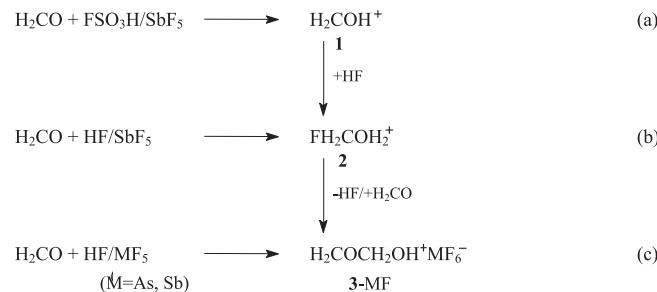


- [13] Eine Zusammenfassung von Si-Si-Bindungsenergien: R. Walsh, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 246.
- [14] M. Harendza, J. Junggebauer, K. Lessmann, W. P. Neumann, H. Tews, *Synlett* **1993**, 286.
- [15] S. J. Cole, J. N. Kirwan, B. P. Roberts, C. R. Willis, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1991**, 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>

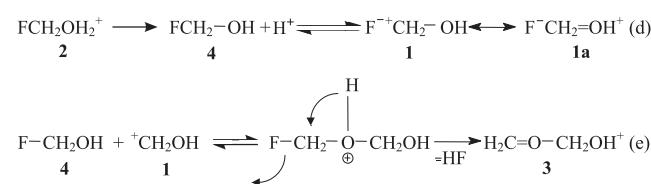


Beim Versuch, aus der HF-Lösung nach Gleichung (b) Salze von dem in Substanz unbekannten Monofluormethanol zu isolieren, erhielten wir bei  $-78^\circ\text{C}$  nach Gleichung (c) über-

[\*] 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:  $\delta = 100.4$ ,  $^1J_{\text{C},\text{F}} = 222$  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  $-40^\circ\text{C}$  beim Konzentrieren der Lösung durch Entfernen von HF oder beim Abkühlen der Lösung auf  $-78^\circ\text{C}$  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> 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>

Tabelle 1. Schwingungsfrequenzen [ $\text{cm}^{-1}$ ] von  $(\text{X}_2\text{C}^1\text{OC}^2\text{X}_2\text{OX})\text{MF}_6$  **3**-MF<sub>6</sub> ( $\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$ ,  $\text{X} = \text{H}, \text{D}$ ) und Zuordnungen.<sup>[a]</sup>

$\text{M} = \text{As}, \text{X} = \text{H}$	$\text{M} = \text{Sb}, \text{X} = \text{H}$	$\text{M} = \text{As}, \text{X} = \text{H}, \text{D}$	$\text{M} = \text{Sb}, \text{X} = \text{H}, \text{D}$	Zuordnungsvorschlag				
Raman	IR	Raman	IR					
3250 vw	3250 b							
3149 m	3150 w	3150 vw	3120 sb	3151 m	3158 vw	n. b. <sup>[b]</sup>	n. b. <sup>[b]</sup>	$\nu(\text{OH})$
3110 w	3111 vw	3112 vw		3113 m	3120 vw	n. b. <sup>[b]</sup>	n. b. <sup>[b]</sup>	$\nu_{\text{as}}(\text{C}^1\text{H})$
3041 m	3033 vw	3041 w		3043 s	3051 vw	3030 m	3036 w	$\nu_{\text{as}}(\text{C}^2\text{H})$
3002 m	3002 vw	3002 w		3003 m	3013 vw	2985 m	2990 w	$\nu_{\text{s}}(\text{C}^1\text{H})$
				2404 w	2409 m	2404 w	2409 m	$\nu_{\text{s}}(\text{C}^2\text{H})$
				2345 w		2331 m	2333 m	$\nu(\text{OD})$
				2307 m	2317 vw	2288 m	2294 m	$\nu_{\text{as}}(\text{CD})$
1632 m	1629 m	1629 vw	1626 m	1629 m	1634 m	n. b.	1637 m	$\nu(\text{C}=\text{O})$
			1480 m	1483 w	1484 w	1483 w	1484 m	$\delta(\text{CH}_2)$
1464 w	1459 w	1461 vw	1455 m	1461 m	1468 w			$\delta(\text{CH}_2)$
1393 vw								$\delta(\text{CH}_2)$
1364 vw	1362 w	1364 vw	1364 w	1365 w	1369 m	1330 w		$\delta(\text{COH})$
1254 w	1249 w	1263 vw	1239 w	1258 w	1254 m	1271 w		$\delta(\text{HCO})$
		1185 vw	1193 vw	1194 vw	1201 m	1196 w	1201 m	$\tau(\text{CH}_2)$
1130 vw	1132 w	1131 vw	1132 m	1135 w	1132 m			$\nu(\text{C}=\text{O})$
			1102 w	1097 w	1101 w	1092 w		$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$
			803 w	803 w	792 m	803 m		$\rho(\text{CH}_2), \delta(\text{COC})$
			564 w	563 w	567 m	558 m	561 m	$\rho(\text{CH}_2)$
					353 m	360 m	558 m	$\omega(\text{CH}_2)$
166 m	682 vs	653 vs		685 vs		647 vs		$\nu(\text{MF}_6)$
580 w		577 w		580 m		592 m		$\nu(\text{MF}_6^-)$
	704 vs		666 vs	709 vs		666 vs		$\nu(\text{MF}_6^-)$
	394 s		282 s	398 s		291 s		$\delta(\text{MF}_6^-)$
371 m		289 m		380 m		384 m		$\delta(\text{MF}_6^-)$

[a] Erklärung der Abkürzungen: vw: sehr schwach, w: schwach, m: mittel, s: stark, vs: sehr stark, b: breit. [b] Nicht bestimmt.

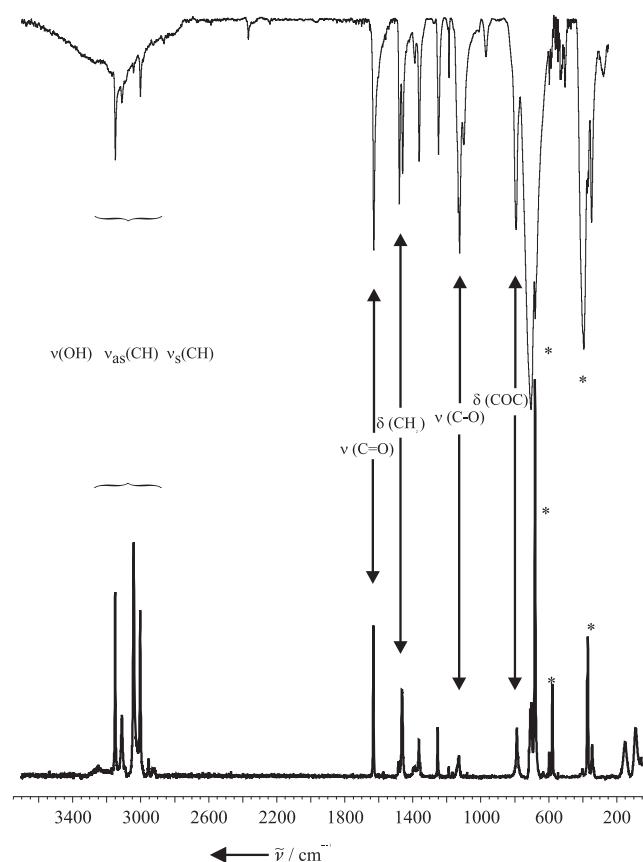


Abb. 1. IR- (oben) und Raman-Spektrum (unten) von **3**-AsF<sub>6</sub> mit Kennzeichnung einiger Schwingungen des Kations. Anionenschwingungen sind durch \* markiert. IR-Spektrum ohne Verreibungsmittel auf einer CsI-Scheibe bei 233 K, Raman-Spektrum bei 195 K.

Tabelle 2. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ] von **3**-AsF<sub>6</sub>. Die Atome der Anionen sind in Abb. 2 nicht vollständig gezeigt.<sup>[a]</sup>

As(1)-F(2)	171.8(4)	C(2)-O(1)-C(1)	121.2(6)
As(1)-F(4)	171.0(4)	O(2)-C(1)-O(1)	108.8(5)
As(1)-F(6)	170.2(5)	F(1)-As(1)-F(4)	89.6(2)
O(1)-C(2)	122.6(8)	F(6)-As(1)-F(4)	90.4(3)
O(1)-C(1)	147.0(8)	F(1)-As(1)-F(2)	179.2(2)
O(2)-C(1)	132.5(8)		

[a] Die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte Stelle der Zahlenwerte.

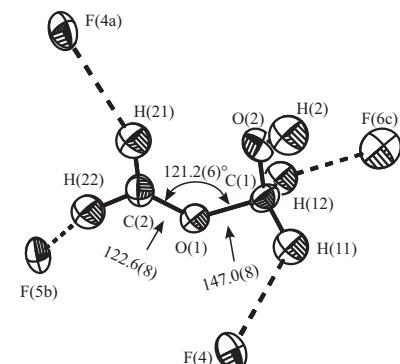


Abb. 2. Struktur des Kations **3** im Kristall mit Kontakten, Atombezeichnungen und den zentralen Strukturparametern. Weitere Abstände (in pm): F(4a)-H(21) 236(8), F(5b)-H(22) 217(8), F(6c)-H(12) 244(8), F(4)-H(11) 240(9). Symmetrieeoperationen:  $x - 1, +y, +z$  (a),  $-x + 1, -y, -z + 1$  (b),  $x, -y - 0.5, z + 0.5$  (c).

Die einfachste Verbindung mit einem C=O=C-Gerüst ist das Methoxymethyl-Ion,  $\text{H}_3\text{COCH}_2^+$ , in der Oxonium-Schreibweise. Für dieses Ion gibt es mehrere ab-initio-

Berechnungen:<sup>[9–11]</sup> Sie ergaben C–O-Abstände von 147.8 bis 149.3 pm und C=O-Abstände von 121.5 bis 124.0 pm; für den C–O–C-Bindungswinkel werden Werte von 121.3 bis 124.5° vorausgesagt.<sup>[11]</sup> Beim Kation **3** sind sowohl der C(2)–O(1)–C(1)-Bindungswinkel als auch die C–O-Bindungslängen mit den durch ab-initio-Methoden ermittelten Werten vergleichbar.<sup>[11]</sup> Dies läßt den Schluß zu, daß es sich bei **3** um ein Oxocarbeniumion handelt.

## Experimentelles

$\text{H}_2\text{CO}$  wurde nach Lit.<sup>[12]</sup> hergestellt und gereinigt;  $\text{AsF}_5$  wurde aus den Elementen hergestellt und durch fraktionierende Kondensation gereinigt;  $\text{SbF}_5$  wurde fraktionierend destilliert und HF mit Fluor getrocknet.<sup>[13]</sup>

In einem KEL-F-Reaktor wurden 3 mmol  $\text{MF}_5$  ( $\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$ ) in ca. 5 g HF gelöst. Nach Einfrieren der Lösung wurden bei  $-196^\circ\text{C}$  3 mmol  $\text{H}_2\text{CO}$  aufkondensiert. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf  $-40^\circ\text{C}$  erwärmt. Anschließend wurden die überschüssigen Substanzen bei  $-78$  oder  $-40^\circ\text{C}$  im dynamischen Vakuum entfernt. Die Verbindungen **3**– $\text{MF}_6$  blieben als farblose Feststoffe zurück.

Verwendete Geräte: Raman: Jobin-Yvon T64000,  $\text{Ar}^+$ -Laser ( $\lambda = 514.5$  nm) Spectra Physics; IR: Bruker IFS 113v; NMR: Bruker DPX300.

Eingegangen am 11. Juli 1997 [Z10676]

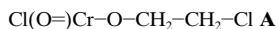
**Stichwörter:** Formaldehyd • Monofluormethanol • Oxonium-Ionen • Schwingungsspektroskopie • Supersäuren

- [1] G. A. Olah, D. H. O'Brien, M. Calin, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3582–3586.
- [2] G. A. Olah, G. D. Mateescu, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 781–782.
- [3] G. A. Olah, S. Yu, G. Liang, G. D. Mateescu, M. R. Bruce, D. J. Donovan, M. Arvanaghi, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 571–577.
- [4] G. A. Olah, A. Burrichter, T. Mathew, Y. D. Vankar, G. Rasul, G. K. S. Prakash, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1958–1961; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1875–1877.
- [5] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, Thieme, Stuttgart, 1982.
- [6] Kristallstrukturanalyse von **3**– $\text{AsF}_6$ : Kristalle aus HF, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 632.0(4)$ ,  $b = 1101.5(11)$ ,  $c = 1031.5(6)$  pm,  $\beta = 107.51(5)$ ,  $V = 684.8(9) \times 10^6$  pm $^3$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 2.425$  g cm $^{-3}$ , Kristallabmessungen  $0.20 \times 0.19 \times 0.12$  mm $^3$ , Mo $K\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  pm),  $2\theta/\omega$ -Scans,  $2\theta_{\text{max}} = 50.0^\circ$ ,  $T = 171$  K, 2910 gemessene Reflexe, 1199 unabhängige Reflexe, 996 bei der Verfeinerung berücksichtigte Reflexe,  $\sigma$ -Schranke 2.0, Lp- und Absorptionskorrektur durch  $\psi$ -Scans,  $\mu = 5.035$  mm $^{-1}$ , min./max. Transmission 0.78/0.91, Strukturlösung: Patterson-, Differenz-Fourier-Synthese, SHELXS-86, SHELXL-93, PARST, PLATON, MISSYM, 114 freie Parameter, Wasserstoffatome experimentell aus  $\Delta F$  bestimmt und verfeinert,  $R = 0.0485$ ,  $wR = 0.1194$ ,  $R = \sum ||F_o|| - |F_c|| / \sum |F_o||$ , Verfeinerungsmethode: kleinste Fehlerquadrate gegen  $F^2$  für die volle Matrix, min./max. Restelektronendichte = 0.787/–0.980 e Å $^{-3}$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinweisnummer CSD-407344 angefordert werden.
- [7] U. Blukis, P. H. Kasai, R. J. Meyers, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2753–2760.
- [8] K. Takagi, T. Oka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1963**, *18*, 1174–1175.
- [9] F. P. Lossing, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7526–7530.
- [10] D. Farcasiu, J. A. Horsley, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4906–4911.
- [11] R. J. Woods, C. W. Andrews, J. P. Bowen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 850–858.
- [12] I. F. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 2821–2826.
- [13] R. Minkwitz, A. Kornath, W. Sawodny, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 648–649; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 643–644.

## Matrixisolierung und Charakterisierung eines reaktiven Intermediates bei der Olefinoxidation mit Chromylchlorid\*\*

Christian Limberg,\* Ralf Köpke und Hansgeorg Schnöckel

Obwohl die Oxidation von organischen Verbindungen mit Cr<sup>VI</sup>-Verbindungen schon immer ein respektables Werkzeug in den Händen der Chemiker war, blieben der Reaktionsverlauf und die Natur der Intermediate vielfach unbekannt. So wird der Mechanismus der C–H-Aktivierung bei der Etard-Reaktion aus dem Jahre 1877<sup>[1]</sup> im Detail erst seit 1995 verstanden.<sup>[2]</sup> Für die Olefinoxidation mit Chromylchlorid CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sind in der Vergangenheit komplexe Mechanismen formuliert worden, die die Produktvielfalt dieses Reaktionstyps anhand unterschiedlichster Intermediate (z. B. Chromaoxetane, Chromalkoxide und Epoxidkomplexe), von denen allerdings bis heute keines nachgewiesen werden konnte, erklären sollten.<sup>[3, 4]</sup> Das Auftreten von Carbonylverbindungen im Produktspektrum wurde teilweise mit Umlagerungsreaktionen bestimmter Endprodukte bei der Aufarbeitung erklärt,<sup>[3, 5]</sup> während jüngere Arbeiten die Bedeutung intermedialer Chromkomplexe dieser Carbonylverbindungen unterstreichen. So entsteht bei der Reaktion des CrO<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ions mit Ethylen im Massenspektrometer nachweislich O=Cr<sup>...</sup>O=CHCH<sub>3</sub>.<sup>[6]</sup> Ziel der hier beschriebenen Matrixexperimente war die Isolierung von Intermediaten bei der Olefinoxidation mit CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, um dadurch gesicherte Informationen über den wirksamen Reaktionsmechanismus zu erhalten. Die Studien begannen mit dem einfachsten Olefin, Ethylen, und zunächst war es wichtig, dessen Produkte bei der Reaktion mit CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> unter thermischen Bedingungen zu kennen. Die Umsetzung von Ethylen mit CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei  $-80^\circ\text{C}$  in Dichlormethan liefert nach der Isolierung des resultierenden Etard-Komplexes und dessen Aufarbeitung mit nassem Acetonitril hauptsächlich 2-Chlorethanol. Dementsprechend könnte man CrOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl-Fragmente im Etard-Komplex und damit **A** als eventuelles Intermediat postulieren.



Im nächsten Schritt wurde CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit einer Ethylen/Argon-Mischung cokondensiert, die resultierende Matrix mit Licht der Wellenlänge 411 nm (Aktivierung des  $\text{Cl} \rightarrow \text{Cr-CT}$ -Überganges)<sup>[7]</sup> bestrahlt und der Reaktionsverlauf IR-spektroskopisch verfolgt.<sup>[8]</sup> Aus den dabei erhaltenen, in Abbildung 1 dargestellten Spektren folgt, daß in guter Ausbeute (ca. 40%) ein Produkt entsteht, welches im Cr=O-Bereich

[\*] Dr. C. Limberg

Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg  
Telefax: Int. + 6221/545707  
E-mail: Limberg@sun0.urz.uni-heidelberg.de

Dr. R. Köpke, Prof. H. Schnöckel

Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Engesserstraße, Geb.-Nr. 30.45, D-76131 Karlsruhe

[\*\*] C. L. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Habilitanden-Stipendien und Sachmittel sowie Professor G. Huttner für seine großzügige Unterstützung.