

# Gebändigt: das hoch reaktive Oxoniumion\*\*

Michael M. Haley\*

Reaktive Spezies · Käfigverbindungen · Oxoniumverbindungen · Ringspannung · Superacide Systeme

**B**ereits beim Blick in ein Lehrbuch der Grundlagen der organischen Chemie erkennt der Leser, dass Oxoniumionen mit zahlreichen Umwandlungen, z.B. E1-Reaktionen, S<sub>N</sub>1-Reaktionen und Etherspaltungen mit starken Säuren, in Verbindung gebracht werden. In all diesen Beispielen werden die positiv geladenen, dreiwertigen Sauerstoffionen als flüchtige, an den verschiedenen Reaktionsmechanismen beteiligte Zwischenstufen beschrieben. Der weiter fortgeschrittene Student lernt, dass die äußerst reaktiven tertären Oxoniumionen und ihre Salze zu den stärksten und damit nützlichsten elektrophilen Alkylierungsmitteln gehören. Die als Meerwein-Salze<sup>[1]</sup> bekannten, tertären Alkyloxoniumionen ( $R_3O^+X^-$ ) sind stabil und können sogar isoliert werden, sofern  $X^-$  ein inertes, nicht nucleophiles Gegenion wie  $BF_4^-$  oder  $PF_6^-$  ist.<sup>[2]</sup> Es überrascht nicht, dass diese Salze äußerst reaktiv gegen Wasser und Alkohole sind; eventuell vorhandene Nucleophile in Lösungsmitteln und Reagentien müssen demnach sehr sorgfältig entfernt werden, wenn tertäre Oxoniumionen verwendet werden.

Man stelle sich daher vor, welche Überraschung die jüngste Mitteilung von Mascal et al. über die Synthese „ungewöhnlicher“ Oxoniumionen (Abbildung 1), d.h. der tricyclischen Verbindungen Oxatrichinan **1**, Oxatrichinen **2** und Oxatrichinacen **3**, bei meinen Studenten und mir hervorrief.<sup>[3,4]</sup> Über neue Oxoniumionen wird recht regelmäßig berichtet, allerdings sind Halbkäfigverbindungen wie **1–3** und Käfigverbindungen, z.B. das kürzlich von Olah et al.<sup>[5]</sup> beschriebene Oxaadamantan **4**, relativ selten. Tatsächlich war zuvor das von Klages und Jung 1965 beschriebene **5** das einzige gut charakterisierte entsprechende Oxoniumion gewesen.<sup>[6]</sup> Ich betrachtete die Publikation von Mascal zunächst mit einer gewissen Skepsis und dachte: „Was macht die Kationen **1–3** so ungewöhnlich?“ Aber meine Skepsis verflog schnell!

Ein Vergleich der Synthesen und Reaktivitäten von **1** und **4** verdeutlicht rasch die Unterschiede zwischen einem gewöhnlichen (**4**) und einem ungewöhnlichen Oxoniumion (**1**).

[\*] Prof. Dr. M. M. Haley  
Department of Chemistry and the Material Science Institute  
1253 University of Oregon  
Eugene, OR 97403-1253 (USA)  
Fax: (+1) 541-346-0487  
E-Mail: haley@uoregon.edu  
Homepage: darkwing.uoregon.edu/~chem/haley.html

[\*\*] Der Verfasser dankt der NSF (CHE-0718242) für die Förderung dieser Arbeit und Prof. Dr. M. Mascal für einen regen Gedankenaustausch.

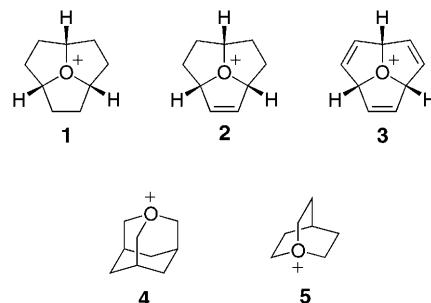
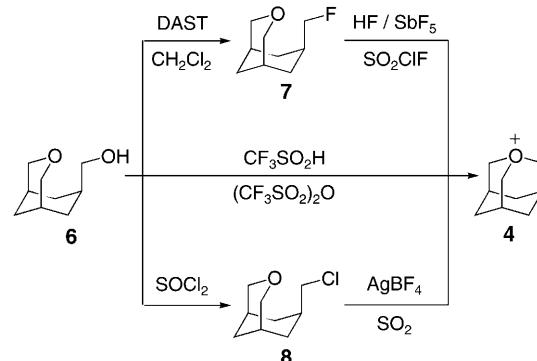


Abbildung 1. Bi- und tricyclische Oxoniumionen **1–5**.

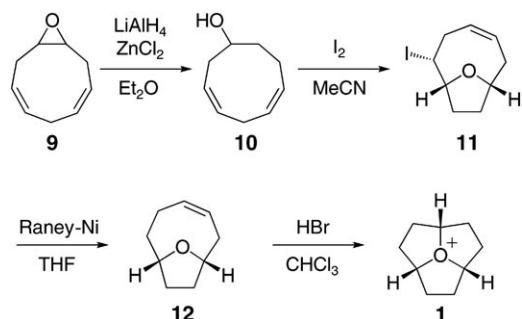
Die Synthese des Kations **4** (Schema 1) kann ausgehend vom bekannten Alkohol **6**<sup>[7]</sup> entweder durch Ionisierung der Halogenether **7** oder **8** mit  $HF/SbF_5$  in  $SO_2ClF$  bzw.  $AgBF_4$  in  $SO_2$  oder durch Ionisierung von **6** unter stark sauren Bedin-



Schema 1. Synthese von Oxaadamantan **4** durch Olah et al.  
DAST = (Diethylamino)schwefeltrifluorid.

gungen ( $CF_3SO_2H/(CF_3SO_2)_2O$ ) erfolgen. Das Oxoniumion **4** ist in gelöstem und festem Zustand stabil, „solange Feuchtigkeit und andere Nucleophile ausgeschlossen sind“. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **4** konnten mit dem nur schwach nucleophilen Carborancluster  $CB_{11}H_6Cl_6^-$  als Gegenion gezüchtet werden.

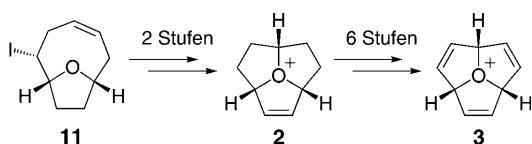
Die einfache Synthese von **1** ist in Schema 2 gezeigt. Die Reduktion des bekannten Epoxids **9**<sup>[8]</sup> mit  $LiAlH_4$  in Gegenwart von  $ZnCl_2$  lieferte das Dienol **10**. Dieses reagierte mit elementarem Iod unter Iodierung und Veretherung zum bicyclischen Ether **11**, der anschließend mit Raney-Nickel zu

**Schema 2.** Synthese von Oxatrichinan **1** durch Mascal et al.

**12** dehalogeniert wurde. Der abschließende Ringschluss zum tricyclischen Gerüst gelang durch Umsetzung von **12** mit  $\text{HBr}$  und lieferte **1** in hoher Ausbeute in Form des Bromidsalzes. Diese letzte Reaktion ist bereits ein Hinweis auf die ungewöhnliche Reaktivität von **1**, denn ein typisches Trialkyloxoniumion würde sofort die Rückreaktion zum entsprechenden Dialkylether und Alkylbromid eingehen.

Es konnten keine Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse von  $\mathbf{1}^+\text{Br}^-$  erhalten werden, doch ein Anionenaustausch lieferte geeignete Kristalle der  $\text{PF}_6^-$ - und  $\text{SbF}_6^-$ -Salze. Diese Umwandlungen mögen zunächst zwar als Routineumsetzungen erscheinen, aber die Tatsache, dass die Austauschreaktion in einem zweiphasigen System mit wässrigen Salzlösungen und ohne Zersetzung ablieft, ist wirklich bemerkenswert. Die Autoren belegten die hohe Stabilität von **1** gegen Wasser durch: 1) die Aufnahme eines NMR-Spektrums in  $\text{D}_2\text{O}$ , 2) die Umkristallisation aus Wasser, 3) 72-stündiges Erhitzen des  $\text{SbF}_6^-$ -Salzes in siedendem Wasser und 4) Chromatographieren der beiden Salze an Kieselgel. Ein typisches Trialkyloxoniumion würde unter jeder dieser Bedingungen augenblicklich hydrolysiert, **1** bleibt hingegen intakt. Auch beim Behandeln mit anderen schwachen Nucleophilen wie Alkanolen, Alkanthiolen oder Iodidionen bleibt **1** unverändert. Dies bedeutet allerdings nicht, dass **1** völlig inert ist:  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Nucleophile wie  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CN}^-$  und  $\text{N}_3^-$  werden durch **1** rasch alkaliert.

Ausgehend vom Iodether **11** wurden das Oxatrichin **2** und danach das Oxatrichinacen **3** synthetisiert (Schema 3).

**Schema 3.** Syntheseweg zu Oxatrichinen **2** und Oxatrichinacen **3**.

Da die Bildung des Oxoniumions in beiden Fällen eine stärkere Säure erforderte, die ein schwach nucleophiles Anion besitzt, wurde  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{H}$  verwendet. **2** und **3** sind allylische Analoga von **1** und sollten eine höhere Reaktivität gegen Nucleophile aufweisen, was auch nachgewiesen wurde. In Gegenwart von Wasser unterliegt das Kation **3** einer glatten

Ringöffnung zur direkten Trienolverstufe, in  $\text{CD}_3\text{CN}$  dagegen konnte sein NMR-Spektrum aufgenommen werden; ein typisches Meerwein-Salz hätte dieses Lösungsmittel unter Bildung eines Nitriliumions alkyliert. Die Reaktivität des Kations **2** liegt erwartungsgemäß zwischen denjenigen von **1** und **3**.<sup>[9]</sup>

Die NMR-Spektren zeigen die typischen Tieffeldverschiebungen der Protonen und Kohlenstoffatome in unmittelbarer Nachbarschaft zum kationischen Sauerstoffzentrum. So erscheinen die Methinprotonen von **1** bei  $\delta = 5.4$  ppm und unterscheiden sich damit nur geringfügig von den  $\alpha$ -Methylenprotonen von **4** ( $\delta = 5.3$  ppm). Dagegen befindet sich das Signal der Methinprotonen von **3** bei  $\delta = 6.8$  ppm; diese zusätzliche Tieffeldverschiebung von ca. 1.5 ppm kann dem doppelten Allylcharakter der Position zugeschrieben werden. Auch die Verschiebungen in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **1–3** und **4** unterscheiden sich nicht wesentlich.

Die Kristallstrukturdaten von **1** und **4** lassen einige Unterschiede zwischen den beiden Verbindungen und im Vergleich zu anderen einfachen Oxoniumionen erkennen. Beispielsweise wurden für  $\text{Me}_3\text{O}^+\text{AsF}_6^-$  C-O-Bindungslängen von 1.47 Å und C-O-C-Bindungswinkel von 113.1° bestimmt.<sup>[10]</sup> Im Kation **4** sind die Bindungen länger (1.51 Å) und die Bindungswinkel spitzer (durchschnittlich 110.5°), und bei **1** sind diese Abweichungen sogar noch ausgeprägter (1.54 Å bzw. 109.8°). Aus rein struktureller Sicht würde man annehmen, dass **1** wegen der längeren Bindungen und spitzeren Winkel reaktiver sein sollte, was eindeutig nicht zutrifft.

Welchem Umstand verdanken die Kationen **1–3** dann ihre bemerkenswerte Reaktionsträgheit? Die plausibelste Erklärung ist zugleich eine der einfachsten – die Ringspannung. Ein nucleophiler Angriff auf **1–3** öffnet das tricyclische Gerüst zu einem Bicyclo[5.2.1]decan, das einen energiereichen Achtring enthält. Dagegen führt der nucleophile Angriff auf **4** zu einem energetisch erheblich günstigeren Bicyclo[3.3.1]nonan mit zwei Sechsringen. Mit dem gleichen Argument lässt sich auch erklären, warum das Bicyclo[5.2.1]decan-Gerüst von **12** leicht mit  $\text{HBr}$  unter Bildung von **1** aufzubrechen ist, der Ringschluss des Bicyclo[3.3.1]nonan-Gerüstes von **6** zur Herstellung von **4** hingegen drastischere Bedingungen wie  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{H}/(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$  erfordert. Auch wenn es so nicht geplant war: Der Einbau des dreiwertigen Sauerstoffatoms als Strukturelement in das tricyclische Gerüst von **1–3** verleiht diesen Trialkyloxoniumionen die beispiellose kinetische Stabilität.

Oxoniumionen gehören zu den Grundlagen der organischen Chemie – umso eindrucksvoller ist die Entdeckung einer neuen Untergruppe dieser Verbindungen mit den einzigartigen Eigenschaften, wie sie von Mascal et al. beschrieben wurden. Wie lässt sich diese Leistung noch übertreffen? Die Autoren weisen zu Recht darauf hin, dass das verbliebene freie Elektronenpaar am Kation **1** für weitere Reaktionen verfügbar ist. Könnten derartige Oxoniumionen protoniert oder alkyliert werden, sodass nachweisbare oder sogar isolierbare Spezies mit erweiterter Valenzschale wie  $\text{R}_3\text{OH}^{2+}$  oder  $\text{R}_4\text{O}^{2+}$  entstehen? Der Gedanke einer möglichen Herstellung solcher „stabilen“ hypervalenten Spezies, die seit langem als Zwischenstufen in zahlreichen Studien von Olah et al. angenommen werden,<sup>[11]</sup> ist äußerst interessant. Ich je-

denfalls freue mich auf künftige Berichte über dieses faszinierende Thema.

Online veröffentlicht am 16. Januar 2009

- [1] a) H. Meerwein, K. Bodenbenner, P. Borner, F. Kunert, K. Wunderlich, *Justus Lieb. Ann. Chem.* **1960**, 632, 38–55; b) H. Meerwein, *Org. Synth.* **1966**, 46, 113–115.
- [2] G. A. Olah, K. K. Laali, Q. Wang, G. K. S. Prakash, *Onium Ions*, Wiley, New York, **1998**.
- [3] M. Mascal, N. Hafezi, N. K. Meher, J. C. Fettinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 13532–13533.
- [4] H. Hopf, *Classics in Hydrocarbon Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**. Trichinan ist der Trivialname für das Tricyclo[5.2.1.0<sup>4,10</sup>]decan-Gerüst.
- [5] M. Etzkorn, R. Anisfeld, T. Li, H. Buchholz, G. Rasul, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 4555–4558.
- [6] F. Klages, H. A. Jung, *Chem. Ber.* **1965**, 98, 3757–3764.
- [7] J. A. Peters, B. van de Graaf, P. J. W. Schuyl, T. M. Wortel, H. van Bekhum, *Tetrahedron* **1976**, 32, 2735–2739.
- [8] R. W. Thies, M. Gasic, D. Whalen, J. B. Grutzner, M. Sakai, B. Johnson, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 2262–2269.
- [9] M. Mascal, persönliche Mitteilung.
- [10] E. Lork, B. Gortler, C. Knapp, R. Mews, *Solid State Sci.* **2002**, 4, 1403–1411.
- [11] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, M. Barzaghi, K. Lammertsma, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1032–1035.

**Erlebnis Wissenschaft**  
... für alle, die mehr wissen wollen

Georg Schwedt  
*Betörende Düfte, sinnliche Aromen*  
2008, 212 S. m. 49 Abb. Geb.  
€ 24,90. ISBN 978-3527-32045-5

Georg Schwedt  
*Wenn das Gelbe vom Ei blau macht*  
Sprüche mit versteckter Chemie  
2008, 210 S. m. 40 Abb. Geb.  
€ 24,90. ISBN 978-3527-32258-9

John Emsley  
*Leben, lieben, liften*  
Rundum wohlfühlen mit Chemie  
2008, 274 S. Geb.  
€ 24,90. ISBN 978-3527-31880-3

\*Der Euro-Preis gilt nur in Deutschland



Schwedt, G.

### Betörende Düfte, sinnliche Aromen

2008, 212 S. m. 49 Abb. Geb.  
€ 24,90. ISBN 978-3527-32045-5

Was haben Wohlgerüche mit Chemie zu tun? Eine ganze Menge! Orangenöl, Rosenwasser und Vanille, all dies besteht aus Stoffen, die im Zusammenspiel von Nase und Gehirn einen Dufteindruck hervorrufen. Schwedt nimmt uns mit auf eine sinnliche Reise in die Welt der Wohlgerüche, von den mystischen Anfängen bis zur industriellen Duftproduktion.

Schwedt, G.

### Wenn das Gelbe vom Ei blau macht

Sprüche mit versteckter Chemie  
2008, 210 S. m. 40 Abb. Geb.  
€ 24,90. ISBN 978-3527-32258-9

Dem Autor gelingt es auch in diesem Band, den Leser für sein Fachgebiet zu begeistern – das ist doch »klar wie Kloßbrühe«. Es ist überraschend,

wieviel naturwissenschaftliche Erkenntnis bereits in alten, überlieferten Sprüchen steckt. Selten wurde chemisches Basiswissen auf so unterhaltsame Weise vermittelt!

Emsley, J.

### Leben, lieben, liften

Rundum wohlfühlen mit Chemie

2008, 274 S. Geb.  
€ 24,90. ISBN 978-3527-31880-3

»Rundum wohlfühlen mit Chemie« – wie kann das gehen? Der Bestsellerautor Emsley erklärt es uns! Chemie berührt und bereichert unseren Alltag ganz konkret: Medikamente, Waschmittel, Shampoo entfalten ihre Wirkung schließlich dank Chemie. Also, kein Grund für Berührungsängste!

 **WILEY-VCH**

WILEY-VCH · Postfach 10 11 61 · D-69451 Weinheim  
Fax: +49 (0) 6201-60 6184 · service@wiley-vch.de

[www.wiley-vch.de/erlebnis-wissenschaft](http://www.wiley-vch.de/erlebnis-wissenschaft)