

Neue Entwicklungen in der Chemie der Supersäuren: die Charakterisierung von $\text{HC}^+=\text{O}$ und $\text{FC}^+=\text{O}$

Ted S. Sorensen*

Vor allem die Arbeiten des Nobelpreisträgers George Olah und seiner Mitarbeiter aus mehr als 35 Jahren zeigten, daß beachtlich viele niedermolekulare, schwach basische Verbindungen von Supersäuren protoniert werden. Einige besonders einfache Systeme blieben trotzdem problematisch, unter ihnen die einfachen Kohlenstoffbasen CO und CO_2 . Das Jahr 1997 brachte allerdings einige wichtige Fortschritte auf diesem Gebiet mit sich, deren Höhepunkte sind die Publikation der NMR- und IR-Spektren des langgesuchten $\text{H}-\overset{+}{\text{C}}=\text{O}$ -Ions und eine Veröffentlichung der Gruppe von Olah über $\text{F}-\overset{+}{\text{C}}=\text{O}$, ein fehlendes Glied in der Halogenformyl-Kationen-Reihe (und direkt mit O-protoniertem Kohlendioxid, $\text{HO}-\overset{+}{\text{C}}=\text{O}$, verwandt).

Mit der detaillierten Charakterisierung von Salzen von Acylum-Ionen $\overset{+}{\text{RCO}}$ durch Olah und Mitarbeiter im Jahre 1963^[1] sowie in der reichhaltigen Literatur^[2] über die Friedel-Crafts-Acylierung wurden schon früh Fragen zur Struktur dieser Elektrophile beantwortet. Das einfachste Glied dieser Reihe, $\overset{+}{\text{HCO}}$, konnte allerdings bislang nicht direkt nachgewiesen werden. RCO und $\overset{+}{\text{HCO}}$ unterscheiden sich hauptsächlich durch ihre Säure-Base-Gleichgewichte, wobei $\overset{+}{\text{HCO}}$ C-protoniertem Kohlenmonoxid entspricht [Gl. (a)].



$\overset{+}{\text{RCO}}$ -Salze bilden dagegen mit dem α -H-Atom im Rest R ein wesentlich basischeres Keten als einen neutralen Gleichgewichtspartner. Es gibt selbstverständlich indirekte Hinweise für die Existenz eines $\text{H}-\overset{+}{\text{C}}$ -Zwischenprodukts oder -Übergangszustands: So formyliert Kohlenmonoxid in saurer Lösung aktivierte Arene (die bekannte Gattermann-Koch-Reaktion),^[3] und über die Reaktivität^[4] von CO gegenüber Arenen und Adamantan in Supersäuren wie $\text{SbF}_5/\text{HSO}_3\text{F}$ (1/1) sowie den Vorschlag, daß das acylierende Teilchen, ein aktiviertes $\text{H}-\overset{+}{\text{C}}=\text{O}$ -Molekül, entweder zweifach protoniert oder protonensolvatisiert ist,^[5] wurde berichtet. Vor diesem Hintergrund ist der unlängst von de Rege et al.^[6] beschriebene In-situ-Nachweis von $\overset{+}{\text{HCO}}_{(\text{s})}$ äußerst bemerkenswert.

Der Schlüssel zu diesem Erfolg lag in der Verwendung der stärksten bekannten Supersäure, HF/SbF_5 (1/1), und von Überdruck-NMR- und -IR-Meßzellen, in denen das gasförmige Kohlenmonoxid unter hohem Druck mit der reinen flüssigen Säure während der Messung in Kontakt gebracht werden kann. Diese Versuchsbedingungen sind nicht neu (bereits Olah berichtete über NMR-Experimente mit CO

unter Druck), aber angesichts der korrosiven Eigenschaften der Supersäure und den hohen Gasdrücken gehörte schon etwas Mut zur Durchführung dieser Messungen. Die NMR-Spektren von ^{13}C -angereichertem Kohlenmonoxid zeigten außer den Signalen des überschüssigen HF/SbF_5 (das als „Lösungsmittel“ dient) Signale von drei Spezies, die als H_3O^+ (eine übliche Verunreinigung von HF/SbF_5 -Mischungen), als komplexiertes Formylfluorid ($\text{H}(\text{F})\text{C}=\text{O} \cdot \text{SbF}_5$) und als das schwer faßbare $\text{H}-\overset{+}{\text{C}}=\text{O}$ -Ion identifiziert wurden. Formylfluorid ist das Addukt von F^- an $\text{H}-\overset{+}{\text{C}}=\text{O}$. Es ähnelt protoniertem Formaldehyd, der in HF/SbF_5 protoniertes Fluormethanol und andere Kationen bildet.^[7, 8]

Das ^{13}C -NMR-Signal, das dem $\text{H}-\overset{+}{\text{C}}=\text{O}$ -Ion zugeordnet wird, ist ein Singulett bei $\delta = 139.5$ (85 atm), einem Wert, der sehr gut mit dem mit Ab-initio-Methoden berechneten für $\text{H}-\overset{+}{\text{C}}=\text{O}_{(\text{g})}$ von $\delta = 136$ übereinstimmt. Die ^{13}C - ^1H -Kopplung fehlt allerdings, weil $\text{H}-\overset{+}{\text{C}}=\text{O}$ rasch mit überschüssigem HF/ SbF_5 austauscht, und es erscheint tatsächlich nur ein ^1H -NMR-Signal für diese Wasserstoffatome. Allerdings tritt ein NOE-Effekt für das ^{13}C -NMR-Signal auf, wenn bei der Frequenz des ^1H -NMR-Signals eingestrahlt wird, ein Anzeichen dafür, daß nennenswerte Mengen an $\text{H}-\overset{+}{\text{C}}=\text{O}$ vorliegen.

de Rege et al. haben über IR-Messungen von Supersäuren unter externem ^{12}CO - (und ^{13}CO -) Druck berichtet. Zusätzlich zu einem recht scharfen Signal der $^{12}\text{C-O}$ - (bzw. der $^{13}\text{C-O}$ -) Strettschwingung im komplexierten Formylfluorid beobachteten sie eine sehr breite Absorptionsbande bei 2110 (bzw. bei 2060) cm^{-1} . Da kein weiteres Carbonylsignal vorliegt, liegt die Menge an „freiem“ $\text{CO}_{(\text{s})}$ unterhalb der Nachweisgrenze. Die erhebliche Breite der $\text{H}-\overset{+}{\text{C}}=\text{O}$ -Carbonylstrettschwingung wurde einer starken Wechselwirkung dieses Kations mit SbF_5 und/oder mit dem Gegenion zugeordnet.

Für den schnellen, NMR-spektroskopisch beobachteten Austausch des Wasserstoffatoms werden zwei Mechanismen diskutiert: ein Säure-Base-Austausch, an dem im Gleichgewicht „freies“ CO in geringer Konzentration beteiligt ist, oder, wie bereits von Olah^[5, 9] vorgeschlagen, ein Gleichgewicht, in dem ein zweifach protoniertes $\text{H}-\overset{+}{\text{C}}=\overset{+}{\text{OH}}$ -Ion vorliegt. Nach den Ergebnissen von de Rege et al. liegt die Basizität von Kohlenmonoxid nah an dem Grenzwert, den eine Verbindung aufweisen muß, um durch die stärksten Supersäuren noch protoniert werden zu können: Die unter analogen Bedingungen erhaltenen ^{13}C -NMR-Spektren von CO unter Druck in Lösungen von $\text{HSO}_3\text{F/SbF}_5$ (1/1) oder HF/SbF_5 (1/1) in SO_2ClF , die beide etwas schwächere Supersäuresysteme sind, wiesen das Singulett bei $\delta = 139.5$, welches dem $\text{H}-\overset{+}{\text{C}}=\text{O}$ -Ion zugeordnet wird, nicht auf. Wenn CO durch HF/SbF_5 (1/1) tatsächlich „vollständig“ protoniert würde,

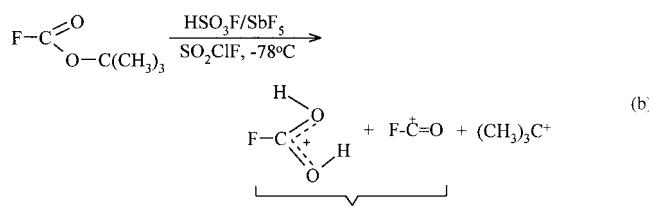
[*] Prof. Dr. T. S. Sorensen

Department of Chemistry, University of Calgary
Calgary, AB T2N 1N4 (Kanada)
Telefax: Int. + 403/289-9488
E-mail: sorensen@acs.ucalgary.ca

wären die NMR-Experimente unter Druck nicht erforderlich gewesen. Freies, im Gleichgewicht vorliegendes CO ist demzufolge sehr wahrscheinlich am raschen Austausch des Wasserstoffatoms beteiligt.

All diese Belege für einen direkten Nachweis des $\text{H}-\overset{+}{\text{C}}=\text{O}$ -Ions sind zwar gewichtig, aber nicht gänzlich überzeugend. Der endgültige Beweis für die Existenz dieses Ions wäre eine Röntgenstrukturanalyse, die angesichts der Arbeiten von Laube^[10] und Minkwitz^[11] im Rahmen des Möglichen liegt.

In einer weiteren bemerkenswerten Veröffentlichung haben Olah et al.^[12] über den direkten Nachweis des Fluorformylacylium-Ions $\overset{+}{\text{FC}}=\text{O}$ sowie über die direkte NMR-Charakterisierung der protonierten Fluorameisensäure, $\text{FC}(\text{OH})_2^+$, berichtet. Die Arbeitsgruppe von Olah hatte bereits die analogen Kationen $\text{ClC}=\text{O}$, $\text{BrC}=\text{O}$ und $\text{IC}=\text{O}$ vorgestellt,^[13] aber erst jetzt gelang es ihnen, auch $\overset{+}{\text{FC}}=\text{O}$ zu erhalten. Zur Synthese von $\overset{+}{\text{FC}}=\text{O}$ wurde *tert*-Butylfluorformiat in einer SO_2ClF -Lösung von $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ (1/1) bei -78°C protolytisch gespalten [Gl. (b)]. Das ^{13}C -NMR-Spek-



trum von $\overset{+}{\text{FC}}=\text{O}$ zeigt ein Dublett bei $\delta = 117.5$ ($J_{\text{CF}} = 322.4$ Hz), in guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten von $\delta = 131.1$ (IGLO) und 124.5 (GIAO-MP2).

Obwohl $\overset{+}{\text{FC}}=\text{O}$ oberflächlich gesehen mit $\text{HC}=\text{O}$ verwandt ist, ist die Analogie zu O-protoniertem Kohlendioxid, $\text{HO}-\overset{+}{\text{C}}=\text{O}$, treffender. Sowohl $\text{HC}=\text{O}$ als auch $\text{HO}-\overset{+}{\text{C}}=\text{O}$ wurden im Weltraum nachgewiesen, und einige Beiträge über Gasphasenuntersuchungen mit diesen Spezies sind erschienen. Olah and Shen^[14] haben indirekte Belege für die Protonierung von CO_2 durch Supersäuren vorgelegt (sogar zweifach protoniertes CO_2 wurde als reaktives Zwischenprodukt vorgeschlagen^[5]), aber die Protonenaffinität von CO_2 in der Gasphase ist $11.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ kleiner als die von CO .^[15] Man macht es sich allerdings ein wenig zu einfach, wenn man die Enthalpie der Protonierung in der Gasphase zum möglichen Verhalten in Lösung in Beziehung setzt; da CO zu den schwächsten Basen zu gehören scheint, die mit den stärksten Supersäuresystemen protoniert werden können, muß der Beweis für $\text{HO}-\overset{+}{\text{C}}=\text{O}_{(\text{s})}$ direkter geführt werden ($\text{H}-\overset{+}{\text{C}}=\text{O}$ ist hierfür ein gutes Modell). Anders als im Fall von CO gibt es kaum einen Hinweis auf die elektrophile Carboxylierung von Arenen durch CO_2 und Säure in Lösung; alternativ können Arene allerdings mit $\text{Hal}-\overset{+}{\text{C}}=\text{O}$ -Ionen carboxyliert werden, obwohl hierbei Nebenreaktionen gewöhnlich zu Problemen führen. Das verwandte $\text{H}_3\text{CO}-\overset{+}{\text{C}}=\text{O}$ -Ion ist ebenfalls bekannt;^[16] Methylchlorformiat in Supersäuren scheint aller-

dings eher ein alkylierendes als ein acylierendes Agens zu sein, wenngleich Arene in der Gasphase mit $\text{H}_3\text{CO}-\overset{+}{\text{C}}=\text{O}$ acyliert werden könnten.^[17]

Protonierte Fluorameisensäure, die neben $\overset{+}{\text{FC}}=\text{O}$ entsteht, ist ebenfalls eine sehr interessante Spezies. Wie im Falle von $\overset{+}{\text{FC}}=\text{O}$ kann Fluorameisensäure am ehesten zu Kohlensäure in Beziehung gesetzt werden. Die beiden freien Säuren sind äußerst labil (HFCO_2 ist bisher noch nicht beschrieben worden), bilden aber die stabilen Monoanionen FCO_2^- bzw. HOCO_2^- . In einer früheren Arbeit haben Olah und White eine elegante Herstellung von monoprotonierter Kohlensäure^[18] beschrieben, und in ihrer kürzlich erschienenen Publikation^[12] haben sie ihre Ergebnisse um die Synthese von protonierter Fluorameisensäure erweitert.

Die Entwicklung von Methoden zur Erzeugung höherer Gasdrücke für die NMR- und IR-Detektion labiler Carbokationen ist eine lohnende Aufgabe für die Zukunft. Darauf hinaus sollte man sich weiter bemühen, mit direkten Methoden, wie Einkristall- oder Pulverröntgenaufnahmen, die Strukturen dieser interessanten Spezies aufzuklären.

Stichwörter: Carbokationen • Fluorameisensäure • Kohlenmonoxid • Monofluormethanol • Supersäuren

- [1] G. A. Olah, W. S. Tolgyesi, S. J. Kuhn, M. E. Moffatt, I. J. Bastien, E. B. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 1328.
- [2] G. A. Olah, *Friedel-Crafts Chemistry*, Wiley, New York, **1973**.
- [3] L. Gattermann, J. A. Koch, *Chem. Ber.* **1897**, 30, 1622.
- [4] a) O. Farooq, M. Marcelli, G. K. Surya Prakash, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 864; b) G. A. Olah, K. Laali, O. Farooq, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 1483; c) G. A. Olah, F. Pelizza, S. Kobayashi, J. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 296; d) M. Tanaka, J. Iyoda, Y. Souma, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 2677; e) M. Tanaka, M. Fujiwara, H. Ando, *ibid.* **1995**, 60, 3846.
- [5] G. A. Olah, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 767.
- [6] P. J. F. de Rege, J. A. Gladysz, I. T. Horváth, *Science* **1997**, 276, 776.
- [7] a) G. A. Olah, D. H. O'Brien, M. Calin, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 3582; b) G. A. Olah, G. D. Mateescu, *ibid.* **1971**, 93, 781; c) G. A. Olah, S. Yu, G. Liang, G. D. Mateescu, M. R. Bruce, D. J. Donovan, M. Arvanaghi, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 571.
- [8] R. Minkwitz, S. Schneider, H. Preut, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 510; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 494.
- [9] a) G. A. Olah, K. Dunne, Y. K. Mo, P. Szilagyi, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 4200; b) G. A. Olah, A. Germain, H. C. Lin, D. A. Forsyth, *ibid.* **1975**, 97, 2928.
- [10] T. Laube, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 399.
- [11] R. Minkwitz, S. Schneider, M. Seifert, H. Hartl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1404, zit. Lit.
- [12] G. A. Olah, A. Burrichter, T. Mathew, Y. D. Vankar, G. Rasul, G. K. Surya Prakash, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1958; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1875.
- [13] J. W. Bausch, G. K. Surya Prakash, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3205.
- [14] G. A. Olah, J. Shen, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 3582.
- [15] a) S. G. Lias, J. F. Liebman, R. D. Levin, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1984**, 13, 695; b) J. E. Del Bene, M. J. Frisch, *Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp.* **1989**, 23, 371.
- [16] G. A. Olah, P. Schilling, J. M. Bolinger, J. Nishimura, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 2221.
- [17] P. Giacomello, F. Pepi, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 4421.
- [18] G. A. Olah, A. M. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 1884.