

ANGEWANDTE CHEMIE

85. Jahrgang 1973
Heft 5
Seite 183–234

Carbokationen und elektrophile Reaktionen^[1]

Von George A. Olah^[*]

Der allgemeine Begriff Carbokation umfaßt alle Kationen der Kohlenstoffverbindungen. Diese Kationen können in zwei Klassen von wohlcharakterisierten Verbindungen eingeteilt werden: dreibindige („klassische“) Carbenium-Ionen und fünffach koordinierte („nichtklassische“) Carbonium-Ionen. In dieser Übersicht wird die Herstellung stabiler Carbenium- und Carbonium-Ionen sowie die Untersuchung ihrer Struktur (durch NMR-, IR-, Raman- und ESCA-Spektroskopie) besprochen. Die dreibindigen Carbenium-Ionen spielen bekanntlich bei elektrophilen Reaktionen von π - und n -Donorsystemen eine fundamentale Rolle, während die fünffach koordinierten Carbonium-Ionen den Schlüssel zu elektrophilen Reaktionen von σ -Donorsystemen (Einfachbindungen) bilden. Die Fähigkeit von Einfachbindungen, als σ -Donor zu wirken, beruht darauf, daß sie mit Elektrophilen unter Ausbildung von Zwei-Elektronen-Dreizentrenbindungen Carbonium-Ionen ergeben können. Es scheint daher kein prinzipieller Unterschied zwischen den elektrophilen Reaktionen von π - oder σ -Bindungen zu existieren, nur reagieren die ersten viel leichter auch mit schwachen Elektrophilen, während die Umsetzungen der letzteren verschärfte Bedingungen erfordern. Die Rolle der Carbokationen bei elektrophilen Reaktionen von π - und σ -Donorsystemen wird besprochen.

1. Allgemeines Konzept

1.1. Definition und Unterscheidung von Carbenium-Ionen und Carbonium-Ionen

Das Konzept der Carbokationen (dies scheint der logisch richtige Name für alle kationischen Kohlenstoffverbindungen zu sein, da negativ geladene Kohlenstoff-Ionen Carbanionen genannt werden) – abgesehen von den schon um die Jahrhundertwende isolierten hochstabilisierten Triarylcarbenium-Ionen – entstand und reiste durch kinetische und stereochemische Studien sowie durch Produktanalysen bei einer großen Anzahl von Reaktionen, insbe-

sondere von unimolekularen, nucleophilen Substitutionen und Eliminierungen^[2].

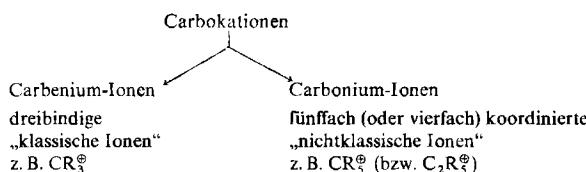
Führende Forscher wie Meerwein, Ingold, Hughes, Whitmore, Bartlett, Nenitzescu, Winstein und andere haben grundlegend zur Entwicklung der modernen Theorie der Carbenium-Ionen beigetragen, d. h. zum Konzept der elektronenarmen, kationischen Zwischenstufen. Die direkte Beobachtung stabiler, langlebiger Carbenium-Ionen, meist in stark sauren („superaciden“) Lösungsmittelsystemen, wurde erst in den letzten Jahren möglich^[3].

Im Laufe unserer fortduernden Untersuchungen der Carbokationen durch direkte Beobachtung langlebiger Spezies zeigte sich immer deutlicher, daß der Begriff der Carbokationen viel umfassender ist, als ursprünglich angenommen wurde, und einer allgemeingültigen Definition bedarf. Solch eine Definition kann nun aufgrund der Erkenntnis geboten werden, daß zwei wohlunterschiedene Klassen von Carbokationen existieren^[4]:

[*] Prof. Dr. George A. Olah
Department of Chemistry,
Case Western Reserve University
Cleveland, Ohio 44106 (USA)

a) Dreibindige („klassische“) Carbenium-Ionen. Sie besitzen ein sp^2 -hybridisiertes, elektronendefizientes zentrales Kohlenstoffatom (mit sechs Elektronen in der Valenzschale), das mit den drei unmittelbar gebundenen Atomen eine ebene Anordnung anstrebt, wenn es nicht durch sterische Einwirkungen oder ein starres Skelett daran gehindert wird. (Es sei darauf hingewiesen, daß auch bei sp -hybridisierten, linearen Acyl-Kationen und Vinyl-Kationen am Kohlenstoffatom beträchtlicher Elektronenmangel auftritt.)

b) Fünffach (oder vierfach) koordinierte („nichtklassische“) Carbonium-Ionen. Sie enthalten fünffach (oder vierfach) koordinierte Kohlenstoffatome (mit acht Elektronen in der Valenzschale), die durch drei Einfachbindungen und eine Zwei-Elektronen-Dreizentrenbindung verknüpft sind (letztere entweder zu zwei zusätzlichen bindenden Atomen oder unter Beteiligung eines Kohlenstoffatoms, das bereits durch eine Einfachbindung mit demselben Carbenium-Zentrum verbunden ist).

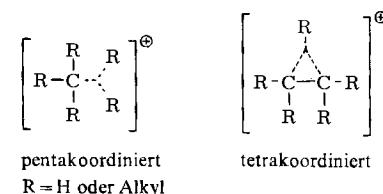


Eine Erweiterung des Elektronenoktetts am Kohlenstoffatom durch Einbeziehung von 3d-Orbitalen erscheint unmöglich, und in der Außenschale des Kohlenstoffatoms können sich nur acht Elektronen aufhalten^[5]. Das Kohlenstoffatom kann also nicht mehr als vier kovalente Bindungen ausbilden. Pentakoordination bedeutet, daß um das zentrale Kohlenstoffatom fünf Liganden in Bindungsdistanz angeordnet sind^[6]. Die schon vor langer Zeit vorgeschlagenen Übergangszustände von S_N2- und S_E2-Reaktionen können dieser Vorstellung entsprechen. Von einer direkten Beobachtung stabiler fünffach koordinierter Spezies in Lösung wurde jedoch erst vor kürzerer Zeit berichtet, als langlebige „nichtklassische“ Ionen in superacidischen Lösungsmittelsystemen untersucht wurden. Überdies wurden S_E2-Substitutionen früher hauptsächlich nur bei Organometall-Verbindungen, z. B. Organoquecksilber-Verbindungen^[7], beobachtet.

Wechselwirkungen von Nachbargruppen mit dem unbesetzten p-Orbital des Carbenium-Ionen-Zentrums können eine Ladungsdelokalisierung bewirken, die zur Stabilisierung des Ions beiträgt. Dies kann durch Atome mit einsamen Elektronenpaaren (n-Donoren), C—H- und C—C-Hyperkonjugation, gebogene σ -Bindungen (z. B. in Cyclopropylcarbenium-Ionen) und π -Elektronensysteme (direkte konjugative oder allylische Stabilisierung) verursacht werden. Dreibindige Carbenium-Ionen können also verschieden starke Delokalisierung aufweisen, ohne tatsächlich in fünffach (oder vierfach) koordinierte Carbonium-Ionen überzugehen. Die definierten Grenzfälle schließen verschiedene Grade der Ladungsdelokalisierung nicht aus, sondern deuten in der Tat auf ein ganzes Spektrum von carbokationischen Strukturen hin.

Im Gegensatz zu den wohldefinierten trivalenten „klassischen“ Carbenium-Ionen waren die „nichtklassischen Ionen“^[8] weniger genau definiert. Das Problem der „klassischen und nichtklassischen Carbonium-Ionen“ war in den vergangenen Jahren Gegenstand lebhafter Auseinandersetzungen^[9]. In der Literatur findet man zu diesem Thema viele Beiträge; eine allgemein akzeptierte Definition für nichtklassische Ionen ging jedoch daraus nicht hervor. Darüber hinaus hat man kein klares experimentelles Kriterium zur Unterscheidung von klassischen und nichtklassischen Ionen gefunden. Brown^[9d] kritisierte (mit Recht) den allzu ausgiebigen Gebrauch „gestrichelter Linien“ in den Strukturformeln der Carbonium-Ionen, ging in seiner Kritik jedoch so weit, daß er die Existenz irgendwelcher σ -delokalizierter (nichtklassischer) Ionen in Frage stellte. Falls solche Ionen existieren, so meinte er, „... a new bonding concept not yet established in carbon structures is required“.

Es sei angedeutet, daß inzwischen nichtklassische Ionen wie das Norbornyl-Kation^[10] experimentell eindeutig nachgewiesen wurden und daß das zur Definition „nichtklassischer Ionen“ notwendige Bindungskonzept darin besteht, sie als fünf- oder vierfach koordinierte Carbonium-Ionen anzusehen, die sich vom CH₅⁺-Ion (Methonium-Ion oder Carbonium-Ion) in gleicher Weise herleiten wie das CH₃⁺-Ion (Methenium-Ion, Methyl-Kation oder Carbenium-Ion) als Stammkörper der dreibindigen Carbenium-Ionen angesehen werden kann.



Wir schlagen vor, der Einfachheit halber Dreizentrenbindungen durch dreieckige gestrichelte Linien abzubilden, die von den drei beteiligten Atomen ausgehen und sich treffen, wie ja auch Zwei-Elektronen-Zweizentrenbindungen durch ausgezogene gerade Linien zwischen den beiden beteiligten Atomen symbolisiert werden. Diese Abbildung kommt einer Darstellung der überlappenden bindenden Orbitale am nächsten. Man muß sich jedoch darüber klar sein, daß der Verzweigungsstelle der gestrichelten Linien kein zusätzliches Atom entspricht.

Hinsichtlich des Carbokationen-Konzeptes ist es zu bedauern, daß die dreibindigen, ebenen Ionen des Typs CH₃⁺ in der angelsächsischen Literatur allgemein als *Carbonium-Ionen* bezeichnet wurden. Faßt man diese Namen als eine anderen -onium-Ionen (Ammonium-, Sulfonium-, Phosphonium-, usw.) analoge Bezeichnung auf, so sollten sie sich auf Carbokationen mit dem höheren Valenzzustand beziehen. Diese sind jedoch offenbar nicht die dreibindigen, sondern die *fünffach koordinierten Kationen* vom Typ CH₅⁺.

In der deutschen und der französischen Literatur verwendete man in der Tat immer mit Vorliebe für die dreibindigen Kationen auch den Namen „Carbenium-Ion“. Wenn

man diese Ionen als protonierte Carbene ansieht, so ist diese Bezeichnung tatsächlich korrekt^[11] und in Einklang mit den IUPAC-Regeln für die Nomenklatur organischer Verbindungen. Wir können demnach einfach zwischen *Carbenium-Ionen* (*dreibindig*) und *Carbonium-Ionen* (*fünf- oder vierfach koordiniert*) unterscheiden^[12].

Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß der Name „Carbenium-Ion“ nur zur Bezeichnung dreibindiger Ionen verwendet werden sollte, und nicht als Sammelnamen aller Carbokationen. Da es sich aber weithin eingebürgert hat, alle Kationen des Kohlenstoffs als Carbonium- oder Carbenium-Ionen zu bezeichnen, erscheint es für eine Übergangszeit ratsam, Präfixe zu verwenden, um zwischen dreibindigen und fünf- oder vierfach koordinierten Ionen zu unterscheiden. Es sei jedoch mit Nachdruck darauf hingewiesen, daß die Nomenklatur in Zukunft einen klaren Unterschied zwischen dreibindigen Carbenium-Ionen und fünffach koordinierten Carbonium-Ionen machen muß.

1.2. Entwicklung der modernen Theorie: kinetische und stereochemische Untersuchungen

Es war eine der kühnsten und fruchtbarsten Ideen der organischen Chemie, daß im Verlauf von Reaktionen, die von nichtionischen Reaktanten zu nichtionischen kovalenten Produkten führen, Carbokationen als Zwischenstufen auftreten können. 1922 machte Meerwein^[13] bei seinen Untersuchungen über die Kinetik der Umlagerung von Camphenhydrochlorid zu Isobornylchlorid die wichtige Beobachtung, daß die Geschwindigkeit dieser Umlagerung ganz allgemein mit der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels zunimmt. Außerdem fand er, daß Metallchloride wie SbCl_5 , SnCl_4 , FeCl_3 , AlCl_3 und SbCl_3 (nicht aber BCl_3 oder SiCl_4) und desgleichen trockenes HCl , die die Ionisation von Triphenylmethylchlorid durch Bildung ionisierter Komplexe begünstigen, auch die Umlagerung von Camphenhydrochlorid beträchtlich beschleunigen. Meerwein zog daraus den Schluß, daß bei der Umwandlung von Camphenhydrochlorid in Isobornylchlorid in Wirklichkeit nicht das Chloratom wandert, sondern sich ein kationisches Zwischenprodukt umlagert. Damit war das moderne Konzept der Carbokationen geboren.

In England befaßten sich seit dem Ende der zwanziger Jahre Ingold, Hughes und ihre Mitarbeiter mit ausführlichen kinetischen Untersuchungen der – wie sie später genannt wurden – nucleophilen Substitutionen am gesättigten Kohlenstoffatom sowie mit polaren Eliminierungsreaktionen^[14]. Die wohlbekannten Arbeiten über die $\text{S}_{\text{N}}1$ - und später die $\text{E}1$ -Reaktion bewiesen die Anwendbarkeit des Carbokation-Konzepts für diese Reaktionen. In einer 1932 begonnenen Reihe von Veröffentlichungen dehnte Whitmore^[15] Meerweins Umlagerungstheorie auf viele andere Reaktionen der organischen Chemie aus.

Die Carbokationen fanden also dank kinetischer und stereochemischer Beweise ihren Platz bei der Erklärung des Ablaufs von organischen Reaktionen. Diese Ionen waren jedoch im allgemeinen nur als sehr kurzlebige Spezies aufgefaßt worden und konnten auf physikalischem Wege nicht direkt bewiesen werden.

1.3. Beobachtung stabiler, langlebiger Ionen

Daß Carbokationen in chemischen Reaktionen allgemein nur vorübergehend existieren, ist die Folge ihrer extrem großen Reaktivität mit beliebigen Nucleophilen. Durch Verwendung stark saurer und sehr schwach nucleophiler Lösungsmittel ließen sich jedoch diese Reaktionen vermeiden. Auf diese Weise wurde es im letzten Jahrzehnt möglich, eine breite Skala *stabiler, langlebiger* Carbokationen zu beobachten.

2. Herstellung und Struktur stabiler dreibindiger Carbenium-Ionen

2.1. Alkylcarbenium-Ionen

2.1.1. Frühere, erfolglose Versuche

Bis vor kurzem wurden Alkylcarbenium-Ionen nur als kurzlebige Substanzen betrachtet^[12]. Die Existenz dieser Ionen war indirekt aus dem Verlauf gewisser Reaktionen abgeleitet worden. Mit Ausnahme von Elektronenstoßmessungen an gasförmigen Ionen konnte man keine andere physikalische oder chemische Methode zum direkten Nachweis einfacher Alkylcarbenium-Ionen. Die Bildung organischer Kationen in der Gasphase durch Elektronenbombardement von Alkanen, Halogenalkanen und anderen Vorläufern war Gegenstand ausgedehnter massenspektroskopischer Untersuchungen^[16]. Eine analoge direkte Beobachtung von Carbenium-Ionen in Lösung gelang nicht.

Der direkte Nachweis von Alkylcarbenium-Ionen (dreibindigen Alkyl-Kationen) wie dem Trimethylcarbenium-Ion (tert.-Butyl-Kation) $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ oder dem Dimethylcarbenium-Ion (Isopropyl-Kation) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}^+$ blieb lange Zeit eine Herausforderung für die Forschung. Eine Vielzahl von Beobachtungen, wie z. B. die Dampfdruckerniedrigung von CH_3Cl und $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ in Gegenwart von Galliumchlorid^[17], die elektrische Leitfähigkeit von Aluminiumchlorid in Alkylchloriden^[18] und von Alkylfluoriden in Bortrifluorid^[19], der Einfluß von Äthylbromid auf das Dipolmoment von Aluminiumtribromid^[20] ließ darauf schließen, daß in Systemen aus Alkylhalogenid und halogenhaltiger Lewis-Säure Alkylcarbenium-Ionen vorkommen. Definierte Salze oder ionische Komplexe konnten jedoch in keinem Fall, auch nicht bei tiefen Temperaturen, sichergestellt werden.

Rosenbaum und Symons^[21] nahmen die Elektronenspektren von Alkoholen und Olefinen in Schwefelsäure auf. Sie fanden bei einer Anzahl einfacher aliphatischer Alkohole und Olefine Maxima um 290 nm und schrieben diese Absorption zuerst den entsprechenden Alkylcarbenium-Ionen zu.

Später befaßten sich Finch und Symons^[22] in einer erneuten Untersuchung nochmals mit der Absorption aliphatischer Alkohole und Olefine in Schwefelsäure und zeigten, daß die Spektren nicht auf die einfachen Alkylcarbenium-Ionen zurückzuführen sind, sondern auf die Kondensationsprodukte, die sich mit der als Lösungsmittel für die eingesetz-

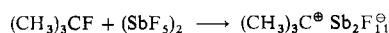
ten Alkohole und Olefine verwendeten Essigsäure gebildet hatten. Für die 290-nm-Absorption im System Isobutylen/Essigsäure/Schwefelsäure soll die protonierte Form des gebildeten Mesityloxids verantwortlich sein.

Deno et al.^[23] untersuchten ausführlich das Schicksal von Alkyl-Kationen in Schwefelsäure und in Oleum. Sie fanden, daß sich ein in Schwefelsäure unlösliches Gemisch von gesättigten Kohlenwasserstoffen (C_4 bis C_{18}) und eine gleiche Menge in der Schwefelsäureschicht lösliches Gemisch von Cyclopentenyl-Kationen bilden. Diese Cyclopentenyl-Kationen zeigen eine starke UV-Absorption bei etwa 300 nm.

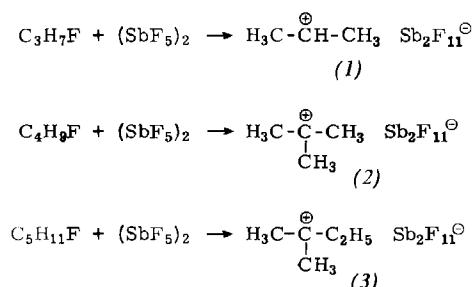
Zusammenfassend kann man also sagen, daß die früheren Versuche, stabile, definierte Alkylcarbenium-Ionen nachzuweisen, keinen Erfolg hatten. Dies gilt sowohl für die Versuche in schwefelsauren Lösungen als auch für die mit Systemen aus Alkylhalogeniden und halogenhaltigen Lewis-Säuren.

2.1.2. Herstellung von Carbenium-Ionen aus Alkylfluoriden in Antimonpentafluorid-Lösungen

Zum ersten Mal berichteten wir 1962 über die direkte Beobachtung von stabilen Alkylcarbenium-Ionen in Lösung^[24-26]. Wir erhielten das Trimethylcarbenium-Ion (tert.-Butyl-Kation), als wir tert.-Butylfluorid in überschüssigem Antimonpentafluorid lösten, welches zugleich als Lewis-Säure und als Lösungsmittel diente. Später wurde festgestellt, daß unter diesen Bedingungen das Gegenion vor allem das dimere Anion $Sb_2F_{11}^-$ ist^[27]. In SbF_5-SO_2 - oder SbF_5-SO_2ClF -Lösungen hingegen ist sowohl SbF_6^- als auch $Sb_2F_{11}^-$ anwesend.



Später nutzten wir die Möglichkeit, Alkylcarbenium-fluoroantimonate durch Lösen von Alkylfluoriden (und in der Folge auch von anderen Halogeniden) in Antimonpentafluorid (rein oder verdünnt mit Schwefeldioxid, Sulfurylchloridfluorid oder Sulfurylfluorid) oder anderen Supersäuren^[28] [insbesondere FSO_3H-SbF_5 (Magische Säure, „Magic Acid“^[29]), $HF-SbF_5$ (Fluoroantimonsäure), s. u.] zu erhalten, in eingehenden Untersuchungen aus, die wir auf alle isomeren C_3 -, C_4 - und C_5 -Alkylfluoride und eine Anzahl höherer Alkylhalogenide ausdehnten.



Aus Propyl-, Butyl- und Pentyfluoriden erhielten wir in überschüssigem Antimonpentafluorid das Isopropyl- (1), tert.-Butyl- (2) bzw. tert.-Amyl-Kation (3) (in Form ihrer Fluoroantimonate).

Die sekundären Butyl- und Amyl-Kationen kann man zwar bei tiefen Temperaturen beobachten, jedoch lagern sie sich leicht zu den stabileren tertiären Ionen um. Ganz allgemein erhält man schließlich in superaciden Systemen aus isomeren Alkylfluoriden die stabilsten tertiären oder sekundären Carbenium-Ionen. Ausgehend von tiefen Temperaturen kann man die Umlagerung zu diesen stabilen Ionen verfolgen.

2.1.3. NMR-Spektren

Die NMR-Spektroskopie ist eines der wichtigsten Hilfsmittel zur Untersuchung von Carbenium-Ionen. Was an den 1H -NMR-Spektren der Alkylfluoride in Antimonpentafluorid-Lösungen vor allem auffällt, ist die ausgeprägte Abschirmung der Protonen bei den Carbenium-Ionen im Vergleich zu den entsprechenden Ausgangs-Alkylfluoriden (Abb. 1, Tabelle 1) und die Abwesenheit von H—F-Kopplung.

Um sicherzugehen, daß wir tatsächlich Alkylcarbenium-Ionen und keine austauschenden Donor-Acceptor-Komplexe erhalten hatten, untersuchten wir auch die ^{13}C -kernmagnetische Resonanz der – wie erwartet werden mußte – positiv geladenen Alkylcarbenium-Ionen^[30].

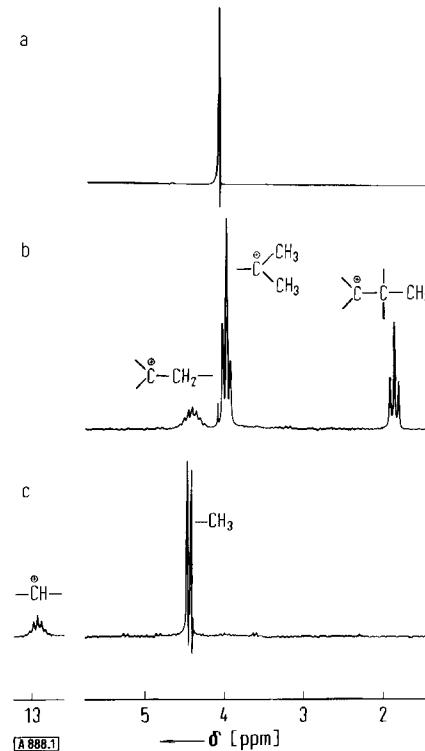


Abb. 1. 1H -NMR-Spektren a) des tert.-Butyl-Kations (2) [Trimethylcarbenium-Ions, $(CH_3)_3C^\oplus$], b) des tert.-Amyl-Kations (3) [Dimethyläthylcarbenium-Ions, $(CH_3)_2C^\oplus-C_2H_5$] und c) des Isopropyl-Kations (1) [Dimethylcarbenium-Ions, $(CH_3)_2C^\oplus H$] (60 MHz, SbF_5-SO_2ClF -Lösung, $-60^\circ C$).

Die ^{13}C -chemische Verschiebung von C^\oplus im tert.-Butyl-Kation [$(CH_3)_3^{13}C^\oplus$] in $SO_2ClF-SbF_5$ -Lösung beträgt bei $-20^\circ C$ $\delta_{^{13}C} = -135.4$ (bezogen auf $^{13}CS_2$), die Konstante der Fernkopplung (J_{CCH}) mit den Methylprotonen ist 3.6 Hz.

Unter den gleichen Bedingungen beträgt die ^{13}C -chemische Verschiebung des C^+ im Isopropyl-Kation $\delta_{^{13}\text{C}} = -125.0$ und die Konstante der Fernkopplung mit den Methylprotonen 3.3 Hz (Abb. 2). Die Konstante der direkten

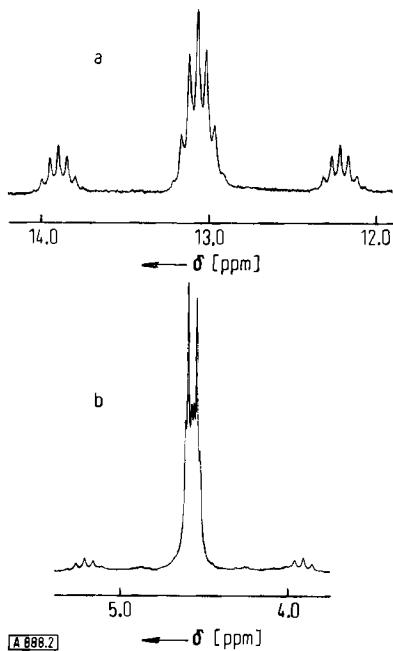


Abb. 2. 100-MHz- ^1H -NMR-Spektrum des Isopropyl-Kations (1), das aus Isopropylchlorid mit um 50% angereichertem ^{13}C -Gehalt an C-2 in $\text{SO}_2\text{ClF}-\text{SbF}_5$ -Lösung dargestellt wurde, bei -60°C . a) Signal der Methingruppe. Dieses besteht aus einem Septett ($J_{\text{HH}}=5$ Hz) mit ^{13}C -Satelliten jeweils 84.5 Hz rechts und links vom Hauptsignal ($J_{\text{CH}}=169$ Hz). b) Signal der Methylgruppen. Die Ionen mit ^{12}C ergeben ein Dublett, die ^{13}C -markierten Ionen hingegen – wegen der Fernkopplung CCH von 3.3 Hz – ein Dublett eines Doublets. Die kleinen Quintette 65.5 Hz rechts und links vom Hauptsignal zeigen, daß sich die ^{13}C -Markierung schon etwas über das Ion verteilt hat („scrambling“). Die Struktur dieser Satelliten erklärt sich aus der Tatsache, daß die Konstanten der Kopplung über drei und vier Bindungen etwa gleich groß sind (5 und 6 Hz).

ten ^{13}C –H-Kopplung beträgt 169 Hz (ein starker Hinweis auf die sp^2 -Hybridisierung des Carbenium-Kohlenstoffatoms kann aus dem linearen Zusammenhang der Kopplungskonstante mit der Hybridisierung erhalten werden; das elektronendefiziente Kohlenstoffatom zeigt 33.8% s-Charakter). Die Proton-Proton-Kopplungskonstante ist 6.0 Hz (Abb. 3).

Der Ersatz einer Methylgruppe im tert.-Butyl-Kation durch Wasserstoff verursacht also eine Abschirmung des C^+ (Verschiebung des $^{13}\text{C}^+$ -Signals um 10.4 ppm nach höherem Feld). Falls ein direkter Zusammenhang zwischen der ^{13}C -chemischen Verschiebung und der Elektronendichte an C^+ existiert, sollte das bedeuten, daß das zentrale Kohlenstoffatom im tert.-Butyl-Kation etwas mehr positive Ladung trägt als das im Isopropyl-Kation.

Die ^{13}C -chemische Verschiebung von C^+ im tert.-Amyl-Kation $[\text{H}_5\text{C}_2\text{C}^+(\text{CH}_3)_2]$ beträgt $\delta_{^{13}\text{C}} = -139.4$, d. h. C^+ ist also stärker entschirmt (Verschiebung des Signals um 4 ppm nach tieferem Feld) als C^+ im tert.-Butyl-Kation. Dieser Unterschied ist viel kleiner als die 17 ppm, die wir bei den entsprechenden C-Atomen der zugrunde

liegenden Alkane fanden, liegt jedoch in derselben Richtung.

Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß auch andere Faktoren als die Elektronendichte die chemischen Verschiebungen beeinflussen können, so daß keine quantitativen Aussagen über die Ladungsdichten auf der Grundlage von NMR-Daten gemacht werden können.

Die Gesamtabschirmungskonstante σ eines bestimmten Kernes kann aufgefaßt werden als die Summe von drei Termen

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_p + \sigma'$$

wobei σ_d der diamagnetische Term, σ_p der paramagnetische Term und σ' ein Term ist, der von den Nachbargruppen herrührt. Der paramagnetische Term, der im Falle von Kohlenstoff der dominierende Beitrag zur Abschirmungskonstante ist, wird vor allem von der Ladungspolarisation, von der Änderung der Bindungsordnung und von der

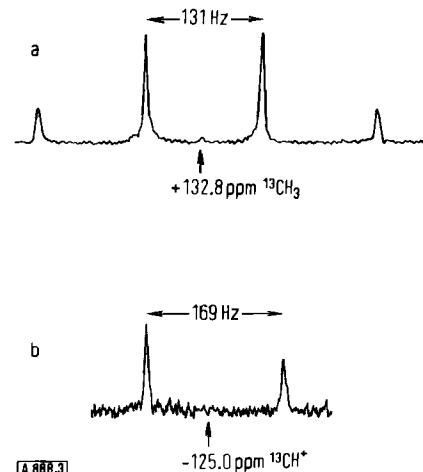


Abb. 3. 25-MHz- ^{13}C -INDOR-Spektrum [30a] des Isopropyl-Kations (1) bei -20°C . Die Spektren erhielten wir, indem wir die Intensität eines der in Abb. 2 gezeigten ^{13}C -Satelliten (Monitorlinie) während der Variation des Störfeldes (frequency sweep) verfolgten. Die beobachteten Signale kommen durch Aufspaltung des Satelliten durch „Tickling“ der verknüpften ^{13}C -Übergänge zustande. Abb. 3a zeigt das dem ^{13}C -Atom der Methylgruppe entsprechende Quartett, Abb. 3b das Dublett des ^{13}C -Atoms der Methingruppe. Abb. 3b wurde von dem bei tiefem Feld des Protonenspektrums liegenden ^{13}C -Satelliten aufgenommen. Der ^{13}C -Übergang bei tiefem Feld ist regressiv, der bei hohem Feld progressiv mit diesem Übergang verknüpft, woraus sich die beobachtete Asymmetrie des ^{13}C -INDOR-Spektrums erklärt. Diese Asymmetrie wird besonders deutlich, wenn man das INDOR-Spektrum mit einem Ticklingfeld kleiner Amplitude aufnimmt.

mittleren Anregungsenergie beeinflußt. Die relative Bedeutung dieser Faktoren muß berücksichtigt werden.

Interessanterweise deuten theoretische Berechnungen eine größere Dichte der positiven Ladung am Carbenium-Zentrum des tert.-Butyl-Kations als am Carbenium-Zentrum des Isopropyl-Kations an (was natürlich nur für die Gasphase gilt).

Die beobachteten großen Entschirmungen (Verschiebungen nach niedrigem Feld) und die Werte der Kopplungs-

konstanten lassen sich schwerlich anders deuten denn als direkter Beweis dafür, daß die zentralen Kohlenstoffatome in den Carbenium-Ionen sp^2 -hybridisiert sind, und daß sie auch eine beträchtliche positive Ladung tragen.

In Tabelle 1 findet man die Parameter der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der kationischen Zentren einiger ausgewählter sekundärer und tertiärer Carbenium-Ionen. Vor

sprechenden deuterierten Ionen stimmen gut mit den Spektren überein, die aufgrund von gewählten Molekülmodellen und Kraftkonstanten berechnet wurden. Man kann also auch die Schwingungsspektren zur Identifizierung stabiler Carbenium-Ionen heranziehen.

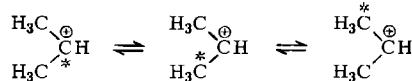
Die Laser-Raman-Spektroskopie ist eine weitere nützliche Methode zur Untersuchung von Carbokationen. Da man

Tabelle 1. Charakteristische NMR-Parameter von Alkylcarbenium-Ionen in $\text{SbF}_5-\text{SO}_2\text{ClF}$ -Lösung bei -70°C .

Ion	^1H -NMR (δ [ppm])					^{13}C -NMR (δ [ppm])		
	CH^\oplus	J_{CH}	J_{CCCH}	$\alpha\text{-CH}_2$	$\alpha\text{-CH}_3$	$\beta\text{-CH}_3$	C^\oplus	
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}^\oplus$ (1)	13	169	3.3		4.5		-125.0	132.8
$(\text{CH}_3)_3\text{C}^\oplus$ (2)			3.6		4.15		-135.4	146.3
$(\text{CH}_3)_2\text{C}^\oplus-\text{C}_2\text{H}_5$, (3)				4.5	4.1	1.94	-139.2	150.1
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}^\oplus(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (4)				4.44	4.16	1.87	-139.4	150.8

allem zu beachten sind die auf weitgehenden positiven Charakter hinweisenden chemischen Verschiebungen ($\delta_{^{13}\text{C}}$) nach niedrigem Feld und die eine sp^2 -Hybridisierung anzeigen den Kopplungskonstanten (J_{CH}).

Wurde das Isopropyl-Kation aus zu 50% markiertem [$2\text{-}^{13}\text{C}$]-2-Chlorpropan durch Lösen in $\text{SO}_2\text{ClF}-\text{SbF}_5$ bei -60°C hergestellt, verteilt sich nach einigen Stunden die ^{13}C -Markierung mit einer Halbwertszeit von einer Stunde gleichmäßig auf alle drei Kohlenstoffatome („scrambling“). Dieses Verhalten läßt vermuten, daß protonierte



Cyclopropan-Zwischenstufen bei der Gleichverteilung der Kohlenstoffmarkierung beteiligt sind (s. u.). Auch beim sek.-Butyl- und tert.-Amyl-Kation wurde eine derartige Gleichverteilung beobachtet (Saunders^[31]).

2.1.4. IR- und Raman-Spektren

Wir haben auch die IR- und die Raman-Spektren der stabilen Alkylcarbenium-Ionen aufgenommen^[25,32]. Diese Spektren sind völlig im Einklang mit der Carbenium-Struktur der Ionen. Die IR-Spektren dieser und der ent-

aus Raman-Spektren ergänzende wertvolle Aussagen über die Symmetrie erhält, kann man sie zur weiteren Ermittlung der genauen Struktur und der Konformation der Ionen heranziehen. Die Raman-Spektren zum Beispiel weisen darauf hin, daß das Trimethylcarbenium-Ion in Magischer Säure^[29] eine Konformation bevorzugt, die der Symmetriegruppe C_{3v} entspricht (Tabelle 2). Das $\text{C}^\oplus(\text{CH}_3)_3$ -Ion besitzt demnach ein ebenes $\text{C}^\oplus(\text{C}_3)$ -Kohlenstoffskelett mit jeweils einem Wasserstoffatom aus jeder CH_3 -Gruppe oberhalb der Ebene der Kohlenstoffatome. Die beiden anderen Wasserstoffatome sind unterhalb dieser Ebene rechts und links symmetrisch zu den C_3 -Achsen angeordnet. Die Raman-Spektren des tert.-Amyl-Kations (des Dimethyläthylcarbenium-Ions), des Pentamethyläthyl-Kations (des Dimethyl-tert.-butylcarbenium-Ions) und des Dimethylisopropylcarbenium-Ions beweisen die gleichartige Struktur dieser Ionen (Abb. 4). Zusätzlich zu den Ergebnissen der ^{13}C -NMR-Spektroskopie geben also auch die IR- und raman-spektroskopischen Untersuchungen einen direkten Hinweis, daß das Carbenium-Zentrum der Alkylcarbenium-Ionen eben (oder nahezu eben) ist.

2.1.5. UV-Spektren

Da in Antimonpentafluorid- und in ähnlichen superaciden Lösungen stabile Alkylcarbenium-Ionen zugänglich sind,

Tabelle 2. Raman- und IR-Frequenzen des tert.-Butyl-Kations (2) und des $[\text{D}_9]$ -tert.-Butyl-Kations; Korrelation mit den Frequenzen von $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ und $(\text{CD}_3)_3\text{B}$.

Spezies	Schwingungsfrequenz [cm^{-1}]											
	$\nu_1, \nu_{12}, \nu_7, \nu_{19}$	ν_2, ν_{13}	ν_{21}	ν_{14}	ν_{15}	ν_{17}	ν_5	ν_{16}	ν_6	ν_9	ν_{10}	ν_{18}
$(\text{CH}_3)_3\text{C}^\oplus$ (2)	2947	2850		1450	1295		667			347	306	
$(\text{CH}_3)_3\text{B}$	2975	2875	1060	1440	1300	1150	906	866	675	973 (486?)	336[a]	320
$(\text{CD}_3)_3\text{C}^\oplus$	2187	2090		1075		980			720		347	300
$(\text{CD}_3)_3\text{B}$	2230	2185		1033	1018	1205			620	870	(287)[b]	(276)[b]

[a] IR-Frequenz.

[b] Berechnet.

ergab sich die Möglichkeit, die UV- und sichtbaren Spektren derartiger Lösungen zu untersuchen. Mit *Waack* und *Pittman*^[33] berichteten wir, daß Lösungen von Alkylcarbenium-Ionen in $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$ bei -60°C kein Absorptionsmaximum oberhalb 210 nm aufweisen. Demnach sind die früher an Lösungen von Alkoholen und Olefinen in Schwefelsäure beobachteten Absorptionsmaxima bei 290 nm aller Wahrscheinlichkeit nach Kondensationsprodukten oder cyclischen allylischen Ionen und nicht den einfachen Alkylcarbenium-Ionen zuzuschreiben^[34].

des Atoms und von der Elektronegativität der daran gebundenen Atome oder Atomgruppen ab. Diese Faktoren sind jedoch bei Kohlenwasserstoffen nahezu bedeutungslos, woraus sich erklärt, warum die oben erwähnten Unterschiede so klein sind.

Da die ESCA-Spektroskopie eine Oberflächenmethode ist, werden die Aufnahmen der ESCA-Spektren der Carbenium-Ionen an ihren eingefrorenen superaciden Lösungen oder an den isolierten Salzen durchgeführt. Die Spektren

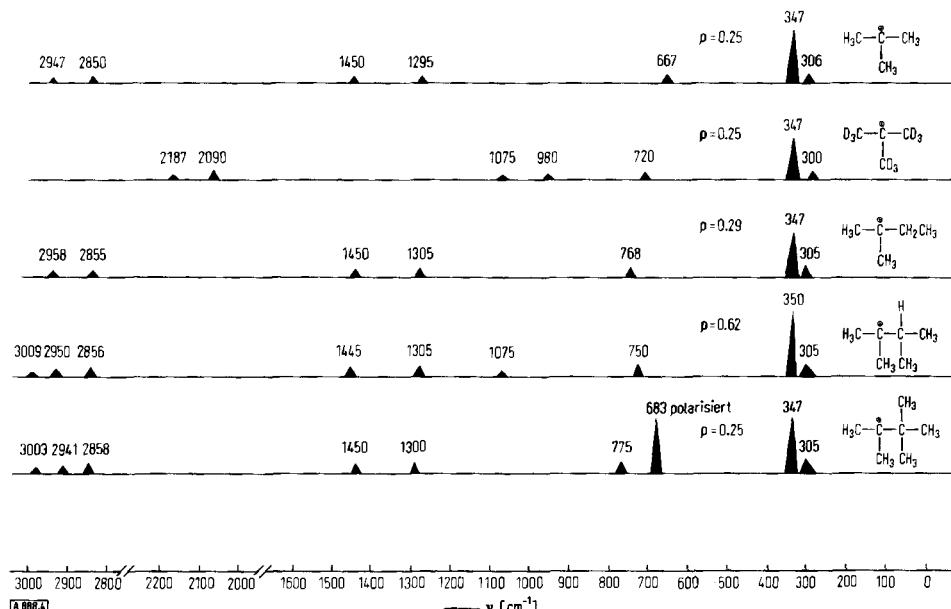


Abb. 4. Schematische Darstellung der Raman-Spektren von Alkyl-Kationen.

2.1.6. ESCA-Spektren

Die ESCA-Spektroskopie von *Siegbahn*^[35] ist eine äußerst nützliche Methode zur Untersuchung von Carbokationen^[36]. In Carbokationen ist die positive Ladung im allgemeinen ungleichmäßig über die verschiedenen Atome des Kohlenstoffgerüstes verteilt. Folglich weisen die 1s-Elektronen verschiedener C-Atome um so größere Bindungsenergien auf, je mehr positive Ladung das entsprechende C-Atom trägt. Bei entsprechend großer positiver Ladung am carbokationischen Zentrum werden die Energiedifferenzen groß genug, um gesonderte Photoelektronenlinien des 1s-Niveaus hervorzurufen.

Im Gegensatz hierzu unterscheiden sich die Bindungsenergien der 1s-Elektronen von Kohlenstoffatomen in verschiedenen ungeladenen Kohlenwasserstoffen nur wenig, d. h. sie liegen in einem ziemlich engen Bereich. So weisen z. B. die Kohlenstoffatome von Neopantan und Benzol praktisch die gleiche Bindungsenergie ihrer 1s-Elektronen auf (290.4 eV). Auch für die Kohlenstoffatome in Äthan (290.6 eV), Äthylen (290.7 eV) und Acetylen (291.2 eV) liegen die Unterschiede in der Bindungsenergie ihrer 1s-Elektronen weit unter der zur Zeit erreichbaren Auflösung bei ESCA-Messungen.

Diese Ergebnisse stehen mit den theoretischen Erwartungen im Einklang. Die Bindungsenergie der Rumpf-elektronen hängt hauptsächlich von der formalen Ladung

wurden bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs aufgenommen^[36].

Die Bindungsenergien E_b sind als Differenz zwischen dem Fermi-Niveau und dem 1s-Energieniveau des Atoms definiert und durch folgende Gleichung gegeben:

$$E_b = E_{hv} - E_{\text{kin}} - \Phi_s$$

Dabei bedeutet E_{hv} die Energie der Erregerstrahlung (z. B. $\text{Al}_{K\alpha}$ -Röntgenstrahlung), E_{kin} die gemessene kinetische Energie des durch die Strahlung herausgeschlagenen Elektrons und Φ_s die Arbeitsfunktion des Spektrometers (die Energie, die aufgewendet werden muß, um das Elektron vom Fermi-Niveau auf das Niveau des freien Elektrons zu bringen). Abbildung 5 zeigt das 1s-Elektronenspektrum (ESCA-Spektrum) des tert.-Butyl-Kations.

In der oberen Kurve in Abbildung 5 erkennt man zwei deutlich getrennte Signale, die sich um $dE_{b,\text{C-C}} = 4 \pm 0.2 \text{ eV}$ unterscheiden. Darunter ist die mit Hilfe eines Kurvenauflösers erhaltenen Kurve abgebildet. Die Flächen unter den Signalen verhalten sich wie 1:3.

Der experimentell ermittelte Unterschied zwischen der Bindungsenergie der 1s-Elektronen der Methyl-Kohlenstoffatome und des Carbenium-Kohlenstoffatoms liegt innerhalb der Grenzen dessen, was man aufgrund von quantenmechanischen ab-initio-Rechnungen zu erwarten

hat (4.45 eV). Auch für eine Reihe anderer Alkylcarbenium-Ionen, wie das tert.-Amyl-Kation (3), erhielten wir mit Mateescu vergleichbare Ergebnisse ($\Delta E_{b+c-c} = 4 \pm 0.2$ eV).

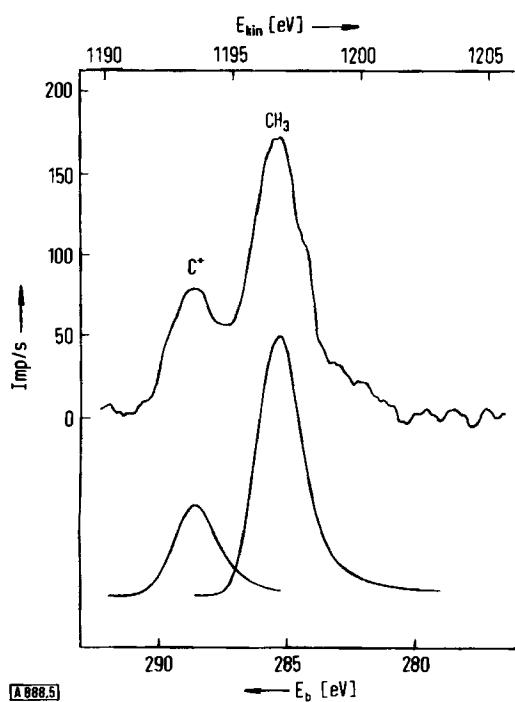
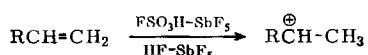


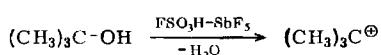
Abb. 5. Kohlenstoff-1s-Elektronenspektrum (ESCA-Spektrum) des tert.-Butyl-Kations (2). E_b = Bindungsenergie, E_{kin} = kinetische Energie.

2.1.7. Herstellung von Carbenium-Ionen aus anderen Ausgangsverbindungen

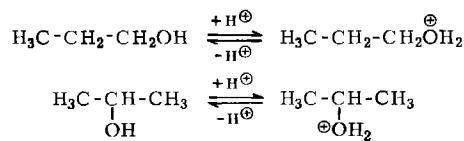
Alkylcarbenium-Ionen können nicht nur aus Halogeniden (die ursprüngliche Methode der Herstellung aus Alkylfluoriden wurde später auch auf Alkylchloride, -bromide und sogar -jodide ausgedehnt), sondern auch aus anderen Vorläufern wie Olefinen durch Lösen in Supersäuren, wie z.B. HF—SbF₅ und FSO₃H—SbF₅^[37, 38], hergestellt werden.



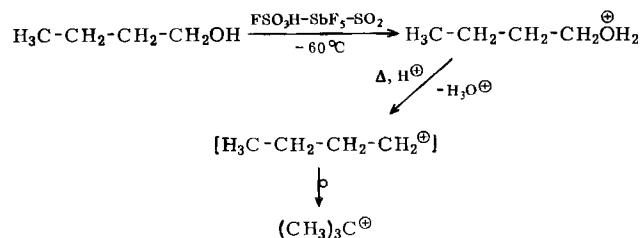
Auch tertiäre und reaktive sekundäre Alkohole geben in Supersäuren wie FSO₃H—SbF₅ (Magic Acid^[29])^[34], FSO₃H sowie SbF₅—SO₂(SO₂ClF) die entsprechenden stabilen Carbenium-Ionen^[39]. Die Herstellung von Alkylcarbenium-Ionen aus Alkoholen zeigt den Vorteil von Lösungsmittelsystemen zunehmender Acidität. Deno^[23] zeigte, daß sich in Schwefelsäure und Oleum aus einfachen aliphatischen Alkoholen cyclische allylische Ionen als Endprodukte bilden. Verwendet man jedoch die extrem starke Säure FSO₃H—SbF₅ („Magische Säure“^[40]), so gelingt es, diese Alkohole zu stabilen tertiären und sekundären Alkylcarbenium-Ionen zu ionisieren, ohne daß weitere Umsetzungen stattfinden.



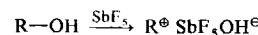
Primäre und weniger reaktionsfreudige sekundäre Alkohole werden in FSO₃H—SbF₅ bei -60°C nur protoniert. Die entstehenden Alkyloxonium-Ionen ($R\overset{\oplus}{O}H_2$) unterliegen bei tiefen Temperaturen keinem oder nur einem sehr langsamem Protonenaustausch mit der Supersäure^[40].



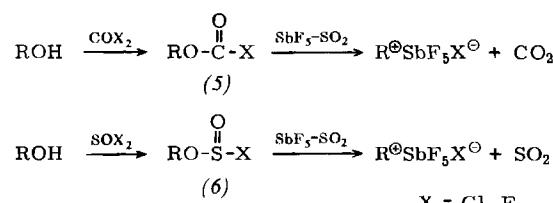
Die Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren erlaubt es, die Kinetik der Dehydratisierung protonierter Alkohole zu den entsprechenden Carbenium-Ionen zu ermitteln^[41].



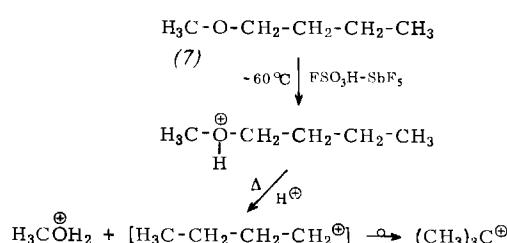
Auch Antimonpentafluorid selbst (rein, oder in SO₂ oder SO₂ClF gelöst) ionisiert Alkohole glatt zu Alkylcarbenium-Ionen.



Wir fanden, daß sich die Schwierigkeiten der Ionisierung primärer (und weniger reaktiver sekundärer) Alkohole bei tiefen Temperaturen in einigen Fällen umgehen lassen, wenn man die Alkohole zuerst mit Thionylhalogeniden oder Carbonylhalogeniden in die entsprechenden Halogenformate (5) oder Halogenosulfite (6) überführt, die dann leicht unter Abgabe von CO₂ bzw. SO₂ in die Ionen übergehen, wenn man sie in SbF₅—SO₂-Lösung ionisiert (fragmentierende Ionisierung)^[37, 43].

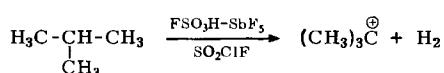


Aliphatische Äther wie (7) werden in starken Säuren protoniert und anschließend (bei höheren Temperaturen) zu Alkylcarbenium-Ionen gespalten^[43].



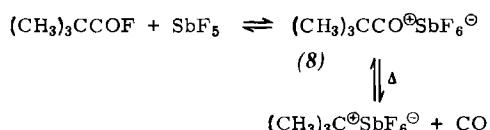
Auf diese Weise wurden auch die Protonierung und die anschließende Ionisierung von Thiolen und Sulfiden untersucht^[44]

Supersäuren wie $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$ und $\text{HF}-\text{SbF}_5$ sind sehr wirksame wasserstoff-abstrahierende Agentien und ermöglichen auch die Herstellung von Carbokationen aus gesättigten Kohlenwasserstoffen^[4,5].



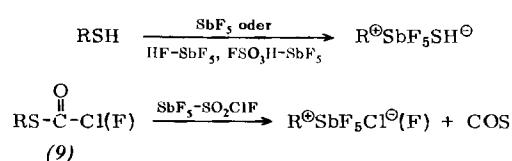
Auch Antimonpentafluorid selbst (ohne Zusatz von FSO_3H oder HF) ionisiert Alkane zu Alkylcarbenium-Ionen. Da aber „reines“ SbF_5 immer noch Spuren HF enthalten kann, ist es fraglich, ob die Reaktion von der Lewis-Säure bewirkt wird.

Auch durch Decarbonylierung von tert.-Alkyloxocarbenium-Ionen kann man Carbenium-Ionen erzeugen, so etwa aus dem tert.-Butyloxocarbenium-Ion (8) (dem Pi-valoyl-Kation)^[26].

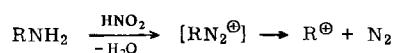


Diese Reaktion ist die umgekehrte Koch-Haaf-Säuresynthese, bei der bekanntlich Carbenium-Ionen mit Kohlenmonoxid reagieren. Tatsächlich konnte das Pivaloyl-Kation aus dem tert.-Butyl-Kation und Kohlenmonoxid erhalten werden^[26,46], und auch andere Carbenium-Ionen reagieren in ähnlicher Weise.

Ebenso wie die analogen Sauerstoffverbindungen lassen sich auch Thiole und Thioäther (Sulfide) als Ausgangsverbindungen für die Darstellung von Alkylcarbenium-Ionen^[47] verwenden; ihre Ionisierung in Supersäuren verlangt jedoch meistens etwas drastischere Reaktionsbedingungen (höhere Temperaturen). Durch fragmentierende Ionisierung haben wir auch aus S-Alkyl-halogen-thiosulfonaten (9) Carbenium-Ionen erhalten^[48].

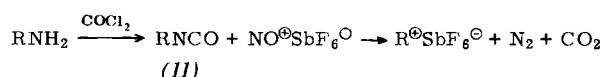
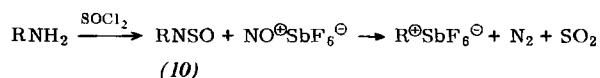


Auch Amine können als Vorstufen für Alkylcarbenium-Ionen dienen. Bei der klassischen Bildung von Carbenium-Ionen durch Desaminierung kommt es zu einer Art Diazotierungsreaktion, bei der eine äquimolare Menge Wasser gebildet wird.



Diese Schwierigkeit kann überwunden werden, wenn die Amine zuerst in die entsprechenden Sulfinylamine (10)

oder Isocyanate (11) übergeführt werden, die bei der Umsetzung mit Nitrosyl- (NO^+) -Salzen unter Abspaltung von N_2 und SO_2 bzw. N_2 und CO_2 und demnach unter Ausschluß von Wasser Carbenium-Ionen ergeben^[49].



2.1.8. Herstellung von Alkylcarbenium-Ionen in anderen als Antimonpentfluorid enthaltenden Supersäuren.

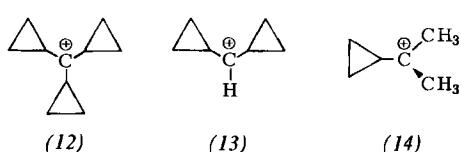
Antimonpentafluorid enthaltende Supersäuren (wie $\text{HF}-\text{SbF}_5$, $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$, $\text{F}_3\text{CSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$) eignen sich zwar am besten für die Herstellung von Carbenium-Ionen, doch lassen sich gelegentlich andere Supersäuren wie $\text{HF}-\text{BF}_3$, $\text{HF}-\text{TaF}_5$ oder Fluoroschwefelsäure mit Erfolg verwenden. In diesen Lösungsmitteln sind die Carbokationen mit Ausnahme von tertiären Ionen jedoch im allgemeinen weniger stabil.

2.2. Cyclopropylcarbenium-Ionen

Roberts^[50] sowie *Hart*^[51] fanden bei ihren Solvolyse-Untersuchungen die ungewöhnliche Stabilität von Cyclopropylcarbenium-Ionen und auch ihre Fähigkeit, Umlagerungen zu unterliegen.

An das positive Zentrum von Carbenium-Ionen gebundene Cyclopropylgruppen wirken stark stabilisierend und delokalisieren die Ladung weitgehend. Die direkte NMR-spektroskopische Beobachtung von Cyclopropylcarbenium-Ionen gibt einen Hinweis auf die Ladungsdelokalisierung.

Das Tricyclopropylcarbenium-Ion (12)^[52] war das erste direkt beobachtete Cyclopropylcarbenium-Ion. Sein NMR-



Spektrum in H_2SO_4 besteht aus einem einzigen scharfen Signal bei $\delta = 2.26$. Nimmt man jedoch das 300-MHz-Spektrum einer Lösung in $\text{SbF}_5-\text{SO}_2\text{ClF}$ auf, so erhält man gut aufgelöste Signale der Methin- und der Methylenprotonen des Cyclopropanringes^[53] (Abb. 6a).

Mit Pittman^[54] beobachteten wir zahlreiche tertiäre und sekundäre Cyclopropylcarbenium-Ionen, wie z. B. das Dicyclopropylcarbenium-Ion (13) (Abb. 6b). Als Lösungsmittel diente im allgemeinen SbF_5-SO_2 oder $FSO_3H-SbF_5-SO_2$. Die NMR-Spektren zeigten bei allen Ionen getrennte Signale der Ringprotonen. Am inter-

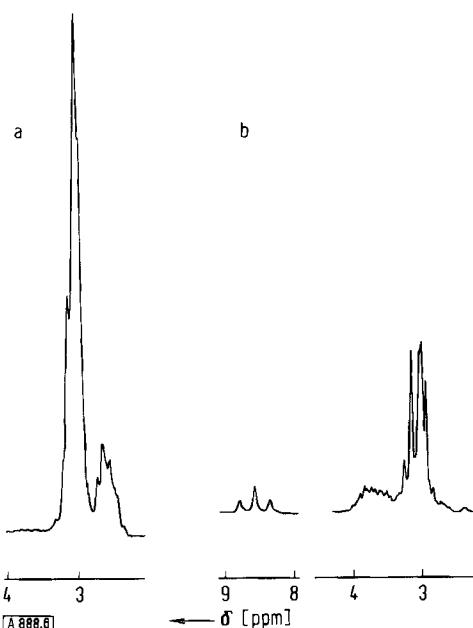


Abb. 6. a) 300-MHz-¹H-NMR-Spektrum des Tricyclopropylcarbenium-Ions (12); b) 60-MHz-¹H-NMR-Spektrum des Dicyclopropylcarbenium-Ions (13).

Die Ebene des Cyclopropanrings liegt parallel zum unbesetzten p-Orbital des Carbenium-Kohlenstoffatoms. In dieser Konfiguration steht eine Methylgruppe *cis*, die andere *trans* zum Cyclopropanring. Die *cis*-ständige Methylgruppe unterliegt nun dem Einfluß der magnetischen Anisotropie des Cyclopropanringes, womit erklärt ist, warum sie stärker abgeschirmt als die *trans*-ständige Methylgruppe ist. Oberhalb –30°C öffnet sich der Ring in FSO₃H–SbF₅-Lösung, und das Ion zersetzt sich, ohne daß es vorher zu einer Koaleszenz der Methyldoubletsen gekommen wäre. Das bedeutet, daß der Ring bei dieser Temperatur nicht frei drehbar ist, die Rotationsbarriere also wenigstens 10 kcal/mol beträgt. Kürzlich gelang es *Kabakoff* und *Namanworth*^[54a], mit Hilfe von Doppelresonanz-Experimenten in SbF₅–SO₂ClF-Lösung die Rotationsbarriere zu 13.7 kcal/mol zu bestimmen.

Im Gegensatz zu den „klassischen“ tertiären und sekundären Cyclopropylcarbenium-Ionen (12)–(14) (bei denen aber natürlich die positive Ladung erheblich über den Cyclopropanring delokalisiert ist, wobei aber der Charakter eines dreibindigen Ions erhalten bleibt) zeigen die primären Cyclopropylmethyl-Kationen den davon völlig unterschiedlichen Charakter nichtklassischer Carbonium-Ionen (siehe Abschnitt 3).

essantesten ist das Spektrum des Dimethylcyclopropylcarbenium-Ions (14) (Abb. 7). Die beiden Methylgruppen sind nicht äquivalent; ihre chemischen Verschiebungen unterscheiden sich um 0.54 ppm. Da in ungeladenen Systemen die Signale von Wasserstoffatomen, die sich oberhalb der Ebene des Cyclopropanrings befinden, um 0.3 bis 0.5 ppm nach höherem Feld verschoben sind, schlossen

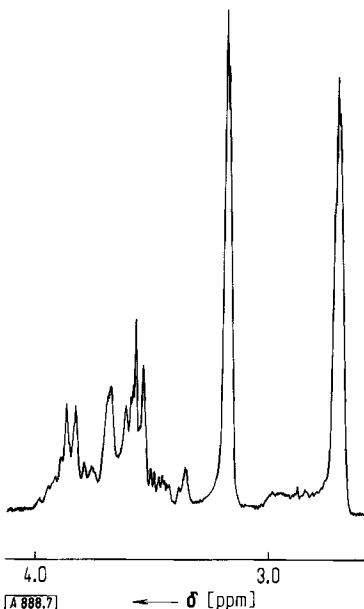
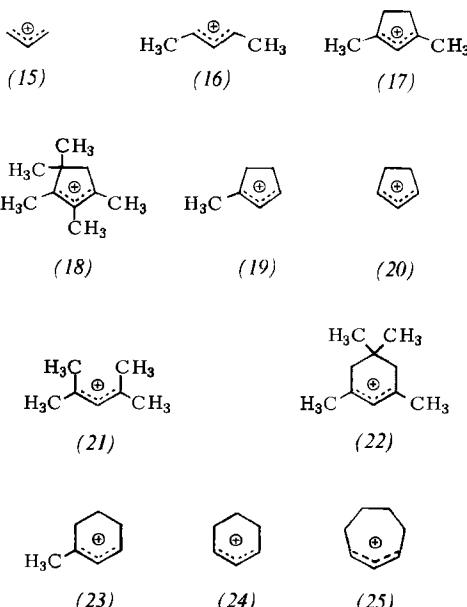


Abb. 7. 100-MHz-¹H-NMR-Spektrum des Dimethylcyclopropylcarbenium-Ions (14).

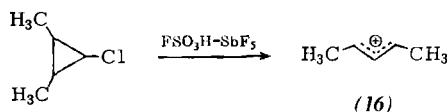
wir, daß der Cyclopropanring senkrecht auf der Ebene des Dimethylcarbenium-Ionen-Zentrums steht („bisected form“).

2.3. Alkenyl-Kationen

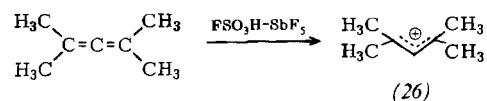
Zahlreiche Alkenyl-Kationen sind heute aus direkter Beobachtung bekannt. Die Arbeiten wurden vor allem von *Deno* und *Richey*^[23, 55], *Sorensen*^[56] und ihren Mitarbeitern sowie unserer Forschungsgruppe^[57] durchgeführt. *Deno* gab einen Überblick über diese Ionen^[23]; die Anzahl bekannter Alkenyl-Kationen hat sich jedoch inzwischen wesentlich vergrößert. Allylartige Kationen sind besonders stabil. Repräsentative Beispiele sind die Ionen (15)–(25).



Die Öffnung von halogensubstituierten Cyclopropanringen unter Bildung von Allyl-Kationen wie (16) wurde ebenfalls untersucht^[58–61].

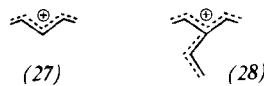


Auch die Protonierung mancher Allene ermöglicht die Herstellung von Allyl-Kationen wie (26), die sonst aus allylischen Ausgangsverbindungen nur schwer zugänglich sind^[62,63].

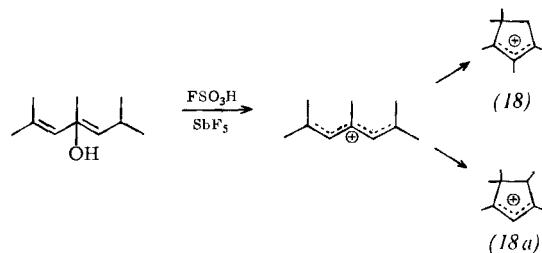


2.4. Alkadienyl- und Polyenyl-Kationen

Deno, Richey und ihre Mitarbeiter^[23] haben zahlreiche Alkadienyl- und Polyenyl-Kationen untersucht. Sorenseⁿ^[64] erhielt das Divinyl- (27) und das Trivinylcarbenium-Ion (28).

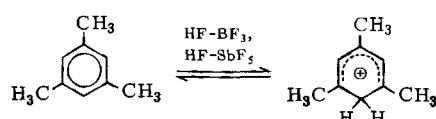


Alkenyl-Kationen neigen zu Ringschlüssen zu den stabileren cyclischen Allyl-Kationen wie (18) und dessen Isomeren (18a). Mit Pittman und Sorensen konnten wir diese Cyclisierungen NMR-spektroskopisch verfolgen^[65].

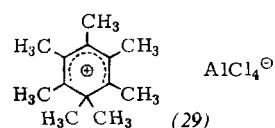


2.5. Arenium-Ionen

Cycloalkadienyl-Kationen, insbesondere Cyclohexadienyl-Kationen (Benzenium-Ionen), sind bemerkenswert stabil. Man kann sie durch Protonierung aromatischer Kohlen-

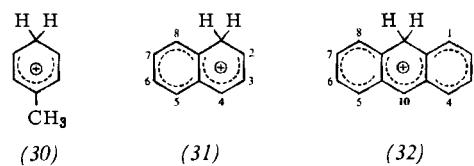


wasserstoffe mit starken Säuren^[66–68] erhalten und bequem durch ¹H- oder ¹³C-NMR-Spektroskopie untersuchen^[69].



Doering und Saunders beschrieben das sehr stabile Heptamethylbenzenium-Ion (29)^[70].

Die Abbildungen 8, 9 und 10 zeigen die ¹H-NMR-Spektren des p-Toluenium-Ions (30)^[69], des Naphthalenium-Ions (31)^[71] bzw. des Anthracenium-Ions (32)^[72] als repräsentative Beispiele von Arenium-Ionen (die auch als Zwischenstufen, gewöhnlich als σ-Komplex bezeichnet, bei elektrophilen aromatischen Substitutionen eine wichtige Rolle spielen).



sentative Beispiele von Arenium-Ionen (die auch als Zwischenstufen, gewöhnlich als σ-Komplex bezeichnet, bei elektrophilen aromatischen Substitutionen eine wichtige Rolle spielen).

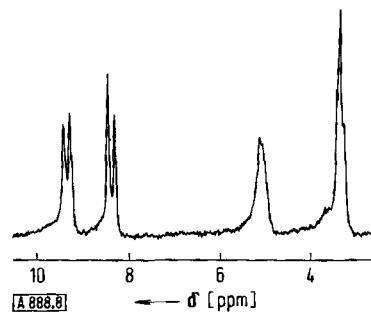


Abb. 8. 60-MHz-¹H-NMR-Spektrum des p-Toluenium-Ions (30) bei -97°C.

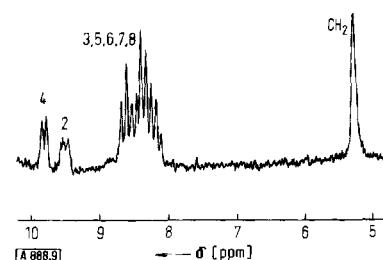
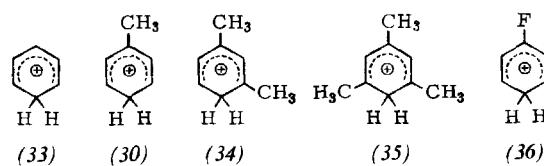


Abb. 9. 100-MHz-¹H-NMR-Spektrum des Naphthalenium-Ions (31) bei -90°C.

Sogar der Stammkörper, das Benzenium-Ion ($C_6H_7^+$) (33)^[73], sowie isomere Monoalkylbenzenium-Ionen wie



(30)^[71,74] und zahlreiche Di-, Tri-, Tetra- und Pentaalkyl- sowie Halogenbenzenium-Ionen^[74] wurden beobachtet. Einige repräsentative Ionen sind (34)–(36).

2.6. Cycloalkyl-Kationen

Tertiäre Cycloalkyl-Kationen, wie z. B. das 1-Methyl-1-cyclopentyl-Kation (37), sind in supersaurer Lösung stabil. Das Ion (37) (Abb. 11) kann aus zahlreichen Ausgangsverbindungen erhalten werden^[75].

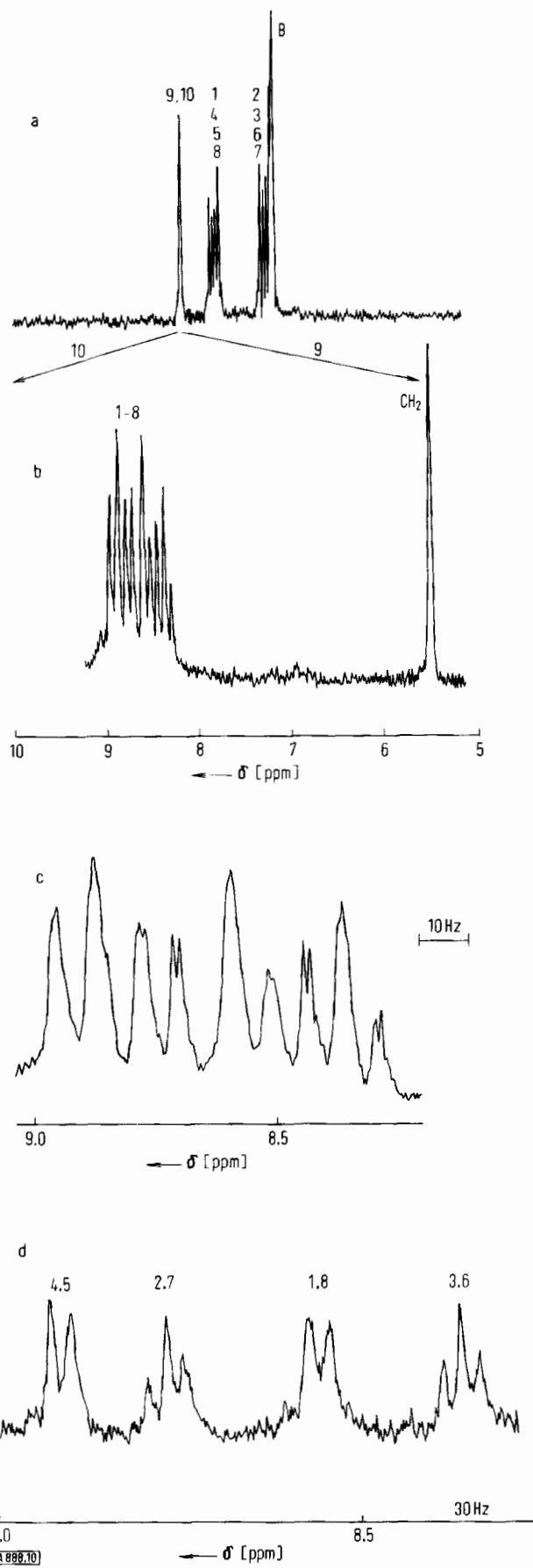
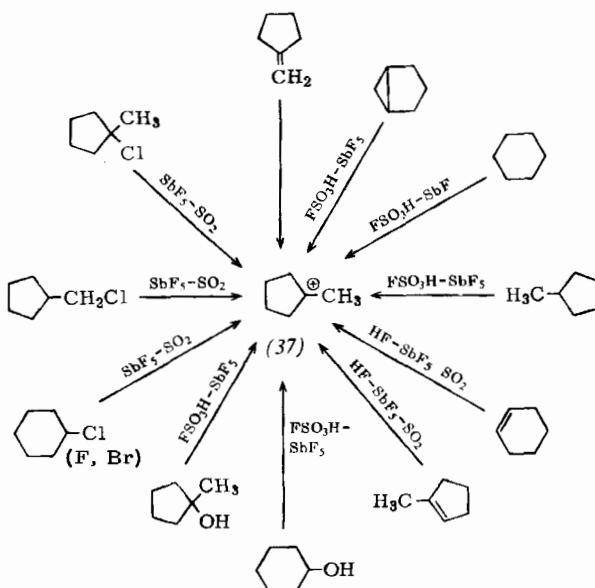


Abb. 10. a) 100-MHz- ^1H -NMR-Spektrum (-55°C) des Anthracens in B_2D_6 und b) des Anthracenium-Ions (32), $\text{B} = \text{C}_6\text{H}_5$; c) Teilbereich aus b); d) Aufspaltung erster Ordnung des 300-MHz-Spektrums des Anthracenium-Ions.



Bemerkenswert ist, daß nicht nur Cyclopentyl-, sondern auch Cyclohexylverbindungen zum 1-Methyl-1-cyclopentyl-Kation führen. Das tertiäre Methyl-cyclopentyl-Kation ist also stabiler als das sekundäre Cyclohexyl-Kation und entsteht aus diesem durch Isomerisierung.

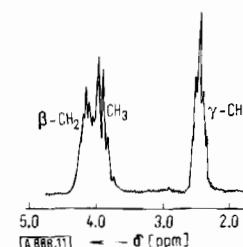
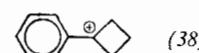


Abb. 11. 60-MHz- ^1H -NMR-Spektrum des 1-Methyl-1-cyclopentyl-Kations (37) bei -60°C .

Das Cyclopentyl-Kation selbst zeigt in $\text{SbF}_5-\text{SO}_2\text{ClF}$ -Lösung sogar bei -100°C nur ein einziges NMR-Signal, und zwar bei $\delta = 4.68$ ^[38, 73]. Das bedeutet, daß ein völlig entartetes Ion vorliegt, in dem bei den konsekutiven sekundär-sekundär-Wasserstoffverschiebungen (s. u.) nur geringe Energiebarrieren überwunden werden müssen.

Das sekundäre Cyclobutyl-Kation lagert sich dagegen durch Delokalisierung der σ -Bindungen spontan in das äquilibrierende nichtklassische Cyclopropylmethyl-Ionen-System um^[76] (siehe Abschnitt 3.4).



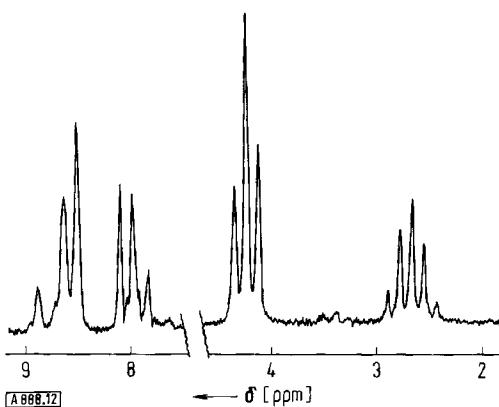


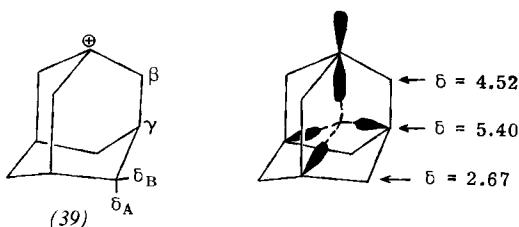
Abb. 12. 60-MHz-¹H-NMR-Spektrum des 1-Phenyl-1-cyclobutyl-Kations (38) bei -65°C .

Ebenso verhält sich das 1-Methyl-cyclobutyl-Kation. Im Gegensatz hierzu ist das 1-Phenyl-1-cyclobutyl-Kation (38) (Abb. 12) ein klassisches tertiäres Carbenium-Ion^[76].

2.7. Brückenkopf-Carbenium-Ionen

Die Bredtsche Regel in ihrer ursprünglichen Fassung^[77] besagt anscheinend, daß sich an den Brückenkopf-Kohlenstoffatomen von Bicycloalkanen keine positiven Carbenium-Ionen-Zentren ausbilden können. Tatsächlich sind Verbindungen wie Apocamphylchlorid, bei denen ein Halogenatom an ein Brückenkopf-Kohlenstoffatom gebunden ist, unter den üblichen Bedingungen äußerst reaktionsträge gegen Solvolysē^[78]. 1-Bromadamantan läßt sich jedoch unter den Bedingungen der Koch-Haaf-Säuresynthese sehr leicht zur entsprechenden Säure, d. h. zur Säure mit der Carboxygruppe am Brückenkopfatom, umsetzen^[79]. 1-Fluoradamantan ionisiert in SbF_5 und bildet dabei das 1-Adamantyl-Kation (39)^[80,81], ein stabiles Kation mit dem positiven Zentrum an einem der Brückenkopf-Kohlenstoffatome.

Das ¹H-NMR-Spektrum des in SbF_5 gelösten Adamantyl-Kations (39) zeigt drei Signale, und zwar bei $\delta = 5.42, 4.50$ und 2.67 mit dem Flächenverhältnis 3:6:6. Obwohl die



Wasserstoffatome der γ -CH-Gruppen vom positiv geladenen Kohlenstoffatom weiter entfernt sind als die der drei β -CH₂-Gruppen, sind sie stärker entschirmt, d. h. ihr NMR-Signal liegt bei tieferem Feld. Als Erklärung kann man einen „Käfigeffekt“ annehmen, der dadurch zustande kommt, daß der Orbitallappen des unbesetzten p-Orbitals an C-1 mit den in das Innere des Käfigmoleküls weisenden

Rückseiten der Orbitallappen der drei CH-Orbitale in Brückenkopfstellung (C-3, C-5, C-7) überlappt und damit eine starke Entschirrmung der Brückenkopf-Methingruppen bewirkt.

Auch das ¹³C-NMR-Spektrum des 1-Adamantyl-Kations (Abb. 13) weist stark auf einen derartigen Käfigeffekt hin.

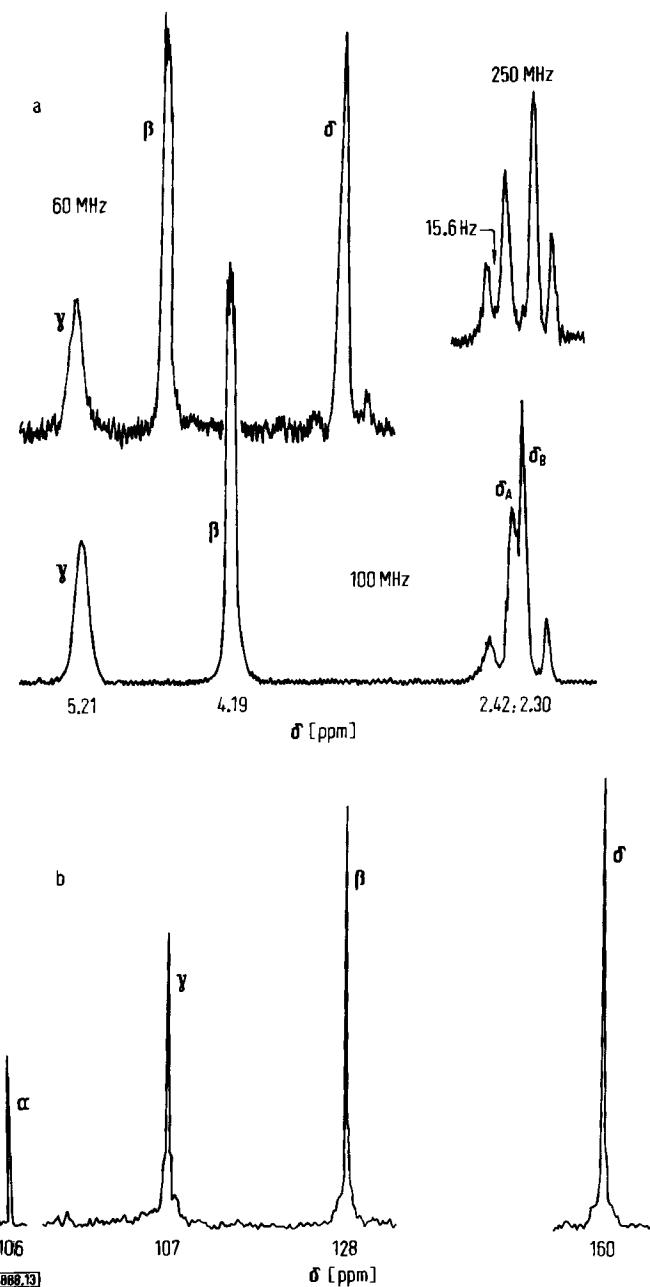


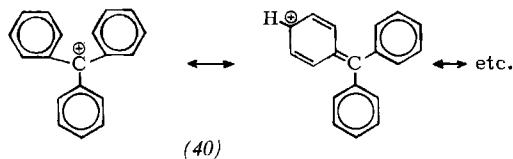
Abb. 13. a) ¹H-NMR-Spektrum des 1-Adamantyl-Kations (39) bei 60 MHz, 100 MHz und 250 MHz; b) Fourier-Transform-¹³C-NMR-Spektrum des 1-Adamantyl-Kations ($\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$).

In Zusammenarbeit mit Schleyer^[81] haben wir auch eine Reihe von Methyladamantyl-Kationen beobachtet. Das mit Lukas nachgewiesene Brückenkopf-Kation von „Congressan“ (Diadamantan)^[75,81] zeigt gleichfalls einen Käfigeffekt. Das 1-Norbornyl-Kation konnte zwar nicht direkt beobachtet werden, doch erhält man in SbF_5-SO_2 aus 1-Chlornorbornan das stabile 2-Norbornyl-Kation^[82]. Der Ionisierung zum Brückenkopf-Carbenium-Ion muß

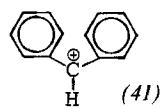
also eine rasche Verschiebung eines Wasserstoffatoms von C-1 nach C-2 folgen. Die treibende Kraft dafür ist offensichtlich das Bestreben, die Spannung im Carbenium-Ion zu vermindern.

2.8. Aryl- und Alkylarylcabenium-Ionen

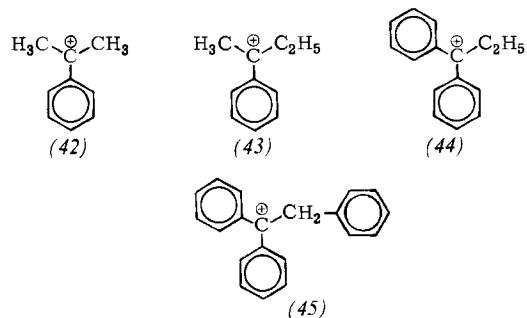
Das erste stabile, langlebige Carbenium-Ion, das beobachtet wurde, war das Triphenylcarbenium-Ion (40)^[83–85] (Abb. 14 a).



Es ist das bestuntersuchte Carbokation^[2], dessen propellerartige Struktur wohl bewiesen ist. Die *para*- (und *ortho*-) chinoiden Resonanzstrukturen haben großes Gewicht, und demzufolge tragen diese reaktionsfähigen sekundären Formen zur Reaktivität des Ions bei. Diphenylcarbenium-Ionen (Benzhydryl-Kationen) sind bedeutend weniger stabil als ihre tertiären Analoga. Zwar konnten UV-Spektren verdünnter Lösungen in Schwefelsäure erhalten werden^[86], in höherer Konzentration ließ sich das



Benzhydryl-Kation (41) jedoch erst in letzter Zeit in stark sauren Lösungsmittelsystemen beobachten (ClSO_3H ^[87]; FSO_3H ^[88] und $\text{FSO}_3-\text{SbF}_5$ ^[89]) (Abb. 14 b).



Lösungen von Mono- und Dialkylarylcabenium-Ionen in stark sauren Medien wie H_2SO_4 ^[86], $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$ ^[89],

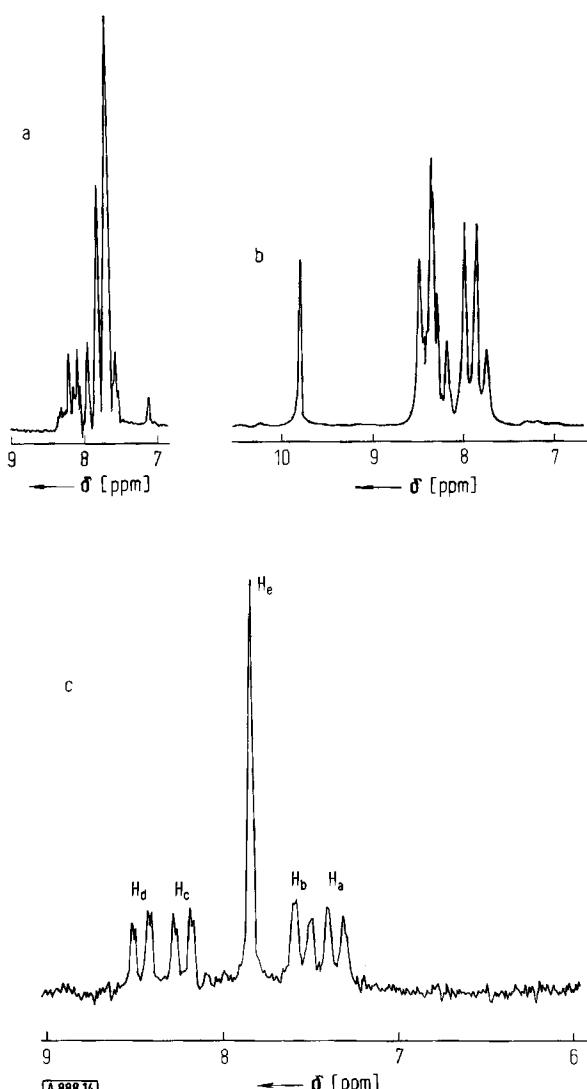
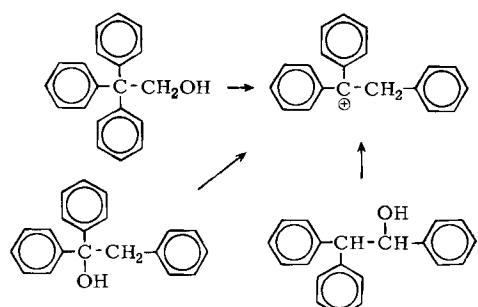
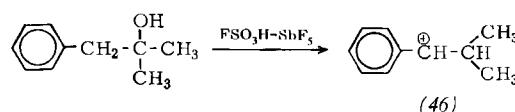


Abb. 14. a) 60-MHz- ^1H -NMR-Spektrum des Triphenylcarbenium-Ions (40) (des Trityl-Kations); b) 60-MHz- ^1H -NMR-Spektrum des Diphenylcarbenium-Ions (41) (des Benzhydryl-Kations); c) 100-MHz- ^1H -NMR-Spektrum des 4-Methoxyphenylcarbenium-Ions (49) (des *p*-Methoxybenzyl-Kations).

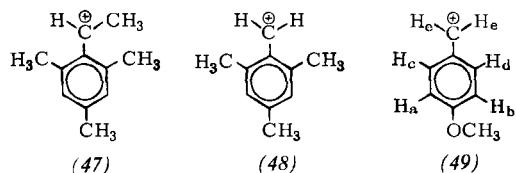
ClSO_3H und FSO_3H ^[87] sowie Oleum^[88] können leicht aus den Alkoholen, Oleinen oder Halogenverbindungen erhalten werden. Repräsentative Beispiele sind die Kationen (42)–(45).

In stark sauren Systemen findet man bevorzugt die tertiären Ionen, gleichgültig, ob man von tertiären oder sekundären oder sogar primären Ausgangsverbindungen ausgeht^[90].

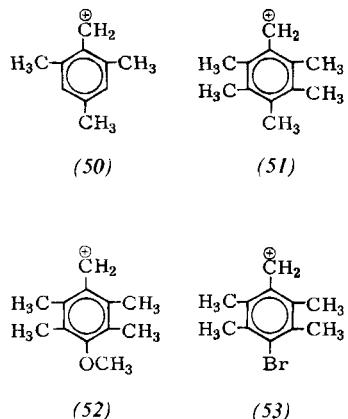
Nichtbenzylische, tertiäre Arylalkylcarbenium-Ionen lagern sich vorzugsweise zu sekundären, benzylischen Ionen wie (46) um.



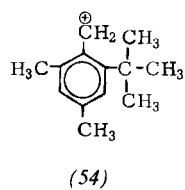
Geeignete Substituenten (die zugleich eine Transalkylierung verhindern) stabilisieren sogar sekundäre [z. B. (47)] und primäre Benzyl-Kationen [z. B. (48)^[91,92] und das *p*-Methoxybenzyl-Kation (49)] (Abb. 14c).



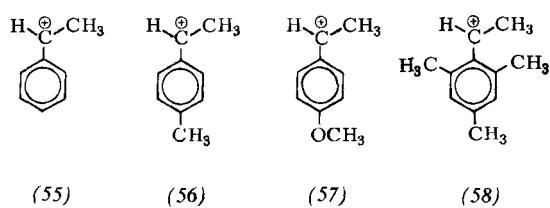
So gelang es, Benzyl-Kationen in supersauren Lösungen nachzuweisen^[9,11]. Das unsubstituierte Benzyl-Kation entzieht sich zwar noch immer der Beobachtung, jedoch konnten wir viele Derivate wie (50)–(53) erhalten.



Wie NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, wird in einem Kation wie dem 2,4-Dimethyl-6-tert.-butylphenylcarbenium-Ion (54) der Rotation um die $\text{H}_2\text{C}^+ - \text{C}_1$ -Achse eine hohe Energiebarriere entgegengesetzt. Das bedeutet, daß die Methylenprotonen magnetisch nicht äquivalent sind^[9,21]. Eine Umlagerung von Benzyl-Kationen in Tropylium-Ionen, die in der Gasphase aufgrund massenspektroskopischer Messungen angenommen wird, konnte in saurer Lösung nicht beobachtet werden.



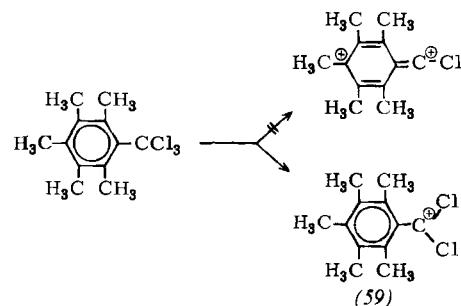
Wir haben auch substituierte Methyl-phenylcarbenium-Ionen (56)–(58)^[85] sowie das Methyl-phenylcarbenium-Ion (55) selbst beobachtet^[93].



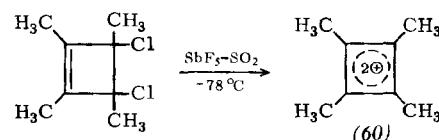
2.9. Dicarbenium-Ionen

Frühere Berichte^[94], nach denen aus Pentamethyl-trichlormethylbenzol ein Dicarbenium-Ion erhalten worden

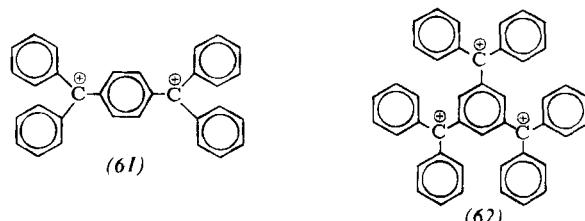
sei, erwiesen sich als unzutreffend. Es handelte sich um das benzylartige Dichlor-pentamethylphenylcarbenium-Ion (M^+)^[95-97].



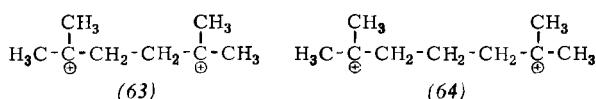
Über das 1,2,3,4-Tetraphenylcyclobutadien-Dikation wurde bereits früher in der Literatur berichtet^[98]. Es besteht jedoch Grund zur Annahme, daß es sich bei dem beschriebenen Ion nur um ein aquilibrierendes Cyclobutenyl-Monokation handelte. Die röntgen-kristallographische Untersuchung des isolierten Komplexes bestätigte diese Annahme^[99]. Mit Bollinger und White ist es uns gelungen, das 1,2,3,4-Tetramethylcyclobutadien-Dikation (60)^[100] herzustellen. Mit Mateescu erhielten wir dann auch das bona fide Tetraphenylcyclobutadien-Dikation^[101]. ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigten die Struktur der genannten Ionen und ihren zwei- π -elektronen-aromatischen Charakter, der dem der von Breslow^[102] dargestellten Cyclopropenium-Ionen ähnlich ist.



Hart und Volz haben zahlreiche Di- und Tricarbenium-Ionen wie (61) und (62) erhalten, bei denen die Carbenium-Zentren durch einen Phenylring getrennt sind^[103, 104].



Wir konnten auch einfache Alkyldicarbenium-Ionen erhalten^[105], in welchen zwei oder mehr Methylengruppen die beiden Carbenium-Zentren trennen. Im stark sauren Lösungsmittelsystem (SbF_5 — SO_2) bei tiefer Temperatur ($-60^\circ C$) sind diese Ionen stabil [(63) bzw. (64), Abb. 15].



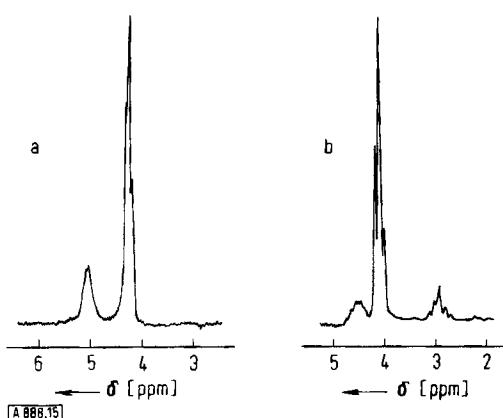


Abb. 15. 60-MHz- ^1H -NMR-Spektren der Alkyldicarbenium-Ionen
a) (63) und b) (64).

Auch in starreren Käfig-Systemen konnten wir Dicarbenium-Ionen beobachten, so z. B. das apikal-apikale Diadamantan-Dikation (65)^[8,11] (Abb. 16).

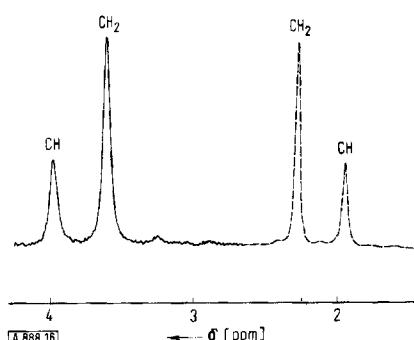
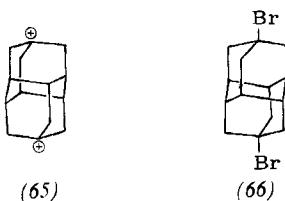
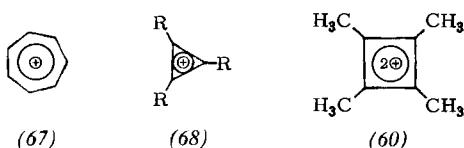


Abb. 16. 100-MHz-¹H-NMR-Spektrum des apikal-apikalen Diadamantan-Dikations (65) (—) und des Dibrom-diadamantans (66) (---) (Ausgangsmaterial).

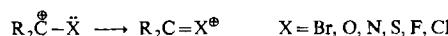
2.10. Aromatisch stabilisierte Carbenium-Ionen

Carbenium-Ionen, die zugleich Hückel-Aromatizität aufweisen, sind stark resonanzstabilisiert. Die bekanntesten aromatisch stabilisierten Carbenium-Ionen sind die Cycloheptatrienyl-Kationen (67) (die Tropylium-Ionen)^[106-108], die Cyclopropenium-Ionen (68)^[102] sowie die Tetramethyl- (60) und Tetraphenyl-cyclobutadien-Dikationen^[100, 101]. Man kennt noch weitere Beispiele für diesen Verbindungstyp.

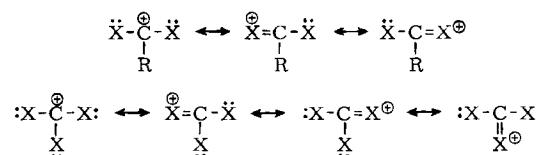


2.11. Durch Heteroatome stabilisierte Carbenium-Ionen

Im Gegensatz zu den einfachen Kohlenwasserstoff-Kationen können sich mit Heteroatomen substituierte Carbennium-Ionen dadurch stabilisieren, daß die Heteroatome durch ihre einsamen Elektronenpaare als Elektronendonatoren für das benachbarte elektronenarme kationische Kohlenstoffzentrum wirken:

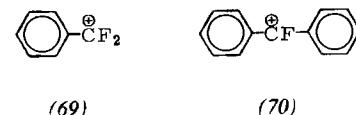


Noch stärkere Stabilisierung findet man, wenn das elektronenarme Kohlenstoffatom an zwei oder sogar drei elektronenspendende Heteroatome gebunden ist.



2.12. Halogene als Heteroatome

1965 konnten wir mit Cupas und Comisarow über die ersten Fluorcarbenium-Ionen berichten^[109], das Phenyldifluorcarbenium-Ion (69) und das Diphenylfluorcarbenium-Ion (70).



Fluor, direkt an das carbokationische Zentrum gebunden, stabilisiert Carbenium-Ionen besonders stark, weil es zur Rückbindung seiner einsamen Elektronenpaare in die unbesetzten p-Orbitale des Kohlenstoffatoms befähigt ist. Das sich in der ^{19}F -NMR-Spektroskopie ein ausgezeichnetes

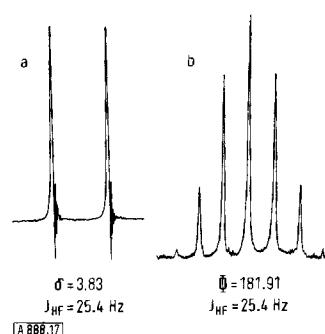
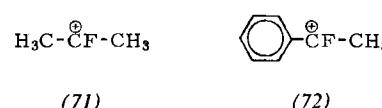
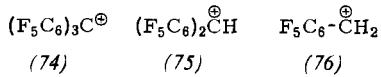
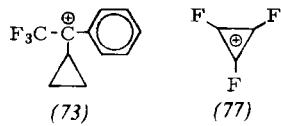


Abb. 17. a) ^1H -NMR-Spektrum des Dimethylfluorcarbenium-Ions (71) bei 60 MHz; $J_{\text{HF}} = 25.4$ Hz; b) ^{19}F -NMR-Spektrum der gleichen Verbindung bei 56.4 MHz; $J_{\text{HF}} = 25.4$ Hz.

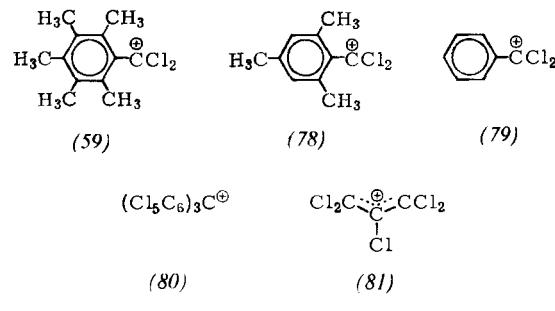
Hilfsmittel zur Strukturaufklärung derartiger Ionen anbietet, wurde dieses Gebiet intensiv bearbeitet^[110]. Unter anderen wurden das Dimethylfluorcarbenium-Ion (71) und das Phenylmethylfluorcarbenium-Ion (72)^[111] erhalten und untersucht.

Außerdem wurden Trifluormethylcarbenium-Ionen wie (73)^[112] und Perfluorphenylcarbenium-Ionen (74)–(76)^[113, 114] untersucht. Das Trifluorcyclopropeum-Ion (77)^[115] ist ebenfalls bekannt.

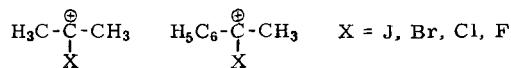


Wegen der relativ großen Fluorresonanzverschiebungen haben die Anisotropie- und Ringstromeffekte bei der ^{19}F -NMR-Spektroskopie nicht die gleiche Bedeutung, die ihnen bei der Protonenresonanz zukommt. Man erhält daher, wie das auch bei den ^{13}C -NMR-Spektren der Fall ist, eine bessere Korrelation zwischen der Ladungsverteilung und der chemischen Verschiebung als bei den 1H -NMR-Spektren.

Auch eine Reihe von Chlorcarbenium-Ionen, darunter Phenylchlorcarbenium-Ionen wie (59), (78) und (79)^[95–97, 116] sowie von *Ballester* das Perchlortriphenylcarbenium-Ion (80)^[117], wurden beschrieben. West wies auch das Perchloryl-Kation (81)^[118] nach.



Mit *Comisarow*^[119] beobachteten wir eine Reihe von Chlor-, Brom- und Jodcarbenium-Ionen und zeigten, daß ganz allgemein Halogenatome, die an Carbenium-Zentren gebunden sind, diese stabilisieren. [Siehe dazu die Fluorverbindungen (71) und (72).] Später konnten wir mit *Halpern* und *Mo*^[120] diese Effekte ^{13}C -NMR-spektroskopisch genauer untersuchen.



Mit den Halogencarbenium-Ionen nahe verwandt sind die Halonium-Ionen, in denen allerdings die positive Ladung voraussichtlich am Halogenatom zu finden ist. In unse-

rer Arbeit mit *Bollinger*^[121] und *Peterson*^[122] erhielten wir drei- und fünfgliedrige cyclische Halonium-Ionen des Typs (82) und (83).

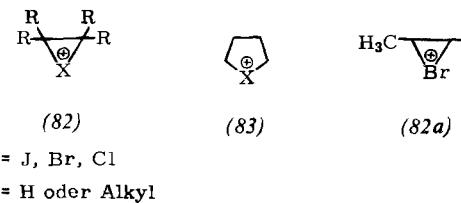


Abbildung 18 zeigt als Beispiel das 1H -NMR-Spektrum des Propylenbromonium-Ions (82a).

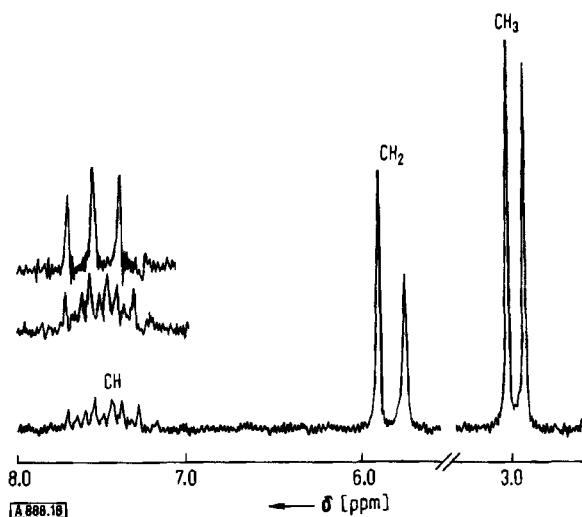
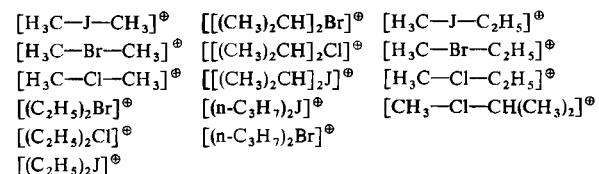


Abb. 18. 1H -NMR-Spektrum (bei 60 MHz) des Propylenbromonium-Ions (82a). Ausschnitte links: Methinprotonen-Signal, entkoppelt.

Mit *DeMember*^[123] erhielten wir nicht nur cyclische Halonium-Ionen, sondern auch eine Anzahl offenkettiger Dialkylhalonium-Ionen, von denen einige Beispiele angeführt sind.



Dialkylhalonium-Ionen, die als Fluoroantimonatsalze isoliert werden können, sind vielseitige, sehr reaktive Alkylierungsmittel, die in vielen Fällen die Selektivität und Anwendbarkeit der Meerweinschen Trialkyloxoniumsalze übertreffen.

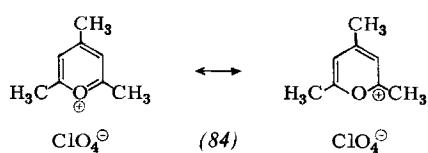
2.13. Sauerstoff als Heteroatom

Kristalline Additionsverbindungen von Alkoholen, Äthern, Aldehyden und Ketonen mit Brönsted- und Lewis-Säuren sind seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts bekannt. Sie galten lange Zeit nur als instabile „Molekülverbindun-

gen“^[124]. Erst Collie und Tickle^[125] sprachen 1899 den Säurekomplexen „Oxoniumsalz“-Charakter zu, d. h. sie meinten, daß die Verbindungen vierbindigen Sauerstoff enthielten – analog zu den Ammoniumsalzen, denen man damals noch fünfbindigen Stickstoff zuschrieb.

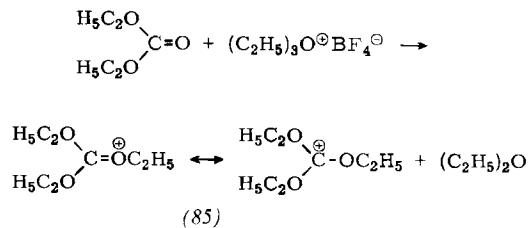


Hantzsch^[126] bewies 1922 die ionische Struktur der Pyryliumsalze, z. B. (84). Aus Pyryliumsalzen erhält man mit starken Nucleophilen Phenole. Dieses Verhalten gegen starke Nucleophile zeigt, daß die Carbenium-Ionen-Strukturen einen nicht unbeträchtlichen Beitrag zur Ladungsdelokalisierung in den Pyryliumsalzen leisten.

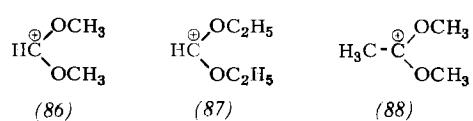


2.13.1. Alkoxy- und Hydroxycarbenium-Ionen

Meerwein^[127] erhielt bei der Alkylierung von Ketonen, Estern und Lactonen mit Trimethyl- oder Triäthyloxoniumfluoroboraten Salze wie (85), von denen er zeigen konnte, daß in ihnen ähnlich wie in den Pyryliumsalzen eine Resonanz zwischen Alkyloxonium-Ion und Alkoxy-carbenium-Ion vorliegt.

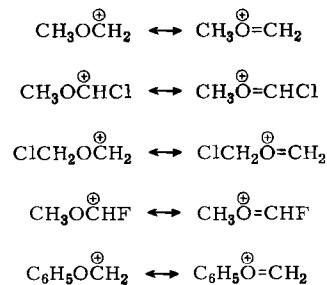


Taft und Ramsey^[128] untersuchten eine Reihe sekundärer und tertiärer Alkoxy-carbenium-Ionen (86)–(88) mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie.

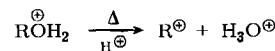


Mit Bollinger^[129] konnten wir auch primäre Alkoxycarbenium-Ionen wie das Methoxy- und das Phenoxy-carbenium-Ion sowie deren halogensubstituierte Derivate darstellen und ihre ¹H-, ¹³C- und später auch ¹⁷O-NMR-Spektren untersuchen.

Gemeinsam mit Sommer und Namanworth^[41] zeigten wir, daß primäre und sekundäre Alkohole in $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5-\text{SO}_2$ -Lösung bei -60°C protoniert werden, und konnten gut aufgelöste NMR-Spektren der protonierten Formen erhalten. Bei höheren Temperaturen werden

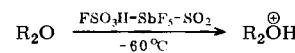


sie zu den Carbenium-Ionen gespalten. Die Kinetik dieser Spaltungsreaktion ließ sich NMR-spektroskopisch ermitteln.

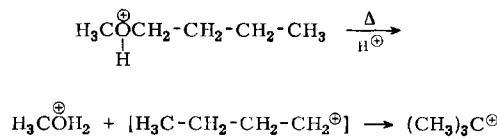


Soweit sie nicht mit stark elektronenanziehenden Gruppen, wie CF_3 , substituiert sind, spalten tertiäre Alkohole in sauren Medien sehr schnell Wasser ab. Diese Reaktion verläuft selbst bei tiefen Temperaturen zu schnell, als daß man die protonierte Zwischenstufe beobachten könnte.

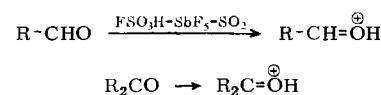
Auch Äther werden in superaciden Medien protoniert^[43].



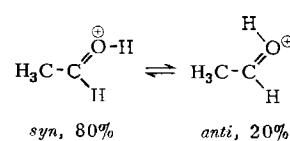
Wieder kann man die anschließende Spaltung NMR-spektroskopisch verfolgen, wie man am Beispiel der Methyl-n-butyläther (7) zeigen kann.



Aldehyde und Ketone werden am Sauerstoffatom der Carbonylgruppe protoniert. In superaciden Medien kann man die protonierte Spezies bei tiefen Temperaturen direkt beobachten^[130–134].

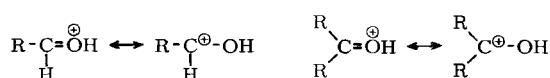


Sogar die protonierte Form des Formaldehyds wurde erhalten. Vom protonierten Acetaldehyd fand man zwei isomere Formen, bei denen das Proton am Sauerstoffatom in *syn*- oder *anti*-Stellung zum Wasserstoff der Aldehydgruppe angeordnet ist.



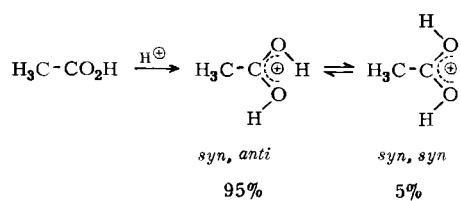
Die Hydroxycarbenium-Ionenformen protonierter Aldehyde und Ketone leisten einen Beitrag zum Resonanz-

hybrid, der sich aufgrund ^{13}C -NMR-spektroskopischer Untersuchungen^[135] ziemlich genau abschätzen lässt.

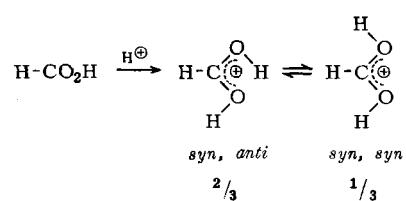


Carbonsäuren werden in superaciden Medien wie $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5-\text{SO}_2$, $\text{HF}-\text{SbF}_5$ oder $\text{HF}-\text{BF}_3$ ^[136] protoniert.

Bei tiefer Temperatur findet man im NMR-Spektrum z.B. der Essigsäure in derartigen Medien zwei OH-Signale. Das zeigt, daß die Protonierung bevorzugt an der Carbonylgruppe stattfindet und daß die Drehung um die entstandenen C-OH-Bindungen behindert ist. Vorherrschend ist das *syn,anti*-Isomere, jedoch konnten auch etwa 5% des *syn,syn*-Isomeren beobachtet werden.

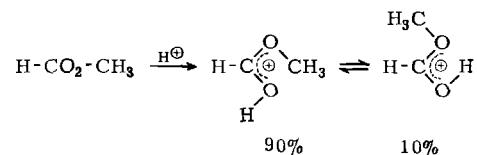


Ameisensäure ergibt unter gleichen Bedingungen auch die protonierte Form, wobei die beiden Konformeren im Verhältnis 2:1 vorliegen. Das *syn,anti*-Isomere herrscht vor.



Eine einfache Identifizierung dieser Isomeren ist aufgrund der Größe der vicinalen Kopplungskonstanten im ^1H -NMR-Spektrum möglich. Das Methinproton des *syn,anti*-Isomeren ergibt ein Dublett eines Doublets ($J_{\text{HH}} = 15 \text{ Hz}$ und 3.5 Hz), das des *syn,syn*-Isomeren ein Triplet ($J_{\text{HH}} = 3.5 \text{ Hz}$). Bei den protonierten Formen der Carbonsäuren, der Carbonsäureester oder deren Schwefelanalogia konnte kein Hinweis auf die Existenz eines *anti,anti*-Isomeren gefunden werden.

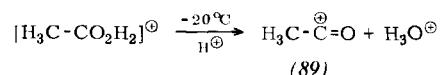
Ester verhalten sich analog. Wiederum wird das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe protoniert. So ergibt z.B. der Ameisensäure-methylester in $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5-\text{SO}_2$ bei der Protonierung zwei Isomere im Verhältnis 90% zu 10%^[137].



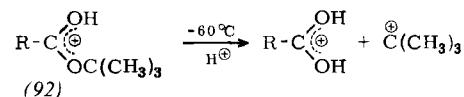
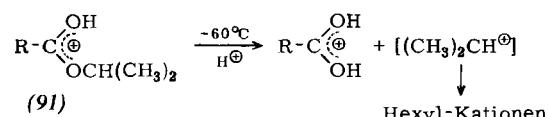
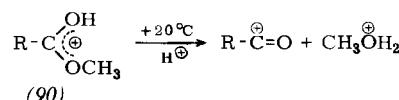
Erwärmst man Lösungen protonierter Carbonsäuren und Carbonsäureester, so kann man ihre Spaltungen beobachten. Diese Reaktionen folgen einem der unimolekularen

Reaktionswege, die man für die säurekatalysierte Esterverseifung annimmt: Es findet entweder Alkyl- oder Acyl-Sauerstoff-Spaltung statt. Das Studium dieser Reaktionen in superaciden Medien hat gegenüber dem Studium unter den üblichen Solvolysebedingungen den Vorteil, daß der Spaltungsschritt isoliert und somit detailliert untersucht werden kann, da die Spaltungsprodukte im allgemeinen nicht weiterreagieren.

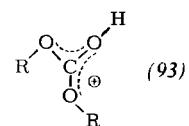
So beobachtet man z. B. in Lösungen von protonierter Essigsäure in $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5-\text{SO}_2$ die Reaktion, die dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der unimolekularen Esterverseifung entspricht und die zur Bildung des Acetyl-Kations (89) und des Hydronium-Ions führt.



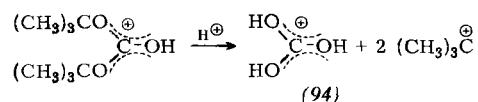
In diesem Fall kommt die unimolekulare Spaltung einer Dehydratation der Säure gleich. Bei protonierten Estern hängt der Verlauf der Spaltung jedoch von der Natur der Alkoxygruppe ab, wie die Beispiele (90)–(92) zeigen.



Dialkylcarbonate wurden in $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$ -Lösungen untersucht. Es konnte gezeigt werden, daß sie ebenfalls an der Carbonylgruppe protoniert werden, wobei Dialkoxhydroxycarbenium-Ionen (93)^[138] entstehen.



Di-tert.-butylcarbonat zerfällt bei -80°C spontan. Dabei bilden sich durch Spaltung der Alkyl-Sauerstoff-Bindungen das tert.-Butyl-Kation und die protonierte Form der Kohlensäure (94), deren Struktur aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum hervorgeht (siehe Abb. 19). Das Quartett mit einer Kopplungskonstante von 4.5 Hz zeigt die Kopplung des Kohlenstoffs mit drei äquivalenten Hydroxylprotonen^[138].



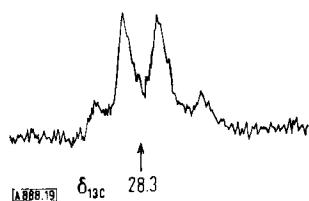
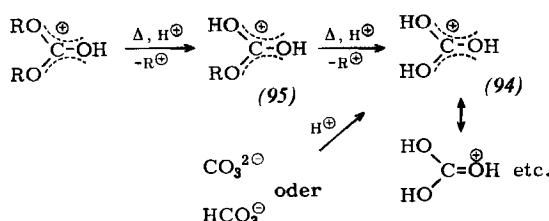


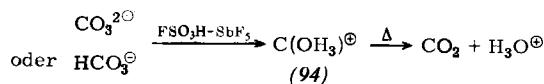
Abb. 19. ^{13}C -INDOR-Spektrum der protonierten, mit 56% ^{13}C angereicherten Kohlensäure (94) (des Trihydroxycarbenium-Ions).

Auch die Alkyl-Sauerstoff-Bindungen im Diisopropylcarbonat und im Diäthylcarbonat werden leicht, allerdings bei etwas höheren Temperaturen, gespalten. Wieder entstehen zunächst die protonierten Monoalkylhydrogen-carbonate (95), die auch durch Protonierung der Natrium-alkylcarbonate erhalten werden können. Bei weiterer Erwärmung findet dann Spaltung zur protonierten Kohlensäure statt.



Protonierte Kohlensäure (94) entsteht auch, wenn man anorganische Carbonate oder Hydrogencarbonate bei -80°C in $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$ löst. Sie ist in der supersauren Lösung bis etwa 0°C stabil und zerfällt dann in das Hydronium-Ion und Kohlendioxid. Als Zwischenstufe tritt möglicherweise protoniertes Kohlendioxid auf (CO_2H^+).

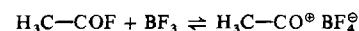
Es sei auf die große Ähnlichkeit zwischen protonierter Kohlensäure (94) (dem Trihydroxycarbenium-Ion) und ihrem Stickstoffanalogon, dem Guanidinium-Ion, hingewiesen. Beide sind durch ihre Onium-Formen stark resonanzstabilisiert.



Die Existenz der protonierten Kohlensäure, einer Verbindung mit beträchtlicher Resonanzstabilisierung, kann einen Einfluß auf die Vorstellungen von den grundlegenden biologischen Carboxylierungsprozessen haben. Natürlich kann man aus der in-vitro-Beobachtung in spezifischen, extrem sauren Lösungsmittelsystemen nicht ohne weiteres auf das Verhalten unter völlig anderen Bedingungen (in biologischen Systemen) schließen. Es ist jedoch möglich, daß an den aktiven Rezeptorzentrmen von Enzymsystemen (z. B. solchen vom Typ der Carboanhydrase) örtlich Wasserstoffionenkonzentrationen herrschen, die sehr viel höher als der allgemeine „biologische pH-Wert“ sind. Außerdem können an den Rezeptorzentrmen besonders günstige geometrische Verhältnisse vorliegen, die zur Stabilisierung der aktiven Spezies beitragen. Ein derartiger Faktor kann in vitro an Modellsystemen nicht nachgeahmt werden.

2.13.2. Acyl-Kationen

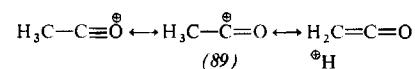
1943 charakterisierte Seel^[139] das erste stabile Acyl-Kation. Er erhielt aus Acetylfluorid und Bortrifluorid einen Komplex, der sich bei 20°C zersetzte und sich als Acetyltaffluoroborat charakterisierte ließ.



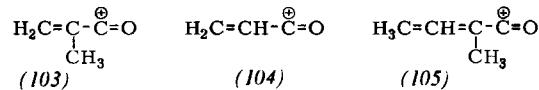
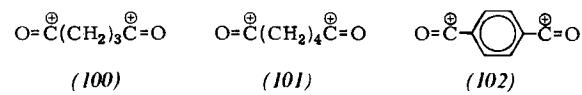
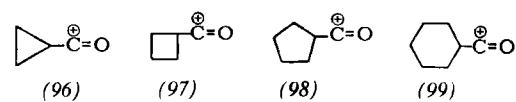
Die Strukturzuordnung erfolgte aufgrund analytischer Ergebnisse und des chemischen Verhaltens. Erst in den fünfziger Jahren wurde eine weitere Charakterisierung des Komplexes durch Anwendung physikalischer Methoden möglich, nämlich durch IR- und NMR-Spektroskopie. Es wurde eine Reihe von Acyl-Kationen^[140–142] (Oxocarbenium-Ionen) isoliert und identifiziert. Die Hexafluoroantimonat- und die Hexafluoroarsenat-Komplexe sind besonders stabil^[142]. Deno et al. untersuchten Lösungen von Carbonsäuren in Schwefelsäure und Oleum^[143]. Sie fanden, daß es bei geringeren Säurekonzentrationen zur Protonierung kommt und daß bei höheren Säurekonzentrationen unter Dehydrierung Acyl-Kationen entstehen.



Neben der IR- war die NMR-Spektroskopie eine wesentliche Hilfe bei der Untersuchung von Acyl-Kationen wie dem Acetyl-, Propionyl-, Butyryl-, Isobutyryl-, Pivaloyl- und Benzoyl-Kation. Die Struktur dieser Ionen wurde nicht nur durch ^1H -, sondern auch durch ^2H -, ^{13}C - und ^{19}F -Resonanz-Studien gesichert^[142–144]. Vor allem aus den ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektren ging hervor, daß es sich bei Acyl-Kationen wie dem Acetyl-Kation (89) um ein Resonanzhybrid des Oxonium-Ions, Oxocarbenium-Ions und der ketenartigen Form handelt.



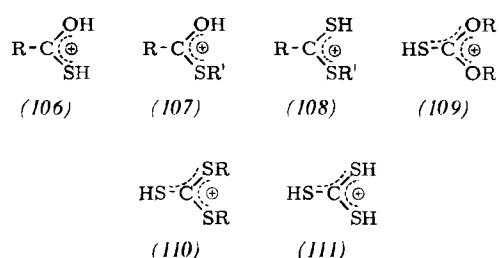
Einen zusätzlichen Beweis hierfür erbrachten röntgen-kristallographische Untersuchungen wie die des Komplexes $\text{CH}_3\text{CO}^\oplus\text{SbF}_6^-$, in der auch überzeugend gezeigt werden konnte, daß das Acetyl-Kation im kristallinen Komplex lineare Struktur besitzt^[145].



In der Folge untersuchten wir weitere Typen von Acyl-Kationen, und zwar Cycloacyl-Kationen wie (96)–(99)^[146], ungesättigte Acyl-Kationen wie (103)–(105)^[147] und Diacyl-Kationen wie (100) bis (102)^[148].

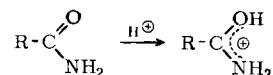
2.14. Schwefel als Heteroatom

In superaciden Medien werden Thiole und Sulfide am Schwefelatom protoniert. Dabei entstehen stabile Mono- bzw. Dialkylsulfonium-Ionen^[47]. In gleicher Weise erhält man aus Thiocarbonsäuren, O- und S-Alkylthioestern, Dithioestern und Thiocarbonaten durch Protonierung des Carbonylsauerstoffs oder des Thiocarbonylschwefels stabile Ionen^[158]. Beispiele sind die Ionen (106)–(111).



2.15. Stickstoff als Heteroatom

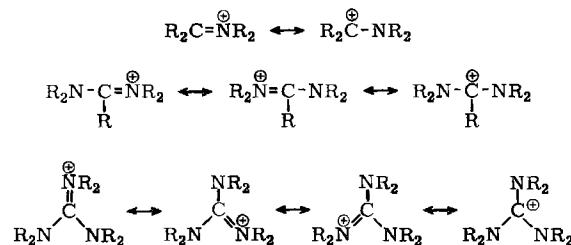
Amide werden in superaciden Medien bei tiefen Temperaturen am Sauerstoffatom der Carbonylgruppe protoniert, wie zuerst Gillespie^[149] zeigen konnte.



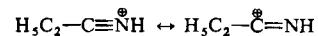
Die eine zeitlang aufrechterhaltene Behauptung^[150], im Falle des Äthyl-N,N-diisopropylcarbaminats, eines stark gehinderten Amids, werde das Stickstoffatom und nicht das Sauerstoffatom direkt protoniert, hielt einer Überprüfung nicht stand^[151]. Bei tiefer Temperatur wird zuerst das Sauerstoffatom protoniert (kinetische Kontrolle). Das O-protonierte Amid lagert sich dann in die stabilere N-protonierte Form um (thermodynamische Kontrolle).

Der Beobachtung protonierter Amidbindungen in stark sauren Medien kommt hinsichtlich der Untersuchung von Peptiden und Proteinen besondere Bedeutung zu^[152, 153].

Stickstoff ist ein stärkerer Elektronendonator als Sauerstoff. Daher ist der Beitrag der Carbenium-Ionenform in Salzen von Imiden, Amidinen und Guanidinen gering^[154].



Jedoch darf man auch bei protonierten Nitriten den Resonanzbeitrag der Iminocarbenium-Ionenform nicht vernachlässigen^[155, 156].



Ionen vom Typ des Triazidocarbenium-Ions (N₃)₃C⁺SbCl₆⁻ sind ebenfalls bekannt^[157].

Das Gebiet der protonierten heteroaliphatischen Verbindungen wurde eingehend studiert. Interessierte Leser werden auf einen kürzlich erschienenen Übersichtsbericht^[158] hingewiesen.

3. Äquilibrierende Carbenium-Ionen oder statische Carbonium-Ionen? Die Kontroverse um klassische und nichtklassische Ionen

Manche Carbokationen zeigen Neigung zu raschen, entarteten Umlagerungen, bei denen durch intramolekulare Verschiebungen von Wasserstoff oder Alkylgruppen immer identische Strukturen entstehen^[2]. Es stellt sich nun die Frage, ob man diese Vorgänge als Gleichgewichte zwischen Grenzformen von („klassischen“) Carbenium-Ionen, die durch niedrige Energieschwellen getrennt sind, zu betrachten hat, oder ob intermedial durch Wasserstoff oder Alkylgruppen überbrückte Carbonium-Ionen auftreten. Die Ergebnisse kinetischer und stereochemischer Untersuchungen an solchen Systemen waren Gegenstand ausgedehnter Diskussionen, die wiederzugeben nicht Aufgabe dieses Übersichtsberichtes sein soll. Der Leser sei auf zusammenfassende Berichte wie Schleyers^[2] und die Originalarbeiten verwiesen.

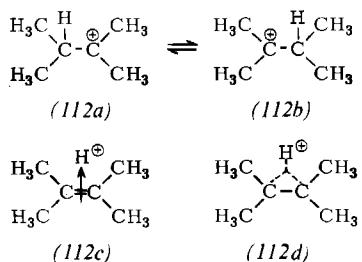
Als vor einiger Zeit die direkte Beobachtung langlebiger Carbokationen möglich wurde – im allgemeinen in superaciden Systemen –, schien es eine logische Erweiterung unserer Arbeiten, die zur Verfügung stehenden spektroskopischen und chemischen Methoden zur Untersuchung von äquilibrierenden oder statischen überbrückten Carbokationen anzuwenden.

Die Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten ist durch NMR-Spektroskopie allein nur schwierig zu treffen. Als Folge der „langsamem Zeitskala“ der NMR-Methode muß man erwarten, daß rasch äquilibrierende oder überbrückte Ionen ähnliche ¹H-NMR-Spektren ergeben können. Die Parameter der ¹³C-NMR-Spektren eignen sich jedoch vorteilhafter^[150] zu Aussagen über die Struktur dergartiger Carbokationen: Wenn sie entarteten Umlagerungen unterliegen, die im Vergleich zur Zeitskala der NMR-Spektroskopie rasch verlaufen, müssen Durchschnittswerte der chemischen Verschiebungen und der Kopplungskonstanten auftreten. „Schnellere“ Methoden wie IR-, Raman- und besonders ESCA-Spektroskopie sind darum für die Untersuchung dieser Systeme besonders geeignet.

3.1. Äquilibrierende Alkylcarbenium-Ionen

Das Dimethyl-isopropylcarbenium-Ion ist ein Beispiel für ein schnell äquilibrierendes Alkylcarbenium-Ion. Sein

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt vier äquivalente Methylgruppen und erlaubt daher keine klare Entscheidung, ob ein rasch äquilibrierendes System vorliegt [$(112a) \rightleftharpoons (112b)$], oder ob man es mit einem statischen Ion zu tun hat [einem wasserstoffüberbrückten Ion, d. h. einem π -Komplex $(112c)$ oder Alkenonium-Ion $(112d)$].



Der Durchschnittswert der ^{13}C -chemischen Verschiebung der beiden zentralen Kohlenstoffatome des Dimethyl-isopropylcarbenium-Ions beträgt $\delta_{^{13}\text{C}} = -3.4$. Das IN-DOR-Spektrum besteht aus einem Dublett ($J_{\text{CH}} = 65 \text{ Hz}$)^[27]. Im Falle eines äquilibrierenden Systems würde man als chemische Verschiebung den Mittelwert aus den Verschiebungen der beiden Positionen, d. h. C^+ und $\text{HC}\angle$, beobachten. Ein geeignetes Modell zur Abschätzung der Größe dieser Verschiebungen ist das tert.-Butyl-Kation; der Mittelwert aus der ^{13}C -chemischen Verschiebung der Methylgruppe und des zentralen C^+ -Atoms beträgt $\delta_{^{13}\text{C}} = 6.2$. Die beiden zusätzlichen Methylgruppen in (112) sollten im Vergleich zur Modellverbindung eine zusätzliche Entschirmung verursachen, wodurch also eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen der beobachteten und der für das äquilibrierende Ion zu erwartenden chemischen Verschiebung besteht.

Das tert.-Butyl-Kation eignet sich auch als Modellverbindung zur Abschätzung der Kopplungskonstante. Der Mittelwert aus direkten und Fernkopplungskonstanten J_{HC} bzw. J_{HCC} dieser Verbindung (wobei man annimmt, daß die Fernkopplung negativ ist, wie das bei CCH-Kopplungen über drei Bindungen gewöhnlich der Fall ist), beträgt 64 Hz und stimmt wieder ganz ausgezeichnet mit den beobachteten Werten überein.

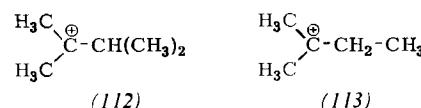
Die gute Übereinstimmung sowohl der Kopplungskonstanten als auch der chemischen Verschiebung mit den Werten, die für ein äquilibrierendes Ion zu erwarten sind, lassen kaum mehr Zweifel an der Natur dieses Ions zu.

Auch IR- und Laser-Raman-Spektroskopie beweisen diesen Charakter. Äquilibrierende Ionen kann man, wie besprochen, NMR-spektroskopisch untersuchen; man muß sich aber klar sein, daß man wegen der relativ langsamem Zeitskala des NMR-Experiments – die es nicht erlaubt, die individuellen statischen Ionen direkt zu beobachten – die Information nur durch Analyse der Mittelwerte der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten des äquilibrierenden Systems erhält. Es ist daher leicht einzusehen, daß zur Untersuchung dieser Ionen ein Bedarf an physikalischen Methoden besteht, deren Zeitskala auch den raschesten chemischen Gleichgewichtsprozessen gerecht wird.

Wir untersuchten daher das Dimethyl-isopropylcarbenium-Ion und als Vergleich eine Reihe von Alkylcarbenium-Ionen, deren „statische“ Natur gesichert ist, z. B. das tert.-Butyl-, das tert.-Amyl- und das Isopropyl-Kation, durch IR- und Raman-Spektroskopie^[25,32]. Da die Spektren aller dieser Ionen nahezu gleich sind und da die entsprechenden Carbenium-Zentren offensichtlich eben oder fast eben sind, kann man annehmen, daß das Dimethyl-isopropylcarbenium-Ion „klassisch“ ist.

Schließlich die vielleicht eindeutigste physikalische Methode, die bisher zur Untersuchung von Carbokationen in kondensierten Phasen herangezogen wurde, um äquilibrierende Carbenium-Ionen und überbrückte Carbonium-Ionen zu unterscheiden, ist die ESCA-Spektroskopie^[36]. Diese Methode ermöglicht es, die 1s-Kohlenstoff-Bindungsenergien direkt zu messen. Da die Bindungsenergien mit wachsender positiver Ladung zunehmen, führt die Ladungsverteilung an den besonders elektronendefizienten Zentren der klassischen Alkyl- und Cycloalkylcarbenium-Ionen zu Bindungsenergien, die sich um mindestens 4 eV von den 1s-Bindungsenergien der übrigen, weniger elektropositiven Kohlenstoffatome unterscheiden.

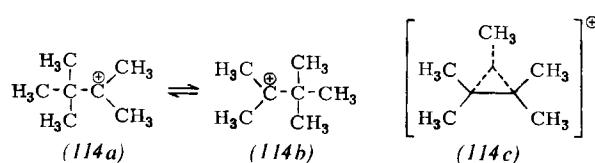
In den ESCA-Spektren der überbrückten Carbonium-Ionen, z. B. des Norbornyl-Kations (siehe Abschnitt 3.3), findet man keinen Hinweis auf solch ein stark elektronendefizientes Kohlenstoffatom mit hoher Bindungsenergie. In den ESCA-Spektren des Dimethyl-isopropylcarbenium-Ions (112) und des Dimethyl-äthylcarbenium-Ions (113) tritt dagegen der gleiche Unterschied der 1s-Bindungsenergien (ΔE_b) zwischen C^+ und den übrigen C-Atomen auf (ca. 4.2. eV).



Da man in den ESCA-Spektren das ausgestoßene Kern-elektron einer individuellen Spezies beobachtet, gibt es keine Beschränkung der Zeitskala hinsichtlich etwa vorhandener chemischer Äquilibrierungen. Die ESCA-Spektren beweisen also, daß das untersuchte Ion ein klassisches Carbenium-Ion und nicht ein überbrücktes Tetramethyläthylenprotonium-Ion $(112d)$ ist.

Ein Beispiel für die Unterscheidung zwischen einem äquilibrierenden und einem methylüberbrückten Ion bietet das Dimethyl-tert.-butylcarbenium-Ion (114) (das Triptyl-Kation oder Pentamethyläthyl-Kation). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dieses Ions besteht aus einem einzigen Signal bei $\delta = 2.90$ ^[45]. Die Position dieser chemischen Verschiebung ließ eine Gleichgewichtsstruktur $[(114a) \rightleftharpoons (114b)]$ wahrscheinlicher erscheinen als eine überbrückte Struktur $(114c)$, obwohl eine Unterscheidung dieser Möglichkeiten aufgrund der Tatsache, daß nur ein einziges Protonensignal beobachtet wird, nicht eindeutig möglich ist, da auch in einem methylüberbrückten Carbonium-Ion eine rasche intramolekulare Äquilibrierung der Methylgruppen stattfinden könnte.

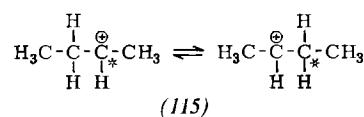
Wie schon im Falle des Dimethyl-isopropylcarbenium-Ions geben auch hier wieder die ^{13}C -NMR-Spektren eingehenderen Aufschluß über die Struktur^[30].



Der experimentell gefundene Mittelwert der ^{13}C -chemischen Verschiebungen von C-2 und C-3 ist $\delta_{^{13}\text{C}} = -11.5$; dies läßt sich nur mit dem Wert für ein rasch äquilibrierendes Ion vereinbaren. Das Norbornyl-Kation (siehe Abschnitt 3.3) liefert ein experimentell beobachtetes Modell für ein mit einer Methylgruppe überbrücktes Ion (in ihm beträgt die ^{13}C -Verschiebung der korrespondierenden Kohlenstoffatome C-1 und C-2 $\delta_{^{13}\text{C}} = 70$). Durch den Unterschied von 81.5 ppm der für ein methylüberbrücktes Ion zu erwartenden und der tatsächlich gemessenen ^{13}C -Verschiebung kann auf ein äquilibrierendes Ion geschlossen werden.

Auch die Kohlenstoff-Wasserstoff-Kopplungskonstante J_{HCC} ist sehr aufschlußreich: Sie ist annähernd Null. Da das Ion rasch äquilibriert, ist die beobachtete Kopplung der Mittelwert zwischen den Kohlenstoff-Wasserstoff-Kopplungen über zwei und über drei Bindungen. Die Kopplungskonstante über zwei Bindungen beträgt im tert.-Butyl-Kation 6.5 Hz. Ein ähnlicher Wert ist für das methylüberbrückte Ion zu erwarten. Da die beobachtete Kopplungskonstante Null ist, muß die Konstante der Kopplung über drei Bindungen gleich groß sein, jedoch das entgegengesetzte Vorzeichen besitzen. Bis jetzt sind nur wenige Vorzeichen solcher Kopplungen bestimmt worden. Karabatos^[31a] hat jedoch von einem derartigen Alternieren der Vorzeichen berichtet, und zwar in dem Sinn, daß die Kopplung über zwei Bindungen negatives, die über drei Bindungen positives Vorzeichen trägt.

Das ^1H -NMR-Spektrum des 2-Butyl-Kations (115) zeigt bei -120°C zwei Signale bei $\delta = 3.2$ und 6.7. Das Intensitätsverhältnis beträgt 2:1^[159]. Dies ist durch eine entartete 1,2-Wasserstoffverschiebung zu erklären, die bei dieser Temperatur im Vergleich zur NMR-Zeitskala rasch abläuft.

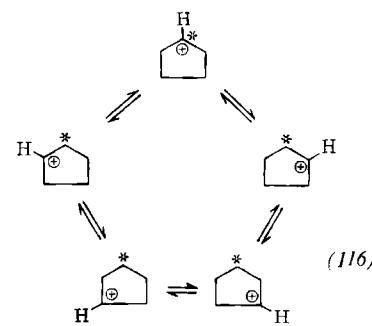


Im ^{13}C -NMR-Spektrum zeigen die beiden mittleren Kohlenstoffatome von (115) ein Quartett bei $\delta_{^{13}\text{C}} = 21.2$; die Kohlenstoff-Wasserstoff-Kopplungskonstante J_{CH} beträgt 70 ± 2 Hz^[30]. Verwendet man die Differenz der ^{13}C -chemischen Verschiebungen der positiven Kohlenstoffzentren des Dimethyl-isopropylcarbenium-Ions (112) und des Dimethyl-tert.-butylcarbenium-Ions (114) als Maß für den Einfluß einer Methylsubstitution auf die ^{13}C -chemische Verschiebung bei äquilibrierenden Ionen (8 ppm), so hat man eine ^{13}C -chemische Verschiebung von $\delta_{^{13}\text{C}} = 13$ zu

erwarten. Die Übereinstimmung mit dem beobachteten Wert ist recht gut. Zieht man als Modellverbindung für die Berechnung der Kopplungskonstante das Isopropyl-Kation heran, so erhält man einen Schätzwert von $J_{\text{CH}} = 72$ Hz. Wie schon in den beiden vorhergehenden Fällen zeigen die ^{13}C -NMR-Werte ganz deutlich, daß man es beim 2-Butyl-Kation mit einem äquilibrierenden „klassischen“ Carbenium-Ion und nicht mit einem „nichtklassischen“ Carbonium-Ion zu tun hat. Daß das Pentamethyläthyl-Kation (114) und das 2-Butyl-Kation (115) klassische Carbenium-Ionen sind, geht sowohl aus den Raman- als auch aus den ESCA-Spektren hervor. Die Bindungsenergien der 1s-Elektronen der Carbeniumzentren und der übrigen Kohlenstoffatome unterscheiden sich etwa um $4.0 - 4.8 \pm 0.2$ eV.

3.2. Äquilibrierung im Cyclopentyl-Kation

Wie schon erwähnt, besteht das ^1H -NMR-Spektrum des Cyclopentyl-Kations (116) in $\text{SbF}_5-\text{SO}_2\text{ClF}$ bei -70°C aus einem Singulett bei $\delta = 4.68$. Die ^{13}C -Satelliten dieses Signals zeigen eine Kopplungskonstante J_{CH} von 28.5 Hz; sie sind fünfmal intensiver als es normalerweise der Fall ist.



Dies erklärt sich aus den entarteten Umlagerungen des Ions, die die neun Protonen und fünf Kohlenstoffatome, gemessen an der NMR-Zeitskala, völlig gleichwertig erscheinen lassen. Das ^{13}C -INDOR-Spektrum zeigt bei $\delta_{^{13}\text{C}} = 95.4$ ein Decett (10-Linien-Multiplett) mit einer Kopplungskonstante von 28.5 Hz^[30] (Abb. 20).

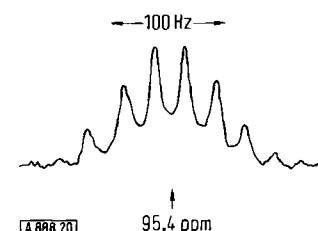


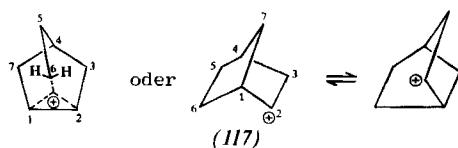
Abb. 20. 25-MHz- ^{13}C -INDOR-Spektrum des Cyclopentyl-Kations (116) mit natürlicher Isotopenhäufigkeit. Das Ion wurde aus Cyclopentylchlorid in $\text{SO}_2\text{ClF}-\text{SbF}_5$ erhalten. Das 10-Linien-Multiplett ($J_{\text{CH}} = 28.5$ Hz) kommt durch die entarteten Umlagerungen dieses Ions zustande, die – für die NMR-Zeitskala – zu einer vollständigen Gleichverteilung (“scrambling”) der neun Protonen und fünf Kohlenstoffatome führt. Die beobachteten chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten sind daher Mittelwerte.

Das ESCA-Spektrum^[36], das nicht durch die Zeitskala der Äquilibrierung beeinflußt ist, zeigt wiederum, daß das Ion (116) ein sekundäres Carbenium-Ion ist. Die Bin-

dungsenergien der 1s-Elektronen von Carbenium-Kohlenstoffatom und den übrigen Kohlenstoffatomen unterscheiden sich um etwa 4.8 eV.

3.3. Das Norbornyl-Kation

Das Cyclopentyl-Kation (116) führt uns zur Besprechung eines der umstrittensten Carbokationen, des Norbornyl-Kations (117), dessen Struktur in den vergangenen Jahren im Mittelpunkt der viel diskutierten Kontroverse über klassische und nichtklassische „Carbonium-Ionen“ stand^[10].



Mit den in unseren Laboratorien entwickelten Methoden zur Herstellung und Untersuchung stabiler Carbokationen gelang es auch, das Norbornyl-Kation direkt zu beobachten und seine Struktur zu klären^[10].

In einer gemeinsamen Arbeit mit *Saunders* und *Schleyer*^[160] untersuchten wir schon 1964 das aus 2-*exo*-Fluornorbornan (118) in SbF_5-SO_2 hergestellte Ion und nahmen sein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auf. Dieses bestand – als Folge der Gleichverteilung aller Wasserstoffatome – bei Raumtemperatur aus einer einzigen breiten Bande bei $\delta=3.75$ (Abb. 21). Der Unterschied zwischen dieser einzelnen Bande und dem komplizierten Spektrum der Ausgangsverbindung ist beachtlich. Die Gleichgewichtseinstellung zwischen den Wasserstoffatomen erfolgt durch die raschen 3,2- und 6,2-Wasserstoffverschiebungen und die Wagner-Meerwein-Umlagerung.

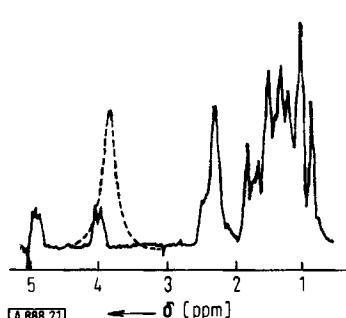
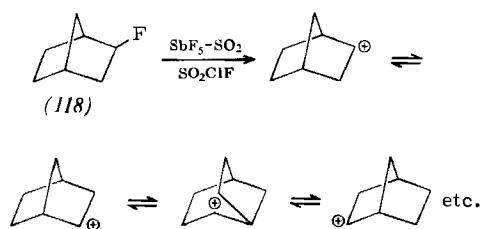


Abb. 21. 60-MHz $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Norbornyl-Kations (117) (---) und des 2-*exo*-Fluornorbornans (118) (—) bei 35°C .

Auch das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum des Ions besteht bei Raumtemperatur aus einer einzigen breiten Absorptionsbande, die bei $\delta_{^{13}\text{C}}=134$ zentriert ist^[10].

Erniedrigt man die Temperatur auf -60°C , so lassen sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des 2-Norbornyl-Kations drei Signale unterscheiden (Intensitätsverhältnis 4:1:6). Das Spektrum bleibt bis -120°C unverändert^[10] (Abb. 22).

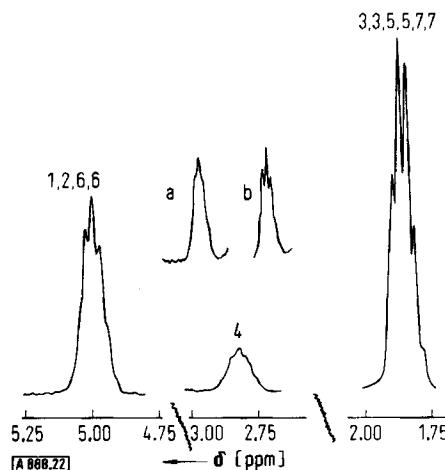


Abb. 22. 100-MHz $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Norbornyl-Kations (117) bei -80°C in SbF_5-SO_2 . Der Einschub zeigt, wie sich das Signal des einzelnen Protons bei $\delta=2.82$ ändert, wenn man es mit der Frequenz des entschirrten Septetts entkoppelt. a zeigt das Spektrum mit und b ohne Entkopplung.

Dieses Verhalten wurde als Beweis dafür angesehen, daß zwar die 3,2-Wasserstoffverschiebung eingefroren werden konnte, daß die 6,2-Wasserstoffverschiebung und die Wagner-Meerwein-Umlagerung aber auch bei -120°C noch rasch vor sich gehen.

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der langsam 3,2-Wasserstoffverschiebung untersuchten wir die Temperaturabhängigkeit des NMR-Spektrums und fanden eine Aktivierungsenergie von 12 kcal/mol. Später gelang es mit *White*^[10], auch die schnelle 6,2-Wasserstoffverschiebung für die NMR-Zeitskala „einzufrieren“. Durch Verwendung eines gemischten Lösungsmittelsystems ($\text{SbF}_5-\text{SO}_2\text{ClF}-\text{SO}_2\text{F}_2$) konnten wir das 100-MHz-Spektrum bis herab zu -156°C beobachten. Bei -120°C war das Spektrum noch unverändert und wie oben beschrieben. Zwischen -128 und -150°C traten jedoch einschneidende Veränderungen auf. Das Signal bei tiefstem Feld, das den vier im Gleichgewicht befindlichen Protonen des „protonierten Cyclopropanringes“ entspricht, verbreitert sich und spaltet dann in zwei getrennte Signale bei $\delta=3.05$ und 6.59 auf, mit den relativen Intensitäten 2:2. Das den sechs Methylenprotonen entsprechende Signal bei hohem Feld verbreitert sich gleichfalls und bildet bei $\delta=1.70$ eine Schulter aus. Das Signal des einzelnen Brückenkopfprotons bleibt unverändert bei $\delta=2.82$ (Abb. 23).

Aus der Temperaturabhängigkeit des bei tiefstem Feld gelegenen Signals berechneten wir nach den Gutowsky-Holm-Gleichungen die Geschwindigkeitskonstante. Aus der Arrhenius-Gleichung ergaben sich eine Aktivierungs-

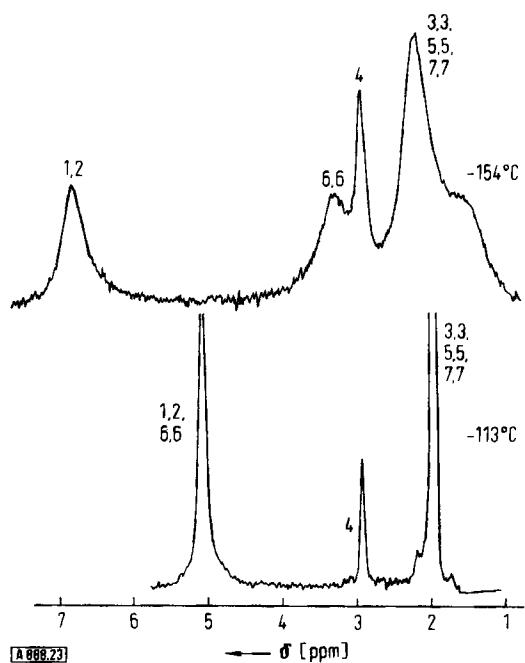


Abb. 23. 100-MHz-¹H-NMR-Spektrum des Norbornyl-Kations in $\text{SbF}_5\text{-SO}_2\text{ClF-SO}_2\text{F}_2$ bei -113 und -154°C .

Energie von $5.9 \pm 0.2 \text{ kcal/mol}$ und ein präexponentieller Faktor von $10^{12.7} \text{ s}^{-1}$.

Diese Ergebnisse könnten bedeuten: Entweder 1. das Ion ist „klassisch“, und die Temperaturabhängigkeit entspricht dem „Einfrieren“ der 6,1,2-Wasserstoffverschiebungen bei noch immer vorhandener, auch bei -156°C rasch verlaufender Wagner-Meerwein-Umlagerung, oder 2. das Ion ist „nichtklassisch“, und alle Umlagerungen sind „eingefroren“, wobei es die Struktur eines methylenüberbrückten Ions mit einem fünfach koordinierten Kohlenstoffatom besitzt.

Zur Unterscheidung dieser beiden Möglichkeiten wurden die Raman- und die ¹³C-NMR-Spektren herangezogen^[10]. Die Raman-Spektroskopie ist eine „rasche“ physikalische Methode, da man annehmen darf, daß die Schwingungsübergänge schneller vor sich gehen als irgendeine Wasserstoff- oder Alkylverschiebung. Die Frage, ob ein Gleichgewicht oder ein überbrücktes Ion vorliegt, wird in diesem Fall daher unwichtig. Auch die vorher besprochene Methode der durchschnittlichen ¹³C-NMR-Verschiebungen und -Kopplungen sollte sich in diesem Fall anwenden lassen, um zwischen einem statischen, nichtklassischen, überbrückten Ion und einem rasch äquilibrierenden, klassischen Carbenium-Ionen-System zu unterscheiden.

Zu unserer raman-spektroskopischen Untersuchung des Norbornyl-Kations (bei -70°C in $\text{FSO}_3\text{H-SbF}_5\text{-SO}_2\text{-Lösung}$) wurde ein Helium-Neon-Laser verwendet. Im Bereich der C-C-Streckschwingungen findet man eine einzige starke Linie bei 972 cm^{-1} ($\rho = 0.35$). Im Bereich der C-H-Streckschwingungen treten fünf Linien auf, eine davon bei 3110 cm^{-1} . Die Gerüstschwingungen des Ions und ihr Vergleich mit denen von Modellverbindungen machen eine Struktur wahrscheinlich, die mehr dem Nortricyclen ähnelt als dem Norbornan, d.h. es liegt bei den Versuchsbedingungen (-70°C ; wo das Ion, wie die NMR-Spektren zeigen, noch rasch äquilibriert) vor-

wiegend ein Ion von der Art eines protonierten Nortricyclens vor.

Wie erwähnt, besteht das ¹³C-NMR-Spektrum des Norbornyl-Kations bei Raumtemperatur aus einem einzigen breiten Signal. Bei -70°C findet man drei gut aufgelöste Signale (Abb. 24). Die chemische Verschiebung des Triplets der äquivalenten Methylen-Kohlenstoffatome C-3, C-5 und C-7 ist bei $\delta_{13}\text{C} = 162.5$ ($J = 140.2 \text{ Hz}$), die des Brückenkopf-Kohlenstoffatoms C-4 $\delta_{13}\text{C} = 156.1$ (Dublett; $J = 153 \text{ Hz}$). Durch die INDOR-Technik erhält man bei $\delta_{13}\text{C} = 101.8$ (bezogen auf ¹³CS₂) ein 53.3-Hz-Quintett (wenn man die Frequenz der Satelliten des bei tiefstem Feld liegenden Signals einstrahlt). Es entspricht den drei äquivalenten Kohlenstoffatomen C-1, C-2 und C-6, die mit den vier äquivalenten, äquilibrierenden Protonen verknüpft sind.

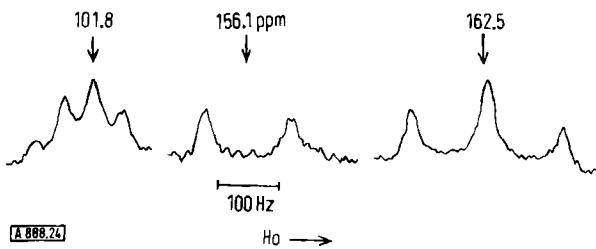
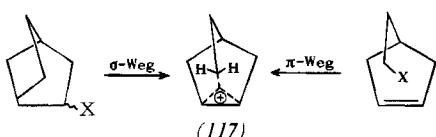


Abb. 24. ¹³C-INDOR-Spektrum des aus exo-2-Chlornorbornan in $\text{SbF}_5\text{-SO}_2$ -Lösung erhaltenen Norbornyl-Kations (117) bei -70°C . (Standard: ¹³CS₂). Zur Aufnahme des Spektrums wurden die ¹³C-Satelliten des 100-MHz-¹H-NMR-Spektrums mit einer Entkoppelfrequenz (25-MHz-Frequenz-Sweep) bestrahlt.

Später gelang es uns, auch das ¹³C-Spektrum des bei -156°C „eingefrorenen“ Norbornyl-Kations zu erhalten. Allgemein können ¹³C-INDOR-Spektren aufgenommen werden, wenn man den Einfluß der eingestrahlten Entkoppelfrequenz auf die ¹³C-Satelliten des ¹H-NMR-Spektrums des Ions verfolgen kann. Bei -156°C ließen sich aber diese Satelliten wegen des bei dieser sehr tiefen Temperatur ungünstigen Signal/Rausch-Verhältnisses nicht beobachten. Man konnte die ¹³C-NMR-Verschiebungen jedoch erhalten, indem man bei der Aufnahme des Protonenspektrums bei -156°C eine Frequenz von 25.1 MHz einstrahlte und die Verstärkung der C-1, C-2-Protonenresonanz (als Folge eines Zusammenfalls der ¹³C-Satelliten und vielleicht eines Kern-Overhauser-Effekts) beobachtete. Die Resonanz der am stärksten entschirmten Protonen (bei $\delta = 6.59$) wurde verstärkt, als wir eine Frequenz entsprechend $\delta_{13}\text{C} = 70 \pm 2$ einstrahlten, die der stärker abgeschirmten Protonen (bei $\delta = 3.05$), als wir eine Frequenz entsprechend $\delta_{13}\text{C} = 173 \pm 2$ einstrahlten.

Die CH-Kopplungskonstanten und die Signalmultiplizitäten konnten auf diese Weise nicht bestimmt werden. Kürzlich war es aber möglich, durch Anwendung der schnellen Fourier-Transform-Methode das vollständige ¹³C-Spektrum und auch alle Kopplungskonstanten und Signalmultiplizitäten zu erhalten. Tabelle 3 zeigt die entsprechenden Werte der an der Dreizentrenbindung beteiligten Kohlenstoffatome.

Es sei auch darauf hingewiesen, daß sowohl der „ σ -Weg“ von den 2-Norbornylhalogeniden als auch der „ π -Weg“ von den 1-(2-Halogenäthyl)-3-cyclopentenen zum Norbornyl-Kation (117) führt.



Vor kurzem gelang es, mit Mateescu und Riemenschneider^[36], auch das ESCA-Spektrum des Norbornyl-Kations aufzunehmen; es wurde mit den entsprechenden ESCA-Spektren des 2-Methylnorbornyl-Kations und anderer dreibindiger Carbenium-Ionen, z. B. des Cyclopentyl-(116) und des Methylcyclopentyl-Kations (37), verglichen. Das 1s-Elektronenspektrum (Abb. 25) des Norbornyl-Kations (117) zeigt keinen Hinweis auf ein Kohlenstoffatom mit hoher 1s-Bindungsenergie, das einem Carbenium-Zentrum entspräche, und eine maximale Trennung der Bindungsenergien der beiden „cyclopropanartigen“ Kohlenstoffatome C-1 und C-2 von den anderen Kohlenstoffatomen (darunter auch dem fünfach koordinierten Kohlenstoffatom C-6) von weniger als 1.5 eV.

Das Auftreten eines Kohlenstoffatoms mit hoher Bindungsenergie im Spektrum des 2-Methylnorbornyl-Kations zeigt hingegen, daß in diesem Fall ein Carbenium-Zentrum vorhanden ist, das nur leicht delokalisiert ist, wie man aus der Energiedifferenz von 3.7 eV gegenüber den restlichen Kohlenstoffatomen erkennen kann, wie es auch bei anderen dreibindigen Carbenium-Ionen der Fall ist.

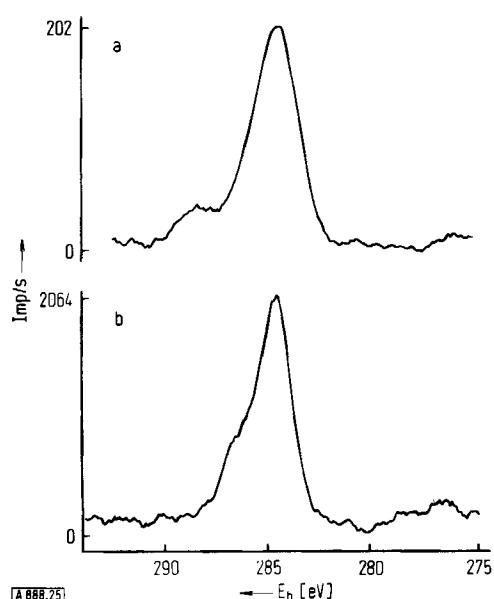


Abb. 25. Kohlenstoff-1s-Elektronenspektrum (ESCA-Spektrum) a) des 2-Methylnorbornyl-Kations und b) des Norbornyl-Kations (117). E_b = Bindungsenergie.

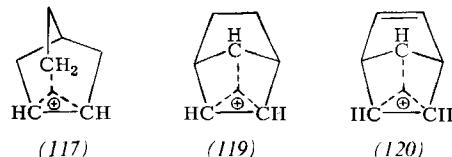
Da bei der Elektronenspektroskopie die Zeitskala des Ionisationsprozesses von der Größenordnung 10^{-16} s ist, kann man mit dieser Methode definierte ionische Spezies charakterisieren ohne Rücksicht auf mögliche intra- oder intermolekulare Wechselwirkungen (wie Wagner-Meerwein-Umlagerung, Wasserstoffverschiebung, Protonenaustausch), die keinen Einfluß haben. Die ESCA-Spektroskopie gibt daher also einen eindeutigen, direkten Beweis für

die langumstrittene „nichtklassische“ Struktur des Norbornyl-Kations unabhängig von irgendwelchen Gleichgewichtsvorgängen.

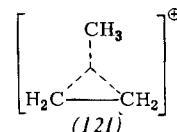
Das Kohlenstoffatom C-6 der Methylenbrücke des Norbornyl-Kations ist fünfach koordiniert. Es ist mit zwei Wasserstoffatomen und dem Kohlenstoffatom C-5 durch drei Zwei-Elektronen-Einfachbindungen verknüpft. Das verbleibende sp^3 -Orbital ist an einer Zwei-Elektronen-Dreizentrenbindung mit C-1 und C-2 beteiligt. Das fünfach koordinierte Carbonium-Ionenzentrum gleicht also dem CH_5^+ , und das Norbornyl-Kation ist ein Carbonium-Ion.

Das 7-Norbornenyl-Kation (119) und das 7-Norbornadienyl-Kation (120)^[10, 161] sind weitere Beispiele direkt beobachteter Carbonium-Ionen, in denen man durch ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektroskopie die fünfach und vierfach koordinierten Carbonium-Kohlenstoffatome nachweisen konnte.

Winstein^[162] und Richey^[163] zeigten, daß das 7-Norbornenyl-Kation (119) sowohl auf dem „ σ -Weg“ als auch auf dem „ π -Weg“ zugänglich ist.



Die Carbonium-Zentren im Norbornyl- (117), 7-Norbornenyl- (119) und 7-Norbornadienyl-Kation (120)^[10, 164] sind einander ähnlich. Sie leiten sich vom Äthylenmethonium-Ion (121) ab. Die verschiedenen starken Spannungen in den Ionen machen sich jedoch deutlich bemerkbar. Alle diese Ionen enthalten eine Zwei-Elektronen-Dreizentrenbindung. Die Brückenkohlenstoffatome sind fünfach koordiniert, und die durch sie verbrückten Kohlenstoffatome sind vierfach koordinierte Carbonium-Atome.



In Tabelle 3 werden die charakteristischen ^{13}C -NMR-Parameter der Carbonium-Zentren dieser Ionen mit denen dreibindiger Carbenium-Zentren in verwandten tertiären, klassischen Ionen verglichen. Dreibindige Carbenium-Kohlenstoffatome sind elektronenarm und in hohem Maße entschirmt, während die Carbonium-Kohlenstoffatome entsprechend ihrer höheren Koordination erheblich mehr abgeschirmt sind. Die Unterschiede sind so ausgeprägt, daß eine eindeutige Zuordnung möglich ist.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die ursprünglichen Ansichten über die nichtklassische Natur des Norbornyl-Kations, die Winstein^[165] aufgrund kinetischer und stereochemischer Befunde äußerte, durch die direkte spektro-

skopische Untersuchung dieses langlebigen Ions^[10] voll bestätigt wurden. Ob aber bei solvolytischen Vorgängen tatsächlich das Ion gebildet wird (S_N1 -Typ) oder mehr S_N2 -artiger Charakter vorliegt, kann zur Zeit nicht ent-

Wiberg^[167] und anderen Autoren ausführlich untersucht. In diesen Arbeiten und in unseren kürzlich durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen dieser in Supersäuren langlebigen Ionen^[76] konnte gezeigt werden, daß die ge-

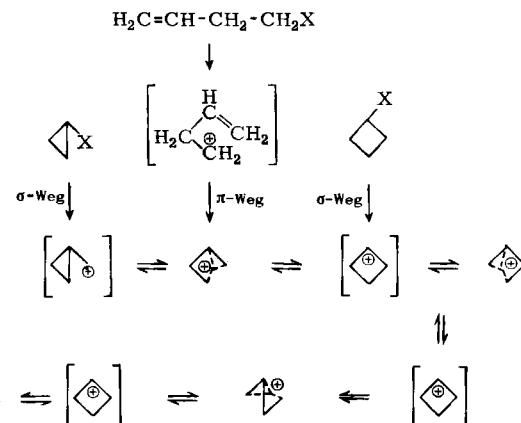
Tabelle 3. Vergleich der ^{13}C -NMR-Parameter der carbokationischen Kohlenstoffzentren in Carbonium- und Carbenium-Ionen.

Ion	Carbonium-Ionen		
	δ [ppm]	J_{CH} [Hz]	$\delta_{^{13}\text{C}}$ [ppm]
 (117)	$H_A = 3.05$ $H_B = 6.59$	$H_A = 145.8$ $H_B = 184.5$	$C_A = 171.4$ $C_B = 68.5$
 (119)	$H_A = 3.25$ $H_B = 7.04$	$H_A = 218.9$ $H_B = 193.8$	$C_A = 159.8$ $C_B = 67.9$
 (120)	$H_A = 3.24$ $H_B = 7.48$	$H_A = 216.4$ $H_B = 192.3$	$C_A = 157.6$ $C_B = 78.9$
Ion	Carbenium-Ionen		
	Lösungsmittel T [$^{\circ}\text{C}$]	$\delta_{^{13}\text{C}}$ [ppm]	
 (37)	$\text{FSO}_3\text{H} - \text{SbF}_5 - \text{SO}_2$ -80	$C-1 = 113.0$ ($J = 169.5$ Hz) $C^+ - 2 = -77.3$	
$(\text{CH}_3)_3\text{C}^{\oplus}$ (2)	$\text{SbF}_5 - \text{SO}_2\text{ClF}$ -60	$C^+ - 1 = -142.0$	
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}^{\oplus}$ (1)	$\text{SbF}_5 - \text{SO}_2\text{ClF}$ -60	$C^+ = -125.0$	
	FSO_3H -35	$C-1 = 134.0$ ($J = 158.4$ Hz) $C^+ - 2 = -63.5$	
	FSO_3H -20	$C^+ - 1 = -74.6$	
$(\text{CH}_3)_2\overset{\oplus}{\text{C}}\text{C}_6\text{H}_5$ (42)	$\text{FSO}_3\text{H} - \text{SbF}_5 - \text{SO}_2$ -60	$C^+ = -61.1$	

schieden werden. Die Untersuchung des Norbornyl-Kations trug aber in besonderer Weise zum allgemeinen Verständnis der Carbonium-Ionen als eigenständige, von den dreibindigen Carbenium-Ionen wohlunterschiedene Spezies bei, die nicht nur intramolekular, sondern auch intermolekular entstehen können und den Schlüssel zu elektrophilen Reaktionen an Einfachbindungen bilden (siehe folgende Diskussion).

3.4. Cyclopropylmethyl- und Cyclobutyl-Kationen

Die solvolytischen Reaktionen des Cyclopropylmethyl-Cyclobutyl-Allylmethyl-Systems wurden von Roberts^[166],



meinsamen Ionen nichtklassischer Natur sind. Alle Meßergebnisse zeigen die rasche Äquilibrierung zwischen den „unsymmetrischen Bicyclobutonium-Ionen“.

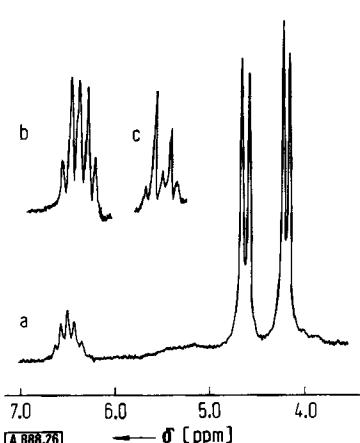


Abb. 26. a) 100-MHz-¹H-NMR-Spektrum des Cyclopropylmethyl-Kations (122) in SbF₅-SO₂CIF bei -80°C; b) 60-MHz-Spektrum im Bereich des CH-Signals; c) 60-MHz-Spektrum im Bereich des CH-Signals des α,α -Dideuteriocyclopropylmethyl-Kations.

Wir haben stabile, langlebige Cyclopropylmethyl- und Cyclobutyl-Kationen bei tiefer Temperatur in SbF₅-SO₂CIF ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch untersucht. Die Zuordnung der Strukturen wurde aufgrund der Spektren und dem Vergleich mit Modellverbindungen getroffen. Das Cyclopropylmethyl-Kation (122) (Abb. 26) und zum Vergleich die methylsubstituierten Kationen (123) und (14) wurden unter vergleichbaren Bedingungen untersucht. In Tabelle 4 sind die NMR-Parameter zusammengefaßt.

Tabelle 4. NMR-Parameter von Cyclopropylmethyl-Kationen.

Ion	¹ H-NMR, δ [ppm] ($J_{\text{H}-\text{H}}$ [Hz])			
	CH ₃	CH ₂	CH	¹³ CH
(122)		4.21 (6.5) 4.64 (8.0)	6.50 (6.5) 8.0	
(123)	3.34 (6.2) 4.45	4.32 4.45	4.58	9.6 (6.2)
(14) [a]	2.70 3.18 (1.25)	3.57 3.68	3.83	
Ion	¹³ C-NMR, δ [ppm] ($J_{\text{C}-\text{H}}$ [Hz])			
	CH ₃	CH ₂	CH	C ⁺
(122)		+138 (180)	+ 85	
(123)	+160	+136	+126	-59.1
(14)	+154 (125) +163 (125)	+140	+134	-86.8

[a] Siehe auch Abb. 7.

Bei allen Cyclopropylmethyl-Kationen bewirkt der Cyclopropanring eine Ladungsdelokalisierung, aber nur das primäre Cyclopropylmethyl-Kation selbst zeigt ein besonderes Verhalten, aufgrund dessen es einer anderen Verbin-

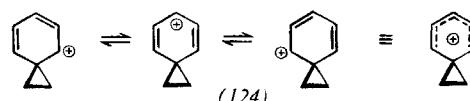
dungsklasse als sekundäre und tertiäre methylsubstituierte Ionen zuzuordnen ist. Vergleicht man das Cyclopropylmethyl-Kation (122) mit Modellverbindungen, darunter auch den früher besprochenen Kationen vom Norbornyl-Typ, so erkennt man, daß es die Natur eines nichtklassischen Carbonium-Ions besitzt, unter Mitwirkung eines Satzes von äquilibrierenden Cyclopropylcarbonium-Ionen.

Die Äquilibrierung erfolgt über das dreibindige, gefaltete Cyclobutyl-Kation.

3.5. Äthylenarenium-Ionen

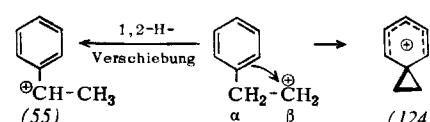
Die Kontroverse um klassische und nichtklassische Ionen betraf auch die „Äthylenphenonium-Ionen“.

Ausgehend von kinetischen und stereochemischen Befunden zeigte Cram^[168] in seinen umfangreichen Untersuchungen, daß β -Phenäthyl-Kationen in solvolytischen Systemen die Natur überbrückter Ionen besitzen. Wir untersuchten eine Reihe stabiler, langlebiger Phenyläthyl-Kationen spektroskopisch (insbesondere durch ¹H- und ¹³C-NMR)^[169]. Dabei fanden wir die symmetrischen, überbrückten Strukturen bestätigt und stellten zugleich fest, daß diese Ionen *kein* fünfachsig koordiniertes Carbonium-Ionen-Zentrum enthalten (d.h. keine nichtklassischen Ionen sind). Es liegen Spiro[2.5]octadienyl-Kationen (124) (Äthylenarenium- oder Spirocyclopropylbenzenium-Ionen) vor oder, mit anderen Worten, Cyclopropylmethyl-Kationen, deren Carbenium-Zentrum zu einem Cyclohexadienyl-Kation (Benzonium-Ion) gehört.



Für die Bestimmung der Struktur dieser Carbokationen spielt die Natur der Spirokohlenstoffatome eine besonders wichtige Rolle. ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten eindeutig die aliphatische, tetraedrische Natur dieser Kohlenstoffatome. Damit ist ein „nichtklassisches“ Äthylenphenonium-Ion ausgeschlossen.

Die Entstehung des Äthylenbenzenium-Ions (124) aus β -Phenäthyl-Vorläufern kann man als Cycloalkylierung des aromatischen π -Systems auffassen und nicht als solche der C_{Ar}-C_a-Bindung, durch die das nichtklassische, vier-



fach koordinierte Äthylenphenonium-Ion gebildet würde. Die Umlagerung der β -Phenäthyl- zu den α -Phenäthyl-Kationen ist dagegen wiederum eine gewöhnliche 1,2-Wasserstoffverschiebung unter Mitwirkung der C_a-H-Bindung.

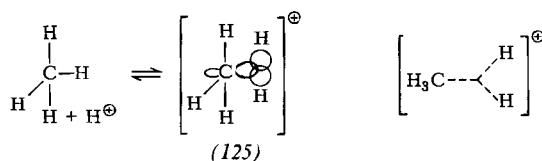
4. Die Rolle von Carbokationen bei elektrophilen Reaktionen

4.1. Allgemeine Überlegungen

Wie Meerwein, Ingold und Whitmore in ihren Pionierarbeiten erkannten, spielen dreibindige Carbenium-Ionen eine wichtige Rolle bei den säurekatalysierten Umwandlungen der Kohlenwasserstoffe (Isomerisierung, Alkylierung, Cyclisierung, Polymerisation usw.) und bei einer Vielzahl elektrophiler Reaktionen, einschließlich der Friedel-Crafts-Reaktionen. Diese Reaktionen wurden in zahlreichen Übersichtsberichten behandelt^[170], und es soll hier nicht ausführlich auf sie eingegangen werden. Es ist jedoch meine Meinung (siehe die anschließende Diskussion), daß die direkte Bildung von Carbenium-Ionen nur durch Ionisierung von Vorläufern, die einsame (nicht-bindende) Elektronenpaare enthaltende Atome besitzen (n -Basen), oder durch Protonierung von Singulett-Carbenen erfolgen kann. Andere π - oder σ -Donoren treten immer zuerst durch ihre bindenden Elektronenpaare (Einfachbindungen) mit den elektrophilen Reagentien in Wechselwirkung, indem sie Carbonium-Ionen mit Zweielektronen-Dreizentrenbindungen bilden (Übergangszustand oder Zwischenstufe), die dann anschließend die dreibindigen Carbenium-Ionen ergeben.

4.2. Bildung des Methonium-Ions, des einfachsten Carbonium-Ions, aus Methan

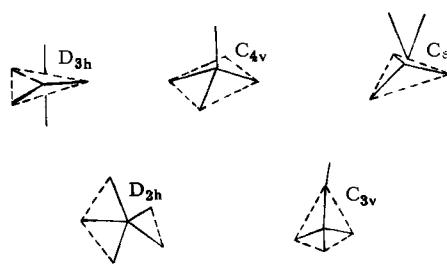
Die Bindung eines Carbonium-Zentrums wird von drei kovalenten Zwei-Elektronen-Bindungen und als vierter Bindung von einer Zwei-Elektronen-Dreizentrenbindung gebildet^[12]. Dieser Bindungstyp tritt, ähnlich wie beim Norbornyl-Kation (117)^[10], in Alkonium-Ionen wie CH_5^+ (125) allgemein auf. Die Existenz des Methonium-Ions CH_5^+ geht nicht nur aus massenspektrometrischen Untersuchungen^[171] hervor, sondern auch aus der Chemie des Methans^[172] in superaciden Medien und mit starken Elektrophilen. Die Protonierung des Methans findet durch Überlappung der kovalenten C—H-Bindung mit dem leeren H^+ -s-Orbital statt (frontaler Angriff). Da ein Elektrophil an der Stelle der größten Elektronendichte angreift, werden also in Methan die Hauptorbitallappen der kovalenten C—H-Bindungen selbst und nicht die relativ unwichtigen Rückseiten der Orbitallappen betroffen.



Es sei daran erinnert, daß die gestrichelten Linien die bindenden Orbitale der Dreizentrenbindung symbolisieren und daß der Verzweigung der Linien kein zusätzliches Atom entspricht.

Von den möglichen Strukturen des Methonium-Ions ($\text{D}_{3\text{h}}$, $\text{C}_{4\text{v}}$, C_s , $\text{D}_{2\text{h}}$ oder $\text{C}_{3\text{v}}$) ist, wie unsere Untersuchungen

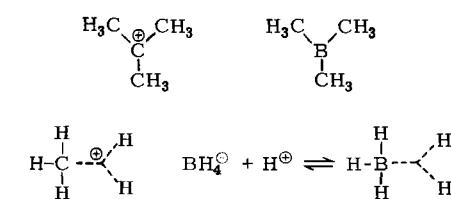
mit Klopman und Schlosberg^[173] ergaben, die an der Vorderseite protonierte Form der Symmetrie C_s bevorzugt. Wir stützen uns dabei auf Beobachtungen über das chemische Verhalten des Methans in Supersäuren (der Wasserstoff-Deuterium-Austausch und noch deutlicher die Polykondensation zeigen die Leichtigkeit des Zerfalls in CH_3^+ und H_2) und auf SCF-Rechnungen^[173]. Ausgedehntere Berechnungen^[174], darunter auch ab-initio-Berechnungen mit einer „Gesamtgeometrie“-Parametersuche^[175], bestätigten, daß bevorzugt die Symmetrie C_s anzunehmen ist. Diese Struktur ist etwa 2 kcal/mol energieärmer als die Struktur mit $\text{C}_{4\text{v}}$ - (oder $\text{D}_{2\text{h}}$ - oder $\text{C}_{3\text{v}}$ -)Symmetrie, die ihrerseits wiederum 8 kcal/mol energieärmer ist als die trigonal-bipyramidale Struktur der Symmetrie $\text{D}_{3\text{h}}$.



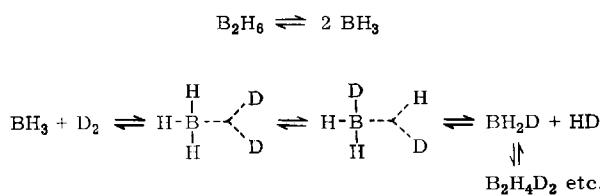
Zugleich sollte man sich darüber im klaren sein, daß durch pseudorotations-ähnliche Prozesse leicht eine wechselseitige Überführung der stereoisomeren Formen des CH_5^+ ineinander erfolgen kann. Muettteries schlug vor, derartige Stereoisomerisationsvorgänge bei pentakoordinierten Verbindungen als „polytopic Umlagerungen“^[176] zu bezeichnen (gelegentlich findet man auch den Ausdruck „polyedrische Umlagerungen“). Wir ziehen es aber vor, intramolekulare Umlagerungen von Carbonium-Ionen als „Bindungs- zu Bindungs-Umlagerungen“ (bond to bond rearrangements) zu bezeichnen, weil bei höheren Homologen des CH_5^+ die Umlagerungen nicht nur auf gleichwertige Bindungen beschränkt sind (vgl. die anschließende Diskussion). Die Wasserstoff-Deuterium-Gleichverteilung, die man in superaciden Lösungen von deuterierten Alkanen beobachtet, weist sehr deutlich auf solche Prozesse hin.

4.3. Boranaloge der Carbokationen

Interessanterweise kann man isoelektronische Borverbindungen als Modellverbindungen sowohl für die Carbenium- als auch die Carbonium-Ionen heranziehen. Trimethylbor wurde mit dem Trimethylcarbenium-Ion schon früher verglichen (siehe z. B. Tabelle 2), und vor kurzem haben wir gezeigt, daß BH_5 in gleicher Weise als Modell für CH_5^+ dienen kann^[12].



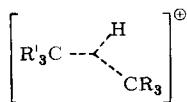
BH_5 entsteht während der sauren Hydrolyse von Tetrahydridoboraten^[177, 178]. Führt man die Hydrolyse mit deuterierten Säuren durch, so bildet sich nicht nur HD, sondern auch H_2 . In starken Säuren ist die Isotopenverteilung statistisch, das heißt, daß D^+ die B—H-Bindung angreift und daß hierauf (ähnlich wie beim Angriff von H^+ auf Methan), ehe wieder Deprotonierung eintritt, eine polytopic (Bindungs- zu Bindungs-)Umlagerung von BH_4D er-



folgt. Auch die Leichtigkeit, mit der Diboran Wasserstoff gegen Deuterium austauscht, wenn man es mit gasförmigem molekularem Deuterium zusammenbringt^[179], lässt die Bildung des analogen BH_3D_2 vermuten.

4.4. Sterische Effekte bei der Bildung von Carbonium-Ionen

Es sei betont, daß bei starker sterischer Behinderung, wie sie bei der Wechselwirkung von tertiären C—H-Bindungen in Isoalkanen mit tertiären Carbenium-Ionen auftritt, nur eine hochgradig unsymmetrische Dreizentrenbindung ausgebildet werden kann. Allerdings kann es trotzdem nicht angenommen werden, daß ein Angriff des tertiären Carbenium-Ions auf den tertiären Wasserstoff des Isoalkans aus der Richtung der Verlängerung der C—H-Bindung (d.h. in einer linearen Weise) zustandekommt^[180].



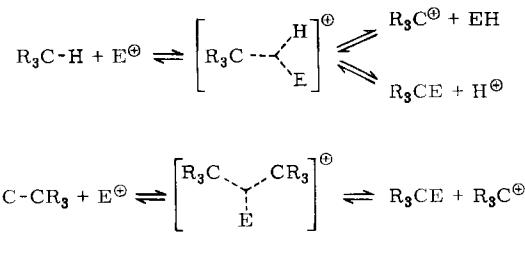
Ähnlich kann auch die Protonierung von sterisch gehinderten C—C- (und C—H-)Bindungen nur über unsymmetrische Übergangszustände führen (siehe anschließende Diskussion).

Man muß demnach nicht erwarten, daß der elektrophile Angriff immer aus der gleichen Richtung kommt und zur selben bevorzugten Geometrie führt. Beides kann sehr wohl von Verbindung zu Verbindung (je nach den Reaktionsbedingungen) variieren. Da sich die möglichen Konfigurationen des fünffach koordinierten Kohlenstoffatoms in ihrer Stabilität nicht sehr stark unterscheiden (wie das auch beim CH_5^+ der Fall ist), mit Ausnahme der „von der Rückseite“ substituierten trigonalen Bipyramide, die als unvorteilhafteste Form angesehen werden muß, ist es unwahrscheinlich, daß es einen einzigen Reaktionsweg gibt, der „an sich“ bevorzugt wird: Der Reaktionsweg hängt immer von den jeweiligen Reaktionsbedingungen ab, der elektrophile Angriff jedoch findet immer frontal an den entsprechenden Bindungen statt.

4.5. Elektrophile Reaktionen an Einfachbindungen: σ-Donor-Systeme

Fünffach koordinierte Carbonium-Ionen spielen nicht nur im Zusammenhang mit der Struktur „nichtklassischer Ionen“ eine wichtige Rolle, sondern eine weitaus bedeutendere ganz allgemein bei elektrophilen Reaktionen an Einfachbindungen, das heißt bei den aliphatischen Substitutionen von Alkanen und Cycloalkanen. Zu diesen Reaktionen zählen säurekatalysierte Isomerisierungen, Fragmentierungen, Cyclisierungen und andere Umwandlungen, elektrophile Substitutionen an Alkanen und Cycloalkanen sowie verwandte elektrophile Reaktionen.

In den letzten Jahren erhielten wir experimentelle Beweise für die Annahme, daß kovalente C—H- und C—C-Einfachbindungen von Alkanen und Cycloalkanen allgemein an elektrophilen Substitutionsreaktionen teilnehmen können. Zu diesen Reaktionen zählen protonolytische Vorgänge, Austausch von Wasserstoff gegen Deuterium^[181], Alkylierungen^[180], Nitrierungen^[182], Halogenierungen^[183] usw. Diese Reaktivität ist die Folge dessen, was wir neben n- und π-Donorfähigkeit für den dritten Haupttyp der Elektronendonorfähigkeit halten: Gebundene Elektronenpaare (d.h. Einfachbindungen) können als σ-Donoren wirken (Sigmabasizität), indem sie ein elektrophiles Reagens an ihrem Elektronenpaar unter Ausbildung einer Zwei-Elektronen-Dreizentrenbindung teilhaben lassen. Die Reaktivität von Einfachbindungen beruht also auf ihrer Fähigkeit, an der Bildung fünffach koordinierter Carbonium-Ionen mitzuwirken. Im weiteren Reaktionsverlauf wird die Dreizentrenbindung gespalten. Dabei entstehen dreibindige Carbenium-Ionen und Substitutionsprodukte oder es findet Wasserstoff-(Alkyl-)Übertragung statt.



$$\text{E}^{\oplus} = \text{D}^{\oplus}, \text{H}^{\oplus}, \text{R}^{\oplus}, \text{NO}_2^{\oplus}, \text{Hal}^{\oplus}$$

Zur Natur des Übergangszustandes der elektrophilen Reaktionen an Einfachbindungen ist folgendes zu sagen: Die gefundene Zusammensetzung der Produkte weist deutlich darauf hin, daß es sich um Übergangszustände von der Art fünffach koordinierter Carbonium-Ionen handelt; die carbokationischen Zentren enthalten drei normale, kovalente Zwei-Elektronen-Bindungen und eine Zwei-Elektronen-Dreizentrenbindung, die im Gegensatz zum linearen „Angriff an der Rückseite“, durch „Angriff an der Vorderseite“^[12, 180] zustandekommt.

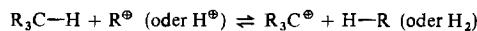
Ein Angriff an der Vorderseite, bei dem ein trigonaler Übergangszustand entsteht, würde bei Reaktionen an einem optisch aktiven Kohlenstoffatom die Retention der optischen Aktivität bedingen. Vorläufige Versuche in unseren Laboratorien scheinen dies zu beweisen, jedoch

treten bei diesen Versuchen noch viele experimentelle Schwierigkeiten auf, da die Reaktionen unter reinen kontrollierten Bedingungen ablaufen müssen. Es gelang uns auch, in der Brückenkopfposition starrer Systeme wie Adamantan, bei denen ein Angriff von der Rückseite oder eine Olefinbildung nicht möglich sind (weil das Elektrophil zu einem Angriff von der Rückseite die käfigartige Struktur durchdringen müßte), elektrophile Substitutionsreaktionen durchzuführen (Deuterierung, Alkylierung, Nitrierung, Chlorierung). Diese Reaktionen sind ein direkter experimenteller Hinweis auf die frontale Richtung des elektrophilen Angriffs und die Natur des Übergangszustandes vom Typ eines fünffach koordinierten Carbenium-Ions^[181, 182, 184].

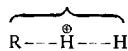
4.6. Protonolyse und Wasserstoff-Deuterium-Austausch

Alkane gehen mit Supersäuren leicht protonolytische Reaktionen ein. Bei diesen Reaktionen können sowohl tertiäre, sekundäre und primäre C—H-Bindungen als auch C—C-Bindungen beteiligt sein^[172, 181]. Bei Isoalkanen sind die tertiären C—H-Bindungen reaktiver als die C—C-Bindungen und die sekundären (und primären) C—H-Bindungen. Bei n-Alkanen übersteigt die Reaktivität der C—C-Bindungen meist die der C—H-Bindungen. Es zeigt sich auch, daß die σ -Basizität ebenso wie die π -oder die n-Basizität durch sterische Faktoren beeinflußt wird.

Bartlett, Condon und Schneider^[190] erkannten als erste, daß das Elektrophil (Carbenium-Ion oder Proton) bei der durch Aluminiumchlorid katalysierten intermolekularen Wasserstoffsäbspaltung ein tertiäres Wasserstoffatom einschließlich seines bindenden Elektronenpaares entfernen kann (die sogenannte Hydrid-Übertragungsreaktion).



Es wurde in der nachfolgenden Literatur meist angenommen, daß die Entfernung des Wasserstoffatoms mit seinem Elektronenpaar unter Ausbildung eines linearen Übergangszustandes

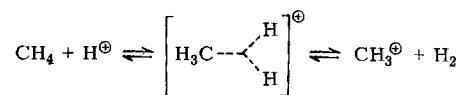


erfolgt. Lewis, Hawthorne und Symons^[185] gebührt das Verdienst, als erste darauf hingewiesen zu haben, daß man für die Wasserstoffsäbspaltung statt eines linearen Übergangszustandes auch einen dreiseitigen annehmen könne: „... electrophilic reagent attacks the C—H bond and the reasonable mode of attack is on the electrons of the bond. A triangular transition state is therefore proposed“. Dieser Vorschlag blieb jedoch fast ohne Echo. Schuld daran war vor allem das Fehlen experimenteller Befunde, welche diese Annahme hätten stützen können, und die allgemeine Ansicht, daß aus räumlichen Gründen – insbesondere bei der Reaktion eines tertiären Carbenium-Ions mit einem tertiären Isoalkan – nur lineare Wechselwirkung möglich sein könnte.

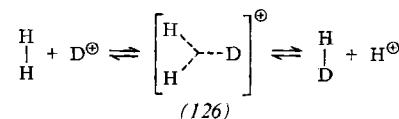
Die Frage des Mechanismus der Hydridabspaltung wurde nicht weiter behandelt, bis wir 1967 mit Lukas über die

protonolytische Ionisation und den Wasserstoff-Deuterium-Austausch von Alkanen und Cycloalkanen in Supersäuren wie $FSO_3H—SbF_5$, $(SO_2ClF)^{[45, 172a]}$ berichteten. Unabhängig hiervon gelangen Hogeveen ähnliche Beobachtungen in $HF—SbF_5$ -Lösungen^[172c].

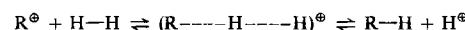
Diese Untersuchungen bewiesen, daß in den neuen superaciden Systemen nicht nur tertiäre und sekundäre, sondern auch primäre C—H-Bindungen sowie C—C-Bindungen leicht protonolytisch gespalten werden. Zur Erklärung der beobachteten protonolytischen Reaktion von Alkanen schlugen wir mit Klopman und Schlosberg^[173] vor, daß die Protonolysen immer den Angriff von der Vorderseite bevorzugen, wobei sich dreiseitige Übergangszustände ausbilden, wie sie im Falle der Protonierung des Methans zu CH_3^\oplus formuliert sind. Es scheint daher begründet, diese Prozesse als Wasserstoffsäbspaltung (oder -übertragung) und nicht als Hydridabspaltung zu beschreiben, da in den Prozessen tatsächlich nie ein Hydrid-Ion vorhanden ist.



Mit Shen und Schlosberg^[186] konnten wir in der Folge zeigen, daß molekularer Wasserstoff (Deuterium) in Supersäuren auch leicht Wasserstoff gegen Deuterium (bzw. umgekehrt) austauscht. Diese Reaktion geht sogar bei Raumtemperatur vor sich, und wir nehmen an, daß der protonolytische Prozeß über einen dreiseitigen H_3^\oplus -Übergangszustand (126) abläuft.

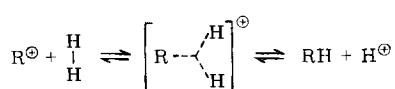


Hogeveen^[187a] lehnte dagegen zuerst die Vorstellung eines dreiseitigen Übergangszustandes bei der Wasserstoffübertragung mit der Begründung ab, daß derartige Übergangszustände vor allem bei tertiär-tertiär-Systemen sehr stark gespannt wären. Später nahm er mit Brouwer jedoch auch bevorzugt verbrückte, nichtsymmetrische Übergangszustände an^[187b]. Er konnte in dem von ihm verwendeten superaciden System (im allgemeinen SbF_5 , in großem Überschuß von HF – eine schwächere Supersäure als die 1:1-Säure, die bei unseren Untersuchungen verwendet wurde) keine Anzeichen für den Austausch von molekularem Wasserstoff (Deuterium) gefunden haben. Zugleich beschrieb er die Reaktion von Carbenium-Ionen unter Bedingungen, bei denen diese stabil sind, mit molekularem Wasserstoff^[188]. Er konnte dabei einen linearen Übergangszustand nicht von einem dreiseitigen unterscheiden und nahm das Ausbleiben eines Wasserstoff-Deuterium-Austausches als Beweis gegen den letzteren an.

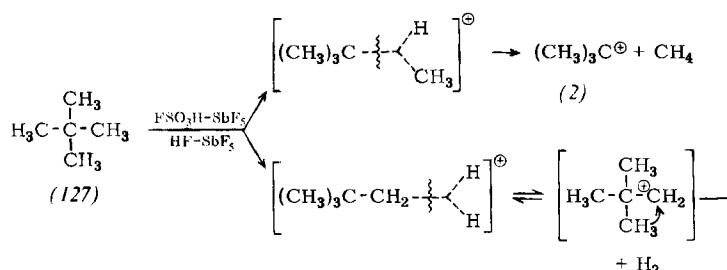


In unseren Untersuchungen des Wasserstoffs austausches und der Reaktion von Carbenium-Ionen mit Wasserstoff, schlugen wir vor, daß die Reaktion auch hier an der

H—H-Bindung stattfindet, d.h. es handelt sich um die Alkylierung des Wasserstoffs an der H—H-Bindung.

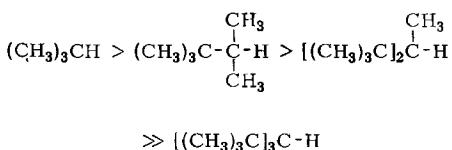


Bei unseren fortlaufenden Untersuchungen stellte sich klar heraus, daß die Protonolyse von Einfachbindungen – C—H- und C—C-Bindungen – eine allgemein ablaufende Reaktion ist^[181]. Als Beispiel kann die Protonolyse von Neopentan (127) abgebildet werden, womit sowohl die Reaktivität der C—C- als auch der C—H-Bindungen gezeigt wird.



Bei tiefen Temperaturen (-80°C) ist in $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$ oder SbF_5 (das allgemein immer etwas HF enthält) die C—H-Spaltung bevorzugt. Bei höheren Temperaturen oder in $\text{HF}-\text{SbF}_5$ überwiegt dagegen die C—C-Spaltung. Als Grund für diesen Unterschied kann die unterschiedliche Assoziation des solvatisierten Kations ($\text{H}_2\text{SO}_3^\oplus$ oder $\text{H}_2\text{F}^\oplus$) angenommen werden.

Sterische Hinderung kann die σ -Basizität ebenso beeinflussen wie in den wohlbekannten Fällen der n - und π -Basizitäten. Wenn man z.B. in Isobutan die Methylgruppen nacheinander gegen die raumerfüllenden tert.-Butylgruppen austauscht, nimmt die Reaktionsfähigkeit der tertiären C—H-Bindung gegenüber elektrophilen Reagentien rasch ab. Im Falle des Tri-tert.-butylmethans ist die Bindung schon so abgeschirmt, daß die tertiäre C—H-Bindung überhaupt keine Reaktionsfähigkeit mehr zeigt und elektrophile Reaktionen ausschließlich auf die C—C- und die primären C—H-Bindungen beschränkt sind.

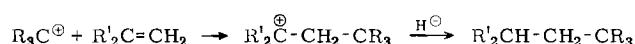
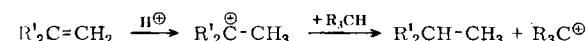


Da Antimonpentafluorid auch oxidierend wirken kann (wobei es zu SbF_3 reduziert wird), muß man beim Arbeiten in SbF_5 -haltigen Systemen immer die Möglichkeit von Redoxprozessen, bei denen eine Elektronenübertragung möglich ist, im Auge behalten. Allerdings ist die Gleichgewichtskonzentration von freiem SbF_5 in superaciden Lösungen, wie $\text{HF}-\text{SbF}_5$, besonders bei tiefen Temperaturen klein. Außerdem scheint die Energie einer Ein-Elektronenübertragung von gesättigten C—H- oder C—C-Bindungen auch viel zu hoch zu sein, wenn man in Betracht zieht, daß die meisten Protonolysen schon bei tiefen Temperaturen ziemlich schnell ablaufen. Die Ein-Elektro-

nenübertragung von einer Einfachbindung eines Alkans ist ein relativ hochenergetischer Vorgang, der wenigstens 4 bis 5 eV (also >100 kcal/mol) mehr Aktivierungsenergie erfordert als eine vergleichbare Elektronenübertragung von einer Doppelbindung. Darum sind in Lösungen bei tiefer Temperatur solche Prozesse unwahrscheinlich. Die protonolytische Reaktivität von Alkanen läßt sich besonders anschaulich zeigen, wenn man deuterierte Supersäuren verwendet, bei denen ja die Spaltungsprodukte Deuterium enthalten. Es sei schließlich noch darauf hingewiesen, daß viele der hier besprochenen protonolytischen Reaktionen auch in Systemen, die kein SbF_5 enthalten, vor sich gehen. Zum Beispiel eignen sich $\text{HF}-\text{TaF}_5$ und $\text{HF}-\text{BF}_3$ in vielen Fällen für solche Reaktionen als Supersäuren. Wegen der hohen Redoxpotentiale dieser Systeme sind Ein-Elektronenübertragungen fast unmöglich. Daher darf man annehmen – im Einklang mit allen Resultaten – daß die Reaktionen der Alkane in superaciden Systemen wahre protonolytische Vorgänge an der Einfachbindung sind.

4.7. Alkylierung

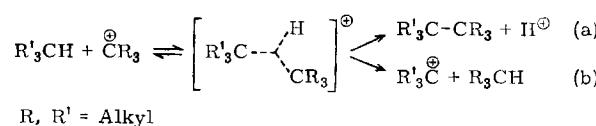
Obwohl in der Literatur oft von der elektrophilen Alkylierung von Isoalkanen durch Olefine gesprochen wird, kann man derartige Reaktionen vom mechanistischen Standpunkt aus nur als Alkylierung von Olefinen ansehen. Die Alkylierung erfolgt hierbei durch ein Carbenium-Ion, das durch intermolekulare Wasserstoffübertragung aus dem Isoalkan auf das aus dem Olefin durch Protonierung mit der Katalysatorsäure primär gebildete Ion entsteht. Die Reaktion wird also von einem Carbenium-Ion, das aus dem Olefin entsteht, eingeleitet. Durch Wasserstoffübertragung vom Isoalkan bildet sich ein neues Carbenium-Ion, das dann zur elektrophilen Alkylierung des Olefins (π -Base) führt.



Die bei der Reaktion von Propylen und Isobutylen entstehenden Produkte spiegeln den hier formulierten Reaktionsmechanismus (Schmerling^[189]) wider. Man findet kein 2,2,3-Trimethylbutan oder 2,2,3,3-Tetramethylbutan. Diese Verbindungen würde man als Primärprodukte bei der direkten Alkylierung von Isobutan mit Propylen bzw. Isobutylen erwarten. Wie schon berichtet, kann für die von Bartlett, Nenitzescu und Schmerling beschriebene intermolekulare Wasserstoffabspaltung^[190] aus einem tertiären Isoalkan durch ein Carbenium-Ion ein linearer oder ein dreiseitiger (durch frontalen Angriff auf die C—H-Bindung entstehender) Übergangszustand angenommen werden. Letzterer kann wegen der räumlichen Wechselwirkung zwischen dem Carbenium-Ion und dem tertiären Isoalkan unter keinen Umständen symmetrisch sein. Nimmt man einen – selbst stark verzerrten – dreiseitigen Übergangszu-

stand an (d. h. nimmt man an, daß die Reaktion an der C—H-Bindung selbst und nicht an der Rückseite des Wasserstoffatoms stattfindet), so wird klar, daß die Spaltung der Dreizentrenbindung nicht nur zu einer intermolekularen Wasserstoffübertragung führen kann, sondern über die Eliminierung eines Protons auch zur direkten Alkylierung.

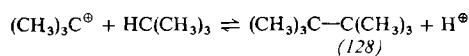
Es sei betont, daß es nicht erforderlich ist, für die Wasserstoffabspaltung und die Alkylierung einen gemeinsamen Übergangszustand anzunehmen. Es müssen nur dreiseitige Übergangszustände ähnlicher Natur gebildet werden. Welche Produkte entstehen, hängt von der Natur der Reaktionspartner, den Reaktionsbedingungen, der Stabilität der Produkte und anderen Faktoren ab. So beeinflußt zum Beispiel die unterschiedliche Spannung bei der Ausbildung der Übergangszustände das Verhältnis der Reaktionen (a) und (b).



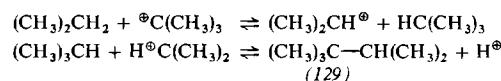
Im Falle tertär-tertiärer Systeme (Reaktion eines Isoalkans mit einem tert.-Alkyl-Kation) wäre ein annähernd symmetrischer Übergangszustand zu stark gespannt, als daß er entstehen könnte. Die Annahme eines symmetrischen Übergangszustandes ist aber auch gar nicht erforderlich. Die Annäherung des tertiären Carbenium-Ions an die tertiäre C—H-Bindung kann leicht in der Weise erfolgen, daß ein unsymmetrischer Übergangszustand gebildet wird; dies erklärt, warum bei dieser Reaktion die intermolekulare Wasserstoffübertragung gegenüber der Alkylierung so stark bevorzugt ist.

Die Möglichkeit, stabile Alkylcarbenium-Ionen herzustellen, erlaubt es auch, diese Reaktion unter kontrollierten „reinen“ Bedingungen zu untersuchen.

Die Reaktion stabiler Alkylcarbenium-Ionen mit Alkanen läßt sich gut in Sulfurylchloridfluorid-Lösungen bei tiefen Temperaturen verfolgen (im allgemeinen bis hinunter zu -78°C). Bei der Reaktion von tert.-Butylfluoroantimonat mit Isobutan^[180] fanden wir eine geringe, aber gut nachweisbare Menge (ca. 2% der C₈-Fraktion) 2,2,3,3-Tetramethylbutan (128).



Dieser Beobachtung kommt große Bedeutung zu, da die direkte Alkylierung der C—H-Bindung des Isobutans durch das tert.-Butyl-Kation der einzige mögliche Weg zum Hexamethyläthan (128) ist, das selbst äußerst leicht säurekatalysierten Isomerisierungen unterliegt und nie in C₈-Fraktionen zu finden ist. Daß sich Alkane tatsächlich leicht alkylieren lassen, sieht man auch, wenn man Isobutan mit dem weniger sperrigen Isopropylfluoroantimonat oder Propan mit tert.-Butylfluoroantimonat umsetzt. Es entsteht hierbei das primäre Alkylierungsprodukt 2,2,3-Tetramethylbutan (129) (bis zu 12%)^[180]. Die intermolekulare Wasserstoffübertragung verläuft schneller als die Alkylierung, und das Isopropyl-Kation ist reaktionsfähiger als das tert.-Butyl-Kation. Daher muß man in diesem System die Alkylierungsreaktion hauptsächlich als Propylierung des Isobutans ansehen.



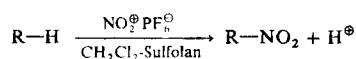
Die bei der Alkylierung erhaltenen Produkte leiten sich nicht nur von den eingesetzten Alkanen und Carbenium-Ionen ab, sondern auch von den durch intermolekulare Wasserstoffübertragung entstandenen Alkanen und Carbenium-Ionen. Diese Übertragungsreaktionen verlaufen im allgemeinen schneller als die Alkylierung. Da Carbenium-Ionen auch isomerisieren können, und da aus diesen Ionen durch intermolekulare Wasserstoffübertragung neue Alkane entstehen können, ist es nicht verwunderlich, daß immer kompliziertere Gemische erhalten werden. Im allgemeinen bietet der Angriff sperriger tertiärer Carbenium-Ionen auf stärker abgeschirmte C—H-Bindungen große Schwierigkeiten. Auf dem beschriebenen Weg können jedoch in diesen Systemen leicht sekundäre Ionen entstehen, ja es zeigen sich sogar Ansätze zur Bildung primärer Ionen, die dann C—H-Bindungen substituieren („Alkylierung“) oder mit C—C-Bindungen unter Spaltung reagieren („Alkylolyse“). Die Alkylierung von Alkanen ergibt eine Vielzahl von Produkten, die man jedoch mit modernen Methoden (Gaschromatographie, Massenspektrometrie) quantitativ analysieren kann. Da sich unter Anwendung von Salzen stabiler Carbenium-Ionen in schwach nucleophilen Lösungsmitteln Olefine, wenn überhaupt, nur in minimaler Menge bilden und bei den tiefen Temperaturen (-78°C) und den kurzen Reaktionszeiten (unter 30 s) Isomerisierungen eine untergeordnete Rolle spielen dürften, sind wir unserer Ansicht nach die ersten, denen eine direkte Alkylierung von Alkanen gelang. Die Zusammensetzung der erhaltenen Produkte, die auch auf Wasserstoffübertragung sowie primäre und sekundäre Alkylierungen, aber keine nennenswerte Olefinbildung oder Isomerisierung hinweist, stützt diese Behauptung. Es ist bei säurekatalysierten Alkylierungen von Olefinen früher keine ähnliche Produktzusammensetzung beobachtet worden.

Die Alkylierung von Alkanen als Konkurrenzreaktion der gleichzeitigen Wasserstoffübertragung gelingt auch mit den vor kurzem beschriebenen Komplexen $\text{CH}_3\text{F} \rightarrow \text{SbF}_5$ ^[191] und $\text{C}_2\text{H}_5\text{F} \rightarrow \text{SbF}_5$ ^[192] (die Eigenschaften des Methyl- bzw. Äthyl-Kations zeigen) sowie mit Dialkylhalonium-Ionen^[193]. Es läßt sich jetzt auch vernünftigerweise annehmen, daß die direkte Alkylierung in den üblichen Friedel-Crafts-Systemen eine Rolle spielen kann, jedoch sind Olefine, wenn vorhanden, weitaus reaktiver als Paraffine (Alkane).

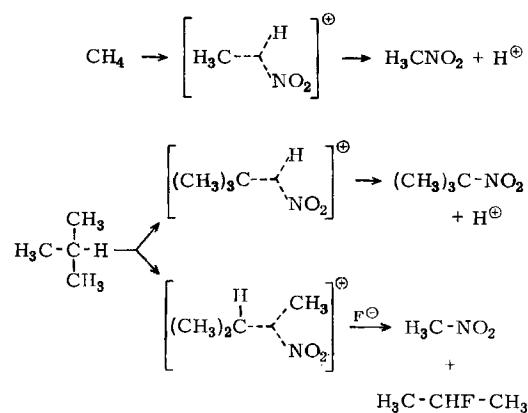
4.8. Nitrierung

Die allgemeine Vorstellung von der elektrophilen Reaktivität der Einfachbindungen (σ -Donoren) läßt sich auch in einer so typisch elektrophilen Reaktion wie der Nitrierung beweisen. Um irgendwelche durch Salpetersäure verur-

sachte Radikalreaktionen auszuschließen und um die Möglichkeit einer sauren Spaltung der Reaktionsprodukte zu verringern, führten wir die Nitrierung mit stabilen Nitroniumsalzen wie $\text{NO}_2^+ \text{PF}_6^-$ in aprotischen Lösungsmitteln durch, z. B. in Methylenchlorid-Sulfolan. Für Methan und Äthan verwendeten wir auch wasserfreies HF oder FSO_3H als Lösungsmittel (da die Nitrierungsprodukte Nitromethan bzw. Nitroäthan in diesem Fall nicht säureempfindlich sind).



Bei diesen Untersuchungen wurden bisher vor allem die mechanistischen Aspekte berücksichtigt. In Methylenchlorid-Sulfolan-Lösung (die als n-Basen mit den Alkan- σ -Basen wie Methan konkurrieren) sind die Ausbeuten gering (von 1% Nitrierung von Methan bei 25°C über 2–5% Nitrierung von höheren Alkanen zu 10% Nitrierung von Adamantan). In HF- oder HSO_3F -Lösungen erhält man erheblich höhere Ausbeuten der Nitrierung von Methan und Äthan, jedoch treten im Falle sekundärer und tertiärer Reaktionsprodukte schon weitgehend protonolytische Spaltungsreaktionen ein. Bei der elektrophilen Nitrierung von Alkanen mit Nitronium-Ionen werden wiederum C—H- und C—C-Bindungen angegriffen und geben zu Substitution (d.h. Nitrierung) bzw. Nitrolyse Anlaß.



Tertiäre und sekundäre Nitroalkane werden durch starke Säuren leicht gespalten. Die aliphatische elektrophile Nitrierung wird demnach durch die protonolytische Spaltung der Produkte beeinträchtigt und kann deshalb in stark sauren Medien im allgemeinen nicht gut durchgeführt werden.

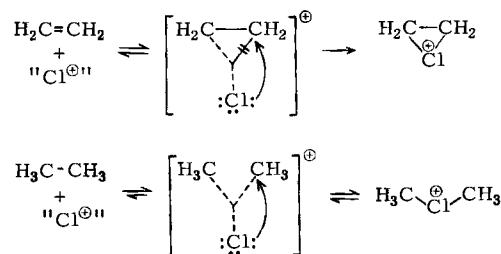
4.9. Chlorierung

Auch die Chlorierung von Alkanen kann unter Bedingungen erreicht werden, die denen der elektrophilen Substitution entsprechen, d. h. säurekatalysierte Chlorierungen von der Art einer Friedel-Crafts-Reaktion, die auch bei –78°C im Dunkeln stattfinden^[183].

Die Natur positiver Halogen-Ionen ist – im Gegensatz zu der anderer Elektrophile – noch nicht hinreichend gut bekannt. Wir konnten jedoch Methan, Äthan, Propan und

höhere Alkane im Dunkeln bei –78°C in $\text{Cl}_2-\text{SbF}_5-\text{SO}_2\text{ClF}$ -Lösung chlorieren. Dabei entstehen Substitutionsprodukte (*Chlorierung*) sowie auch C—C-Spaltungsprodukte (*Chlorolyse*). Die Reaktionsprodukte können wieder auf der Basis des Angriffs des Elektrophils auf die entsprechenden Bindungen unter Ausbildung einer Zwei-Elektronen-Dreizentrenbindung erklärt werden. Als Beispiel kann die Chlorierung von Äthan dienen. In SO_2ClF -Lösung bei tiefen Temperaturen (also unter Bedingungen, bei denen stabile Ionen vorliegen können) sind die Produkte hauptsächlich das Dimethylchloronium-Ion (Chlorolyse) und das Diäthylchloronium-Ion (Chlorierung mit anschließender Chloronium-Ionen-Bildung).

Es scheint interessant, darauf hinzuweisen, daß Alkene und Alkane bei elektrophilen Halogenierungen (z. B. Chlorierungen) in ähnlicher Weise als Elektronenpaar-Donoren wirken. Der Unterschied besteht jedoch darin, daß bei den Reaktionen, bei welchen die ungebundenen Elektronen des Chlors beteiligt sind, im Falle von Alkenen – deren σ -Bindung selbst nicht an der Reaktion teilnimmt – dreigliedrige cyclische Halonium-Ionen entstehen, während sich im Falle von Alkanen – deren C—C- σ -Bindung an der Reaktion beteiligt ist – offenkettige Dialkylhalonium-Ionen bilden (Chlorolyse).



Auch setzen sich Alkane im allgemeinen (d. h. unter Bedingungen, unter denen die Zwischenprodukte instabil sind), mit Chlor in Anwesenheit von zahlreichen Katalysatoren wie Aluminiumchlorid, Eisen(III)-chlorid und Antimonpentachlorid um. Diese Chloride wirken für sich allein unter milden Reaktionsbedingungen nicht chlorierend. Man darf sie also als echte Katalysatoren auffassen. (Bei höheren Temperaturen, unter Lichteinwirkung oder in Gegenwart von Radikalstartern sind Eisen(III)-chlorid und Antimonpentachlorid Chlorierungsmittel.) Die angewandten Reaktionsbedingungen dürften die Radikalbildung im allgemeinen nicht begünstigen. Man muß jedoch beachten, daß die elektrophile Form des Chlors (Cl^+ oder wahrscheinlicher Cl_2^\cdot) als Radikal-Kation gelten kann (d.h. der Triplettzustand). Zugleich sind Chloratome (Cl^-) stark elektrophil. Der Unterschied zwischen der radikalischen und der ionischen Form des Chlors ist also nicht so eindeutig wie bei anderen Substitutionsagentien. So zum Beispiel können Katalysatoren wie PCl_5 durch Koordination mit molekularem Chlor dessen homolytische Spaltung erleichtern und radikalische Chlorierungen katalysieren.

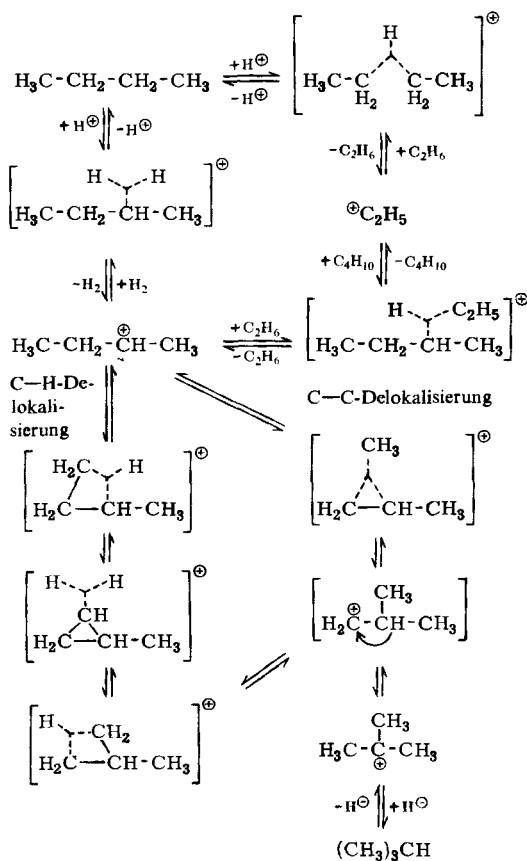
Die Friedel-Crafts-artige Chlorierung von Alkanen verlief mit verschiedenen Ausbeuten (2–5% bei Methan, bis zu 55–60% bei höheren Alkanen) und recht selektiv. Bei dieser

Chlorierung von Methan entsteht im allgemeinen nur Methylchlorid (Methylenchlorid oder Chloroform konnten nicht einmal gaschromatographisch nachgewiesen werden). Sekundäre und tertiäre Alkylchloride spalten jedoch anschließend unter dem Einfluß stärkerer Lewissäure-Katalysatoren (SbF_5 , AlCl_3 , FeCl_3 usw.) in zunehmendem Maße Chlorwasserstoff ab; die anschließende Addition von Chlor ergibt vicinale Dichloride.

4.10. Umlagerungen und verwandte Umwandlungen

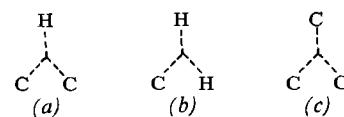
Mit dem Verständnis des Elektronendonor-Charakters der Einfachbindungen, die zu fünffach koordinierten Carbenium-Ionen führen, ist es jetzt auch möglich, die Mechanismen säurekatalysierter Umwandlungen von gesättigten Kohlenwasserstoffen in jenen Fällen zu erklären, in denen keine π - oder n-Donor-Reagentien beteiligt sind, die von sich aus leicht die als Starter erforderlichen Carbenium-Ionen bilden könnten. In derartigen Systemen, z. B. bei der säurekatalysierten Isomerisierung von Alkanen, ist der erste Schritt die Protonolyse einer C—H- oder C—C-Bindung unter Bildung der entsprechenden Carbenium-Ionen-Übergangszustände. (Wir haben ausführlich über den Mechanismus der Protonolyse von Alkanen berichtet^[181].)

Im weiteren Reaktionsverlauf kann das neben molekularem Wasserstoff oder einem Alkan von kürzerer Kettenlänge gebildete Carbenium-Ion intra- oder intermolekularen Prozessen (Alkylierung, Alkyl- und Wasserstoffverschiebung, Wasserstoffübertragung) unterliegen, die man sich alle so vorstellen kann, daß das elektronendefiziente Carbenium-Zentrum^[194] mit einer C—C- oder C—H-

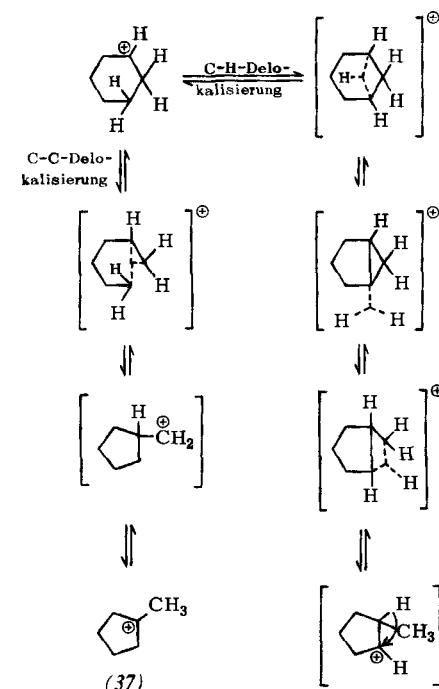


Bindung unter Ausbildung eines Carbenium-Ions als Übergangszustand in Wechselwirkung tritt. Diese typischen, carbokationischen Vorgänge lassen sich am Beispiel der Isomerisierung von Butan^[193] zeigen.

Bei der Umlagerung des sek.-Butyl-Kations in das tert.-Butyl-Kation spielen protonierte Cyclopropane eine entscheidende Rolle. Dabei kann man die kanten- und eckenprotonierten Formen mit Dreizentrenbindungen vom Typ (a) bzw. (b) von der methyl-überbrückten Form [Typ (c)] unterscheiden. Die Gerüstumlagerungen müssen immer unter Beteiligung des primären Isobutyl-Kations stattfinden.

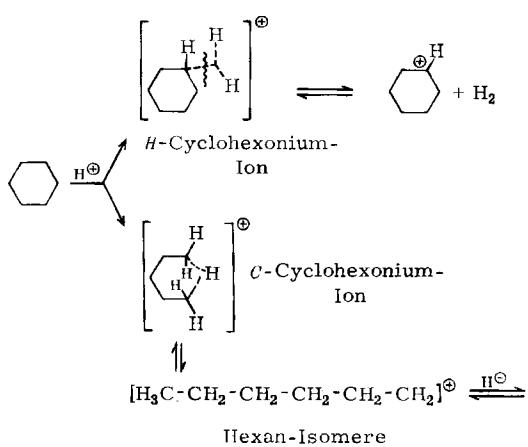


Intramolekulare Alkylierungsprozesse unter Beteiligung von C—C- oder C—H-Bindungen spielen bei isomerisierenden Ringverengungen (oder Ringerweiterungen) eine entscheidende Rolle, so z. B. bei der Isomerisierung Cyclohexan=Methylcyclopentan. (Vorher haben wir schon den Ablauf gut definierter intermolekularer Alkylierungen von Alkanen durch stabile Alkylcarbenium-Ionen besprochen^[180].) Wiederum können entweder C—H-delokalisierte, protonierte Cyclopropane oder C—C-delokalisierte, mit einem Kohlenstoffatom überbrückte Carbenium-Ionen als Übergangszustand auftreten.



Zwar bildet sich bei der Isomerisierung Cyclohexan/Methylcyclopentan^[196] zunächst das Cyclohexyl-(Methylcyclopentyl)-Kation (d. h. Protonolyse einer C—H-Bindung), doch sollte beachtet werden, daß bei der säurekatalysierten Isomerisierung von Cyclohexan bis zu 10% Heptan entstehen^[196, 197] – ein Zeichen für die Protonolyse der C—C-Bindung.

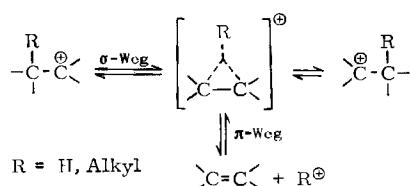
Das an Cycloalkanen (und Polycycloalkanen) in superaciden Lösungen beobachtete Protonolyseverhalten be-



weist, daß entweder eine C—H- oder eine C—C-Bindung protoniert wird^[198].

Man kann die 1,2-CH₃(Alkyl)- oder Wasserstoffverschiebungen (oder die ähnlichen 1,3-, 1,4- oder 1,5-Verschiebungen) in Alkylcarbenium-Ionen auch als intramolekulare Alkylierung der C—C- oder C—H-Bindung durch das Carbenium-Ionen-Zentrum auffassen, wobei es zur Bildung eines Alkonium-Ions kommt. In superaciden Lösungen äquilibrierender Alkylcarbenium-Ionen findet man (laut NMR-, IR-, Raman- und ESCA-Spektroskopie^[25, 30, 32, 36]) allgemein keinen Beweis für ein mit einem Wasserstoffatom oder einer Alkylgruppe überbrücktes langlebiges Alkonium-Ion. Diese können demnach wahrscheinlich nur als Übergangszustände und nicht als Zwischenstufen aufgefaßt werden, aber zur Zeit kann keine eindeutige Entscheidung getroffen werden, ob Alkonium-Ionen-Zwischenprodukte existieren können.

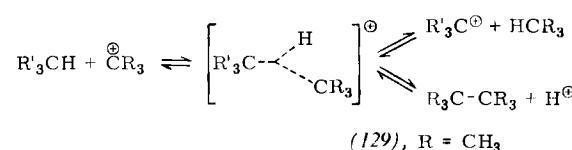
Die bei der Protonolyse oder Alkylolyse im Übergangszustand zu Carbonium-Ionen führende Ausbildung von Dreizentrenbindungen läßt sich auch zur Erklärung von Spaltungs- und Eliminierungsreaktionen heranziehen. Dies gilt insbesondere dann, wenn die spaltende Spezies ein tertiäres Carbenium-Ion oder ein Proton ist, jedoch wurden auch Spaltungen durch sekundäre und primäre Ionen beobachtet. Der enge Zusammenhang zwischen Substitution, Addition und Eliminierung ist offensichtlich. Die Reaktionen haben ähnliche Übergangszustände von der Art eines Carbonium-Ions; diese Übergangszustände führen entweder auf dem σ- oder dem π-Weg zu Carbenium-Ion-Zwischenstufen.



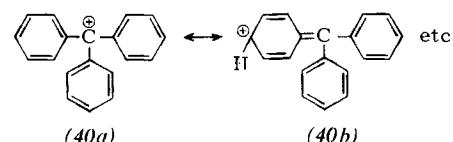
Auch die von *Whitmore*^[199] beschriebenen β-Spaltungen und deprotonolytischen Bildungsweisen für Olefine können als Beispiele für Spaltungsreaktionen aufgefaßt werden, die über ein Carbonium-Ion mit Dreizentrenbindung verlaufen. *Schleyer*^[200] und desgleichen *Brouwer* und *Hogeveen*^[201] wiesen auf die Bedeutung hin, die der Anordnung benachbarter C—H- und C—C-Bindungen bezüglich des freien p-Orbitals des Carbenium-Ionen-Zen-

trums bei intramolekularen, carbokationischen Reaktionen (wie 1,2-Verschiebungen und β-Spaltungsreaktionen) zukommt. Unseres Erachtens sollte die Orientierung der vakanten p-Orbitale im Hinblick auf die Bildung einer Zwei-Elektronen-Dreizentrenbindung in den Carbonium-Ionen-Übergangszuständen erwogen werden.

Wie schon besprochen, konnten wir kürzlich zeigen, daß die fundamentalen intermolekularen Wasserstoffübertragungsvorgänge, die *Bartlett*, *Nenitzescu* und *Schmerling*^[189, 190] beschrieben hatten, tatsächlich über Carbenium-Ion-Übergangszustände mit Dreizentrenbindung verlaufen^[181] und nicht, wie bisher allgemein angenommen wurde^[202], über lineare Übergangszustände. Selbst bei der sterisch äußerst ungünstigen Reaktion des Isobutans mit dem tert.-Butyl-Kation kommt es neben der rasch verlaufenden intermolekularen Wasserstoffübertragung zur Bildung einer geringen Menge des Alkylierungsproduktes 2,2,3,3-Tetramethylbutan (129)^[180]. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf die trianguläre Natur des Übergangszustandes.



Bei der häufig, zum Beispiel zur Herstellung von Tropyliumsalzen aus Cycloheptatrien^[204], angewendeten Methode, Wasserstoff mit Triphenylmethyl-Kationen^[203] zu entziehen, wirkt möglicherweise nicht immer nur das Zentrum des tertiären Carbenium-Ions wasserstoffabspaltend. Bei der Herstellung des Tropylium-Ions durch Reaktion von Cycloheptatrien mit perdeuteriertem Triphenylmethyl-Kation fand man in den *para*- (und *ortho*-) Stellungen des entstandenen Triphenylmethans eine erhebliche Menge Protium. Das zeigt, daß an der Reaktion auch die zur Stabilisierung des Triphenylmethyl-Kations beitragenden sekundären chinoiden Strukturen wie (40b) beteiligt sind^[205].



Ähnliche Ergebnisse erhielt man auch bei einer Neuuntersuchung der Gombergschen Triarylmethyl-Radikale^[206].

4.11. Die Frage der Hyperkonjugation

Abschließend kann man auch die Frage stellen, inwiefern bei der Hyperkonjugation und Stabilisierung von Carbenium-Ionen eine teilweise entwickelte intramolekulare Dreizentren-Carbenium-Ionen-Bindung eine Rolle spielt. Die C—H- und C—C-Hyperkonjugation könnte ja einfach mit diesem Term erklärt werden (wobei der C—C-Hyperkonjugation eine bedeutendere Rolle zukommen sollte als der C—H-Hyperkonjugation). Es sollte jedoch

klar sein, daß sich bei der Bildung von Dreizentrenbindungen die relative Lage der an dieser Bindung beteiligten Kerne (verglichen mit den Ausgangsverbindungen) verändert, d. h. es bilden sich tatsächlich neue bindende Zustände aus, die dann im weiteren Verlauf zur Überbrückung führen können.

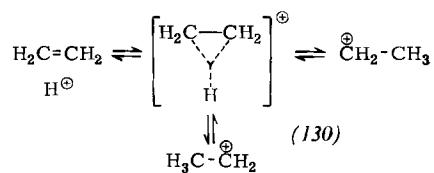
Zum Unterschied kann die Stabilisierung von Carbenium-Zentren aber auch durch elektronische Wechselwirkungen ohne Entwicklung von neuen Bindungszuständen, d. h. ohne tiefgreifende Veränderung der Bindungsabstände und -winkel, also ohne Bewegung der Kerne stattfinden. Diese Situation wurde von *Taylor*^[209a] als vertikale Stabilisierung (im Frank-Condonschen Sinne) beschrieben. Es soll jedoch betont werden, daß kein Grund zur Annahme einer Dichotomie zwischen einer Beteiligung mit und ohne Überbrückung besteht. Die hyperkonjugative Wechselwirkung wird immer von einer bestimmten geometrischen Veränderung begleitet sein. Das Ausmaß dieser Deformation kann jedoch groß oder klein sein (je nach dem spezifischen System).

4.12. Zum Mechanismus der elektrophilen Reaktionen an π -Donor-Systemen

Olefine, Acetylene und aromatische Kohlenwasserstoffe können mit elektrophilen Reagentien Additions- und Substitutionsreaktionen eingehen. Dies beruht auf der Fähigkeit der C=C- und C≡C-Bindungen bzw. der π -aromatischen Systeme, als π -Elektronen-Donor zu wirken^[170a, 207].

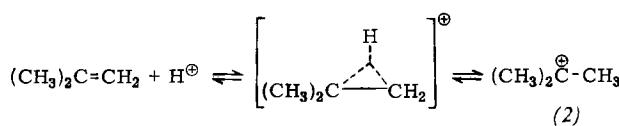
Bisher haben wir solche Fälle elektrophiler Reaktionen besprochen, bei denen die Zwei-Elektronen-Dreizentrenbindungen der fünffach koordinierten Carbonium-Ionen aus σ -Einfachbindungen entstehen. Die Ausbildung einer Zwei-Elektronen-Dreizentrenbindung muß aber auch am ersten Schritt bei der Reaktion von Elektrophilen mit π -Bindungen enthaltenden Systemen beteiligt sein.

Man kann annehmen, daß die Protonierung von Olefinen – der entscheidende erste Schritt bei säurekatalysierten Isomerisierungen, Alkylierungen, Wasseranlagerungen und ähnlichen Additions- und Substitutionsreaktionen – zunächst durch Überlappen der beiden p-Orbitale der π -Bindung mit dem leeren s-Orbital des Wasserstoffatoms zur Zwei-Elektronen-Dreizentrenbindung des Äthylenprotonium-Ions (130), eines wasserstoffüberbrückten Carbonium-Ions^[208], zustandekommt.

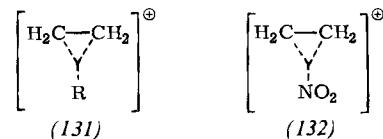


Aufgrund elektronischer und sterischer Faktoren ist zu erwarten, daß die Dreizentrenbindung protonierter höherer Olefine unsymmetrisch (gerichtet) ist. Die Frage, ob überbrückte Alkenprotonium-Ionen (und desgleichen alkylüberbrückte „Alkenalkonium-Ionen“) nur hochenergetische Übergangszustände sein können oder auch als Zwi-

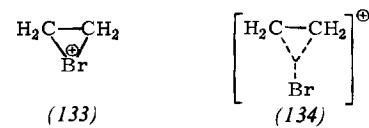
schenstufen existieren könnten, kann zur Zeit noch nicht eindeutig beantwortet werden^[209]. Durch anschließende Öffnung der Dreizentrenbindung entsteht jeweils die stabile Carbenium-Ionen-Zwischenstufe (wodurch sich die empirische Regel von *Markownikoff* erklären läßt).



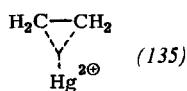
Auch bei der Alkylierung, Nitrierung usw. von π -Bindungen sollten derartige Wechselwirkungen auftreten und zur Ausbildung von vierfach koordinierten Carbonium-Ion-Übergangszuständen (131) bzw. (132) mit Dreizentrenbindungen führen.



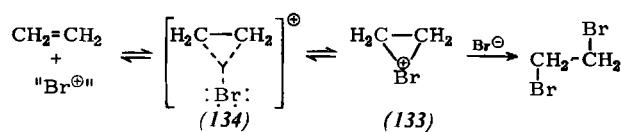
Im Gegensatz hierzu besitzen das langlebige Äthylenbromonium-Ion (133) und andere Alkenhalonium-Ionen keine Dreizentrenbindung, sondern sind dreigliedrige, cyclische Halonium-Ionen mit kovalenten C-Halogen-Bindungen^[210]. Diese Ionen sind offensichtlich Zwischenstufen, und die dreizentrengebundenen Halonium-Ionen wie (134) könnten im Verlauf der Halogenierung von Olefinen – in gleicher Weise wie die oben beschriebenen Ionen – als die zu ihnen führenden Übergangszustände aufgefaßt werden. Es ist aber auch nicht ausgeschlossen, daß dreizentrengebundene Halonium-Ionen in Spezialfällen selbst als Zwischenstufen auftreten könnten. Diese



beiden Typen von Ionen wurden bisher nicht exakt unterschieden, obwohl dies im Falle beobachtbarer Zwischenprodukte durch Vergleich z. B. der NMR-Spektren möglich wäre. Die an dreigliedrigen, cyclischen Halonium-Ionen gemessenen NMR-Daten unterscheiden sich deutlich von denen der eine Dreizentrenbindung aufweisenden Äthylenmercurinium-Ionen (135)⁽²¹¹⁾ (die als Modellverbindungen dienen können). [(134), $\delta_{\text{H}} = 5.53$, $\delta_{^{13}\text{C}} = 120.8$; (135), $\delta_{\text{H}} = 7.68$, $\delta_{^{13}\text{C}} = 57$.] Zwar sind bei den Quecksilberverbindungen die Bindungsverhältnisse wegen der zusätzlichen Beteiligung von d-Orbitalen etwas anders als es in Halonium-Ionen mit Dreizentrenbindung der Fall wäre, aber der größere p-Charakter der Atomorbitale des Kohlenstoffs in einem vierfach koordinierten Carbonium-Ion sollte sich (auch wegen der höheren Ladungsdichte an diesem Atom) durch eine wesentlich geringere Abschirmung in den chemischen Verschiebungen bemerkbar machen.



Bei der elektrophilen Addition von Halogen an Olefine kann man annehmen, daß zuerst das π -Elektronenpaar des Olefins mit dem elektrophilen Halogen über dessen leeres p-Orbital unter Ausbildung einer Zwei-Elektronen-Dreizentrenbindung in Wechselwirkung tritt. Durch Öffnung der Dreizentrenbindung und gleichzeitige Beteiligung der nichtgebundenen Elektronenpaare entsteht aus diesem anschließend die dreigliedrige Halonium-Zwischenstufe (die spektroskopisch beobachtet, aber auch direkt isoliert werden kann). Der Angriff eines Halogenid-Ions an der entgegengesetzten Seite führt zu der allgemein beobachteten stereospezifisch verlaufenden *trans*-Addition.

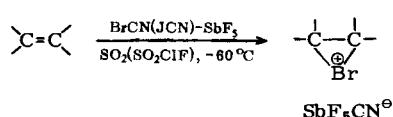


Als einen alternativen Weg der ersten Wechselwirkung zwischen Olefin und Brom kann man auch die Reaktion des polarisierten Brommoleküls mit der π -Bindung auffassen, wobei ein Überlappen des antibindenden Molekülorbitals des Broms mit der π -Bindung unter Ausbildung eines dreizentrengebundenen Übergangszustandes stattfindet.

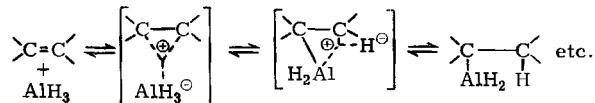
Strating, Wieringa und Wynberg^[212] gelang es vor einiger Zeit, ein Bromonium-Ion von Adamantylidenadamantan zu isolieren. In jüngsten Untersuchungen fanden wir mit Schilling, Westermann und Lin^[212a] aufgrund von ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen, daß die Br_2 - und Cl_2 - wie auch Ag^+ -Komplexe des Adamantylidenadamantans tatsächlich dreizentrengebundene Alkenonium-Ionen (π -Komplexe) sind, wogegen der H^+ -Komplex (in Supersäuren) ein schnell austauschendes (äquilibrierendes) Alkenium-Ion (σ -Komplex) ist. Es war demnach zum erstenmal möglich, das Alkenium-Ion (σ -Komplex) vom Alkenonium-Ion (π -Komplex) bei elektrophilen Reaktionen von Alkenen zu unterscheiden (wo bei es sich hier um ein im höchsten Maße sterisch gehindertes Alken handelt).



Uns gelang dagegen die direkte Darstellung von cyclischen dreigliedrigen σ -gebundenen Halonium-Ionen durch elektrophile Halogenierung von wenig gehinderten Olefinen, indem Tetramethyläthylen und Äthylen mit Brom- oder Jodcyan in Gegenwart von SbF_5 in SO_2 - oder SO_2ClF -Lösung bei -78°C umgesetzt wurden.



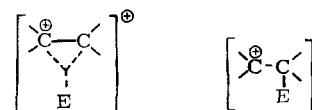
Bei den elektrophilen Reaktionen an Systemen mit π -Bindungen lassen sich die Elektrophile im Sinn eines verallgemeinerten Lowry-Brönstedt-Begriffes definieren. So können zum Beispiel Additionsreaktionen gleich gut mit kationischen Reagentien oder mit Lewis-Säuren, wie etwa BH_3 ^[213] oder AlH_3 ^[214], durchgeführt werden (Hydroborierung nach Brown^[213] bzw. Hydroaluminierung nach Ziegler^[214]).



Da die B-H- oder Al-H-Bindung bei der Öffnung der Dreizentrenbindung als internes Nucleophil wirkt, ist es klar, warum die Hydroaluminierung und die Hydroborierung *cis*-Stereospezifität zeigen, während die Halogenadditionen hingegen allgemein nur *trans* verlaufen.

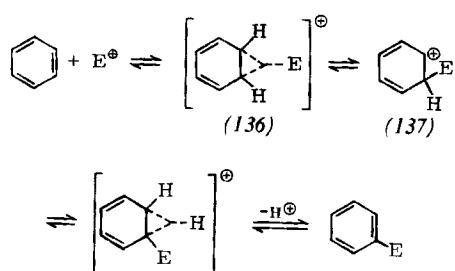
Die Reaktionen zwischen Elektrophilen vom Lewissäure-Typ und Verbindungen mit σ -Bindungen verlaufen weniger leicht, da im allgemeinen das σ -Elektronenpaar als schwächerer Elektronendonator weniger befähigt ist, Carbenium-Ionen zu bilden, indem es seine Elektronen mit dem Lewissäuren teilt. Diese liegen oft wie die Aluminium- oder Antimonhalogenide als halogenüberbrückte Dimere oder Polymere vor und werden erst durch das Aufbrechen der Halogenbrücken zu elektronendefizienten Reagenzien. Aus diesem Grunde erfordern durch Lewis-Säuren katalysierte Reaktionen der Kohlenwasserstoffe im allgemeinen Cokatalysatoren, damit sich starke protonische oder carbokationische Reaktivität entfalten kann.

In Übereinstimmung mit dem von Hammond^[215] aufgestellten Postulat kann man für die elektrophilen Additionen an Olefine Übergangszustände annehmen, die entweder der dreibindigen Carbenium-Zwischenstufe (im Falle der Halogenierung der dreigliedrigen Halonium-Zwischenstufe) oder dem Ausgangsolenin ähnlich sind. Im ersten Fall ist die neue kovalente Bindung im Übergangszustand stärker entwickelt als im zweiten Fall. Das heißt, daß die Lage des Übergangszustandes auf der Reaktionskoordinate nicht fixiert ist und entweder dem Olefin oder der Carbenium-Ionen-Zwischenstufe ähneln kann.



Einen ähnlichen Fall findet man bei den aromatischen, elektrophilen Substitutionsreaktionen^[216]. Man muß bei diesen Reaktionen wieder annehmen, daß ein π -Elektronenpaar für das Elektrophil als Elektronendonator wirkt und so ein vierfach koordiniertes, dreizentrengebundenes Benzonium-Ion (136) bildet (π -komplexartiger Übergangszustand). Die anschließende Spaltung der Dreizentrenbindung führt zu einem dreibindigen Benzenium-Ion (137) (σ -Komplex-Zwischenstufe). Der Übergangszustand kann wiederum entweder (falls er ziemlich am Anfang der Reaktionskoordinate liegt) dem Ausgangsaromatens ähneln oder (bei einer späteren Lage auf der Reaktions-

koordinat) der Arenium-Zwischenstufe. Eine eingehendere Besprechung des Mechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution wurde kürzlich gegeben^[216].



Natürlich sind π -Elektronenpaare (wie auch nichtgebundene n-Elektronenpaare) stärkere Elektronendonore als σ -Elektronenpaare. In Systemen, die sowohl π - als auch σ -Bindungen besitzen, findet die Reaktion daher meistens an den π -Bindungen statt. So führt die elektrophile Reaktion z. B. an Toluol zur Substitution am Kern und nicht an der Methylgruppe. Erschwert man jedoch den Zugang zum π -System (durch deaktivierende Gruppen oder sterische Hinderung), so können die σ -Bindungen der Methylgruppe zur reaktiven Stelle werden. Im Pentafluortoluol kommt es daher zu elektrophilen Reaktionen an der Methylgruppe^[217]. Ähnliche Überlegungen gelten für die Reaktivität deaktivierter oder sterisch gehinderter Olefine und anderer π -Donor-Systeme.

Dewar^[218] gebührt das Verdienst, schon in den vierziger Jahren seine Vorstellungen über die „ π -Komplex“-Wechselwirkungen von Elektrophilen mit π -Donor-Systemen vorgeschlagen zu haben. π -Komplexe wurden aber oft nur als schwache Donor-Acceptor-Wechselwirkungen zwischen dem π -Donor-System und dem elektronendefizienten Reaktionspartner aufgefaßt. Dewar meinte jedoch, es lägen viel stärkere „Molekülbindingen“ vor, bei denen das π -Elektronenpaar mit einem leeren Orbital der elektronendefizienten Spezies überlappt. Im Rahmen einer Diskussion über „nichtklassische Ionen“ als π -Komplexe schrieben Dewar und Marchand^[219] 1965: „... in a true π -complex, the π -donor and acceptor are linked by a covalent bond, and not by weak forces of van der Waals type“ Die Dewarschen π -Komplexe sind tatsächlich Carbonium-Ionen (Alkonium-Ionen) mit Zwei-Elektronen-Dreizentrenbindung, zu der das π -System das Elektronenpaar liefert.

Es sei betont, daß außer den Dewarschen π -Komplexen in der Literatur noch zahlreiche Vorschläge für überbrückte (symmetrische oder unsymmetrische) kationische Zwischenprodukte gemacht wurden. So hat z. B. Taft^[208] vorgeschlagen, daß die Protonierung von Olefinen zunächst eine gesonderte Spezies mit einer π -Bindung entstehen läßt, die sich in der Folge zu einem Carbenium-Ion umlagern kann. Ingold^[220], Winstein^[221], Bartlett^[222], Cram^[223], Stiles^[224], Berson^[225], Allen, Schleyer und Pople^[226] sowie andere Autoren haben die Frage der Überbrückung in Carbokationen bei verschiedenen Gelegenheiten sehr eingehend diskutiert. Erst vor kurzem wurde jedoch aufgrund unserer Untersuchungen erkannt, daß allen elektrophilen Reaktionen das gleiche Prinzip zugrunde liegt: Die gebun-

denen Elektronenpaare von sowohl π - als auch σ -Bindungen können allgemein mit den unbesetzten Orbitalen des Elektrophils zweielektronen-dreizentrengebundene Carbonium-Ionen (als Übergangszustand oder Zwischenstufe) bilden, die dann anschließend in dreibindige Carbenium-Ionen übergehen^[12].

5. Schlußbetrachtung

Die Unterscheidung zwischen dreibindigen Carbenium- und fünfach (oder vierfach) koordinierten Carbonium-Ionen soll den „Mythos“ zerstören, der die organischen Kationen umgab, und die Kontroverse um sogenannte „klassische“ und „nichtklassische Ionen“ endgültig beenden. Diese Unterscheidung stützt sich nunmehr auch auf die direkte Beobachtung beider Arten von Ionen, die ausgeprägte Unterschiede z. B. in den NMR- und ESCA-Spektren erkennen lassen. Bei der Definition von Grenzkategorien der Carbokationen muß man sich natürlich darüber im klaren sein, daß ein ganzes Spektrum von Ionen mit verschieden starker Delokalisierung (oder teilweise „nichtklassischer“ Natur) möglich ist. Eine Zuordnung zu den als Grenzfällen definierten Kategorien ist daher oft willkürlich. So ist zum Beispiel das Norbornyl-Kation selbst (unter Bedingungen, bei denen stabile Ionen vorliegen können) ein völlig symmetrisch delokalisiertes, nichtklassisches Carbonium-Ion, das 2-Methylnorbornyl-Kation hingegen ein Carbenium-Ion mit teilweiser Delokalisierung. Wichtiger aber ist, daß die Bildung fünfach koordinierter Carbonium-Ionen durch Beteiligung der bindenden σ -Elektronenpaare von Einfachbindungen an Dreizentrenbindungen verspricht, ein neues, weites Gebiet der Chemie zu eröffnen. Das Prinzip der Vierbindigkeit des Kohlenstoffs wird zwar offenbar nicht beeinträchtigt, jedoch muß die Fünfachkoordination des Kohlenstoffs als allgemeines Phänomen akzeptiert werden. Während die dreibindigen Carbenium-Ionen bekanntlich bei elektrophilen Reaktionen an π - und n-Donorsystemen eine wichtige Rolle spielen, kommt den fünfach koordinierten Carbonium-Ionen eine ähnlich wichtige Rolle als Übergangszuständen bei elektrophilen Reaktionen an gesättigten σ -Donorsystemen zu. Elektronendonoren können demnach in die folgenden drei Typen eingeteilt werden:

Typen der Elektronendonoren

π -Donoren Donoren von bindenden Elektronenpaaren	σ -Donoren Einfachbindungen aller Typen wie C—H, C—C, H—H etc.	n-Donoren Donoren von nichtbindenden Elektronenpaaren
Alkene Alkine Aromaten	Alkane Einfachbindungen aller Typen wie C—H, C—C, H—H etc.	Heteroatome wie O, S, N, Halogene Carbanionen

Die Erkenntnis der Fähigkeit von gemeinsamen (bindenden) σ -Elektronenpaaren (Einfachbindungen), als Elektronendonoren zu wirken – nicht nur in intramolekularen, sondern auch in intermolekularen Systemen – könnte sich eines Tages als ebenso wichtig erweisen wie G. N. Lewis^[227]

Erkenntnis der Rolle der einsamen (nichtbindenden) Elektronenpaare. Wir können jetzt nicht nur erklären, warum gesättigte Kohlenwasserstoffe und ganz allgemein Einfachbindungen sich an elektrophilen Reaktionen zu beteiligen vermögen, sondern wir können diese Erkenntnisse auch anwenden, um weite neue Gebiete und Reaktionen der Carbokationenchemie zu erschließen. Auch bringt das allgemeine Prinzip der Carbokationen die Erkenntnis, daß elektrophile Reaktionen allgemein anfangs an Bindungen und nicht an einzelnen Atomen stattfinden, mit Ausnahme von Reaktionen von nichtgebundenen Elektronendonoren. Zum Abschluß möchte ich betonen, daß sich mein Überblick vorwiegend mit der Frage der Struktur von Carbokationen auf der Grundlage direkter (spektroskopischer) Beobachtung von langlebigen Ionen und der Rolle von Carbokationen im Verlaufe von elektrophilen Reaktionen befaßte. Es wurde nicht versucht, eine vollständige Zusammenfassung dieses besonders weiten Gebietes zu bringen. Viele bedeutende Beiträge konnten deshalb nicht berücksichtigt werden, und ich möchte mich an dieser Stelle bei all den betroffenen Fachkollegen entschuldigen. Die Auswahl des Materials wurde von meinen eigenen Interessen stark beeinflußt und soll darum nicht als kritische Bewertung aufgefaßt werden. Unsere eigenen Arbeiten wurden dabei unvermeidlich stärker hervorgehoben und dienten als Grundlage zur Entwicklung der vorgelegten allgemeinen Konzepte.

Ich danke der National Science Foundation, dem von der American Chemical Society verwalteten Petroleum Research Fund, den National Institutes of Health, U. S. Public Health Service, und dem U. S. Army Research Office für die Unterstützung unserer Arbeit. Mein besonderer Dank gilt allen meinen Mitarbeitern (früheren und jetzigen), deren begeisterter Einsatz unsere Untersuchungen möglich machte. Ihre Namen findet man in den Literaturangaben. Der Simon Guggenheim Memorial Foundation danke ich für ein Stipendium, das die Fertigstellung dieses Manuskriptes erleichterte. Dr. Peter Schilling wird für die Mithilfe bei der Bearbeitung der deutschen Fassung herzlichst gedankt.

Eingegangen am 17. Januar 1972, ergänzt am 24. Oktober 1972 [A 888]
Übersetzt von Hans-Ulrich Kuffner, Wien

- [1] Stabile Carbokationen, 138. Mitteilung. – 137. Mitteilung: G. A. Olah u. G. Liang, J. Amer. Chem. Soc. 94, 6434 (1972).
- [2] Übersichten: a) G. A. Olah u. P. v. R. Schleyer: Carbonium Ions. Wiley-Interscience, New York, Bd. 1, 1968, Bd. 2, 1970, Bd. 3, 1972; Bd. 4, 1973; b) D. Bethell u. V. Gold: Carbonium Ions. An Introduction. Academic Press, New York 1967.
- [3] Übersicht: G. A. Olah, Chem. Eng. News 45, S. 76 (27. März 1967); Science 168, 1298 (1970).
- [4] Webster (Third New International Dictionary, Unabridged Edition, Meriam Co., 1961, S. 796) definiert „Existenz“ als: “The state or fact of having being, especially as considered independently of human consciousness.”
- [5] R. J. Gillespie, J. Chem. Soc., 1952, 1002; Widerlegung: M. J. S. Dewar, ibid. 1953, 2885; H. H. Jaffe, J. Chem. Phys. 21, 1893 (1953); siehe aber auch R. J. Gillespie, ibid. 21, 1893 (1953);
- [6] E. L. Muettterties u. R. A. Schunn, Quart. Rev. Chem. Soc. 20, 245 (1966).
- [7] Übersicht und kritische Diskussion siehe F. R. Jensen u. B. Rickborn: Electrophilic Substitution of Organomercurials. McGraw-Hill, New York 1968.
- [8] Roberts und Winstein dürften als erste den Begriff „nichtklassisches Ion“ verwendet haben, Roberts, als er für das Cyclopropyl-

methyl-Kation die Tricyclobutonium-Struktur vorschlug (J. D. Roberts u. R. H. Mazur, J. Amer. Chem. Soc. 73, 1542 (1951)), und Winstein, als er die nichtklassische Struktur der Norbornyl-, Cholesteryl- und 3-Phenyl-2-butyl-Kationen beschrieb (S. Winstein u. D. Trifan, ibid. 74, 1154 (1952)). Eine weitverbreitete Definition hat Bartlett gegeben: „An ion is nonclassical if its ground state has delocalized bonding σ -electrons“ [9a].

- [9] Wichtigste Literaturstellen hierzu: a) P. D. Bartlett: Nonclassical Ions. Reprints and commentary, Benjamin, New York 1965; b) G. D. Sargent, Quart. Rev. Chem. Soc. 20, 301 (1966); c) S. Winstein, ibid. 23, 141 (1969); als Vertreter der entgegengesetzten Meinung: H. C. Brown, Chem. Eng. News 45, S. 86 (13. Febr. 1967), und dort zit. Lit.
- [10] G. A. Olah, A. M. White, J. R. DeMember, A. Commeiras u. C. Y. Lui, J. Amer. Chem. Soc. 92, 4627 (1970), und dort zit. Lit.
- [11] Übersicht und Diskussion siehe J. J. Jenzen, Chimia 20, 309 (1966).
- [12] G. A. Olah, J. Amer. Chem. Soc. 94, 808 (1972).
- [13] H. Meerwein u. K. Van Emster, Chem. Ber. 55, 2500 (1922).
- [14] Zusammenfassung siehe C. K. Ingold: Structure and Mechanism in Organic Chemistry. Cornell University Press, Ithaca, N. Y. 1953.
- [15] R. C. Whitmore, J. Amer. Chem. Soc. 54, 3274, 3276 (1932); Annu. Rep. Progr. Chem. (Chem. Soc. London) 1933, 177.
- [16] Ausführliche Übersicht siehe F. W. McLafferty: Mass Spectrometry of Organic Ions. Academic Press, New York 1963.
- [17] H. C. Brown, H. W. Pearsall u. L. P. Eddy, J. Amer. Chem. Soc. 72, 5347 (1950).
- [18] E. Wertyporoch u. T. Firla, Ann. Chim. 500, 287 (1933).
- [19] G. A. Olah, S. J. Kuhn u. J. A. Olah, J. Chem. Soc. 1957, 2174.
- [20] F. Fairbrother, J. Chem. Soc. 1945, 503.
- [21] J. Rosenbaum u. M. C. R. Symons, Proc. Chem. Soc. (London) 1959, 92; J. Rosenbaum u. M. C. R. Symons, Mol. Phys. 3, 205 (1960); J. Rosenbaum u. M. C. R. Symons, J. Chem. Soc. 1961, 1.
- [22] A. C. M. Finch u. M. C. R. Symons, J. Chem. Soc. 1965, 378.
- [23] Zusammenfassung siehe N. C. Deno, Progr. Phys. Org. Chem. 2, 129 (1964).
- [24] Vorläufige Mitteilungen und Vorträge siehe: G. A. Olah, Vortrag bei der 9. Reaction Mechanism Conference, Brookhaven, N. Y., August 1962; Abstr. 142. Nat. Meet. Amer. Chem. Soc., Atlantic City, N. J. 1962, S. 45; G. A. Olah, W. S. Tolgyesi, J. S. MacIntyre, I. J. Bastien, M. W. Meyer u. E. B. Barker, Abstr. A, 19. Int. Congr. Pure Appl. Chem., London 1963, S. 121; G. A. Olah, Angew. Chem. 75, 800 (1963); Rev. Chim. Acad. Rep. Populaire Roumaine 7, 1139 (1962); Div. Petrol. Chem. Amer. Chem. Soc. 9 (7), 31 (1964); Organic Reaction Mechanism Conference, Cork, Irland, Juni 1964, Spec. Publ. Nr. 19, Chem. Soc., London 1965.
- [25] G. A. Olah, E. B. Baker, J. C. Evans, W. S. Tolgyesi, J. S. MacIntyre u. I. J. Bastien, J. Amer. Chem. Soc. 86, 1360 (1964).
- [26] G. A. Olah, W. S. Tolgyesi, S. J. Kuhn, M. E. Moffatt, I. J. Bastien u. E. B. Baker, J. Amer. Chem. Soc. 85, 1328 (1963).
- [27] a) J. Bacon, P. A. W. Dean u. R. J. Gillespie, Can. J. Chem. 47, 1655 (1969); b) A. Commeiras u. G. A. Olah, J. Amer. Chem. Soc. 91, 2929 (1969).
- [28] Nach R. J. Gillespie (Accounts Chem. Res. 1, 202 (1968)) definiert man Supersäuren als Verbindungen, die stärker sauer sind als 100-proz. Schwefelsäure, das meistverwendete stark saure Lösungsmittel. Der Name Supersäure (superacid) wurde zuerst von Conant vorgeschlagen (N. F. Hall u. J. B. Conant, J. Amer. Chem. Soc. 49, 3047 (1927)). Er bezeichnete damit nichtwäßrige, stark saure Lösungen (wie Perchlorsäurelösungen) schwacher Basen (wie Amide), in denen die Salzbildung ausnehmend vollständig abläuft.
- [29] Magic Acid® [27b] ist das eingetragene Warenzeichen der Cationics, Inc., 653 Alpha Drive, Cleveland, Ohio 44143 (USA) und kann ebenso wie andere Supersäuren und Kationenreagentien von dieser Firma und von Aldrich Chemical bezogen werden.
- [30] Ausführlicher Bericht siehe G. A. Olah u. A. M. White, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5801 (1969).
- [30a] Zur INDOR-Spektroskopie siehe W. von Philipsborn, Angew. Chem. 83, 470 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 472 (1971).
- [31] M. Saunders u. E. L. Hagen, J. Amer. Chem. Soc. 90, 2436 (1968).
- [31a] G. J. Karabatsos u. C. E. Orzeh, J. Amer. Chem. Soc. 86, 3574 (1964).
- [32] G. A. Olah, A. Commeiras, J. DeMember u. J. L. Bribes, J. Amer. Chem. Soc. 93, 459 (1971).
- [33] G. A. Olah, C. U. Pittman, Jr., R. Waack u. M. Doran, J. Amer. Chem. Soc. 88, 1488 (1966).
- [34] G. A. Olah, C. U. Pittman, Jr. u. M. C. R. Symons in G. A. Olah u. P. v. R. Schleyer: Carbonium Ions, Wiley-Interscience, New York 1968, Bd. 1, S. 153 ff.

- [35] a) K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S. E. Karlsson, I. Lindgren u. B. Lindberg: ESCA, Atomic, Molecular and Solid State Structure Studies by Means of Electron Spectroscopy. Almqvist & Wiksell's Boktryckeri AB, Uppsala 1967; b) Übersichten siehe J. J. M. Hollander u. W. L. Jolly, Accounts Chem. Res. 3, 193 (1970); D. Betteridge u. A. D. Baker, Anal. Chem. 42, 43A (1970); D. M. Hercules, ibid. 42, 20A (1970); c) vgl. auch C. Nordling, Angew. Chem. 84, 144 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 83 (1972).
- [36] a) G. A. Olah, G. D. Mateescu, L. A. Wilson u. M. H. Goss, J. Amer. Chem. Soc. 92, 7231 (1970); b) G. A. Olah, G. D. Mateescu u. J. L. Riemschneider, ibid. 94, 2529 (1972).
- [37] G. A. Olah, Chem. Eng. News 45, S. 76 (27. März 1967); G. A. Olah u. Y. Halpern, J. Org. Chem. 36, 2354 (1971).
- [38] D. M. Brouwer u. E. L. Mackor, Proc. Chem. Soc. (London) 1964, 147; D. M. Brouwer, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 87, 210 (1968).
- [39] G. A. Olah, M. B. Comisarow, C. A. Cupas u. C. U. Pittman, Jr., J. Amer. Chem. Soc. 87, 2997 (1965).
- [40] G. A. Olah u. E. Namanworth, J. Amer. Chem. Soc. 88, 5327 (1966).
- [41] G. A. Olah, J. Sommer u. E. Namanworth, J. Amer. Chem. Soc. 89, 3576 (1967).
- [42] G. A. Olah, J. M. Bollinger u. P. Schilling, noch unveröffentlicht.
- [43] G. A. Olah u. D. H. O'Brien, J. Amer. Chem. Soc. 89, 1725 (1967).
- [44] G. A. Olah, D. H. O'Brien u. C. U. Pittman, Jr., J. Amer. Chem. Soc. 89, 2996 (1967).
- [45] G. A. Olah u. J. Lukas, J. Amer. Chem. Soc. 89, 2227, 4739 (1967).
- [46] H. Hogereen u. C. J. Gaasbeck, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 89, 395 (1970), und dort zit. Lit.
- [47] G. A. Olah, D. H. O'Brien u. C. U. Pittman, Jr., J. Amer. Chem. Soc. 89, 2996 (1967).
- [48] G. A. Olah u. P. Schilling, noch unveröffentlicht.
- [49] G. A. Olah, N. Friedman, J. M. Bollinger u. J. Lukas, J. Amer. Chem. Soc. 88, 5328 (1966).
- [50] J. D. Roberts u. R. H. Mazur, J. Amer. Chem. Soc. 73, 2509 (1951).
- [51] H. Hart u. J. M. Sandri, J. Amer. Chem. Soc. 81, 320 (1959).
- [52] N. C. Deno, H. G. Richey, Jr., S. Liu, J. D. Hodge, J. J. Houser u. M. J. Wisotsky, J. Amer. Chem. Soc. 84, 2016 (1962).
- [53] G. A. Olah u. P. Westerman, noch unveröffentlicht.
- [54] C. U. Pittman, Jr., u. G. A. Olah, J. Amer. Chem. Soc. 87, 2998 (1965).
- [54a] D. S. Kabakoff u. E. Namanworth, J. Amer. Chem. Soc. 92, 3234 (1970).
- [55] N. C. Deno, H. G. Richey, Jr., N. Friedman, J. D. Hodge, J. J. Houser u. C. U. Pittman, Jr., J. Amer. Chem. Soc. 85, 2991 (1963); N. C. Deno, J. M. Bollinger, N. Friedman, K. Hafer, J. D. Hodge u. J. J. Houser, ibid. 85, 2998 (1963).
- [56] T. S. Sorenson, Can. J. Chem. 42, 2768 (1969).
- [57] G. A. Olah u. M. B. Comisarow, J. Amer. Chem. Soc. 86, 5682 (1964).
- [58] G. A. Olah u. J. M. Bollinger, J. Amer. Chem. Soc. 90, 6082 (1968).
- [59] G. Biale, A. J. Parker, S. G. Smith, I. D. R. Stevens u. S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc. 92, 115 (1970).
- [60] P. v. R. Schleyer, T. M. Su, M. Saunders u. J. C. Rosenfeld, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5174 (1969).
- [61] J. M. Bollinger, J. M. Brinich u. G. A. Olah, J. Amer. Chem. Soc. 92, 4025 (1970).
- [62] G. A. Olah u. J. M. Bollinger, J. Amer. Chem. Soc. 90, 6083 (1968).
- [63] C. U. Pittman, Jr., Chem. Commun. 1969, 122.
- [64] T. S. Sorenson, J. Amer. Chem. Soc. 87, 5075 (1965); Can. J. Chem. 43, 2744 (1965).
- [65] G. A. Olah, C. U. Pittman, Jr., u. T. S. Sorenson, J. Amer. Chem. Soc. 88, 2331 (1966).
- [66] A. A. Verrijn Stuart u. E. L. Mackor, J. Chem. Phys. 27, 826 (1957); G. Dallinga, E. L. Mackor u. A. A. Verrijn Stuart, Mol. Phys. 1, 123 (1958); C. Maclean u. E. L. Mackor, Discuss. Faraday Soc. 34, 165 (1962).
- [67] T. Birchall u. R. J. Gillespie, Can. J. Chem. 42, 502 (1964).
- [68] G. A. Olah u. S. J. Kuhn, Nature 178, 693 (1956); Naturwissenschaften 43, 59 (1956); J. Amer. Chem. Soc. 80, 6535 (1958); G. A. Olah, Abstr. 138. Nat. Meet. Amer. Chem. Soc., New York 1960, S. 3P; J. Amer. Chem. Soc. 87, 1103 (1965).
- [69] G. A. Olah, R. H. Schlosberg, R. D. Porter, Y. K. Mo, D. P. Kelly u. G. D. Mateescu, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2034 (1972).
- [70] W. v. E. Doering, M. Saunders, H. G. Boyton, H. W. Earhart, E. F. Wadley, W. R. Edwards u. G. Laber, Tetrahedron 4, 178 (1958).
- [71] G. A. Olah, G. D. Mateescu u. Y. K. Mo, J. Amer. Chem. Soc., im Druck.
- [72] G. D. Mateescu, Ph. D. Dissertation, Case Western Reserve University 1971.
- [73] G. A. Olah, J. M. Bollinger, C. A. Cupas u. J. Lukas, J. Amer. Chem. Soc. 89, 2692 (1967).
- [74] D. M. Brouwer, E. L. Mackor u. C. MacLean in G. A. Olah u. P. v. R. Schleyer: Carbonium Ions. Wiley-Interscience, New York 1970, Bd. 2, Kap. 20, und dort zit. Lit.
- [75] G. A. Olah u. J. Lukas, J. Amer. Chem. Soc. 90, 933 (1968).
- [76] G. A. Olah, C. L. Jeuell, D. P. Kelly u. R. D. Porter, J. Amer. Chem. Soc. 94, 146 (1972).
- [77] J. Bredt, J. Houben u. P. Lery, Chem. Ber. 35, 1286 (1902); J. Bredt, H. Thouet u. J. Schmitz, Liebigs Ann. Chem. 437, 1 (1924).
- [78] P. D. Bartlett u. L. H. Knox, J. Amer. Chem. Soc. 61, 3184 (1939).
- [79] H. Koch u. W. Haaf, Angew. Chem. 72, 628 (1960).
- [80] P. v. R. Schleyer, W. E. Watts, R. C. Fort, Jr., M. B. Comisarow u. G. A. Olah, J. Amer. Chem. Soc. 86, 4195 (1964).
- [81] G. A. Olah, Gh. D. Mateescu, G. Sipos u. P. v. R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc., im Druck.
- [82] P. v. R. Schleyer, W. E. Watts, M. B. Comisarow u. G. A. Olah, J. Amer. Chem. Soc. 86, 5679 (1964).
- [83] J. F. Norris, Amer. Chem. J. 25, 117 (1901); J. F. Norris u. W. W. Sanders, ibid. 25, 54 (1901).
- [84] F. Kehrmann u. F. Wentzel, Chem. Ber. 34, 3815 (1901); 35, 622 (1902).
- [85] A. Baeyer u. V. Villiger, Chem. Ber. 35, 1189, 3013 (1902).
- [86] V. Gold u. F. L. Tye, J. Chem. Soc. 1952, 2172.
- [87] D. G. Farnum, J. Amer. Chem. Soc. 86, 934 (1964).
- [88] N. C. Deno, E. Bocker, C. U. Pittman, Jr. u. J. O. Turner, Progr. Phys. Org. Chem. 2, 129 (1964), und dort zit. Lit.
- [89] G. A. Olah, J. Amer. Chem. Soc. 86, 932 (1964).
- [90] G. A. Olah u. C. U. Pittman, Jr., J. Amer. Chem. Soc. 87, 3507 (1965); G. A. Olah, C. U. Pittman, Jr., E. Namanworth u. M. B. Comisarow, ibid. 88, 5571 (1966).
- [91] C. A. Cupas, M. B. Comisarow u. G. A. Olah, J. Amer. Chem. Soc. 88, 361 (1966).
- [92] J. M. Bollinger, M. B. Comisarow, C. A. Cupas u. G. A. Olah, J. Amer. Chem. Soc. 89, 5687 (1967).
- [93] G. A. Olah, R. D. Porter u. D. P. Kelly, J. Amer. Chem. Soc. 93, 464 (1971).
- [94] H. Hart u. R. W. Fish, J. Amer. Chem. Soc. 80, 5894 (1958); 82, 5419 (1960); 83, 4460 (1961).
- [95] R. J. Gillespie u. E. A. Robinson, J. Amer. Chem. Soc. 86, 5676 (1964).
- [96] N. C. Deno, N. Friedman u. J. Mockus, J. Amer. Chem. Soc. 86, 5676 (1964).
- [97] E. A. Robinson u. J. A. Ciruna, J. Amer. Chem. Soc. 86, 5677 (1964).
- [98] H. H. Freedman u. A. M. Frantz, Jr., J. Amer. Chem. Soc. 84, 4165 (1962).
- [99] R. F. Bryan, J. Amer. Chem. Soc. 86, 733 (1964).
- [100] G. A. Olah, J. M. Bollinger u. A. M. White, J. Amer. Chem. Soc. 91, 3667 (1969).
- [101] G. A. Olah u. Gh. D. Mateescu, J. Amer. Chem. Soc. 92, 1430 (1970).
- [102] R. Breslow u. C. Yuan, J. Amer. Chem. Soc. 80, 5991 (1958); R. Breslow, J. T. Groves u. G. Ryan, ibid. 89, 5048 (1967).
- [103] H. Hart, T. Sulzberg u. R. R. Rafos, J. Amer. Chem. Soc. 85, 1800 (1963).
- [104] H. Volz u. M. J. Volz de Lecea, Tetrahedron Lett. 1964, 1871; 1966, 4863.
- [105] J. M. Bollinger, C. A. Cupas, K. J. Friday, M. L. Woolfe u. G. A. Olah, J. Amer. Chem. Soc. 89, 156 (1967).
- [106] G. Merling, Chem. Ber. 24, 3108 (1891).
- [107] W. v. E. Doering u. L. H. Knox, J. Amer. Chem. Soc. 76, 3203 (1954).
- [108] H. J. Dauben, Jr., F. A. Gadecki, K. M. Harmon u. D. L. Person, J. Amer. Chem. Soc. 79, 4557 (1957).
- [109] G. A. Olah, M. B. Comisarow u. C. A. Cupas, J. Amer. Chem. Soc. 88, 362 (1966).
- [110] Zusammenfassung siehe a) G. A. Olah u. Y. K. Mo, Advan. Fluorine Chem., im Druck; b) G. A. Olah u. Y. K. Mo in G. A. Olah u. P. v. R. Schleyer: Carbonium Ions. Wiley-Interscience, New York, Bd. 5, im Druck.

- [111] G. A. Olah, R. D. Chambers u. M. B. Comisarow, J. Amer. Chem. Soc. 89, 1268 (1967).
- [112] G. A. Olah u. C. U. Pittman, Jr., J. Amer. Chem. Soc. 88, 3310 (1966).
- [113] G. A. Olah u. M. B. Comisarow, J. Amer. Chem. Soc. 89, 1027 (1967).
- [114] R. Filler, C. S. Wang, M. A. McKinney u. F. N. Miller, J. Amer. Chem. Soc. 89, 1026 (1967).
- [115] P. B. Sargent u. C. G. Krespan, J. Amer. Chem. Soc. 91, 415 (1969).
- [116] H. Volz, Tetrahedron Lett. 1963, 3413; 1966, 5229.
- [117] M. Ballester, J. Riera-Figueras u. A. Rodriguez-Surana, Tetrahedron Lett. 1970, 3615.
- [118] R. West u. P. T. Kwitowski, J. Amer. Chem. Soc. 88, 5280 (1966).
- [119] G. A. Olah u. M. B. Comisarow, J. Amer. Chem. Soc. 91, 2955 (1969).
- [120] G. A. Olah Y. K. Mo u. Y. Halpern, J. Amer. Chem. Soc. 94, 3551 (1972).
- [121] G. A. Olah u. J. M. Bollinger, J. Amer. Chem. Soc. 89, 4744 (1967); 90, 947 (1968); G. A. Olah, J. M. Bollinger u. J. Brinich, ibid. 90, 2587 (1968).
- [122] G. A. Olah u. P. E. Peterson, J. Amer. Chem. Soc. 90, 4675 (1968).
- [123] G. A. Olah u. R. J. DeMember, J. Amer. Chem. Soc. 91, 2113 (1969); 92, 718, 2562 (1970).
- [124] Zusammenfassung der älteren Literatur siehe P. Pfeiffer: Organische Molekülverbindungen, F. Enke, Stuttgart 1927.
- [125] J. N. Collie u. T. Tickle, J. Chem. Soc. 75, 710 (1899).
- [126] A. Hantzsch, Chem. Ber. 55, 953 (1922); 58, 612, 941 (1925).
- [127] H. Meerwein, K. Bodenbennner, P. Borner, F. Kunert u. K. Wunderlich, Liebigs Ann. Chem. 632, 38 (1960); H. Meerwein, V. Hederick, H. Morschel u. K. Wunderlich, ibid. 635, 1 (1960).
- [128] B. C. Ramsey u. R. W. Taft, Jr., J. Amer. Chem. Soc. 88, 3058 (1966).
- [129] G. A. Olah u. J. M. Bollinger, J. Amer. Chem. Soc. 89, 2993 (1967).
- [130] C. MacLean u. E. L. Mackor, J. Chem. Phys. 34, 2207 (1961).
- [131] T. Birchall u. R. J. Gillespie, Can. J. Chem. 43, 1045 (1965).
- [132] H. Hogeweegen, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 86, 696 (1967); D. M. Brouwer, ibid. 86, 879 (1967).
- [133] M. Brookhart, G. C. Levy u. S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc. 89, 1735 (1967).
- [134] G. A. Olah, D. H. O'Brien u. M. Calin, J. Amer. Chem. Soc. 89, 3582 (1967); D. H. O'Brien, ibid. 89, 3586 (1967); G. A. Olah u. M. Calin, ibid., im Druck.
- [135] G. A. Olah u. A. M. White, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5801 (1969).
- [136] G. A. Olah u. A. M. White, J. Amer. Chem. Soc. 89, 3591, 4752 (1967); H. Hogeweegen, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 86, 289, 809 (1967).
- [137] G. A. Olah, D. H. O'Brien u. A. M. White, J. Amer. Chem. Soc. 89, 5694 (1967); H. Hogeweegen, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 86, 816 (1967); H. Hogeweegen, A. F. Bickel, C. W. Hilbers, E. L. Mackor u. C. MacLean, Chem. Commun. 1966, 898; Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 86, 687 (1967).
- [138] G. A. Olah u. A. M. White, J. Amer. Chem. Soc. 90, 1884 (1968).
- [139] F. Seel, Z. Anorg. Allg. Chem. 252, 24 (1943).
- [140] D. Cook, Can. J. Chem. 37, 48 (1959); Übersicht siehe D. Cook in G. A. Olah: Friedel-Crafts and Related Reactions. Interscience, New York 1963, Bd. 1, S. 767ff.
- [141] B. P. Susz u. J. J. Wührman, Helv. Chim. Acta 40, 971 (1957), und folgende Veröffentlichungen.
- [142] G. A. Olah, S. Kuhn u. S. Beke, Chem. Ber. 89, 862 (1956), G. A. Olah, S. J. Kuhn, W. S. Tolgyesi u. E. B. Baker, J. Amer. Chem. Soc. 84, 2733 (1962); G. A. Olah, Rev. Chim. Acad. Rep. Populaire Roumaine 7, 1139 (1962); W. S. Tolgyesi, S. J. Kuhn, M. E. Moffat, I. J. Bastien u. E. B. Baker, J. Amer. Chem. Soc. 85, 1328 (1963).
- [143] N. C. Deno, C. U. Pittman, Jr. u. M. J. Wisotsky, J. Amer. Chem. Soc. 86, 4370 (1964).
- [144] G. A. Olah u. A. M. White, J. Amer. Chem. Soc. 89, 7072 (1967).
- [145] F. P. Boer, J. Amer. Chem. Soc. 88, 1572 (1966).
- [146] G. A. Olah u. M. B. Comisarow, J. Amer. Chem. Soc. 88, 4442 (1966).
- [147] G. A. Olah u. M. B. Comisarow, J. Amer. Chem. Soc. 88, 3313 (1966).
- [148] G. A. Olah u. M. B. Comisarow, J. Amer. Chem. Soc. 89, 2694 (1967).
- [149] R. J. Gillespie u. T. Birchall, Can. J. Chem. 41, 148 (1963).
- [150] V. C. Armstrong, D. W. Farlow u. R. B. Moodie, Chem. Commun. 1968, 1362.
- [151] G. A. Olah, A. M. White u. A. T. Ku, J. Org. Chem. 36, 3585 (1971).
- [152] G. A. Olah, D. L. Brydon u. R. D. Porter, J. Org. Chem. 35, 317 (1970).
- [153] J. L. Sudmeier u. K. E. Schwartz, Chem. Commun. 1968, 1646.
- [154] G. A. Olah u. A. M. White, J. Amer. Chem. Soc. 90, 6087 (1968).
- [155] G. A. Olah u. T. E. Kiovsky, J. Amer. Chem. Soc. 90, 4666 (1968).
- [156] H. Meerwein, P. Laasch, R. Mersch u. J. Spille, Chem. Ber. 89, 209 (1956).
- [157] U. Müller u. K. Dehncke, Angew. Chem. 78, 825 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 841 (1966).
- [158] G. A. Olah, A. M. White u. D. H. O'Brien, Chem. Rev. 70, 561 (1970), und dort zit. Lit.
- [159] M. Saunders, E. L. Hagen u. J. Rosenfeld, J. Amer. Chem. Soc. 90, 6882 (1968).
- [160] M. Saunders, P. v. R. Schleyer u. G. A. Olah, J. Amer. Chem. Soc. 86, 5680 (1964).
- [161] Siehe Vorträge von S. Winstein u. G. A. Olah, 21. Nat. Organic Chemistry Symposium der ACS, Univ. of Utah, Salt Lake City, 1969, Abstract S. 90, 143.
- [162] a) R. K. Lustgarten, M. Brookhart u. S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc. 89, 6350 (1967); b) M. Brookhart, A. Diaz u. S. Winstein, ibid. 88, 3135 (1966).
- [163] H. G. Richey, Jr. u. R. K. Lustgarten, J. Amer. Chem. Soc. 88, 3136 (1966).
- [164] a) P. R. Story u. M. Saunders, J. Amer. Chem. Soc. 84, 4876 (1962); b) L. C. Snyder, D. C. Douglass, E. W. Anderson u. R. L. Kornegar, ibid. 85, 3630 (1963).
- [165] S. Winstein et al., J. Amer. Chem. Soc. 71, 2953 (1949); 74, 1154 (1952); 87, 381 (1965), und dazwischen veröffentlichte Arbeiten. Zusammenfassung siehe S. Winstein, Quart. Rev. Chem. Soc. 23, 141 (1969).
- [166] J. D. Roberts u. R. H. Mazur, J. Amer. Chem. Soc. 73, 3542 (1951); R. H. Mazur, W. N. White, D. A. Semenow, C. C. Lee, M. S. Silver u. J. D. Roberts, ibid. 81, 4390 (1959).
- [167] K. B. Wiberg, Tetrahedron 24, 1083 (1968); K. B. Wiberg u. G. Szeimies, J. Amer. Chem. Soc. 90, 4195 (1968); Übersicht siehe K. B. Wiberg, B. A. Hess, Jr. u. A. J. Ashe, III in G. A. Olah u. P. v. R. Schleyer: Carbonium Ions. Wiley-Interscience, New York, Bd. 3, im Druck.
- [168] D. J. Cram, J. Amer. Chem. Soc. 71, 3863 (1949) und folgende Veröffentlichungen; kritische Übersicht siehe D. J. Cram, ibid. 86, 3767 (1964).
- [169] a) G. A. Olah, M. B. Comisarow, E. Namanworth u. B. Ramsay, J. Amer. Chem. Soc. 89, 5259 (1967); b) G. A. Olah, M. B. Comisarow u. C. J. Kim, ibid. 91, 1458 (1969); c) G. A. Olah u. R. D. Porter, ibid. 92, 7627 (1970); 93, 6877 (1971).
- [170] Ausführliche Übersichten siehe a) C. K. Ingold: Structure and Mechanism in Organic Chemistry. Cornell University Press Ithaca 1959, 2. Aufl.; b) G. A. Olah: Friedel-Crafts and Related Reactions. Wiley-Interscience, New York 1963–1965, Bd. 1–4; c) D. Bethell u. V. Gold: Carbonium Ions, An Introduction. Academic Press, New York 1967; d) G. A. Olah u. P. v. R. Schleyer: Carbonium Ions. Wiley-Interscience, New York 1968–1972, Bd. 1–3, Bd. 4 in Vorbereitung.
- [171] a) V. L. Talroze u. A. L. Lyubimova, Dokl. Akad. Nauk SSSR 86, 909 (1952); b) F. H. Field u. M. S. B. Munson, J. Amer. Chem. Soc. 87, 3289 (1965), und dort zit. Lit.
- [172] a) G. A. Olah u. J. Lukas, J. Amer. Chem. Soc. 89, 2227, 4739 (1967); 90, 933 (1968); b) G. A. Olah u. R. H. Schlosberg, ibid. 90, 2726 (1968); c) H. Hogeweegen u. A. F. Bickel, Chem. Commun. 1967, 635; H. Hogeweegen, C. J. Gaasbeek u. A. F. Bickel, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 88, 703 (1969); H. Hogeweegen u. C. J. Gaasbeek, ibid. 87, 319 (1968).
- [173] G. A. Olah, G. Klopman u. R. H. Schlosberg, J. Amer. Chem. Soc. 91, 3261 (1969).
- [174] a) A. Gamba, G. Korosi u. M. Simonetta, Chem. Phys. Lett. 3, 20 (1969); b) W. Th. van der Lugt u. P. Ros, ibid. 4, 389 (1969); c) J. J. C. Mulder u. J. S. Wright, ibid. 5, 445 (1970); d) H. Koillmar u. H. O. Smith, ibid. 5, 7 (1970).
- [175] a) V. Dyczmons, V. Staemmler u. W. Kutzelnig, Chem. Phys. Lett. 5, 361 (1970); b) A. Dedieu u. A. Veillard, Vortrag bei der 21. Jahrestagung der Société Chimique Physique, Paris, Sept. 1970; A. Veillard, persönliche Mitteilung; c) W. A. Lathan, W. J. Hebre u. J. A. Pople, Tetrahedron Lett. 1970, 2699; d) J. Amer. Chem. Soc. 93, 808 (1971).
- [176] E. L. Muettterties, J. Amer. Chem. Soc. 91, 1636 (1969).
- [177] R. E. Mesner u. W. L. Jolly, Inorg. Chem. 1, 608 (1961).
- [178] G. A. Olah, P. W. Westerman, Y. K. Mo u. G. Klopman, J. Amer. Chem. Soc., 94, 7859 (1972).
- [179] A. N. Well, J. T. New u. K. S. Pitzer, J. Chem. Phys. 17, 1007 (1946).

- [180] G. A. Olah u. J. A. Olah, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 1256 (1971).
- [181] G. A. Olah, Y. Halpern, J. Shen u. Y. K. Mo, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 1251 (1971).
- [182] G. A. Olah u. H. C. Lin, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 1259 (1971).
- [183] G. A. Olah, R. Renner u. P. Schilling, noch unveröffentlicht.
- [184] G. A. Olah u. Gh. D. Mateescu, 159. Nat. Meet. Amer. Chem. Soc., Houston, Texas, Febr. 1970, Abstr. Papers.
- [185] a) E. S. Lewis u. M. C. R. Symmons, *Quart. Rev. Chem. Soc.* 12, 230 (1958); b) M. F. Hawthorne u. E. S. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.* 80, 4296 (1958).
- [186] G. A. Olah, J. Shen u. R. H. Schlosberg, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 3831 (1970).
- [187] a) H. Hogeweegen, C. J. Gaasbeek u. A. F. Bickel, *Rev. Trav. Chim. Pays-Bas* 88, 716 (1969); b) D. M. Brouwer u. H. Hogeweegen, *Progr. Phys. Org. Chem.* 2, 179 (1972).
- [188] A. F. Bickel, C. J. Gaasbeek, H. Hogeweegen, J. N. Oelderik u. J. C. Platteeuw, *Chem. Commun.* 1967, 634.
- [189] L. Schmerling, *J. Amer. Chem. Soc.* 66, 1422 (1944); 67, 1778 (1945); 68, 153 (1946).
- [190] a) P. D. Bartlett, F. E. Condon u. A. Schneider, *J. Amer. Chem. Soc.* 66, 1531 (1944); b) C. D. Nenitzescu, M. Avram u. E. Sliam, *Bull. Soc. Chim. France* 1955, 1266, und dort zit. Lit.
- [191] G. A. Olah, J. R. DeMember u. R. H. Schlosberg, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 2112 (1969).
- [192] G. A. Olah, J. R. DeMember, R. H. Schlosberg u. Y. Halpern, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 156 (1972).
- [193] a) G. A. Olah u. J. R. DeMember, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 2113 (1969); b) 92, 718 (1970); c) 92, 2562 (1970).
- [194] Ein elektronendefizientes Atom wird als Atom definiert, das mehr bindende Orbitale besitzt als sich Elektronen in seiner Valenzschale befinden (R. E. Rundle, *J. Amer. Chem. Soc.* 69, 1327 (1947); *J. Chem. Phys.* 17, 671 (1949)). In einem Carbenium-Ion sind zwei Elektronen, die sich ursprünglich im σ -Orbital befanden, über drei Zentren delokalisiert.
- [195] Übersicht über die Isomerisierung von Alkanen siehe H. Pines u. N. E. Hoffmann in G. A. Olah: Friedel-Crafts and Related Reactions, Wiley-Interscience, New York 1964, Bd. 2, Kap. 28.
- [196] a) C. D. Nenitzescu u. I. P. Cantuniari, *Chem. Ber.* 66, 1097 (1933); b) C. D. Nenitzescu, M. Avram u. E. Sliam, *Bull. Soc. Chim. France* 1955, 1266.
- [197] D. P. Stevenson u. J. H. Morgan, *J. Amer. Chem. Soc.* 70, 2890 (1948).
- [198] G. A. Olah u. J. Lukas, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 933 (1968).
- [199] F. C. Whitmore, *J. Amer. Chem. Soc.* 54, 3274 (1932); F. C. Whitmore u. E. E. Stahly, *ibid.* 55, 4153 (1933); F. C. Whitmore, *Chem. Eng. News* 26, S. 668 (8. März 1948).
- [200] P. v. R. Schleyer et al., *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 5246 (1970).
- [201] D. M. Brouwer u. H. Hogeweegen, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 89, 211 (1970).
- [202] a) N. C. Deno, G. Saines u. M. Spangler, *J. Amer. Chem. Soc.* 84, 3295 (1962); b) R. Stewart: Oxidation Mechanisms. Benjamin, New York 1966, S. 22.
- [203] H. J. Dauben, Jr., F. A. Gadecki, K. M. Harmon u. D. L. Pearsen, *J. Amer. Chem. Soc.* 79, 4557 (1957).
- [204] H. J. Dauben, Jr. u. D. J. Beitel, *J. Amer. Chem. Soc.* 83, 4657, 4659 (1961); Zusammenfassung siehe K. M. Harmon, G. A. Olah u. P. v. R. Schleyer: Carbenium Ions. Wiley-Interscience, New York 1972, Bd. 3, und dort zit. Lit.
- [205] Experimentelle Belege dieser Ansicht wurden vor kurzem mitgeteilt; G. A. Olah u. J. E. Svoboda, Sitzung der Chemical Society, Manchester, April 1972.
- [206] H. Lankamp, W. T. Nauta u. C. MacLean, *Tetrahedron Lett.* 1968, 249.
- [207] Allgemeine Diskussion siehe z. B. in J. March: Advanced Organic Chemistry Reactions, Mechanisms and Structure. McGraw-Hill, New York 1968.
- [208] R. W. Taft, Jr. (*J. Amer. Chem. Soc.* 74, 5372 (1952)) scheint als erster vorgeschlagen zu haben, daß bei der säurekatalysierten Wasseranlagerung an Isobutylen zunächst ein π -Komplex mit dem Proton gebildet wird, der dem ursprünglich von M. J. S. Dewar (*J. Chem. Soc.* 1946, 406; *Bull. Soc. Chim. France* 1951, C 75) beschriebenen Typ entspricht. Es heißt dort: "...the proton is embedded in the π -orbitals which extend above (or below) the plane of the C—C double bond."
- [209] Theoretische Betrachtungen siehe z. B. L. Radom, J. A. Pople, V. Buss u. P. v. R. Schleyer, *J. Amer. Chem. Soc.*, im Druck.
- [209a] T. G. Traylor, W. Hanstein, H. J. Berwin, N. A. Clinton u. R. S. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 5715 (1971); W. Hanstein, H. J. Berwin u. T. G. Traylor, *ibid.* 92, 829 (1970).
- [210] G. A. Olah, J. M. Bollinger u. J. Brinich, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 2587 (1968); G. A. Olah u. J. M. Bollinger, *ibid.* 89, 4744 (1967); 90, 947 (1968).
- [211] G. A. Olah u. P. R. Clifford, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 1261, 2320 (1971).
- [212] J. Strating, J. H. Wieringa u. H. Wynberg, *Chem. Commun.* 1969, 907.
- [212a] G. A. Olah et al., noch unveröffentlicht.
- [213] H. C. Brown: Hydroboration. Benjamin, New York 1962.
- [214] H. Lehmkuhl u. K. Ziegler in Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1970, 4. Aufl., Bd. 13/4, S. 1 ff.
- [215] G. S. Hammond, *J. Amer. Chem. Soc.* 77, 334 (1955).
- [216] G. A. Olah, *Accounts Chem. Res.* 4, 240 (1971).
- [217] G. A. Olah, H. Lin u. Y. K. Mo, noch unveröffentlicht.
- [218] a) M. J. S. Dewar, *J. Chem. Soc.* 1946, 406; b) *Bull. Soc. Chim. France* 1951, C 75; c) Electronic Theory of Organic Chemistry. Oxford University Press 1949.
- [219] M. J. S. Dewar u. A. P. Marchand, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 16, 321 (1965).
- [220] Übersicht über Ingolds Arbeiten siehe C. K. Ingold: Structure and Mechanism in Organic Chemistry. Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1969, 2. Aufl.
- [221] S. Winstein u. H. J. Lucas, *J. Amer. Chem. Soc.* 61, 1576 (1939); siehe auch I. Roberts u. G. E. Kimball, *ibid.* 59, 947 (1937).
- [222] P. D. Bartlett: Nonclassical Ions. Reprints and Commentary. Benjamin, New York 1965, und die vielen dort angeführten Literaturzitate.
- [223] D. J. Cram, *J. Amer. Chem. Soc.* 71, 3863 (1949) und folgende Veröffentlichungen; siehe auch D. J. Cram, *ibid.* 86, 3767 (1964).
- [224] M. Stiles u. R. P. Mayer, *J. Amer. Chem. Soc.* 81, 1497 (1959).
- [225] J. Berson u. S. Suzuki, *J. Amer. Chem. Soc.* 81, 4088 (1959).
- [226] J. E. Williams, Jr., V. Buss, L. C. Allen, P. v. R. Schleyer, W. A. Lathan, W. J. Hehre u. J. A. Pople, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 2141 (1970); G. V. Pfeiffer u. J. C. Jewett, *ibid.* 92, 2143 (1970).
- [227] G. N. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.* 38, 762 (1916); Valence and Structure of Atoms and Molecules. Chemical Catalog Corp., New York 1963.