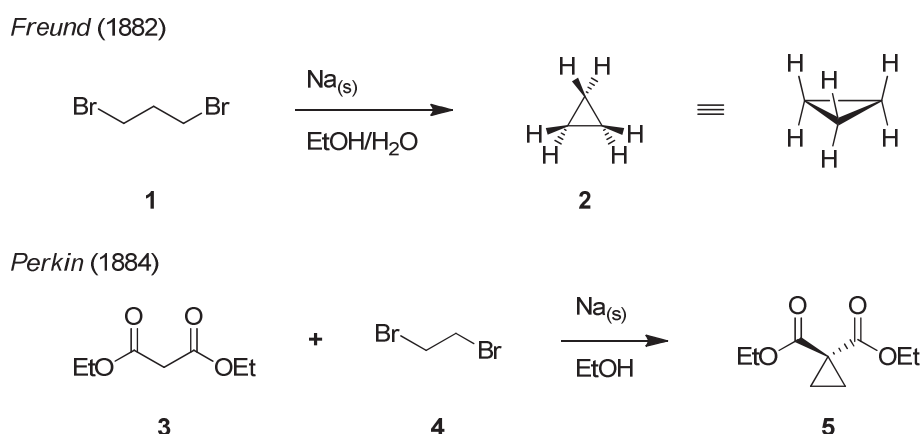




# 1 Einleitung

## 1.1 Cyclopropane

Cyclopropane stellen in der organischen Chemie einen in ihrer Struktur einzigartigen und gerade deshalb sehr wichtigen Synthesebaustein dar.<sup>[1]</sup> Die erstmalige Darstellung des einfachsten cyclischen Alkans, noch unter dem damals geläufigeren Namen Trimethylen veröffentlicht, gelang bereits 1882 durch *A. Freund* (Schema 1.1). Ihm gelang es sowohl die korrekte Struktur dieses Propenisoners zu postulieren als auch eine reproduzierbare Synthese mit verhältnismäßig guten Ausbauten zu realisieren. Hierbei wurde die Wirkung von elementarem Natrium auf 1,3-Dibrompropan **1** erprobt und nach erfolgreicher intramolekularer *Wurtz*-Reaktion ein Zugang zum Cyclopropan **2** ermöglicht.<sup>[2]</sup>



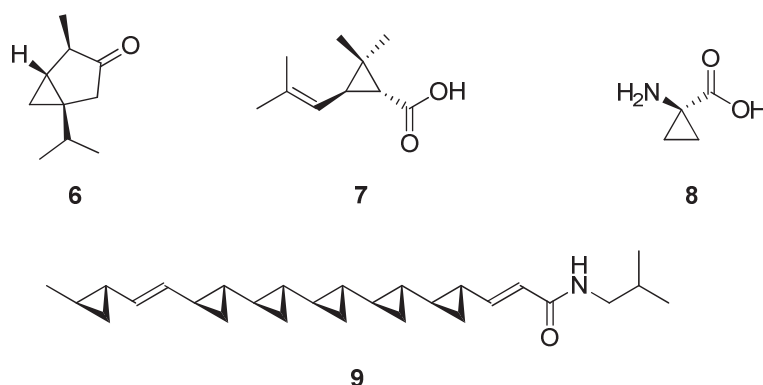
**Schema 1.1:** Synthese des Cyclopropanes **2** nach *Freund* (oben) und des Cyclopropanedicarbonsäureesters **5** nach *Perkin* (unten).

Ein etwa sechs Jahre später veröffentlichter Artikel durch *Gustavson* zeigte eine deutliche Verbesserung der Ausbeute durch die Verwendung von Zinkstaub in wasserhaltigem Ethanol.<sup>[3]</sup> Erst mit der Entdeckung des Cyclopropanes als generelles Anästhetikum begann 1935 die industrielle Massenproduktion in einem zweistufigen Prozess, welcher zunächst von der Chlorierung des *n*-Propans ausging und anschließend durch geringfügig optimierte Bedingungen analog *Gustavson* zur Darstellung des Trimethylens genutzt wurde.<sup>[4]</sup> Der Aufbau eines substituierten Cyclopropan-Derivats konnte 1884 durch *Perkin* bewerkstelligt werden (Schema 1.1). Dazu wurde zu einer Lösung aus elementarem Natrium in absolutem



Ethanol eine Mischung aus Malonsäurediethylester (**3**) und 1,2-Dibromethan (**4**) gegeben und anschließend nach aufwändigem Reinigungsprozess der Diester **5** erhalten werden.

Zu dieser Zeit war die chemische Gemeinschaft davon überzeugt, dass in Naturstoffen neben einigen fünfgliedrigen Ringsystemen hauptsächlich Cyclohexan-Derivate zu finden sind und daher hätte niemand vermutet, dass auf biosynthetischem Wege Cyclopropane eingebaut werden könnten. Trotzdem findet man heute Dreiringstrukturen in substituierter Form in einer Fülle von bekannten Naturstoffen wieder.<sup>[5]</sup> Dominierend sind hierbei die Substanzklassen der Terpene und der nicht-proteinogenen Aminosäuren. Nur wenige Jahre nach der Darstellung des kleinsten cyclischen Alkans **2** isolierte der Göttinger Chemiker *O. Wallach* eine Vielzahl unterschiedlicher Terpene, wie beispielsweise Sabinen oder Thujon, in welchen er dreigliedrige Kohlenstoffringe identifizierte. Letzteres, nämlich speziell das (+)- $\alpha$ -Thujon (**6**), wurde seinerseits aus dem Öl des Lebensbaums (*Thuja occidentale*) gewonnen und ist zusammen mit seinen drei weiteren Isomeren außerdem Bestandteil von Wermut, Rosmarin und Echtem Salbei.<sup>[1,6]</sup>

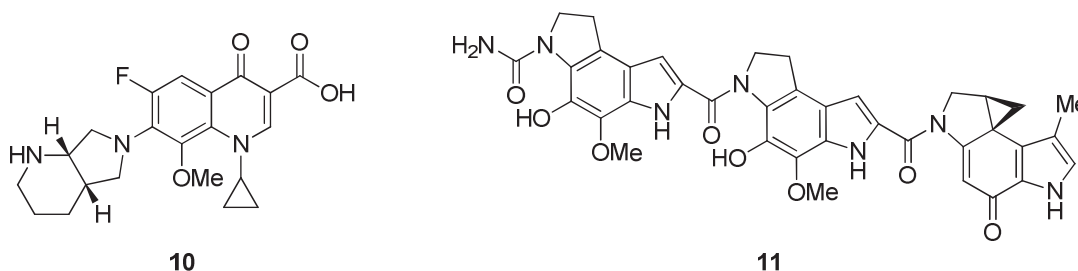


**Abbildung 1.1:** Strukturen bekannter Naturstoffe mit Cyclopropan-Einheit: (+)- $\alpha$ -Thujon (**6**), (+)-*trans*-Chrysanthemumsäure (**7**), 1-Aminocyclopropan-1-carbonsäure (**8**) sowie das oligoverknüpfte Derivat U-106305 (**9**).

Ein weiterer bedeutender Naturstoff ist die Chrysanthemumsäure, welche 1924 durch *Staudinger* und *Ruzicka* identifiziert wurde. Sie stellt vermutlich das erste natürliche Cyclopropan-Derivat mit einer beachtenswerten biologischen Aktivität dar. Eines der vier Stereoisomere, die in Abbildung 1.1 gezeigte (+)-*trans*-Chrysanthemumsäure (**7**), ist ein wesentlicher Baustein der Pyrethrine, welche eine enorme Wirksamkeit als Insektizid zeigen und deshalb noch heute aus den Blüten verschiedener Arten der Wucherblumen



(*Tanacetum*) isoliert werden.<sup>[7]</sup> Auch in üblichen natürlichen Rohstoffen, wie beispielsweise in Äpfeln und Birnen, finden sich Substanzen, die Dreiring-spezifische Strukturen aufweisen. Die 1-Aminocyclopropan-1-carbonsäure (**8**) spielt eine entscheidende Rolle bei der Biosynthese des Phytohormons Ethen, welches sowohl das Keimwachstum als auch die Seneszenz bei Pflanzen beeinflusst.<sup>[8]</sup> Eine außerordentlich bemerkenswerte Verknüpfung zeigt der Naturstoff U-106305 (**9**), der insgesamt sechs Cyclopropyl-Einheiten aufweist und durch Fermentation einer Lösung aus *Streptomyces* sp. UC 11136 erhalten wurde. Analytische Untersuchungen ließen schon damals auf eine all-*trans*-Konfiguration der enthaltenen Doppelbindungen und Cyclopropan-Fragmente schließen. Des Weiteren stellte sich schon im Vorfeld der durchgeführten Untersuchungen heraus, dass die Verbindung **9** im großen Maße die Aktivität des Cholesterinester-Transferproteins (CETP) inhibiert.<sup>[9]</sup>



**Abbildung 1.2:** Chemische Struktur der Wirkstoffe Moxifloxacin (**10**) und CC-1065 (**11**).

Cyclopropanmotive werden oft auch in pharmazeutischen Wirkstoffen verwendet (Abbildung 1.2), welche sich einerseits die ungewöhnlichen elektronischen Eigenschaften und andererseits die definierte Raumerfüllung von Cyclopropanen zu Nutze machen. Der sterische Anspruch einer Cyclopropylgruppe, welcher in etwa zwischen dem einer Ethyl- und dem einer *i*-Propylgruppe liegt, wurde zum Beispiel für die Wirkungsweise des Moxifloxacin (**10**) in Anspruch genommen. Hierbei wird durch den Einbau des cyclischen Substituenten die Anwendungsbreite dieses Antibiotikums enorm erweitert. Für manche Wirkstoffe ist das Vorhandensein eines anellierten Cyclopropanes essenziell für die aktive Wirkung. Eine Substanzklasse, welche bedeutsame Eigenschaften im Hinblick auf ihre Verwendung als Antitumormittel hat, sind die Duocarmycine, wobei im Besonderen das CC-1065 (**11**) hierbei intensiv untersucht wurde.<sup>[10]</sup> Seine Wirkung beruht auf der DNA-Alkylierung, welche durch den elektrophilen Angriff von zumeist Nucleobasen am Dreiring sowie anschließender Ringöffnung initiiert wird. Solche Ringöffnungsreaktionen an Cyclopropanen wurden bereits

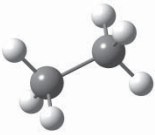
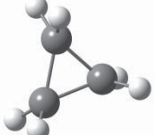
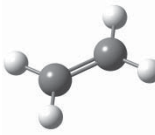


von *Perkin* beobachtet und zunächst auf die extremen Bindungsverhältnisse zurückgeführt.<sup>[11]</sup> Doch zeigte sich, dass die untersuchten Eigenschaften alles andere als trivial sind und einer genaueren Beschreibung bedürfen. Im Folgenden werden einige Bindungsmodelle vorgestellt, welche die einzigartige Stellung des Cyclopropans hervorheben.

### 1.1.1 Physikalische Eigenschaften

Strukturbestimmungen durch Röntgenbeugung anhand des kleinsten Cycloalkans **2** haben ergeben, dass die ekliptisch angeordneten Wasserstoffatome senkrecht zu einer Ebene liegen, welche durch die drei Kohlenstoffatome aufgespannt wird. Beim Vergleich der Bindungsparameter wird deutlich, dass zum einen der C-C-Abstand von 151 pm eher dem Wert einer Einfachbindung entspricht, was in Übereinstimmung mit vergleichbaren Bindungslängen, wie etwa im Ethan-Molekül, gebracht werden kann. Zum anderen weisen aktuellere bindungstheoretische Erkenntnisse sowie experimentelle Befunde, wie beispielsweise die  $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstante von ca. 160 Hz, eher auf eine  $sp^2$ -Hybridisierung hin (Vergleich Tabelle 1.1).<sup>[12]</sup>

**Tabelle 1.1:** Vergleich bindungsrelevanter Parameter von Ethan, Cyclopropan und Ethen.

	Ethan	Cyclopropan	Ethen
Struktur			
Hybridisierung	$sp^3$	$sp^2/sp^3$	$sp^2$
$\Delta H_{\text{C-C}}$ [kJ/mol]	345	270	615
$\sigma_{\text{C-C}}$ [pm]	154	151	134
$\phi$ [°]	111 (C-C-H)	60 (C-C-C)	121 (C-C-H)
$^1J_{\text{CH}}$ [Hz]	125	160	156

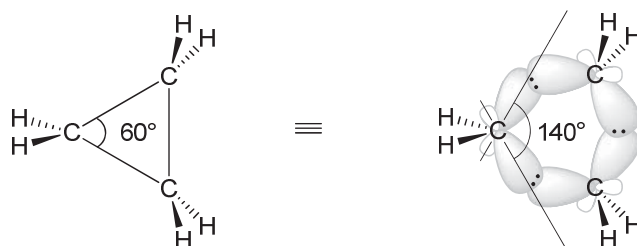
Bereits 1885 untersuchte *A. von Baeyer* die Reaktivität von Drei-, Vier-, Fünf- und Sechsringen und lieferte erste Vermutungen darüber, dass die Spannungsenergie cyclischer Verbindungen in Korrelation mit der Abweichung vom idealen Tetraederwinkel von  $109.5^\circ$  steht.<sup>[13]</sup> Noch heute hat diese Theorie unter dem Begriff *Baeyer-Ringspannung* Bestand,



wobei dieser Energiebetrag beim Cyclohexan per Definition auf den Wert null gesetzt wird.<sup>[14]</sup> Die Hauptfaktoren für die Destabilisierung von kleinen Ringsystemen beruhen einerseits auf der Abstoßung der  $\sigma$ -Bindungselektronen, welche im Fall des Bindungswinkels im Cyclopropanring von  $60^\circ$  den größten Beitrag zur Spannungsenergie liefert und andererseits auf die bereits erwähnte ekliptische Anordnung der Wasserstoffatome (Pitzer-Spannung). Weitere wichtige Einflüsse, wie die gegenseitige sterische Hinderung von H-Atomen auf gegenüberliegenden Seiten (transannulare bzw. Prelog-Spannung) oder eventuelle *gauche*-Wechselwirkungen, wie beispielsweise im Butan zu beobachten, spielen eher eine untergeordnete Rolle bei der Energiebetrachtung des Cyclopropan. Vergleicht man experimentell bestimmte Spannungsenergien der Cycloalkane, ergibt sich für den dreigliedrigen Carbocyclus ein deutlich geringerer Beitrag als theoretisch erwartet. Wiederum nimmt das Cyclopropan eine Sonderstellung ein, welche im Anschluss durch zwei präzisere Bindungsmodelle hervorgehoben wird.

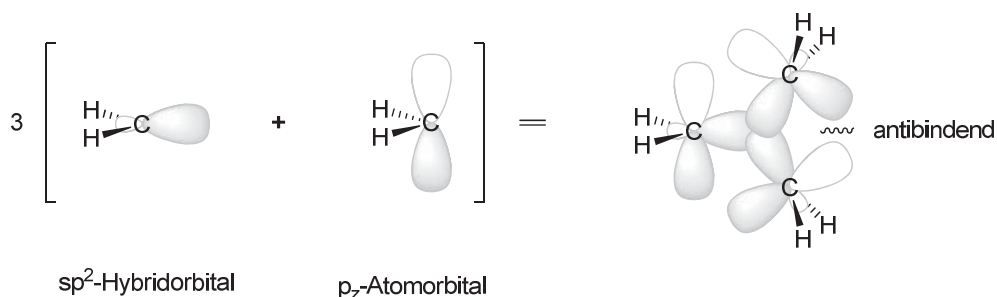
### 1.1.2 Bindungsmodelle nach *Pauling* und *Walsh*

Das Modell streng lokalisierter  $\sigma$ -Bindungen ist für Cyclopropan nicht uneingeschränkt anwendbar. Die Einführung des Bananenbindungskonzeptes durch *Pauling* im Jahr 1931 konnte die vorherrschende Bindungssituation deutlich zutreffender beschreiben.<sup>[15]</sup> Hierbei ging er von einer  $sp^3$ -Hybridisierung aller Dreiring-Kohlenstoffatome aus, wobei die Orbitale in einem Winkel von ca.  $104^\circ$  entgegen der linearen C-C-Bindungsrichtung außerhalb des Cyclopropan überlappen. Dies hat zur Folge, dass nun die maximale Überlappung geringer ausfällt als bei einer herkömmlichen  $\sigma$ -Bindungen üblich. Im Gegensatz zu einem Bindungsmodell, welches direkte Verbindungsachsen zwischen zwei Kohlenstoffatomen und somit einen Interorbitalwinkel von  $60^\circ$  aufweist, beträgt der Bindungswinkel des formal gebogenen Orbitals  $104^\circ$ . Dieser Wert liegt sehr nah am idealen Tetraederwinkel von  $109.5^\circ$  und führt damit zu einer Reduzierung der *Baeyer*-Spannung. Die Bildung des Cyclopropan kann durch eine intramolekulare C-C-Verknüpfung eines Trimethylen-Radikals analog Abbildung 1.3 verdeutlicht werden. Annäherungsweise lassen sich Struktur und Reaktivitäten von Cyclopropan zwar durch das Modell der gebogenen Bindung nach *Pauling* erklären, jedoch zeigen sich Schwachpunkte dieses Modells im Hinblick auf charakteristische Additionsreaktionen und Ringöffnungsreaktionen.



**Abbildung 1.3:** Bananenbindungsmodell am Beispiel des Cyclopropan (2) nach *Pauling*.

Ein alternatives Modell wurde 1947 von *A. D. Walsh* erarbeitet, wobei das Cyclopropan im Gegensatz zum *Pauling*-Modell nicht durch die Verknüpfung von drei Triplett-Methylen-Einheiten, sondern in Analogie zum Ethylenoxid durch Insertion eines Singulett-Methylens in die Ethen-Doppelbindung beschrieben wird.<sup>[16]</sup> Des Weiteren wurde angenommen, dass die Bindungsverhältnisse des Dreirings durch die Kombination der  $sp^2$ -Hybridorbitale und der noch vorhandenen  $p_z$ -Orbitale viel exakter dargestellt werden. Damit konnten relevante Parameter wie der C-C-H-Bindungswinkel von  $120^\circ$  und die ekliptische Anordnung der Wasserstoffatome erklärt werden.



**Abbildung 1.4:** *Walsh*-Modell durch Kombination von drei  $sp^2$ -hybridisierten Methylen-Einheiten.

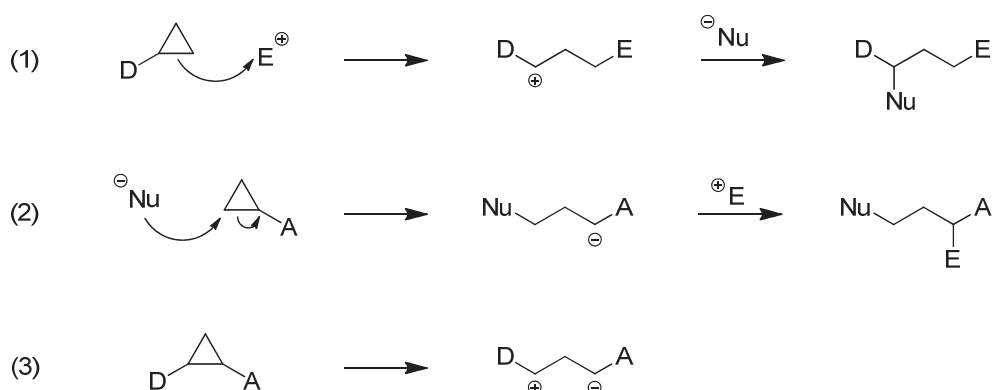
Abbildung 1.4 zeigt die zentrosymmetrische Überlappung von drei  $sp^2$ -Hybridorbitalen im Inneren des Dreirings sowie der Überlappung von drei  $p_z$ -Atomorbitalen außerhalb der Kanten des hypothetischen Dreiecks. Aus der Linearkombination dieser beiden unterschiedlichen Wellenfunktionen lassen sich sechs Molekülorbitale konstruieren, wovon jeweils drei bindenden und drei antibindenden Charakter aufweisen. Durch die Kombination der  $p$ -Orbitale kommt es zwangsläufig zur Bildung einer Knotenebene und somit im besetzten Molekülorbital zu einer antibindenden Kombination (Abbildung 1.4). Anhand dieser Komponente lassen sich weitere, wichtige Eigenschaften von Cyclopropanen ableiten,



welche sowohl die Reaktivität im Hinblick auf Ringöffnungsreaktionen als auch abweichende Bindungsparameter speziell bei Donor-Akzeptor-Cyclopropanen betreffen.

### 1.1.3 Donor-und Akzeptor-substituierte Cyclopropane

Während nicht aktivierte Cyclopropane unmittelbar für eine Vielzahl chemischer Transformationen verwendet werden können,<sup>[17]</sup> benötigen die meisten Dreiring-basierten Synthesemethoden die Aktivierung des Cyclopropanes durch zusätzliche funktionelle Gruppen. Dies können einerseits Donor-substituierte Cyclopropane sein, welche durch geeignete elektrophile Reagenzien geöffnet werden können. Dadurch werden kationische Intermediate zu erhalten, die im nachfolgenden Schritt, eventuell durch ein Nukleophil, weiter umgesetzt werden können (Schema 1.2, Gleichung 1).<sup>[18]</sup>

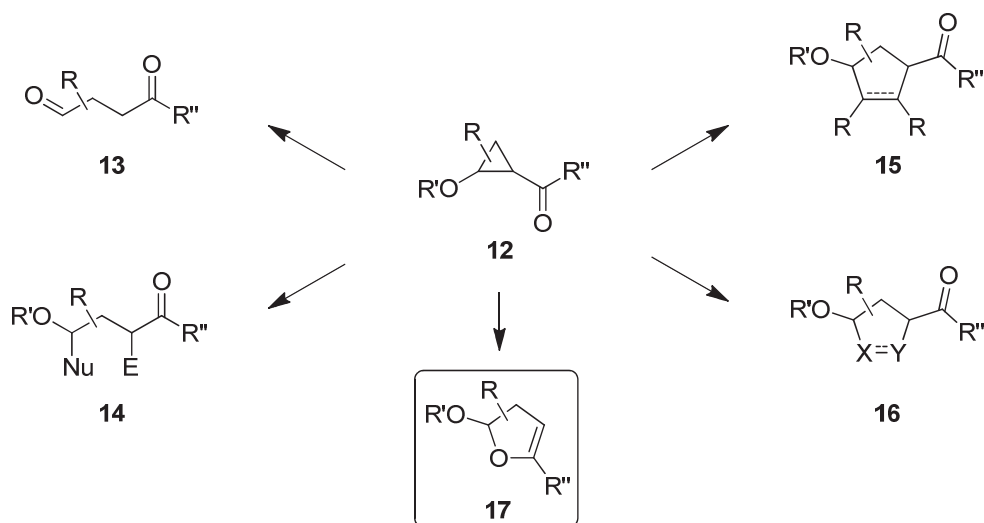


**Schema 1.2:** Ringöffnungen von funktionalisierten Cyclopropanen durch Elektrophile (1) oder Nukleophile (2) sowie Stabilisierung von 1,3-zwitterionischen Intermediaten (3).

Andererseits reagieren Cyclopropane, welche Elektronen-ziehende Gruppen tragen, als Homo-Michael-Akzeptor und können abermals, diesmal durch Angriff eines Nukleophils geöffnet werden und im Anschluss mit einem geeigneten Elektrophil reagieren (Schema 1.2, Gleichung 2). In Kombination sind vicinal-substituierte Donor-Akzeptor-Cyclopropane in vielerlei Hinsicht interessante synthetische Bausteine, da ihre Reaktivität durch die besondere *push-pull*-Anordnung der Substituenten impliziert wird. Wie in Gleichung 3 in Schema 1.2 gezeigt, kann bereits ohne Einwirkung von außen eine zwitterionische Struktur dominant sein. Meist wird aber unter *Lewis*-saurer Bedingungen der elektronenziehende Charakter des Akzeptors nochmals verstärkt, um eine formale Retro-Aldol-Umlagerung



einzugehen, was wiederum zur Bildung eines 1,3-dipolaren Zwischenproduktes führt. Viele Reaktionen, die sich diese Eigenschaft eines 1,3-Dipols zu Nutze machen, können als Prozesse mit formaler Reaktivitätsumpolung gesehen werden und zum Aufbau von 1,4-Dicarbonyl-Verbindungen sowie davon abgeleiteten Derivaten genutzt werden.



**Schema 1.3:** Synthetisch erreichbare Strukturvielfalt ausgehend von Donor-Akzeptor-Cyclopropan **12**.

Ein breites Spektrum von Synthesemöglichkeiten wird durch Cyclopropane zugänglich, welche einerseits mit einem Sauerstoff-Donor versehen sind und andererseits oft Carbonylgruppen als Akzeptor-Substituent tragen. Somit kann eine Fülle von Beispielen mit der allgemeinen Struktur **12** beschrieben werden. Die möglichen synthetischen Transformationen, wie in Schema 1.3 dargestellt, sind sehr vielfältig, wobei die wohl einfachste, dafür wahrscheinlich am häufigsten durchgeführte Umwandlung die Darstellung der 1,4-Dicarbonylverbindung **13** ist. Eine zweistufige Ringöffnungsreaktion mit der Kooperation eines Nucleophils und eines Elektrophils führt zu Strukturen des Typs **14**. Die formale [3+2]-Cycloaddition mit verschiedenen Systemen, welche Doppel- bzw. Dreifachbindungen aufweisen, führt zu fünfgliedrigen Carbocyclen **15** oder entsprechenden Heterocyclen **16**.

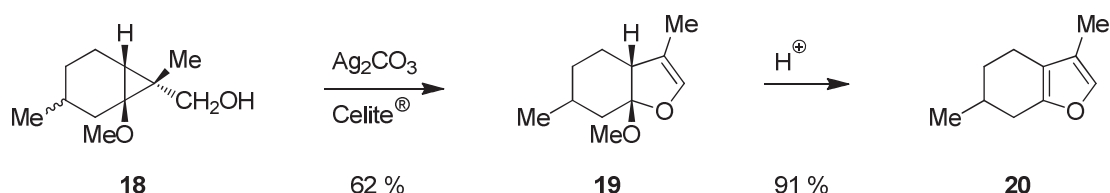
Ein besonderes auch in der Arbeitsgruppe *Wertz* vorhandenes Interesse galt der Synthese von Heterocyclopenten **17**, welche durch den Einfluss eines Carbonylakzeptors eingeleitet wird. Bei einem überwiegenden Teil der Arbeiten, welche fast immer Alkoxygruppen als





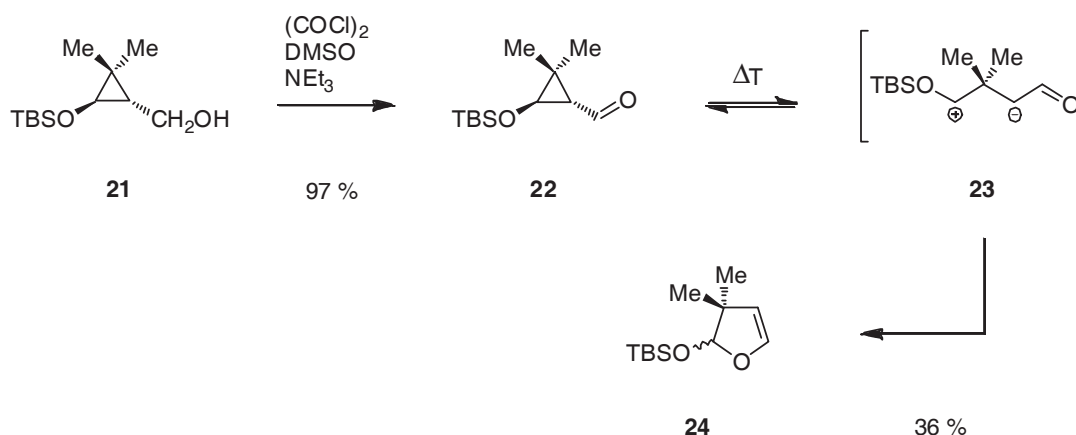
Donor-Substituent aufwiesen, wurden meist die Substituenten auf der Seite des Akzeptors variiert. Dabei wurden Umlagerungsreaktionen sowohl beim Einsatz von Carbonsäurederivaten, wie beispielsweise Alkylestern, als auch bei der Verwendung von Keto- bzw. Formylgruppen beobachtet.<sup>[19]</sup>

Bereits 1977 konnten *Wenkert et al.* zeigen, dass ausgehend von vicinal-substituierten Dreiringen **18** ein Zugang zum hochtoxischen Menthofuran **20** möglich war (Schema 1.4). Hierzu wurde das Ausgangssubstrat **18** mit *Fétizon's* Reagenz umgesetzt und nach anschließender Aufarbeitung das Dihydrofuran **19** mit einer akzeptablen Ausbeute von 65 % isoliert. Das so erhaltene Halbacetal **19** wurde im Abschluss mit katalytischen Mengen *Brønsted*-Säure versetzt, wodurch die neuartige Synthese des Menthofurans **20** erfolgreich abgeschlossen wurde.<sup>[20]</sup>



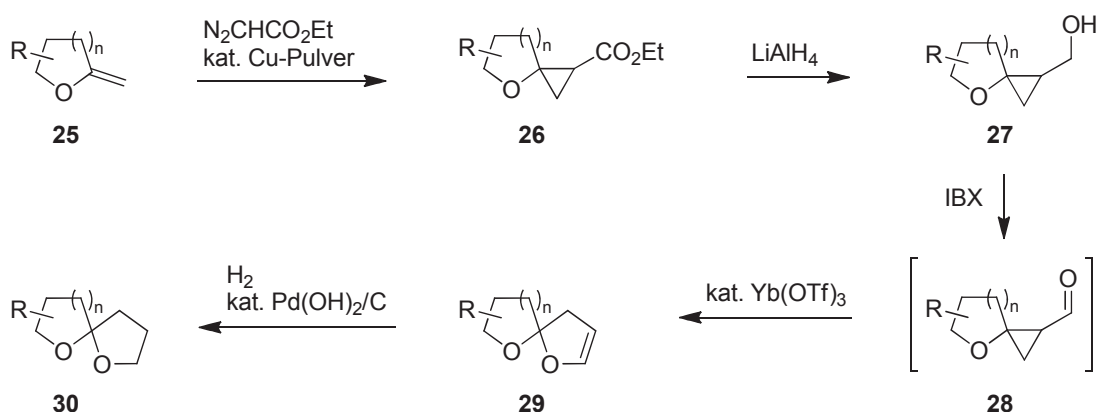
**Schema 1.4:** Synthese von Menthofuran **20** durch Ringerweiterung des Donor-Akzeptor-Dreirings **18** nach *Wenkert et al.*

Erste konkrete Einblicke in den Mechanismus dieser Ringöffnungsreaktion gelangen *Reißig et al.*, welche ein System mit einem Silylether als Donor-Substituent und einem Aldehyd als Akzeptor-Substituent, thermisch behandelten (Schema 1.5). Dazu wurde zunächst die Synthese des Aldehyds **22** durchgeführt, welcher auf der Oxidation des entsprechenden Alkohols **21** unter *Swern*-Bedingungen beruht. Für die anschließende thermische Umlagerung postulieren *Reißig et al.* den 1,3-dipolaren Übergangszustand **23**, da ein konzertierter Ablauf aufgrund sterischer Wechselwirkungen mit der TBS-Schutzgruppe für weniger wahrscheinlich gehalten wurde. Abschließend konnte das Dihydrofuran **24** durch Ringerweiterung des Donor-Akzeptor-Cyclopropans **22** in mäßigen Ausbeuten von 36 % erhalten werden.<sup>[21]</sup>



**Schema 1.5:** Darstellung von Dihydrofuran **24** via postulierter 1,3-zwitterionischer Spezies **23** nach *Reißig et al.*

Bei der Transformation von spiro-anellierten Cyclopropylestern durch Reduktion des Ethylesters zum entsprechenden Alkohol und anschließender einstufiger Oxidation wurde nicht wie erwartet der Aldehyd erhalten, sondern eine Ringerweiterung zur Bildung eines [6.5]-Spiroketal beobachtet. Eine Erweiterung der Substratbreite durch *C. Brand* auf eine Vielzahl unterschiedlicher exocyclischer Enolethersysteme und die Etablierung einer Sequenz aus Cyclopropanierung von Startmaterial **25** unter Zuhilfenahme von Diazoessigester, der nachfolgenden Reduktion des Cyclopropyl-Esters **26** mit Lithiumaluminiumhydrid zum Alkohol **27** und abschließender Oxidation mit IBX sowie dem katalytischem Einsatz von Ytterbium(III)triflat führten zur Synthese einer großen Anzahl von [n.5]-Spiroketalen des Typs **29** via Aldehyd **28** (Schema 1.6).

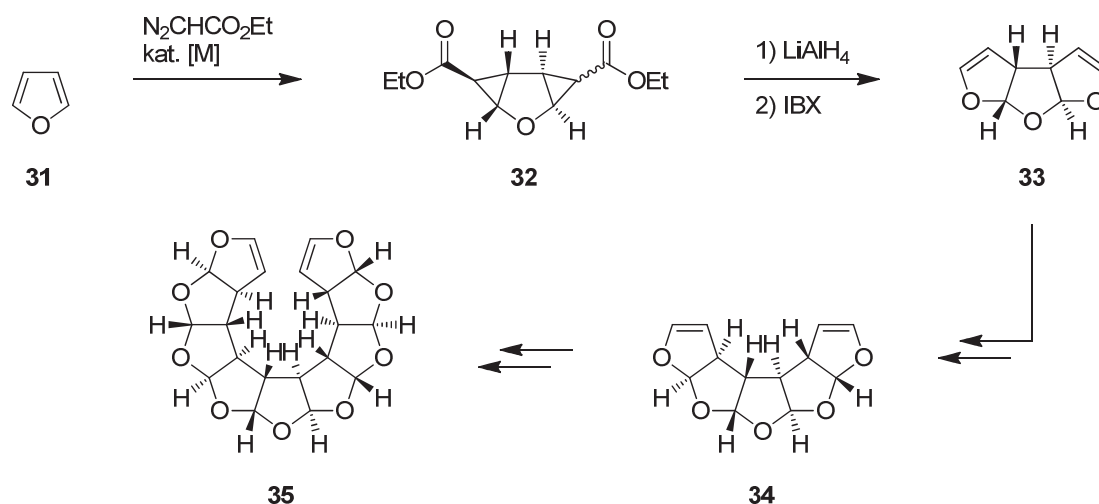


**Schema 1.6:** Bereits durch *Werz et al.* etablierte Synthese von [n.5]-Spiroketalen **29** und **30** auf der Basis exocyclischer Enolether **25**.



Außerdem konnte durch die entsprechende Hydrierung der Enolether-Doppelbindung mit dem Einsatz katalytischer Mengen Palladium(II)hydroxid unter einer Wasserstoff-Atmosphäre ein Zugang zum gesättigten Ketal **30** geschaffen werden.<sup>[22]</sup>

Die Ausweitung des Projekts auf endocyclische Systeme, insbesondere die Anwendung der oben genannten repetitiven Synthese auf Furan (**31**), wurde bereits in der Arbeitsgruppe um *Wurz* durchgeführt (Schema 1.7). Erfolge, welche sich aus der Umsetzung einer endocyclischen Doppelbindung ergaben, waren einerseits eine Anellierung des Eduktes anstelle einer Spiro-Verknüpfung und andererseits die Überführung der Enolether-Einheit des Startmaterials in eine weitere Enolether-Einheit nach erfolgreicher Ringerweiterung.



**Schema 1.7:** Darstellung *anti*-ständiger oligoanellierter Tetrahydrofurane.

Die analoge Synthese erfolgte zunächst durch die Darstellung des Diesters **32** und der anschließenden Umwandlung in das dazugehörige  $O,O$ -Bisacetal **33** durch eine Sequenz aus Reduktion und Oxidation. Durch weiterführende Experimente gelangen ausgehend vom Tricyclus **33** sowohl die Darstellung des Pentacyclus **34** als auch der Aufbau größerer polyanellierter Strukturen, welcher bis zu einer Verknüpfung von neun Tetrahydrofuranen zum Octaacetal **35** maximiert werden konnte.<sup>[23]</sup>



## 1.2 Außergewöhnliche Bindungsverhältnisse der Chalkogene und Halogene

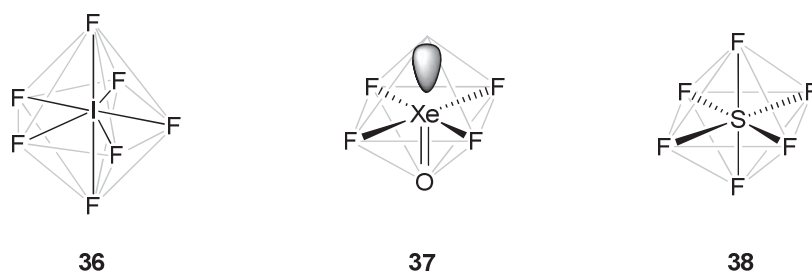
Seit den Anfängen des 19. Jahrhunderts, als Wissenschaftler erstmals die chemische Bindung beschrieben, besteht großes Interesse an der Suche nach ungewöhnlichen Bindungssituationen. In diesem Zeitraum wurden daher nicht nur gespannte Systeme eingehend erforscht, sondern auch Systeme mit hypervalenten und koordinativen Bindungsverhältnissen.

### 1.2.1 Hypervalente Verbindungen

Als Hypervalenz wird generell die positive Abweichung von der Valenzbindungstheorie bezeichnet. Hierbei wird die nach der Edelgaskonfiguration  $s^2p^6$  mögliche Zahl der Außenelektronen, welche somit maximal den Wert acht erreichen kann (Oktettregel nach *Lewis*), in der bindungsrelevanten Schale eines Atoms überschritten. Sie tritt häufig bei Verbindungen der 15. bis 18. Hauptgruppe mit steigender Periode auf und beruht meist auf dem Transfer von Elektronendichte vom zentralen Atom auf die anti-bindenden Molekülorbitale, welche mit elektronenreicheren Liganden gebildet werden. Aufgrund der sehr einfachen Verständlichkeit der Valenzbindungstheorie, welche zumeist von an einem oder zwei Atomen lokalisierten Bindungselektronenpaaren und freien Elektronenpaaren ausgeht, wurde früher noch die Beteiligung der d-Orbitale der Zentralatome an der Bindung angenommen. Mittlerweile wird eine Beschreibung durch elektronenreiche Mehrzentrenbindungen bevorzugt, wobei den Elektronen nicht nur maximal zwei Atomzentren zur Verfügung stehen, wie in der klassischen Betrachtung der kovalenten Bindung, sondern eine Verteilung über alle Atome möglich ist. Dabei werden aus übersichtlichen Atomorbitalen komplexe Molekülorbitale gebildet, die über die Gesamtzahl der Atome delokalisiert sind. Hypervalente Strukturen, welche häufig in Edelgas- oder Interhalogen-Verbindungen beobachtet werden, sind oft sehr genau durch synthetisch arbeitende Gruppen untersucht wurden. Obwohl immer wieder bindungstheoretische



Grenzfälle beobachtet werden, die sich einer exakten Beschreibung entziehen, sind die Bindungsverhältnisse einer Vielzahl solcher Verbindungen mittlerweile gut verstanden.



**Abbildung 1.5:** Ausgewählte Beispiele formal hypervalenter Verbindungen.

Abbildung 1.5 zeigt einige bekannte Vertreter, wie beispielsweise das stark fluorierende Reagenz Iod(VII)heptafluorid (**36**) mit seiner ungewöhnlichen pentagonal-bipyramidalen Struktur. Des Weiteren sind die Strukturen sowohl der sehr reaktiven Edelgasverbindung Xenon(VI)tetrafluoridoxid (**37**) als auch des unter Standardbedingungen gasförmigen Schwefel(VI)hexafluorids (**38**) abgebildet.

## 1.2.2 Onium-Verbindungen

Als Onium-Verbindungen werden Kationen aus den Gruppen der Pnictogene, Chalkogene oder Halogene bezeichnet, welche mit ihren freien Elektronenpaaren eine weitere Bindung (koordinative Bindung) mit einem Proton oder Carbokation eingehen. Im Gegensatz zu den hypervalenten Spezies wird hierbei die Oktettregel durch die Ladungsverteilung nicht verletzt. Des Weiteren weisen solche Strukturen eine tetraedrische Anordnung der Liganden auf, da im Fall der Chalkogene bzw. Halogene die übrigen freien Elektronenpaare einbezogen werden. Onium-Ionen sind meist einfach positiv geladen, wobei Strukturen mit höheren Ladungen als Onium-Dikationen, -Triationen usw. bezeichnet werden. Namensgebend für diese Art der kationischen Strukturen ist das Ammoniumion  $\text{NR}_4^+$ , welches sehr häufig als Gegenion in Salzen, wie beispielsweise Ammoniumchlorid oder Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF), auftaucht. Analog den hypervalenten Verbindungen, die als Kombination von einem neutralen Zentralatom mit angelagerten Radikalen beschrieben werden, können in Onium-Verbindungen die Koordinationszahlen durch Anbindung von Kationen an die freien Elektronenpaare erweitert werden. Eine große Zahl an Untersuchungen auf dem Gebiet der



Onium-Derivate gehen auf Arbeiten von *Olah* und Mitarbeiter zurück, die sich intensiv mit Elektronenmangel-Verbindungen und sogenannten Superelektrophilen beschäftigt haben.<sup>[24]</sup> Ein Hauptaugenmerk seiner Forschung lag auf der Untersuchung von langlebigen elektrophilen Intermediaten, wie Carbokationen<sup>[25]</sup> und verschiedenen Onium-Verbindungen<sup>[26]</sup>, wie beispielsweise Oxonium-, Sulfonium- und Halonium-Ionen.<sup>[27]</sup>

### 1.2.3 Hypervalente Kohlenstoffanaloge der Chalkogene und Halogene

Die organische Synthesechemie konzentriert sich insbesondere auf die Untersuchung hypervalenter Spezies, welche durch die Anlagerung mindestens eines Kohlenstoffrests bzw. in geringerem Maße auch von Protonen an ein zentrales Heteroatom gebildet werden.<sup>[28]</sup> Generell sind hypervalente Halogen-Verbindungen, welche zumindest einen organischen Rest aufweisen, eher für die höheren Homologen dieser Gruppe bekannt. Eine besondere Stellung nehmen hier insbesondere Brom und Iod-Verbindungen ein. Eine Vielzahl neuer Iod-Derivate wurde in den letzten Jahren sehr intensiv untersucht, was zur Entwicklung neuer Strategien und Reagenzien beitrug, die das bereits bestehende Repertoire eines synthetischen Chemikers sinnvoll ergänzen. Abbildung 1.6 zeigt einige sehr bekannte Vertreter, wie die Iod(III)-Spezies *p*-(Difluoriod)-toluol (**39**), die zur Bildung von Kohlenstoff-Fluor-Bindungen eingesetzt wird oder der Iod(VI)-Verbindung 2-Iodoxybenzoesäure (**40**), welche als mildes Oxidationsmittel in der Synthesechemie Verwendung findet. Der Aufbau und die Beschreibung hypervalenter Brom- und Chlor-Verbindungen stellte sich als deutlich komplizierter dar und bis dato existiert nur eine sehr limitierte Anzahl möglicher synthetischer Zugänge.<sup>[29]</sup> Zwar gelangen bereits 1952 die ersten erfolgreichen Darstellungen der  $\lambda^3$ -Broman und  $\lambda^3$ -Chloran-Verbindung **41** und **42** durch Diazotierung eines Halogen- und Amin-substituierten Biphenyls in geringen Ausbeuten,<sup>[30]</sup> doch sind bisher nur wenige weitere Synthesen bekannt. Die einzige geeignete Transformation stellt der Ligandenaustausch am Bromtrifluorid dar, der einen Zugang zu Mono- und Diaryl-Verbindungen, wie dem Diphenyl- $\lambda^3$ -Broman **43** erlaubt.<sup>[31]</sup> Röntgenstrukturen der bereits erwähnten Chlorane bzw. Bromane **41** und **42** zeigen, dass es sich hierbei um eine dreifache Koordination um das zentrale Chalkogen handelt und keine eventuell vermutete salzartige



Struktur vorlag. Im Fall des Fluors gelang bis dato keine Beschreibung einer Struktur, welche sowohl mindestens einen Kohlenstoffrest trägt als auch der Oktettregel widerspricht.

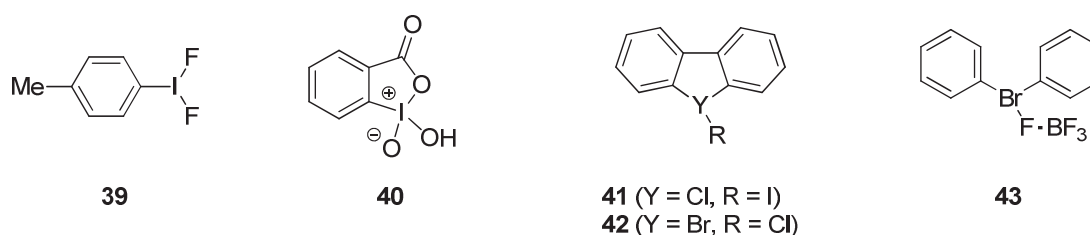


Abbildung 1.6: Hypervalente organische Iod-, Brom- und Chlor-Derivate.

Die Elemente Selen und Tellur zeigen ein sehr breites Spektrum an hypervalenten Verbindungen, welche häufig als neutrale Spezies in der Oxidationsstufe +IV, aber in vereinzelt Beispielen auch mit Oxidationszahlen größer +IV anzutreffen sind. Den beiden deutschen Chemikern *Wittig* und *Fritz* gelang 1952 die erste erfolgreiche Synthese von Tetraphenyltellur, welches als erstes ausschließlich Kohlenstoff-Substituenten-tragendes Beispiel einer hypervalenten Spezies der 16. Gruppe gilt.<sup>[32]</sup> Im Fall des Tellurs konnte 1990 sogar die Synthese einer hexavalenten Struktur, die des ungewöhnlich stabilen Hexamethyltellurs **44**, ermöglicht werden. Bis dato wurde eine große Zahl weiterer Tellur(VI)-Derivate beschrieben.<sup>[33]</sup> Analog zu dem in Abbildung 1.7 gezeigten stabilen Tellur-Spiran **46**<sup>[34]</sup> konnte zunächst ausgehend von 2,2'-Biphenylchalkogenen das Selen-basierte Derivat **45** synthetisiert werden.<sup>[35]</sup>

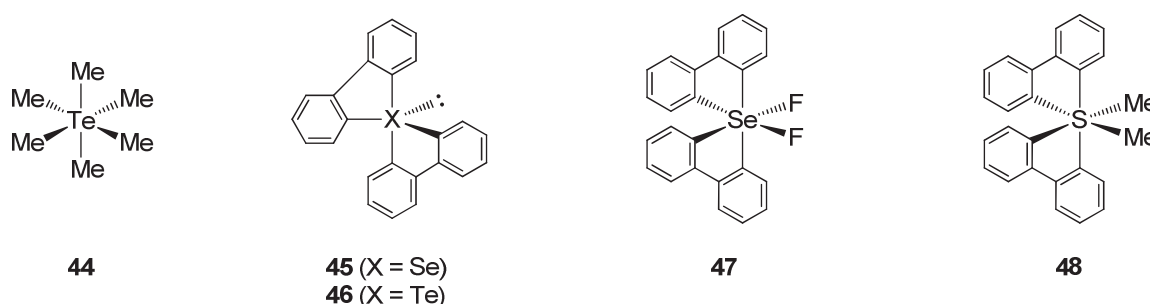


Abbildung 1.7: Hypervalente organische Tellur-, Selen- und Schwefel-Verbindungen.

Generell sind hypervalente Selen-Verbindungen deutlich weniger stabil als entsprechende Tellur-basierte Strukturen, weshalb keine neutralen Organoselene mit Kohlenstoffliganden der Oxidationszahl +VI bekannt sind. Im Gegensatz dazu konnten hexavalente Strukturen der Oxidationszahl +IV, wie beispielsweise das sogenannte Perselenuran **47** mit zwei