktionen an Siliciumzentren als unimolekulare Kettentransferschritte bei der Bildung cyclischer Silylether\*\*

Armido Studer\*

Der intermolekulare Transfer von Brom- und Iodatomen sowie von Phenylselanyl- und Phenyltellanylgruppen zwischen Kohlenstoffradikalen ist in der präparativen Radikalchemie ein wohlbekannter Prozeß zum Aufbau komplexer organischer Verbindungen.<sup>[1]</sup> Mit Ausnahme des Iodtransfers<sup>[2]</sup> sind die entsprechenden intramolekularen Reaktionen bis heute nicht bekannt. Bei den Chalkogeniden wurde unseres Wissens nur in einem Fall über einen intramolekularen Gruppentransfer berichtet, nämlich den 1,4-Transfer eines Phenylsulfanylradiakals.<sup>[3]</sup> In mehreren Arbeiten wurde aber die intramolekulare Wanderung der Silyl- und der Stannylgruppe beschrieben.<sup>[4]</sup> Trotz einer Reihe experimenteller Befunde versteht man die intramolekulare homolytische Substitutionsreaktion (S<sub>H</sub>i) an Silicium- und Zinnzentren noch nicht im Detail.<sup>[5]</sup>

Diese S<sub>H</sub>i-Reaktionen können zum Aufbau von Sila- bzw. Stannacyclen eingesetzt werden. Giese et al.<sup>[6]</sup> und Utimoto et al.<sup>[7]</sup> haben über S<sub>H</sub>i-Reaktionen an Tris(trimethylsilyl)-substituierten Silanen berichtet. Das Trimethylsilylradikal, das bei der Substitution freigesetzt wird, dient dabei als Kettenträger der Radikalreaktion (Schema 1). Nach Currans Terminologie<sup>[8]</sup> ist



Schema 1. S<sub>H</sub>i-Reaktion an Tris(trimethylsilyl)-substituierten Silanen.

dies eine unimolekulare Kettentransferreaktion (unimolecular chain transfer, UMCT), in der das kettenpropagierende Silylradikal in einem unimolekularen Prozeß gebildet wird. Wir berichten hier über unsere ersten Ergebnisse zur Untersuchung der S<sub>H</sub>i-Reaktion an einem Siliciumzentrum als UMCT-Schritt und ihre Anwendung in der präparativen Chemie. Als Kettenträger, also als Abgangsgruppen bei den

[\*] Dr. A. Studer

Laboratorium für Organische Chemie  
der Eidgenössischen Technischen Hochschule  
ETH-Zentrum, Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)  
Telefax: Int. + 1/632-1144  
E-mail: studer@org.chem.ethz.ch

[\*\*] Prof. Dr. D. Seebach danke ich für finanzielle Unterstützung und Prof. Dr. D. P. Curran für wertvolle Diskussionen.

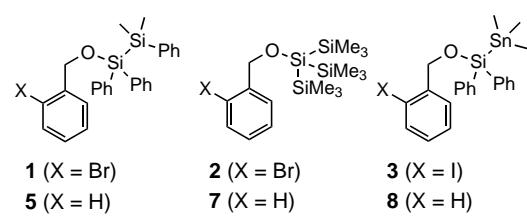
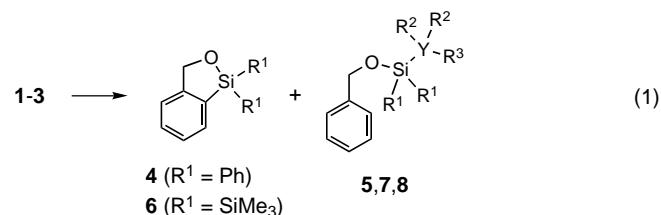
homolytischen Substitutionen, dienen sowohl Trimethylsilyl- als auch Trimethylstannylyradikale. Die cyclischen Silane, die bei diesen UMCT-Reaktionen gebildet werden, können durch Tamao-Fleming-Oxidation in die entsprechenden Alkohole überführt werden.<sup>[9]</sup>

Zuerst wurde die S<sub>H</sub>i-Reaktion von Arylradikalen an unterschiedlich substituierten Silanen untersucht [Gl. (1)]; die dazu benötigten 2-halogensubstituierten Benzylsilylether **1–3** wurden aus den entsprechenden Alkoholen hergestellt.<sup>[10]</sup> Die Umsetzung von **1** mit 0.2 Äquiv. Bu<sub>3</sub>SnH führte nicht zum gewünschten Cyclisierungsprodukt **4**, doch mit (TMS)<sub>3</sub>SiH als Initiator (1.2 Äquiv.) wurden neben nicht identifizierten Nebenprodukten das S<sub>H</sub>i-Produkt **4** (5 %) und das Reduktionsprodukt **5** (43 %) gebildet (TMS = Trimethylsilyl), das in 38 % Ausbeute isoliert werden konnte (Tabelle 1, Nr. 1). Auch bei langsamer Zugabe des Initiators

Tabelle 1. S<sub>H</sub>i-Reaktionen von Arylradikalen an substituierten Silanen.<sup>[a]</sup>

Nr.	Edukt	Bedingungen	Edukt [%]	Ausb. [%] (Produkt)	Ausb. [%] (Nebenprodukt)
1	<b>1</b>	1.2 Äquiv. (TMS) <sub>3</sub> SiH Benzol, 0.04 M, AIBN Rückfluß	–	5 ( <b>4</b> )	43 <sup>[b]</sup> ( <b>5</b> )
2	<b>2</b>	0.2 Äquiv. Bu <sub>3</sub> SnH Benzol, 0.04 M, AIBN (10%) Rückfluß, Spritzenpumpe <sup>[c]</sup>	42	58 ( <b>6</b> )	–
3	<b>2</b>	0.5 Äquiv. Bu <sub>3</sub> SnH Benzol, 0.04 M, AIBN Rückfluß	–	91 ( <b>6</b> )	4 ( <b>7</b> )
4	<b>2</b>	0.5 Äquiv. (TMS) <sub>3</sub> SiH Benzol, 0.04 M, AIBN (25%) Rückfluß, Spritzenpumpe <sup>[d]</sup>	60	30 ( <b>6</b> )	–
5	<b>2</b>	Bu <sub>3</sub> SnSnBu <sub>3</sub> (10%) Benzol, 0.1 M, Aceton <i>hv</i> , 72 h	91	9 ( <b>6</b> )	–
6	<b>2</b>	Bu <sub>3</sub> SnSnBu <sub>3</sub> (10%) Hexan, 0.1 M, Aceton <i>hv</i> , 45 h	89	11 ( <b>6</b> )	–
7	<b>3</b>	0.2 Äquiv. Bu <sub>3</sub> SnH Benzol, 0.02 M, AIBN Rückfluß	–	80 <sup>[e]</sup> ( <b>4</b> )	–

[a] Die Ausbeuten wurden <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmt. AIBN = Azoisobutyronitril. [b] 38 % Ausbeute an isoliertem Produkt. [c] Bu<sub>3</sub>SnH (0.08 M) und AIBN wurden in Benzol gelöst und über 7 h zugegeben. [d] (TMS)<sub>3</sub>SiH (0.13 M) und AIBN wurden in Benzol gelöst und über 8 h zugegeben. [e] 68 % Ausbeute an isoliertem Produkt.

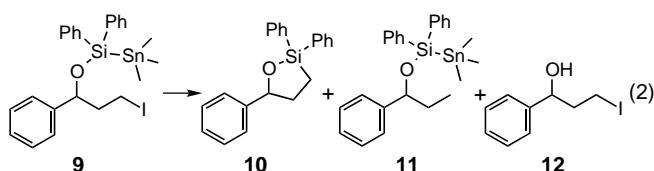


über eine Spritzenpumpe wurden keine besseren Resultate erzielt. Wahrscheinlich ist die Si-Si-Bindung in **1** zu stark, um effizient von Arylradikalen in einer S<sub>H</sub>i-Reaktion gespalten werden zu können.<sup>[13]</sup> Die langsame Zugabe von Bu<sub>3</sub>SnH (0.2 Äquiv.) zu einer Lösung von **2** in Benzol (0.04 M) lieferte den Silylether **6** und nicht umgesetztes **2** im Verhältnis 58:42 (Nr. 2); Nebenprodukte wurden nicht detektiert. Allerdings wurden bis zu 0.5 Äquiv. des Initiators benötigt, um quantitativen Umsatz zu erzielen.

Die Zugabe von Bu<sub>3</sub>SnH (0.5 Äquiv.) zu **2** in Benzol (0.04 M) lieferte **6** in 91 % Ausbeute sowie **7** in 4 % Ausbeute (Nr. 3). Mit (TMS)<sub>3</sub>SiH (0.5 Äquiv.) als Initiator wurden nur 30 % des Cyclisierungsprodukts gebildet (Nr. 4). Die Belichtung (300 W, 72 h) einer Lösung von **2**, Hexabutyldistannan (0.1 Äquiv.) und Aceton als Sensibilisator<sup>[14]</sup> in Benzol lieferte **6** (9 %) neben nicht umgesetztem **2** (91 %; Nr. 5).

Die Reaktion verlief etwas schneller in Hexan anstatt Benzol (Nr. 6). Es ist bekannt, daß Silylradikale an Benzol addieren können, was zum Kettenabbruch führt.<sup>[15]</sup> Bei den in Benzol durchgeführten Experimenten konkurriert wahrscheinlich die Addition des Silylradikals an Benzol mit der Bromabstraktion. Die Umsetzung des Silylethers **3** (0.02 M, Benzol) mit 0.2 Äquiv. Bu<sub>3</sub>SnH (zugegeben in zwei Portionen) führte zu quantitativem Umsatz. Der cyclische Silylether **4** wurde dabei in 80 % Ausbeute gebildet; das entsprechende Reduktionsprodukt wurde nicht detektiert. Nach Reinigung durch Umkehrphasenchromatographie (RP-18-Kieselgel, Macherey-Nagel, Nucleonil, Korngröße 7, Acetonitril) konnte **4** in 68 % Ausbeute isoliert werden. Anscheinend ist die Si-Sn-Bindung, vermutlich wegen der niedrigeren Bindungsenergie,<sup>[16]</sup> besser für S<sub>H</sub>i-Reaktionen an einem Siliciumzentrum geeignet.

Anschließend wurde die Cyclisierung von primären Alkylradikalen untersucht. Das Iodid **9** wurde hierfür aus dem entsprechenden Iodalkohol nach Literaturangaben<sup>[12]</sup> in 62 % Ausbeute hergestellt. Die UMCT-Reaktion wurde unter verschiedenen Bedingungen untersucht [Gl. (2)]. Nach der Umsetzung von **9** unter „Atomtransferbedingungen“<sup>[17]</sup> wurde das UMCT-Produkt **10** (87 %, 66 % nach Chromatographie) sowie das Reduktionsprodukt **11** (13 %) erhalten.<sup>[18]</sup> Eine Lösung des Iodids **9** in Benzol (0.1 M) wurde dabei in



Gegenwart von 0.1 Äquiv. Bu<sub>3</sub>SnSnBu<sub>3</sub> 16 h mit einer 300-W-Lampe belichtet (Tabelle 2, Nr. 1). Ohne Zugabe des Distanans verlief die Reaktion unter sonst identischen Bedingungen viel langsamer, wobei der Benzylalkohol **12** durch Desilylierung von **9** als Nebenprodukt gebildet wurde (Nr. 2). Ähnliche Resultate wurden bei der Belichtung von **9** mit Hexaphenyldistannan (Nr. 3) oder Tetrakis(trimethylsilyl)silan<sup>[8b]</sup> (Nr. 4) als Additiv erhalten. Die besten Ergebnisse wurden mit Bu<sub>3</sub>SnH als Initiator für die UMCT-Reaktion

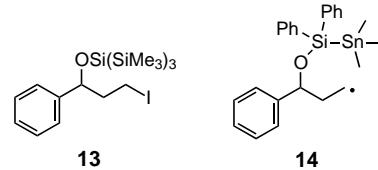
Tabelle 2. UMCT-Reaktion von **9**.<sup>[a]</sup>

Nr.	Bedingungen	<b>10</b> [%]	<b>11</b> [%]	<b>12</b> [%]
1	Bu <sub>3</sub> SnSnBu <sub>3</sub> (10 %), Benzol 0.06 M, <i>hv</i> , 16 h	87	13	–
2	Benzol, 0.1 M, <i>hv</i> , 36 h <sup>[b]</sup>	30	–	16
3	Ph <sub>3</sub> SnPh <sub>3</sub> (10 %), Benzol 0.1 M, <i>hv</i> , 24 h	45	–	21
4	(TMS) <sub>4</sub> Si (10 %), Benzol 0.1 M, <i>hv</i> , 24 h	41	–	23
5	Bu <sub>3</sub> SnH (15 %), AIBN, Benzol	89	4	–
6	Bu <sub>3</sub> SnH (5 %), AIBN, Benzol	84	2	–

[a] Die Ausbeuten wurden <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmt. [b] Die Reaktion wurde nach 36 h abgebrochen; es wurden noch 16 % des Edukts detektiert.

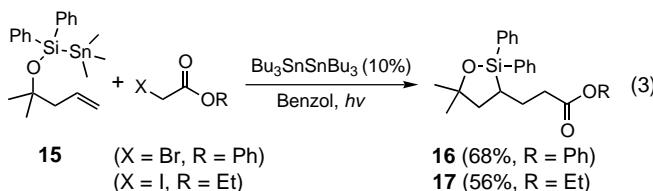
erzielt: Nach Zugabe von 0.15 Äquiv. Bu<sub>3</sub>SnH (in drei Portionen) wurde **10** in 89 % Ausbeute neben 4 % des Reduktionsprodukts **11** gebildet (Nr. 5). Ein quantitativer Umsatz konnte bereits mit 0.05 Äquiv. Bu<sub>3</sub>SnH erreicht werden; dabei sank die Ausbeute auf 84 % (Nr. 6). Das Desilylierungsprodukt **12** wurde bei den mit Zinnhydriden initiierten Experimenten nicht detektiert.

Für die Cyclisierung **14** → **10** bei 80 °C konnte durch Konkurrenzexperimente mit (TMS)<sub>3</sub>SiH<sup>[6]</sup> eine Geschwindigkeitskonstante von  $1.2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  abgeschätzt werden. Bei der Belichtung des Iodids **13** (das durch Silylierung von 3-Chlor-1-phenylpropan-1-ol mit (TMS)<sub>3</sub>SiH und nachfolgende Finkelstein-Reaktion in 32 % Gesamtausbeute hergestellt wurde) unter Atomtransferbedingungen mit 0.1 Äquiv. Bu<sub>3</sub>SnSnBu<sub>3</sub> als Additiv wurde keine UMCT-Reaktion festgestellt. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohprodukts wurde nicht umgesetztes **13** als Hauptkomponente identifiziert (65 % **13** konnten nach



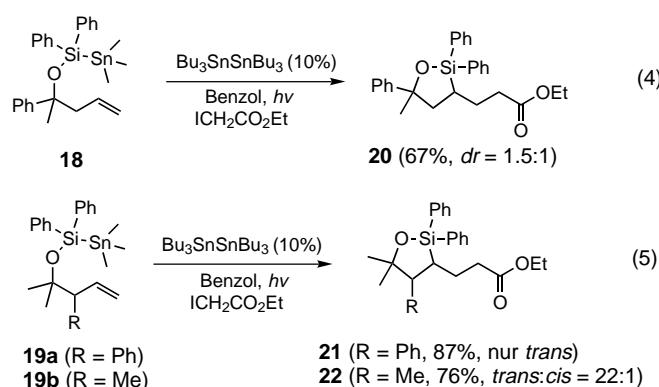
Chromatographie zurückgewonnen werden). Das entsprechende Reduktionsprodukt, von dem auch eine authentische Probe hergestellt wurde, wurde in 5 % Ausbeute gebildet.<sup>[19]</sup> Aus den Experimenten läßt sich folgern, daß die homolytische Spaltung der Si-Si-Bindung zur Durchführung der hier beschriebenen UMCT-Reaktionen nicht geeignet ist.

Um den präparativen Nutzen der S<sub>H</sub>i-Reaktionen zu demonstrieren, wurden bimolekulare radikalische Additionen mit nachfolgender S<sub>H</sub>i-Reaktion studiert. Dazu wurde der Radikalacceptor **15** aus dem entsprechenden tertiären Alkohol hergestellt (72%).<sup>[12]</sup> Die Umsetzung von Bromessigsäurephenylester (1.2 Äquiv.) mit dem Olefin **15** unter Atomtransferbedingungen lieferte **16** [Gl. (3)]. Weder **15** noch Nebenprodukte, die sich von **15** ableiten, konnten im NMR-Spektrum des Rohprodukts detektiert werden.<sup>[20]</sup> Nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel konnte **16** in 68 % Ausbeute isoliert werden. Unter analogen Bedingungen



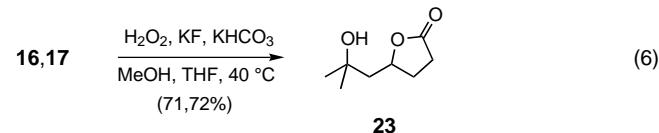
wurde der Silylether **17** aus Iodessigsäureethylester und **15** hergestellt (56%).<sup>[21]</sup> Bei der Durchführung der Reaktion von **15** mit Bromessigsäurebenzylester unter Zinnhydridbedingungen (1 Äquiv.  $\text{Bu}_3\text{SnH}$ , Spritzenpumpe, 0.2 M in Benzol) wurde **16** nur zu 26% gebildet; die Hauptkomponente war nicht umgesetztes **15** (70%).

Anschließend wurde die Stereoselektivität bei der Cyclisierung chiraler Silylether untersucht. Die Olefine **18** sowie **19a** und **19b**, die in  $\beta$ - bzw. in  $\alpha$ -Position zur Doppelbindung ein Chiralitätszentrum enthalten, wurden analog **15** hergestellt. Die Reaktion von **18** mit Iodessigsäureethylester unter Atomtransferbedingungen lieferte den Ester **20** als 1.5:1-Mischung der beiden Diastereomere in 67% Ausbeute [Gl. (4)].<sup>[22]</sup> Ausgezeichnete Selektivitäten wurden bei der



Cyclisierung der sekundären Radikale erzielt, die nach Addition des aus Iodessigsäureethylester gebildeten Radikals an **19a** und **19b** entstehen [Gl. (5)]. Die Addition an **19a** lieferte selektiv das *trans*-Produkt **21** in 87% Ausbeute.<sup>[23]</sup> Bei der Reaktion von **19b** mit Iodessigsäureethylester war die Selektivität etwas geringer; es konnte auch das *cis*-Produkt nachgewiesen werden. Die beiden Diastereomere (*trans*-**22** und *cis*-**22**) konnten nicht getrennt werden und wurden als Gemisch (22:1) in 76% Ausbeute isoliert. Unseres Wissens wurde noch nie über derart hohe Selektivitäten in homolytischen Substitutionsreaktionen dieses Typs berichtet.<sup>[4, 24]</sup>

Der letzte Schritt der Reaktionssequenz war die nach Literaturangaben<sup>[11]</sup> durchgeführte Tamao-Fleming-Oxidation der Silylether **16** und **17**. Die Cyclisierung unter sauren Bedingungen lieferte das Lacton **23**, das in 71 bzw. 72% Ausbeute isoliert werden konnte [Gl. (6)]. Zusammenfassend



lässt sich sagen, daß  $\text{S}_{\text{H}}\text{i}$ -Reaktionen an Siliciumzentren mit C-Radikalen in  $\gamma$ -Position zu Stannylsilylgruppen effiziente UMCT-Reaktionen zur Bildung cyclischer Silylether sind. Die Silylether lassen sich problemlos in entsprechende Diolderivate umwandeln. Eine sehr hohe 1,2-Stereoinduktion wird bei der Cyclisierung von chiralen Silylethern erreicht.

### Experimentelles

Alle Belichtungsversuche wurden in geschlossenen Gefäßen unter Verwendung einer 300-W-Lampe (OSRAM-300-W-Standardlampe klar) durchgeführt.

Radikalische Addition: **19a** (150 mg, 0.28 mmol), Iodessigsäureethylester (0.042 mL, 0.35 mmol) und  $\text{Bu}_3\text{SnSnBu}_3$  (0.017 mL, 0.028 mmol) wurden unter Argon mit Benzol (1.1 mL) versetzt. Nach Belichtung über 16 h und Entfernung des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt erhalten, das durch Flash-Chromatographie ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Et}_2\text{O}/\text{Pentan} = 1/20$ ) gereinigt wurde. Dabei wurde **21** (110 mg, 87%) als farbloses Öl isoliert.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.86$  (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H;  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.06 (s, 3H;  $\text{CH}_3$ ), 1.47 (s, 3H;  $\text{CH}_3$ ), 1.59–1.67 (m, 1H), 1.77–1.83 (m, 1H), 2.19 (t,  $J = 7.4$  Hz, 2H), 2.49–2.54 (m, 1H;  $\text{SICH}$ ), 3.03 (d,  $J = 13.3$  Hz, 1H;  $\text{PhCH}$ ), 3.78–3.89 (m, 2H;  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 7.06–7.10 (m, 1H; arom.), 7.11–7.28 (m, 10H; arom.), 7.81–7.84 (m, 2H; arom.), 7.91–7.94 (m, 2H; arom.);  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.19$  ( $\text{CH}_3$ ), 24.75 ( $\text{CH}_2$ ), 25.53 ( $\text{CH}_3$ ), 28.74 ( $\text{CH}$ ), 30.08 ( $\text{CH}_3$ ), 35.09 ( $\text{CH}_2$ ), 59.99 ( $\text{CH}_2$ ), 62.66 ( $\text{CH}$ ), 82.14 (C), 127.10 ( $\text{CH}$ ), 127.94 ( $\text{CH}$ ), 128.29 ( $\text{CH}$ ), 128.39 ( $\text{CH}$ ), 128.42 ( $\text{CH}$ ), 130.47 ( $\text{CH}$ ), 130.53 ( $\text{CH}$ ), 134.03 (C), 135.24 ( $\text{CH}$ ), 135.66 ( $\text{CH}$ ), 135.93 (C), 140.47 (C), 172.46 (C); EI-MS: 444.2 (3,  $M^+$ ), 388.2 (9), 386.2 (100), 295.1 (12), 227.1 (81), 199.1 (63), 183.1 (53); C,H-Analyse: ber. für  $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{Si}$  (444.6): C 75.64, H 7.25, O 10.79, Si 6.32; gef. C 75.41, H 7.34.

Eingegangen am 11. September 1997 [Z10919]

**Stichwörter:** Radikalreaktionen • Silicium • Silylether • Zinn

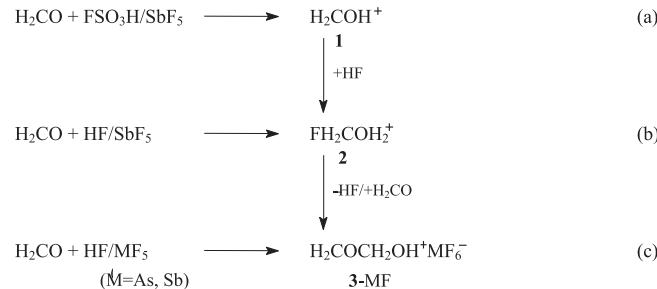
- [1] D. P. Curran, *Synthesis* **1988**, 489; D. H. R. Barton, M. Ramesh, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 891; D. P. Curran, E. Eichenberger, M. Collis, M. G. Roepel, G. Thoma, *ibid.* **1994**, 116, 4279; D. Crich, C. Chen, J.-T. Hwang, H. Yuan, A. Papadatos, R. I. Walter, *ibid.* **1994**, 116, 8937.
- [2] J. T. Banks, H. Garcia, M. A. Miranda, J. Pérez-Prieto, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5049.
- [3] M. C. Fong, C. H. Schiesser, *Aust. J. Chem.* **1992**, 45, 475.
- [4] C. H. Schiesser, L. M. Wild, *Tetrahedron* **1996**, 52, 13265.
- [5] C. H. Schiesser, M. L. Styles, L. M. Wild, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1996**, 2257.
- [6] K. Kulicke, C. Chatgilialoglu, B. Kopping, B. Giese, *Helv. Chim. Acta* **1992**, 75, 935.
- [7] K. Miura, K. Oshima, K. Utimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, 66, 2348.
- [8] a) D. P. Curran, J. Xu, E. Lazzarini, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1995**, 3049; b) D. P. Curran, J. Xu, *ibid.* **1995**, 3061; c) A. Martinez-Grau, D. P. Curran, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 8332; d) D. P. Curran, J. Xu, E. Lazzarini, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6603; e) A. Martinez-Grau, D. P. Curran, *Tetrahedron* **1997**, 53, 5679. Für weitere UMCT-Reaktionen siehe: f) G. E. Keck, E. J. Enholm, J. B. Yates, M. R. Wiley, *ibid.* **1985**, 41, 4079; g) S. Kim, J. S. Koh, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1377; h) J. Boivin, J. Camara, S. Z. Zard, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7909.
- [9] G. R. Jones, Y. Landais, *Tetrahedron* **1996**, 52, 7599.
- [10] Der Silylether **1** wurde nach Literaturangaben<sup>[11]</sup> aus 2-Brombenzylalkohol und 1-Chlor-2,2-dimethyl-1,1,2-triphenyldisilan in 78% Ausbeute hergestellt, **2** aus dem entsprechenden Chlorsilan (Imidazol, DMF, 87%). Der stannylierte Silylether **3** wurde aus (Diphenylsilyl)-trimethylzinnchlorid<sup>[12]</sup> und 2-Iodbenzylalkohol (85%) erhalten.
- [11] M. Murakami, M. Sugino, K. Fujimoto, H. Nakamura, P. G. Andersson, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6487.
- [12] A. Kawachi, N. Doi, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 233.

- [13] Eine Zusammenfassung von Si-Si-Bindungsenergien: R. Walsh, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 246.
- [14] M. Harendza, J. Junggebauer, K. Lessmann, W. P. Neumann, H. Tews, *Synlett* **1993**, 286.
- [15] S. J. Cole, J. N. Kirwan, B. P. Roberts, C. R. Willis, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1991**, 103. Siehe auch: C. Chatgilialoglu, K. U. Ingold, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3292.
- [16] M. F. Lappert, J. B. Pedley, J. Simpson, T. R. Spalding, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *29*, 195.
- [17] D. P. Curran, M.-H. Chen, D. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6265.
- [18] Bis jetzt konnte die H-Quelle für die Bildung des Reduktionsprodukts nicht identifiziert werden. Bei Durchführung der UMCT-Reaktion unter hoher Verdünnung (0.01M) wurde das Reduktionsprodukt **11** nicht detektiert, doch bildeten sich mehrere nicht identifizierte Nebenprodukte.
- [19] Da keine authentische Probe des gewünschten Cyclisierungsprodukts zugänglich war, konnte durch eine <sup>1</sup>H-NMR-Analyse des Rohprodukts nicht eindeutig ausgeschlossen werden, daß sich das UMCT-Produkt in kleinen Mengen gebildet hatte. Die Initiierung der UMCT-Reaktion mit Bu<sub>3</sub>SnH führte nicht zu besseren Ergebnissen.
- [20] Ein Reduktionsprodukt (in Analogie zu **11**) wurde nicht nachgewiesen.
- [21] Die mäßige Ausbeute ist mit der partiellen Zersetzung der Produkte während der Chromatographie zu erklären.
- [22] Die Diastereomere konnten nicht getrennt werden. Daher ließ sich nicht bestimmen, welches Isomer im Überschuß gebildet wurde.
- [23] Die relative Konfiguration wurde durch NOE-Experimente ermittelt.
- [24] L. J. Benjamin, C. H. Schiesser, K. Sutej, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 2557; D. Colombani, B. Maillard, *ibid.* **1996**, *52*, 14855. Stereoselektive UMCT-Reaktionen: D. P. Curran, J. Xu, *Synlett* **1997**, 1102.

## Formaldehyd in Supersäure: eine Produktfolge von Carbeniumionen über Oxoniumionen zu Hydroxymethylmethyleneoxoniumsalzen

Rolf Minkwitz,\* Stefan Schneider und Hans Preut

Die Reaktionsprodukte von Formaldehyd in Supersäuren wurden erstmals von G. A. Olah untersucht.<sup>[1]</sup> NMR-spektroskopisch wurden in FSO<sub>3</sub>H/SbF<sub>5</sub> Hydroxycarbeniumionen **1** [Gl. (a)] und nach Zugabe von HF oder direkt in HF/SbF<sub>5</sub> (Fluormethyl)oxoniumionen **2** [Gl. (b)] nachgewiesen.<sup>[2, 3]</sup>

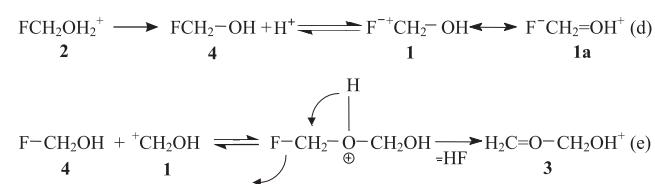


Beim Versuch, aus der HF-Lösung nach Gleichung (b) Salze von dem in Substanz unbekannten Monofluormethanol zu isolieren, erhielten wir bei -78 °C nach Gleichung (c) über-

[\*] Prof. Dr. R. Minkwitz, Dipl.-Chem. S. Schneider, Dr. H. Preut  
Fachbereich Chemie der Universität  
D-44221 Dortmund  
Telefax: Int. + 0231/755 3797  
E-mail: Minkwitz@citrin.chemie.uni-dortmund.de

raschend Hydroxymethyl(methylene)oxoniumhexafluorometallate **3**-MF<sub>6</sub> (M = As,Sb) und kein Polymerisationsprodukt von Formaldehyd, wie dies von G. A. Olah et al. vermutet wurde.<sup>[3]</sup>

Die Bildung des Kations **3** könnte in einfacher Weise durch nucleophile Addition von Formaldehyd an protonierten Formaldehyd **1** erfolgen. In HF-Lösung werden in den NMR-Spektren jedoch keine Hinweise auf **1** gefunden, sondern ausschließlich die Signale von nur in Lösung existierendem **2** registriert (<sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 100.4$ ,  $^{1}J_{\text{C},\text{F}} = 222$  Hz), wodurch frühere Ergebnisse von Olah bestätigt werden. Die Stabilisierung von protonierten Molekülen in Lösung, deren unprotonierte Form sich nicht nachweisen lässt, ist bekannt<sup>[3]</sup> und wurde kürzlich von Olah et al. am Beispiel der protonierten Fluorameisensäure beschrieben.<sup>[4]</sup> Das Kation **3** ist in Lösung nicht nachweisbar. Unter Berücksichtigung der NMR-spektroskopischen Ergebnisse ist es wahrscheinlicher, daß sich **3** über eine reversible elektrophile Addition mit anschließender HF-Eliminierung aus **2** bildet [Gl. (d) und (e)]. Für die hierbei formal benötigten Zwischenstufen gibt es



jedoch außer dem Nachweis von **2** keine experimentellen Hinweise.

Die Verbindungen **3**-MF<sub>6</sub> fallen entweder bei -40 °C beim Konzentrieren der Lösung durch Entfernen von HF oder beim Abkühlen der Lösung auf -78 °C als farblose Salze aus. Das Vorliegen von **3** wurde zuerst aus schwingungsspektroskopischen Untersuchungen gefolgt und konnte anschließend durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt werden.

Die Schwingungsfrequenzen von **3** liegen in den für Moleküle mit vergleichbaren Atomgruppierungen erwarteten Bereichen.<sup>[5]</sup> In den Raman- und IR-Spektren lassen sich die symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingungen für die beiden CH<sub>2</sub>-Gruppen im Kation sehr deutlich unterscheiden (Abb. 1, Tabelle 1): Die Wellenzahlen der antisymmetrischen und der symmetrischen Valenzschwingungen betragen bei **3**-AsF<sub>6</sub><sup>-</sup> für die Methylidengruppe 3150 (IR) bzw. 3041 cm<sup>-1</sup> (Raman) und für die Methylgruppe 3111 (IR) bzw. 3002 cm<sup>-1</sup> (Raman). Selbst bei zügigem Arbeiten in DF/MF<sub>5</sub>-Systemen können H/D-Austauschprozesse an den CH-Protonen nicht verhindert werden.

Im Kristall von **3**-AsF<sub>6</sub><sup>-</sup> sind Anionen und Kationen über kurze H-F-Abstände – der kürzeste zwischenionische H-F-Abstand beträgt 217(8) pm (Summe der van-der-Waals-Radien 267 pm) – so miteinander verbunden, daß ein dreidimensionales Netzwerk gebildet wird (Abb. 2, Tabelle 2).<sup>[6]</sup> Im C-O-C-Gerüst von **3** sind die C(1)-O(1)-Einfachbindung und die C(2)-O(1)-Doppelbindung gegenüber den Bindungen in Dimethylether (C–O 141.0 pm) bzw. Formaldehyd (C=O 120.8 pm) verlängert.<sup>[7, 8]</sup>