

- [56] Siehe z. B. J. Blum, H. Rosenman u. E. D. Bergmann, *Tetrahedron Lett.* 1967, 3667; A. J. Bird u. G. R. S. Subba Rao, *ibid.* 1968, 2917; *Brit. Pat.* 1199387; K. Takao, M. Wayaku, Y. Fujiwara, T. Imanaka u. S. Teranishi, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 43, 3898 (1970).
- [57] E. W. Stern, *Chem. Commun.* 1970, 736 und dort zit. Lit.
- [58] R. W. Horn, E. Weissberger u. J. P. Collman, *Inorg. Chem.* 9, 2367 (1970).
- [59] J. P. Collman, M. Kubota u. J. Hosking, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 4809 (1967).
- [60] S. Otsuka, A. Nakamura, Y. Tatsuno u. M. Miki, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 3761 (1972).
- [61] D. F. Christian, G. R. Clark, W. R. Roper, J. M. Waters u. K. R. Whittle, *J. C. S. Chem. Comm.* 1972, 458.
- [62] W. R. McWhinnie, J. D. Miller, J. B. Watts u. D. Y. Waddan, *Chem. Commun.* 1971, 629.
- [63] C. Dudley u. G. Read, *Tetrahedron Lett.* 52, 5273 (1972).

- [64] J. P. Birk, J. Halpern u. A. L. Pickard, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 4491 (1968).
- [65] J. Halpern u. A. L. Pickard, *Inorg. Chem.* 9, 2798 (1970).
- [66] B. W. Graham, K. R. Laing, C. J. O'Connor u. W. R. Roper, *J. C. S. Dalton* 1972, 1237.
- [67] S. Cenini, A. Fusi u. G. Caparella, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 8, 127 (1972).
- [68] K. Takao, Y. Fujiwara, T. Imanaka u. S. Teranishi, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 43, 1153 (1970).
- [69] G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, *Makromol. Chem.* 24, 64 (1957).
- [70] J. Kiji u. J. Furukawa, *Chem. Commun.* 1970, 977.
- [71] S. Otsuka, A. Nakamura u. Y. Tatsuno, *Chem. Commun.* 1967, 836.
- [72] G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, *J. Organometal. Chem.* 52, C49 (1973).
- [73] K. W. Egger u. A. T. Cocks, *Helv. Chim. Acta* 56, 1537 (1973).
- [74] G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, *Angew. Chem.* 81, 679 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 650 (1969).

Strukturen der intermediären Komplexe bei der Friedel-Crafts-Acylierung

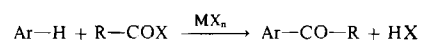
Von Bernard Chevrier und Raymond Weiss^[*]

Additionsverbindungen aus Lewis-Säuren MX_n und Säurehalogeniden $\text{R}-\text{COX}$ treten intermediär bei der Friedel-Crafts-Acylierung auf. IR- und NMR-Untersuchungen dieser Zwischenprodukte haben die Existenz von Strukturisomeren wahrscheinlich gemacht. Bei der Röntgen-Strukturanalyse lassen sich zwei Formen unterscheiden: die Molekülform, in der die Verbindungen als Donor-Acceptor-Komplexe $\text{R}-\text{CXO} \rightarrow \text{MX}_n$ vorliegen, und die Ionenform, in der sie als Oxocarbenium-Salze $[\text{R}-\text{CO}]^+ [\text{MX}_{n+1}]^-$ formuliert werden können. Die Verbindungen vom Donor-Acceptor-Typ $\text{R}-\text{CXO} \rightarrow \text{MX}_n$ zeichnen sich durch die Bildung einer koordinativen Sauerstoff-Metall-Bindung aus; der Elektronenübergang vom Sauerstoff zum Metall des Acceptors rührt immer von einer schwachen Donor-Acceptor-Wechselwirkung her. Die positive Ladung der Aryloxocarbenium-Ionen ist teilweise über den aromatischen Kern delokalisiert. Im Gegensatz dazu befindet sich die positive Ladung bei den Alkyloxocarbenium-Ionen im wesentlichen auf dem Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe, wie Berechnungen der Elektronendichteverteilung bestätigen.

1. Einführung

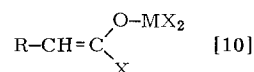
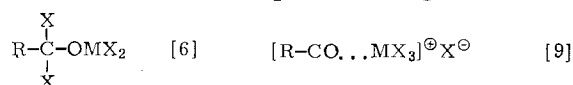
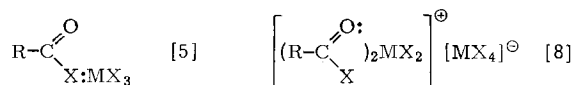
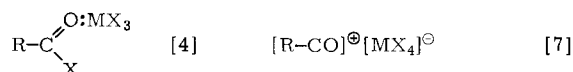
Die Lewis-Säuren MX_n ($n=3, 5$) können mit Molekülen, die ein oder mehrere nucleophile Atome enthalten, mehr oder weniger stabile Additionsverbindungen bilden.

Die Komplexe des Typs $\text{MX}_n \cdot \text{R}-\text{COX}$ bilden sich im Verlauf der Friedel-Crafts-Acylierung



aus dem Katalysator MX_n und dem Säurehalogenid $\text{R}-\text{COX}^{[1]}$. Die Rolle dieser Zwischenprodukte läßt zwei Reak-

tionsmechanismen möglich erscheinen: einerseits einen Substitutionsmechanismus^[2], bei dem ein Donor-Acceptor-Komplex als acylierendes Agens wirkt, andererseits einen ionischen Mechanismus^[3], bei dem die Kinetik der Reaktion durch



[*] Dr. B. Chevrier und Prof. Dr. R. Weiss
 Université Louis Pasteur
 Institut de Chimie, Laboratoire de Cristallochimie
 associé au C.N.R.S. (ERA n° 8)
 Boite Postale 296/R8
 F-67008 Strasbourg-Cedex (Frankreich)

Schema 1. Vorstellungen über die Zwischenprodukte der Friedel-Crafts-Acylierung.

die Bildung von Oxocarbenium-Ionen $[R-CO]^+$ gesteuert wird.

Für die Struktur dieser Zwischenprodukte sind mehrere Formeln vorgeschlagen worden (Schema 1). Spektroskopische Untersuchungen (IR, NMR) und Röntgen-Strukturanalysen haben inzwischen zu einer klaren Vorstellung über die Art und die Geometrie dieser Additionsverbindungen geführt.

2. Spektroskopische Untersuchungen

2.1. IR-Spektroskopie

In den letzten fünfzehn Jahren ist die IR-Spektroskopie zum Studium der Komplexe aus Lewis-Säuren MX_n und Säurehalogeniden $R-COX$ häufig eingesetzt worden^[11-25].

Die Schwingungsfrequenz der Carbonylgruppe führt in den Spektren der Säurehalogenide $R-COX$ zu einer starken Bande bei etwa 1800 cm^{-1} . Der bemerkenswerteste Unterschied zwischen den IR-Spektren der Säurehalogenide und ihrer Addukte $MX_n \cdot R-COX$ ist die Verschiebung dieser Bande. Die *Erhöhung* der Frequenz auf 2200 bis 2300 cm^{-1} , in den Bereich der Kohlenstoff-Sauerstoff-Dreifachbindungen, kennzeichnet das Auftreten von Oxocarbenium-Ionen, $[R-CO]^{+[11]}$; die *Erniedrigung* auf 1550 bis 1600 cm^{-1} , die man auch beobachtet, wenn sich ein Keton mit einer Lewis-Säure verbindet^[26-28], ist der Bildung einer koordinativen Bindung zwischen dem Sauerstoffatom und dem Metallatom des Elektronenacceptors zuzuschreiben: $R-CXO \rightarrow MX_n$.

Tabelle 1 enthält die charakteristischen Schwingungsfrequenzen ausgewählter Komplexe.

Tabelle 1. IR-Spektren ausgewählter fester Komplexe $MX_n \cdot R-COX$ bei Raumtemperatur (sst = sehr stark; st = stark; m = mittel; s = schwach; ss = sehr schwach; Sch = Schulter). (Fortsetzung der Tabelle und Fußnoten s. S. 14).

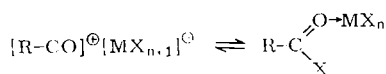
R—COX	MX _n	νCO [cm ⁻¹]			Lit.
		in R—COX	in MX _n ·R—COX		
CH ₃ COF	BF ₃	1879 sst	1619 st	2299 sst	[11]
		1851 sst	1560 m	2220 m [a]	
	PF ₅	1848 sst	1620 m	2297 sst	[12]
			1558 s		
	AsF ₅	1848 sst	1620 s	2302 sst	[12]
			1558 s		
SbF ₅	1848 sst	1621 s	2294 sst	[12, 13]	
		1554 s			
CH ₃ COCl	AlCl ₃	1802 sst	1639 m	2305 sst	[14]
			1560 s	2200 Sch [b]	
	AlCl ₃	1808 sst	1637 sst	2307 st	[15]
		—	1567 st	2203 sst [c]	
	GaCl ₃	—	1616 m	2300 st	[16]
			1540 s	2199 s [c]	
	TiCl ₄	1802 sst	1760 sst	— [d]	[17]
			1620 st		
SbCl ₅	1800 sst	1709 m	2283 sst	[12]	
		1587 s			
CH ₃ COBr	AlBr ₃	1805 sst	1630 sst	2300 sst	[18]
C ₂ H ₅ COF	AsF ₅	1845 sst	1608 m	2289 sst	[12]
		1845 sst	1610 m	2290 sst	[12]
C ₂ H ₅ COCl	SbCl ₅	1828 sst	1790 Sch	2232 ss	[12]
		1795 sst	1764 sst		
	TiCl ₄	1840 sst	1650 st	—	[17]
		1780 sst			
(CH ₃) ₂ CHCOF	SbF ₅	1840 sst	1585 m	2270 sst	[19]
(CH ₃) ₃ CCOF	SbF ₅	1823 sst	1570 sst	2260 sst	[19]
n-C ₃ H ₇ COF	SbF ₅	1824 sst	1610 m	2283 sst	[19]
			1545 s		
(C ₂ H ₅) ₂ CHCOF	SbF ₅	1837 sst	1578 m	2223 sst	[19]
C ₆ H ₅ CH ₂ COF	SbF ₅	1843 sst	1599 m	2279 sst	[19]
			1516 m		
(C ₆ H ₅) ₂ CHCOF	SbF ₅	1847 sst	1578 sst	—	[19]
C ₆ H ₅ COF	AsF ₅	1812 sst	1546 m	2228 sst	[12]
	SbF ₅	1812 sst	1531 m	2212 sst	[12]
C ₆ H ₅ COCl	AlCl ₃	1773 sst	1665 st	—	[20]
			1605 st		
			1585 st		
			1560 st		
	TiCl ₄	1773 sst	1615 st	—	[21]
			1590 st		
			1573 st		
			1553 st		
	SbCl ₅	1776 sst	1656 sst	2215 ss	[12]
			1575 sst		
C ₆ H ₅ COBr	AlBr ₃	1763 st	1540 st	—	[21]
2-CH ₃ —C ₆ H ₄ COCl	AlCl ₃	1770 sst	1602 st	2200 sst	[20]
			1585 st		
		1550 st			
	TiCl ₄	1770 sst	1525 st	—	[20]
			1602 st		
			1580 st		
1550 st					
		1505 st			

Tabelle 1. Fortsetzung.

R·COX	MX _n	νCO [cm ⁻¹]		Lit.
		in R·COX	in MX _n ·R·COX	
4-CH ₃ -C ₆ H ₄ COCl	TiCl ₄	1768 st	1630 sst	[22]
	SbCl ₅	1768 st	1550 sst	[22]
4-CH ₃ O-C ₆ H ₄ COCl	TiCl ₄	1766 sst	1626 st	[22]
	SbCl ₅	1766 sst	1546 s	[22]
2,6-Xylyl-COCl	AlCl ₃	1780 sst	1580 st	[20]
			1560 m	
	TiCl ₄	1780 sst	1580 m	[20]
			1560 s	
Mesityl-COCl	AlCl ₃	1785 sst	1596 st	[14]
			1535 m	
	TiCl ₄	1785 sst	1590 m	[21]
			1565 m	
CH ₂ =CHCOF	SbF ₅	1825	2250	[23]
CH ₃ CH=CHCOF	SbF ₅	1815	2240	[23]
(CH ₃) ₂ C=CHCOF	SbF ₅	1800	2230	[23]
CH ₂ =C(CH ₃)COF	SbF ₅	1815	2240	[23]
CH ₃ CH=C(CH ₃)COF	SbF ₅	1800	2230	[23]
C ₆ H ₅ CH=CHCOF	SbF ₅	1805	2210	[23]
FOC-(CH ₂) ₂ -COF	SbF ₅	1845	1630	[24]
		1792	1550	
FOC-(CH ₂) ₃ -COF	SbF ₅	1842	2290	[24]
FOC-(CH ₂) ₄ -COF	SbF ₅	1840	2290	[24]
FOC-(CH ₂) ₅ -COF	SbF ₅	1836	2286	[24]
FOC-(CH ₂) ₆ -COF	SbF ₅	1836	2285	[24]
FOC-(CH ₂) ₇ -COF	SbF ₅	1837	2282	[24]
p-FOC-C ₆ H ₄ -COF	SbF ₅	1812	2262	[24]
Cyclopropyl-COF	SbF ₅	1815	2225	[25]
Cyclobutyl-COF	SbF ₅	1825	2205	[25]
Cyclopentyl-COF	SbF ₅	1830	2260	[25]
Cyclohexyl-COF	SbF ₅	1835	2255	[25]
Cycloheptyl-COF	SbF ₅	1825	2210	[25]
Cycloundecyl-COF	SbF ₅	1840	2260	[25]
2-Norbornyl-COF	SbF ₅	1840	2250	[25]
1-Adamantyl-COF	SbF ₅	1835	2255	[25]
Cyclopropyl-COCl	SbCl ₅	1780	2245	[25]
Cyclobutyl-COCl	SbCl ₅	1800	2239	[25]
Cyclopentyl-COCl	SbCl ₅	1790	2240	[25]
Cyclohexyl-COCl	SbCl ₅	1800	2240	[25]
2-Norbornyl-COCl	SbCl ₅	1800	2240	[25]

[a] Bei -40 °C. [b] Bei -15 °C. [c] Flüssig. [d] Bei -20 °C.

Die IR-Spektroskopie bedeutet zwar bei der Einteilung dieser Komplexe eine große Hilfe, aber sie reicht allein nicht aus, um dem Addukt eindeutig die Struktur eines Oxocarbenium-Salzes oder einer nicht-ionischen Additionsverbindung zuzuordnen. In der Tat zeigen sich sehr oft in den IR-Spektren zugleich Banden bei 2200–2300 cm⁻¹ und bei 1550 cm⁻¹ (Tabelle 1). Bei der Untersuchung von Mischungen aus Acetylchlorid und Aluminiumchlorid hat Cook^[15] solche Banden gefunden und angenommen, daß ein Gemisch aus der Ionenform und der Molekülform vorliegt. Die Ansicht, daß zwischen



beiden Formen ein Gleichgewicht besteht, wird seither allgemein anerkannt. Die Lage dieses Gleichgewichts hängt ebenso vom untersuchten Komplex wie von den Versuchsbedingungen ab:

a) Aus Säurefluoriden und Metallfluoriden entstehen hauptsächlich Ionenverbindungen^[13, 23–25]. Die Affinität des Fluorid-Ions für das Metall des Acceptors wurde durch Untersuchungen der Protonierung und der Dehydratation von Carbonsäuren durch die Mischungen BF₃·HF, SbF₅·HF und SbF₅·SO₂·FSO₃H nachgewiesen^[29–32]. Die Bildung der stabilen Anionen BF₄⁻ oder SbF₆⁻ bei diesen Reaktionen begünstigt die Verschiebung des Gleichgewichts zur Ionenform.

b) Aus Dicarbonsäuredifluoriden, FOC-(CH₂)_n-COF, kann man Dioxodicarbenium-Ionen nur bei n ≥ 3 herstellen. Die Bildung des Dikations aus Succinyldifluorid (n=2) gelingt nicht, weil der Abstand der Ladungen zu klein ist. Zugabe der Lewis-Säure SbF₅ soll zur gemischten Additionsverbindung [SbF₅·FOC-(CH₂)₂-CO]⁺ [SbF₆]⁻ führen^[24].

c) Im Gegensatz zu Benzoylchlorid bilden 2,6-Dimethylbenzoyl- und Mesitylchlorid mit den Acceptoren AlCl₃ und TiCl₄ Additionsverbindungen mit Ionencharakter^[14, 20, 21]. Die Ursache dafür könnte eine intramolekulare sterische Hinderung sein: Die sperrigen Methylgruppen könnten im Komplex die Entstehung einer C≡O⁺-Bindung begünstigen. Dadurch würde das Molekül wieder planar, so daß sich ein konjugiertes System ausbilden könnte.

d) Durch ein geeignetes Lösungsmittel kann man das Gleichgewicht zur Ionen- oder zur Molekülform verschieben. Cook^[15] zeigte, daß das Addukt aus Acetylchlorid und Aluminiumchlorid in einem Lösungsmittel hoher Dielektrizitätskonstanten wie Nitrobenzol (ε=36.1) überwiegend in Ionen zerfällt, daß jedoch in einem Solvens wie Chloroform (ε=5.05) allein die Molekülform vorhanden ist.

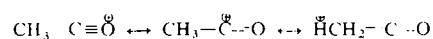
Die Bildung von Oxocarbenium-Ionen wird in der Regel durch eine starke Absorptionsbande im Bereich der Kohlenstoff-Sauerstoff-Dreifachbindungen (2200–2300 cm⁻¹) charakterisiert; bei manchen Verbindungen werden in diesem Gebiet aber auch zwei Banden beobachtet, eine bei 2200 cm⁻¹, die

andere bei 2300 cm^{-1} (Tabelle 1). Bei der Untersuchung des Komplexes $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{COCl}$ im festen Zustand bei -15°C haben *Susz* und *Wuhrmann*^[14] die starke und höherfrequente Schwingung dem Teilchen $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$ zugeschrieben, ohne die schwach ausgeprägte Schulter bei 2200 cm^{-1} zuzuordnen. *Cook*^[15], der diesen Komplex im flüssigen Zustand durch Mischung der beiden Bestandteile ohne Lösungsmittel erhielt, fand zwei starke Banden bei 2307 cm^{-1} und 2203 cm^{-1} und eine sehr starke Bande bei 1637 cm^{-1} . Diese letzte wird vom Autor der Molekülverbindung zugeschrieben, die Absorption bei 2307 cm^{-1} dem freien Acetylium-Ion $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$. *Cook* äußert die Vermutung, daß die Bande bei 2203 cm^{-1} entweder vom Komplexion $[\text{CH}_3\text{CO} \cdots \text{AlCl}_3]^+$, das *Dilthey*^[9] vorgeschlagen hat, oder wieder von einem Assoziat aus Acetylium- und Tetrachloroaluminat-Ion $[\text{CH}_3-\text{C}^+=\text{O}][\text{Cl}-\text{AlCl}_3]^-$, verursacht wird.

In einer späteren Arbeit über den Komplex $\text{GaCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{COCl}$ ^[16] kehrt *Cook* die frühere Zuordnung um und schreibt die Bande bei 2200 cm^{-1} dem freien Acetylium-Ion zu, die andere bei 2300 cm^{-1} dem Komplexion $[\text{CH}_3\text{CO} \cdots \text{AlCl}_3]^+$. Diese neue Hypothese leitet *Cook* aus der Analogie mit den Komplexen $\text{MX}_n \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ab, bei denen die Frequenz der C—N-Streckschwingung im Komplex höher ist als im freien Nitril^[33–35].

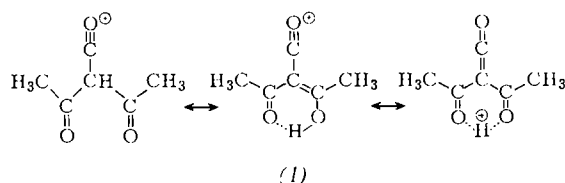
Gates und *Steele*^[36] lehnen jedoch nach einer IR- und Raman-Untersuchung der Additionsverbindung $\text{SbCl}_5 \cdot \text{CH}_3\text{COCl}$ die Existenz eines Komplexsalzes $[\text{CH}_3\text{CO} \cdots \text{SbCl}_5]^+ \text{Cl}^-$ ab und ordnen die starke Absorption bei 2300 cm^{-1} der Carbonylschwingung des freien Acetylium-Ions zu.

Neuerdings schlagen *Cassimatis* et al.^[18, 37] vor, daß in den Verbindungen $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{COCl}$ und $\text{AlBr}_3 \cdot \text{CH}_3\text{COBr}$ zwei Typen von Acetylium-Ionen auftreten. Typ I mit einer charakteristischen Absorption bei 2200 cm^{-1} hat die Formel $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{O}^+$, Typ II mit der Bande bei 2300 cm^{-1} ist ein Resonanzhybrid zwischen den drei Strukturen



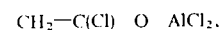
wobei die hyperkonjugierte Form überwiegen soll.

Germain, *Commeyras* und *Casadevall*^[38] haben zwei kristalline Tetrachloroaluminate isoliert und charakterisiert. Die eine, welche die Absorption bei 2300 cm^{-1} verursacht, enthält das Acetylium-Ion. Die andere, die bei 2200 cm^{-1} intensiv absorbiert, enthält das Diacetylacetylium-Ion (1), das durch Umsetzung des Acetylium-Ions mit Acetylchlorid im Verhältnis 1:2 entsteht.



Der Beitrag der dritten mesomeren Form, der Ketenstruktur, soll die Ursache für die Erniedrigung der Carbonylfrequenz um etwa 100 cm^{-1} , bezogen auf diejenige des Acetylium-Ions, sein. Dieser Effekt erklärt auch die Frequenz 2190 cm^{-1} im Mesitoylium-Ion^[14].

Erwähnenswert ist noch eine Arbeit von *Cassimatis* und *Susz*^[17] über das Addukt $\text{TiCl}_4 \cdot \text{CH}_3\text{COCl}$, das keine Absorption im Bereich der CO-Dreifachbindung zeigt. Die Bande bei 1620 cm^{-1} ordnen die Autoren der Carbonylschwingung zu, die durch die Anlagerung des Acceptors TiCl_4 an das Sauerstoffatom gestört sein soll. Das Auftreten einer weiteren starken Absorption bei 1760 cm^{-1} deuten sie mit der Möglichkeit einer Dipol-Dipol-Wechselwirkung^[39], die zu einer Molekülverbindung $\text{CH}_3\text{COCl} \cdots \text{TiCl}_4$ führen könnte, oder aber mit der Annahme einer schwachen dativen Bindung zwischen TiCl_4 und dem Chloratom des Acetylchlorids, bei welcher keine Ionisierung auftritt. Die Autoren schließen die Existenz einer Verbindung des Typs



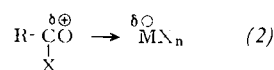
die *Illari*^[10] vorgeschlagen hat, aus. Der Wert 1620 cm^{-1} ist zwar für eine CC-Doppelbindung annehmbar, aber 1760 cm^{-1} scheint ihnen viel zu hoch für die Frequenz einer Carbonylschwingung, die von einer so starken Lewis-Säure wie TiCl_4 gestört ist.

2.2. Kernmagnetische Resonanz

Messungen der kernmagnetischen Resonanz ergänzen und erweitern die Aussagen der IR-Spektroskopie über die Struktur und das Verhalten der untersuchten Additionsverbindungen in Lösung. Die Ergebnisse sind besonders aufschlußreich, weil diese Komplexe gerade im gelösten Zustand als Zwischenprodukte bei Acylierungen fungieren.

Olah et al. haben von dieser Technik reichlich Gebrauch gemacht^[12, 19, 23–25, 32, 40], um die in flüssigem Schwefeldioxid oder in wasserfreiem Fluorwasserstoff gelösten Fluorid-Addukte zu untersuchen. Die ^1H -NMR-Spektren sind ebensogut aufgelöst wie die ^{19}F - oder ^{13}C -NMR-Spektren; sie zeigen eine charakteristische Verschiebung des Signals der Protonen in α -Stellung zur Carbonylgruppe zu tieferem Feld.

Es treten zwei Arten von Signalen auf, die zwei Teilchen mit unterschiedlicher Struktur zugeschrieben werden^[12]. Die Spezies mit $\delta \approx -4.1\text{ ppm}$ ist das Oxocarbenium-Ion $[\text{R}-\text{CO}]^+$, dessen positive Ladung die Abschirmung durch die Elektronen verringert und damit eine starke chemische Verschiebung bewirkt. Die kleinere chemische Verschiebung ($\delta \approx -2.9\text{ ppm}$) im anderen Teilchen spricht für eine stärkere Abschirmung in der stark polarisierten Koordinationsverbindung (2). Die Spektren zeigen im allgemeinen beide Signale und lassen wiederum erkennen, daß beide Spezies in Lösung nebeneinander vorliegen^[12, 19].

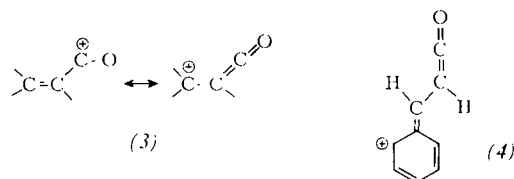


Die kernmagnetische Resonanz liefert darüber hinaus weitere Angaben über die Struktur der Oxocarbenium-Ionen:

Das Studium der ^1H - und der ^{13}C -Resonanz an Lösungen der Komplexe $[\text{CH}_3\text{CO}]^+[\text{SbF}_6]^-$, $[\text{CD}_3\text{CO}]^+[\text{SbF}_6]^-$ und $[\text{CH}_3^{13}\text{CO}]^+[\text{SbF}_6]^-$ in SO_2 oder H_2O ^[19] erlaubt die Aussage, daß die positive Ladung des Acetylium-Ions zum größten

Teil auf dem Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe lokalisiert ist: $\text{CH}_3-\ddot{\text{C}}=\text{O}$.

Bei den Alkenyloxocarbenium-Ionen ist die chemische Verschiebung der Protonen in β -Stellung zur Carbonylgruppe stärker als die der Protonen in α -Stellung. Dies deutet auf einen Beitrag der Resonanzstrukturen (3) und besonders beim Cinnamoylium-Ion auf einen hohen Anteil der Grenzform (4) hin^[23], die eine Delokalisierung der positiven Ladung über den aromatischen Ring ermöglicht.



Aus den Kernresonanzspektren des Phenylloxocarbenium-Ions und einiger seiner *o*-, *m*- und *p*-substituierten Derivate schlossen *Olah* und *Westerman*^[41], daß eine beträchtliche Delokalisierung der Ladung über den aromatischen Ring zu erwarten ist.

3. Röntgen-Strukturuntersuchungen

Neuere Röntgen-Strukturanalysen geben uns eine klare Vorstellung über die Struktur und die Stereochemie der untersuchten Additionsverbindungen im festen Zustand. Demnach liegen entweder molekulare Donor-Acceptor-Komplexe des Typs $\text{R}-\text{CXO} \rightarrow \text{MX}_n$ oder Addukte $[\text{R}-\text{C}^+\text{O}][\text{MX}_{n-1}]^-$ vor, die aus Ionen aufgebaut sind. Andere Spezies konnten im kristallinen Zustand nicht nachgewiesen werden.

3.1. Donor-Acceptor-Additionsverbindungen (Molekülform)

Bisher sind die Kristallstrukturen folgender molekularer Additionsverbindungen bestimmt worden:

Acceptor AlCl_3 , Donor Propionylchlorid^[42], Benzoylchlorid^[43], *o*-, *m*- und *p*-Toluoylchlorid^[44];

Acceptor SbCl_5 , Donor 1/2 Succinyldichlorid^[45], Benzoylchlorid^[46], *m*-Toluoylchlorid^[46] und *p*-Toluoylchlorid^[47].

Die Bindung zwischen dem Säurehalogenid und der Lewis-Säure wird in diesen Addukten durch das Sauerstoffatom bewirkt, das ein einsames Elektronenpaar mit dem Metall des Elektronenacceptors teilt.

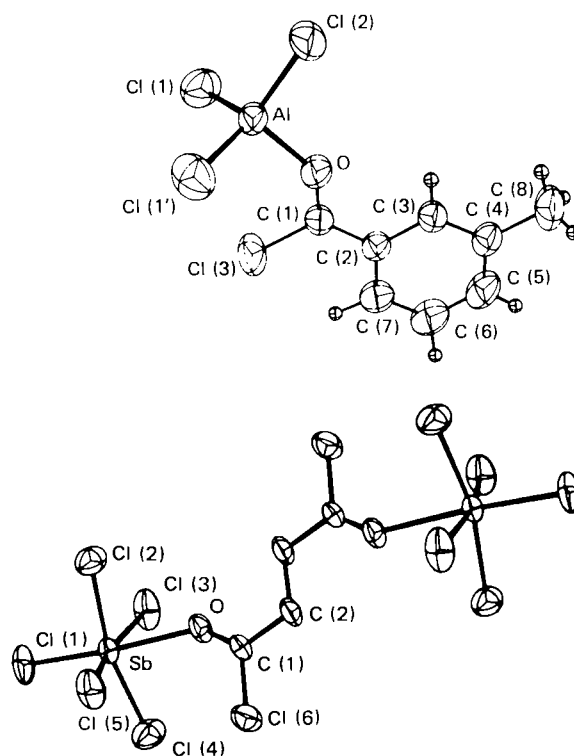


Abb. 1. Kristallstruktur der Molekülverbindungen $\text{AlCl}_3 \cdot 3\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{COCl}$ (oben) und $2 \text{SbCl}_5 \cdot \text{ClOCCCH}_2\text{CH}_2\text{COCl}$ (unten).

Die Ausbildung der koordinativen Metall-Sauerstoff-Bindung führt zu einer tetraedrischen Umgebung des Aluminium- und zu einer oktaedrischen des Antimonatoms (Abb. 1). Die Koordinationspolyeder AlCl_3O und SbCl_5O sind wegen intramolekularer sterischer Behinderungen stark verzerrt. Zunächst bewirkt die Verschiedenartigkeit der Atome des Koordinationspolyeders ein Umklappen der Chloratome zum Sauerstoffatom hin (van-der-Waals-Radien: $\text{O}=1.40$, $\text{Cl}=1.80$ Å). Außerdem führt die Nähe der Säurechlorid-Gruppe zu einer Wechselwirkung mit den Chloratomen des Polyeders, wodurch die Bindungswinkel Chlor-Metall-Sauerstoff ungleich werden^[42, 44–47].

Tabelle 2. Länge der Metall-Sauerstoff-Bindung und Bindungswinkel in den Koordinationspolyedern der Donor-Acceptor-Komplexe.

Verb.	M—O [Å]	\angle M—O—C [°]	mittlere \angle [°] [a]		Lit.
			Cl—M—O	Cl—M—Cl*	
$\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$	1.819	141.7	105.2	113.3	[43]
$\text{AlCl}_3 \cdot 2\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{COCl}$	1.824	146.2	104.0	114.2	[44]
$\text{AlCl}_3 \cdot 4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{COCl}$	1.828	144.6	104.9	113.6	[44]
$\text{AlCl}_3 \cdot 3\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{COCl}$	1.835	138.3	105.7	112.9	[44]
$\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{COCl}$	1.847	141.6	105.1	113.4	[42]
$2\text{SbCl}_5 \cdot \text{ClOCCCH}_2\text{CH}_2\text{COCl}$	2.428	143.6	82.9	97.1	[45]
$\text{SbCl}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$	2.317	145.9	83.8	96.2	[46]
$\text{SbCl}_5 \cdot 3\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{COCl}$	2.295	144.7	84.0	96.0	[46]
$\text{SbCl}_5 \cdot 4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{COCl}$	2.253	146.6	84.1	95.9	[47]
$\text{SbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$	2.17		85.3	94.7	[49]
$\text{SbCl}_5 \cdot \text{HC}(\text{ON}(\text{CH}_3)_2)_2$	2.05		87.0	93.0	[48]
$\text{SbCl}_5 \cdot (\text{CH}_3)_3\text{PO}$	1.94		88.3	91.8	[49]

[a] Cl* kennzeichnet das Chloratom, das in den Koordinationsoktaedern SbCl_5O dem Sauerstoffatom gegenübersteht.

Tabelle 2 enthält die Bindungswinkel Chlor-Metall-Sauerstoff und Chlor-Metall-Chlor und läßt die Deformation der Koordinationspolyeder erkennen. Der Vergleich dieser Bindungswinkel mit denjenigen in Verbindungen des sechsfach koordinierten Antimons – $\text{SbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$, $\text{SbCl}_5 \cdot \text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{SbCl}_5 \cdot (\text{CH}_3)_3\text{PO}$ ^[48, 49] – zeigt besonders deutlich, daß die Verlagerung der Chloratome zum Sauerstoffatom hin um so stärker ist, je mehr die Metall-Sauerstoff-Bindung $\text{M}-\text{O}$ sich verlängert.

Die Donor-Acceptor-Wechselwirkung in diesen molekularen Additionsverbindungen besteht im Elektronenübergang vom Sauerstoff des Säurechlorids auf das Metall der Lewis-Säure. Dieser Übergang wird aber durch den Elektronensog des Chloratoms am Säurechlorid eingeschränkt, das deshalb nur ein schwacher Donor ist. Die koordinative Bindung $\text{Al}-\text{O}$ zwischen Aluminium und Sauerstoff ist in allen Additionsverbindungen der Lewis-Säure AlCl_3 praktisch gleich lang, und zwar ungefähr ebenso lang wie in anorganischen Verbindungen des vierfach koordinierten Aluminiums (1.80 \AA)^[50]. Die Antimon-Sauerstoff-Bindung $\text{Sb}-\text{O}$ dagegen variiert in einem großen Bereich je nach Art des Donors (Tabelle 2). Der $\text{Sb}-\text{O}$ -Abstand von 2.253 \AA in der Verbindung $\text{SbCl}_5 \cdot 4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{COCl}$ betont den schwachen Donorcharakter des *p*-Toluylchlorids im Vergleich mit Trimethylphosphanoxid im Addukt $\text{SbCl}_5 \cdot (\text{CH}_3)_3\text{PO}$, in welchem der Antimon-Sauerstoff-Abstand nur 1.94 \AA beträgt^[49]. In der Verbindung $2\text{SbCl}_5 \cdot \text{ClOCCH}_2\text{CH}_2\text{COCl}$ wird die außerordentlich schwache $\text{Sb}-\text{O}$ -Bindung von 2.428 \AA Länge durch die Nähe der beiden funktionellen Gruppen des Succinyldichlorids verursacht^[45].

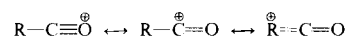
Hervorzuheben ist, daß in allen molekularen Additionsverbindungen der Bindungswinkel $\text{M}-\text{O}-\text{C}$ wesentlich größer ist als 120° , wie man ihn für eine sp^2 -Hybridisierung des Sauerstoffatoms zu erwarten hat (Tabelle 2). Die Größe dieses Winkels und die Länge der Metall-Sauerstoff-Bindung ließen sich jedoch nicht korrelieren. Diese Winkelabweichung wurde intramolekularen sterischen Hinderungen oder der Packung im Kristall zugeschrieben^[42, 44 - 47].

wirkung kommt nur in der Metall-Sauerstoff-Bindung zum Ausdruck, und diese Wechselwirkung ist recht schwach.

3.2. Oxocarbeniumsalze (Ionenform)

Bei diesem Typ von Additionsverbindungen liefert das Ion X^- , das bei der Ionisierung des Säurechlorids $\text{R}-\text{COX}$ entsteht, das Elektronenpaar zur Auffüllung der Elektronenlücke am Metall des Acceptors.

Diese Verbindungen sind Salze, in denen man die Ionen $[\text{MX}_{n+1}]^-$ und $[\text{R}-\text{CO}]^+$ nachweisen kann. Ursprünglich wurden die Kationen $[\text{R}-\text{CO}]^+$ Oxocarbenium-Ionen genannt; nachdem jedoch echte Carbonium-Ionen mit fünffach koordiniertem Kohlenstoff gefunden wurden^[50a], sollten sie als Oxocarbenium-Ionen bezeichnet werden. Wie NMR-Untersuchungen zeigten, ist die positive Ladung des Ions $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$ im wesentlichen auf dem Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe lokalisiert. Nach *Olah*^[41] wäre der passendste Name Acylium-Ion, denn er umfaßt alle drei Resonanzformen des Kations $[\text{R}-\text{CO}]^+$:



Durch Röntgen-Strukturuntersuchungen konnte die Geometrie der folgenden Alkyl- und Aryloxocarbenium-Ionen aufgeklärt werden:

des Methyloxocarbenium-Ions in den Verbindungen $[\text{CH}_3\text{CO}]^+[\text{SbF}_6]^-$ ^[51], $[\text{CH}_3\text{CO}]^+[\text{SbCl}_6]^-$ ^[52] und $[\text{CH}_3\text{CO}]^+[\text{AlCl}_4]^-$ ^[52], des Äthylloxocarbenium-Ions in $[\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}]^+[\text{GaCl}_4]^-$ ^[53], des Isopropylloxocarbenium-Ions in $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}]^+[\text{SbCl}_6]^-$ ^[53], des 2-Tolyloxocarbenium-Ions in $[2\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}]^+[\text{SbCl}_6]^-$ ^[54] und des 4-Tolyloxocarbenium-Ions in $[4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}]^+[\text{SbCl}_6]^-$ ^[47].

Eine röntgen-kristallographische Arbeit brachte den Nachweis, daß die Komplexe aus Antimonpentachlorid und 2,6-Di-

Tabelle 3. Länge der Kohlenstoff-Sauerstoff- und der Kohlenstoff-Chlor-Bindungen in den Koordinationspolyedern der Donor-Acceptor-Komplexe.

Verb.	C—O [Å]	C—Cl [Å]	Lit.
$\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{COCl}$	1.215(8)	1.709(9)	[42]
$\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$	1.226(8)	1.716(8)	[43]
$\text{AlCl}_3 \cdot 2\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{COCl}$	1.235(6)	1.721(4)	[44]
$\text{AlCl}_3 \cdot 3\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{COCl}$	1.232(5)	1.710(5)	[44]
$\text{AlCl}_3 \cdot 4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{COCl}$	1.235(3)	1.712(1)	[44]
$2\text{SbCl}_5 \cdot \text{ClOCCH}_2\text{CH}_2\text{COCl}$	1.211(12)	1.713(11)	[45]
$\text{SbCl}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$	1.236(7)	1.712(5)	[46]
$\text{SbCl}_5 \cdot 3\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{COCl}$	1.211(6)	1.710(4)	[46]
$\text{SbCl}_5 \cdot 4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{COCl}$	1.220(11)	1.726(9)	[47]

Schließlich ist noch bemerkenswert, daß in allen diesen Additionsverbindungen die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen gleich lang sind und ebenfalls die Kohlenstoff-Chlor-Bindungen (Tabelle 3). In erster Näherung scheinen also diese Bindungen von der Art des Donors (des Säurechlorids) und auch von der Art des Acceptors (der Lewis-Säure) unabhängig zu sein. Mit anderen Worten: Die Donor-Acceptor-Wechsel-

methylenbenzoylchlorid oder Mesitoylchlorid (2,4,6-Trimethylenbenzoylchlorid) im festen Zustand Oxocarbenium-Salze sind. Dennoch ließ sich die genaue Geometrie der Kationen in diesen Komplexen nicht aufklären, weil die beiden Ionen in der Elementarzelle nicht regelmäßig orientiert sind^[55].

Die wichtigsten Angaben zur Struktur dieser Oxocarbenium-Ionen sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Wir haben folgende

Bezeichnungen verwendet: C(1) für das Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe und C(2) für das Kohlenstoffatom in α -Stellung zu dieser Gruppe. Abbildung 2 zeigt die Struktur der Ionenverbindungen $[\text{CH}_3\text{CO}]^+ [\text{SbCl}_6]^-$ und $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}]^+ [\text{SbCl}_6]^-$.

Tabelle 4. Geometrie der Oxocarbenium-Ionen.

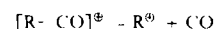
Kation	Anion	C(1)—O [Å]	C(1)—C(2) [Å]	* O—C(1)—C(2) [°]	Lit.
$[\text{CH}_3\text{CO}]^+$	$[\text{SbF}_6]^-$	1.108(15)	1.385(16)	177.20(1.60)	[51]
	$[\text{SbCl}_6]^-$	1.109(30)	1.452(24)	180.00	[52]
	$[\text{AlCl}_4]^-$	[a]	[a]	179.79(0.54)	[52]
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}]^+$	$[\text{GaCl}_4]^-$	1.099(20)	1.435(24)	177.45(1.35)	[53]
$[(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}]^+$	$[\text{SbCl}_6]^-$	1.116(10)	1.439(12)	175.72(0.48)	[53]
$[2\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}]^+$	$[\text{SbCl}_6]^-$	1.111(13)	1.387(14)	178.69(0.77)	[54]
$[4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}]^+$	$[\text{SbCl}_6]^-$	1.097(9)	1.396(10)	179.39(0.55)	[47]

[a] Wegen der statistischen Verteilung der Kationen $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$ in der Elementarzelle lassen sich die individuellen C(1)—O- und C(1)—C(2)-Abstände aus den Röntgen-Daten nicht ermitteln. Der Abstand der Atome O...C(2) (2.56 Å) nähert sich jedoch dem im Salz $[\text{CH}_3\text{CO}]^+ [\text{SbCl}_6]^-$: $1.109 + 1.452 = 2.651$ Å.

In allen Oxocarbenium-Ionen sind das Sauerstoffatom und die Kohlenstoffatome C(1) und C(2) linear angeordnet. Nur beim Isopropyloxocarbenium-Ion findet man eine leichte Abweichung – der Winkel O—C(1)—C(2) beträgt 175.72(0.48)° – die wahrscheinlich von Kristallgitterkräften verursacht wird^[53]. Die Packung im Kristall soll auch dazu führen, daß die Aryloxocarbenium-Ionen nicht streng planar sind: Tatsächlich liegen das Sauerstoffatom und das Kohlenstoffatom

thylgruppen am Kohlenstoffatom C(2) vergrößert. Die C—C-Bindungsabstände, die *le Carpentier* und *Weiss*^[52, 53] beim Methyl-, Äthyl- und Isopropyloxocarbenium-Ion gemessen haben, stimmen in der Tat innerhalb der Fehlergrenzen überein. Dennoch deuten chemische Befunde auf eine Schwächung

dieser Bindung mit zunehmender Substitution am Kohlenstoffatom in α -Stellung zur Carbonylgruppe: Bei Raumtemperatur soll das Ion $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}]^+$ teilweise und das Ion $[(\text{CH}_3)_3\text{CCO}]^+$ sogar fast vollständig dissoziiert sein^[19]:



Die C(1)—C(2)-Bindungslänge hat in den Alkyloxocarbenium-Ionen den Mittelwert 1.43 Å. Zwischen zwei Kohlenstoff-

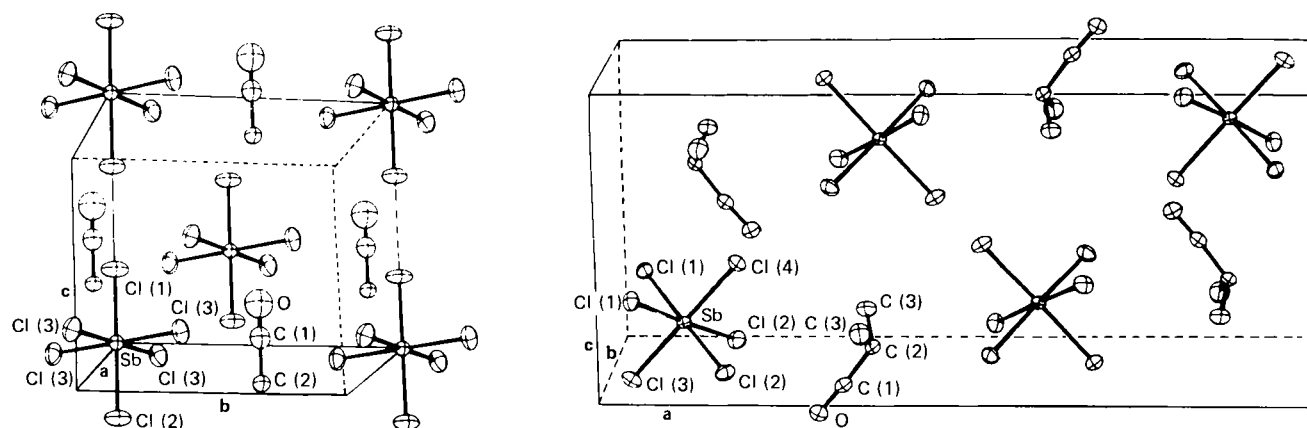


Abb. 2. Kristallstruktur der Ionenverbindungen $[\text{CH}_3\text{CO}]^+ [\text{SbCl}_6]^-$ (links) und $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}]^+ [\text{SbCl}_6]^-$ (rechts).

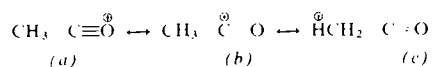
C(1) im 2-Tolyl- und im 4-Tolylloxocarbenium-Ion merklich außerhalb der mittleren Ebene^[47, 54].

Ein wichtiger Punkt ist die Länge der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung, die in allen diesen Oxocarbenium-Ionen gleich ist (Tabelle 4). Diese Bindung scheint also vom Rest R unabhängig zu sein. Die mittlere Bindungslänge von 1.11 ± 0.01 Å ist kleiner als in den meisten Aldehyden oder Ketonen, aber ähnlich der Bindungslänge in Kohlenmonoxid (1.128 Å). Dies deutet einen partiellen Dreifachbindungscharakter an^[56].

Aus den Strukturanalysen geht keine Schwächung der C(1)—C(2)-Bindung hervor, die man erwarten sollte, wenn sich die Polarität dieser Bindung durch den Induktionseffekt von Me-

atomen, von denen eines sp^3 -, das andere sp -hybridisiert ist, sollte man einen wesentlich größeren Abstand erwarten: so ist z. B. die CN-Bindung im Acetonitril CH_3CN ^[57], das mit dem Acetylium-Ion $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$ isoelektronisch ist, 1.458 Å lang. Vergleichbare Ergebnisse wurden auch für die C(1)—C(2)-Bindungslängen in Aryloxocarbenium-Ionen erhalten. Die Bindungen im 2-Tolyl- und im 4-Tolylloxocarbenium-Ion [1.387(14) bzw. 1.396(10) Å] sind nur wenig kürzer als der Abstand im Benzonitril^[58] zwischen einem sp^2 - und einem sp -hybridisierten Kohlenstoffatom (1.419 Å). Aus allen diesen Resultaten kann man schließen, daß der Wert von 1.385(16) Å, den *Boer*^[51] für das Acetylium-Ion angibt, zu klein ist.

Die Oxocarbenium-Ionen lassen sich durch die folgende Reihe mesomerer Strukturen beschreiben, die hier für das Methyloxocarbenium-Ion angegeben sind:



Betrachtet man die Umgebung der Oxocarbenium-Ionen, dann stellt man fest, daß die kürzesten Abstände zu den Anionen $[\text{MX}_n]^-$ immer zwischen dem Kohlenstoffatom C(1) der Carbonylgruppe und den Halogenatomen der benachbarten Anionen bestehen. Abbildung 3 zeigt als Beispiel die Umgebung des Äthyloxocarbenium-Ions im Komplex $[\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}]^+[\text{GaCl}_4]^-$. Die ungewöhnlich kurzen Abstände C(1)...Cl sind auf eine Verringerung des kovalenten Radius des C(1)-Atoms wegen seiner positiven Ladung zurückgeführt worden. Außer dieser Annäherung gibt die Anordnung der Ionen im Gitter keinen Hinweis auf eine Assoziation von Anionen und Oxocarbenium-Ionen. Vor allem zeigen die Halogenatome keinerlei Affinität zu den Sauerstoffatomen des Oxocarbenium-Ions, denn die O...X-Abstände sind in allen Fällen größer als die Summe der van-der-Waals-Radien dieser Atome. Folglich scheint es gerechtfertigt, bei der Beschreibung der Oxocarbenium-Ionen der mesomeren Struktur (b) besonderes Gewicht zu geben, in der die positive Ladung im wesentlichen auf dem Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe lokalisiert ist. In diesem Zusammenhang sei daran erinnert, daß durch kernmagnetische Resonanz eine positive Teilladung auf diesem Kohlenstoffatom nachgewiesen wurde^[19].

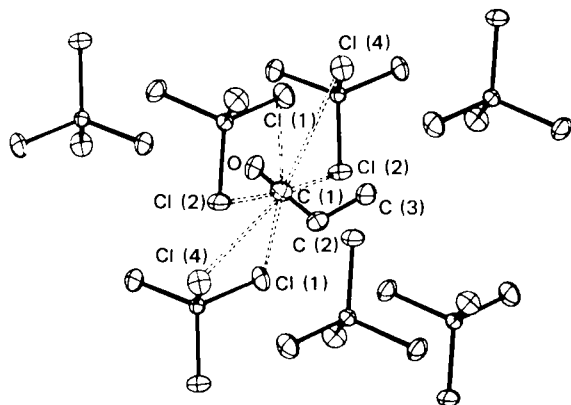


Abb. 3. Umgebung des Äthyloxocarbenium-Ions im Komplex $[\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}]^+[\text{GaCl}_4]^-$.

3.3. Koexistenz der Ionen- und der Molekülform

Die Schwingungsspektren und die NMR-Spektren haben gezeigt, daß bei der gleichen Additionsverbindung die beiden möglichen Strukturen, Ionen- und Molekülform, in Lösung nebeneinander vorliegen können. Welche der beiden Formen überwiegt, hängt vom Lösungsmittel ab. Die Verwendung eines polaren Lösungsmittels hoher Dielektrizitätskonstanten (ϵ) erhöht die Konzentration der Ionenform auf Kosten der Molekülform^[15].

Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Struktur des gebildeten Komplexes ist besonders klar erkennbar an der Additionsverbindung aus Antimonpentachlorid und *p*-Toluoylchlorid. Tatsächlich isolierten *Chevrier, le Carpentier* und *Weiss*^[47] zwei kristalline Modifikationen: Rhombische Kristalle der Modifi-

kation A wurden aus Tetrachlorkohlenstoff, einem unpolaren Lösungsmittel ($\epsilon = 2.2$), erhalten, die monokline Modifikation B kristallisierte aus Chloroform, einem polaren Lösungsmittel ($\epsilon = 5.05$). Die Kristallstrukturen beweisen eindeutig, daß die

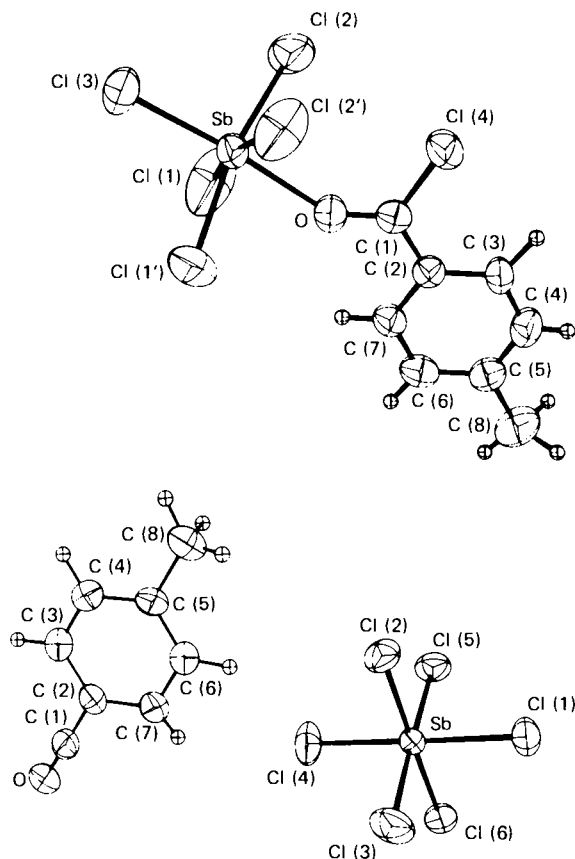
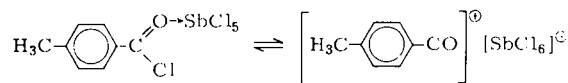


Abb. 4. Die beiden isomeren Strukturen des Komplexes $\text{SbCl}_5 \cdot 4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{COCl}$: die Molekülform (oben) und die Ionenform (unten).

Modifikation A dem Komplex in seiner Molekülform $4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{CClO} \rightarrow \text{SbCl}_5$ und die Modifikation B dem Oxocarbenium-Salz $[4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}]^+[\text{SbCl}_6]^-$ entspricht. Abbildung 4 zeigt die beiden Strukturen, in denen diese Additionsverbindung im festen Zustand vorliegen kann. Es muß hervorgehoben werden, daß man aus einer Lösung der Molekülform A in CHCl_3 das Salz B erhalten kann und daß sich umgekehrt



aus einer Lösung der Ionenform B in CCl_4 die Molekülform A isolieren läßt. Dieses Ergebnis bestätigt, daß die beiden Strukturen in Lösung miteinander im Gleichgewicht stehen. Weil man bei allen Additionsverbindungen $\text{MX}_n \cdot \text{R}-\text{COX}$ mit diesem Gleichgewicht in Lösung rechnen muß, lassen sich die Resultate aus spektroskopischen Messungen mit den Aussagen der Röntgen-Beugung nicht direkt vergleichen. In der Tat kann man durch Umkristallisation das Gleichgewicht verschieben und diejenige Verbindung isolieren, die im festen Zustand am stabilsten ist. Selbst aus den IR-Spektren der festen Stoffe geht oft hervor, daß die Ionenform und die Molekülform nebeneinander vorliegen. Dies kann durch Wechselwirkungen zwischen dem Komplex und dem Trägermaterial

zustande kommen, oder das Gleichgewicht kann auch verschoben werden, wenn ein Teil des Komplexes vorübergehend seinen Aggregatzustand ändert. So sind die Addukte $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{COCl}$ und $\text{AlCl}_3 \cdot 2\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{COCl}$, wie ihre Kristallstruktur zeigt, ausschließlich Donor-Acceptor-Komplexe^[42, 44]; aus ihrem IR-Spektrum läßt sich jedoch ein überwiegend ionischer Bau ableiten^[15, 42].

4. Elektronenverteilung in den Oxocarbenium-Ionen

Boer^[51] hat eine MO-Berechnung der Elektronenkonfiguration des $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$ -Ions durchgeführt. Er fand eine positive Ladung von +1.18e nach Mulliken für das Kohlenstoffatom C(1) der Carbonylgruppe. Die berechneten Ladungen für die anderen Atome sind -0.35e für das Sauerstoffatom, -0.11e für das Kohlenstoffatom C(2) der Methylgruppe und +0.07e für jedes der Wasserstoffatome. Besonders dieser letzte Wert stimmt mit dem für die Wasserstoffatome im Äthan berechneten gut überein und führt zu der Annahme, daß der Beitrag hyperkonjugierter Formen im Methyloxocarbenium-Ion wahrscheinlich vernachlässigbar ist.

Kürzlich haben Rees, Veillard und Weiss^[59] durch eine Reihe von ab-initio-Rechnungen nach der LCAO-MO-SCF-Methode die Elektronendichteverteilung des Methyloxocarbenium-Ions $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$ und des Isopropyloxocarbenium-Ions $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}]^+$ mit der des Acetonitrils verglichen. Ihre Ergebnisse bestätigen, daß bei diesen Oxocarbenium-Ionen die positive Ladung im wesentlichen auf den π -Orbitalen des Kohlenstoffatoms C(1) der Carbonylgruppe lokalisiert ist. Dennoch ist im Methyloxocarbenium-Ion die Gesamtladung des Kohlenstoffs C(1) (+0.60e) kleiner als die von Boer berechnete (+1.18e); sie wird aber in unmittelbarer Nachbarschaft kompensiert durch eine starke negative Ladung von -0.58e auf dem Kohlenstoffatom C(2). Noch stärker ist der Ionencharakter der Bindung C(1)—C(2) im Isopropyloxocarbenium-Ion ausgeprägt, in dem die positive Ladung des Atoms C(1) höher ist (+0.73e); die Ladung am Atom C(2) wird dagegen nur wenig beeinflusst (-0.60e), obwohl man einen induktiven Effekt der Methylgruppen erwarten sollte. Die Optimierung der Bindungslänge C(1)—C(2) hat den Wert 1.45 Å ergeben, der mit dem von le Carpentier und Weiss^[52] für das Ion $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$ experimentell ermittelten Wert ausgezeichnet übereinstimmt. Es ist noch hervorzuheben, daß die C(1)—C(2)-Bindung im Methyl- und im Isopropyloxocarbenium-Ion keinen nennenswerten π -Bindungscharakter hat und daß die Optimierung der Stellung der Wasserstoffatome im $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$ -Ion zur üblichen Geometrie der Methylgruppe geführt hat. Mit anderen Worten: Der Beitrag der mesomeren Grenzformen (c) ist bei den Alkyloxocarbenium-Ionen sicher vernachlässigbar.

Ganz im Gegensatz dazu wird bei Aryloxocarbenium-Ionen die Beteiligung solcher Resonanzformen durch die Phenylgruppe begünstigt, denn sie läßt die Verschiebung der positiven Ladung viel leichter zu als die Methylgruppe.

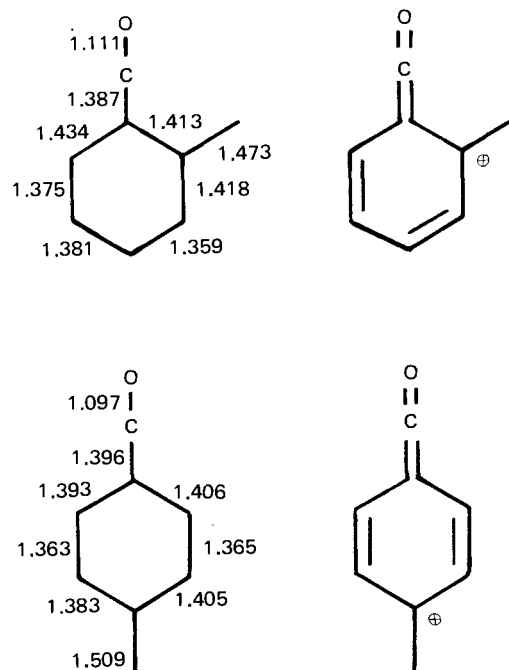
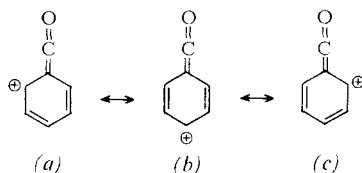


Abb. 5. Beitrag mesomerer Grenzformen zur Struktur von Aryloxocarbenium-Ionen.

Nucleophile Substituenten in *o*- und *p*-Stellung sollten zur Stabilisierung dieser Grenzformen beitragen. Tatsächlich ist dies beim 2-Tolyl- und 4-Tolylloxocarbenium-Ion beobachtet worden^[47, 54]. Die C—C-Bindungslängen in diesen beiden Ionen, die in Abbildung 5 dargestellt sind, stützen diese Annahme.

Neuere Arbeiten bestätigen die vorhergehenden Ergebnisse. Einerseits rechtfertigt die Deutung der ^{13}C -Resonanz im Phenyloxocarbenium-Ion und in einigen *o*-, *m*- und *p*-substituierten Derivaten die Einbeziehung der mesomeren Struktur (c)^[41]. Andererseits haben ESCA-Messungen bewiesen^[60], daß die Differenz zwischen den Energien der 1s-Elektronen der Kohlenstoffatome C(1) und C(2) bei den Aryloxocarbenium-Ionen geringer ist als bei den Alkyloxocarbenium-Ionen. Dies läßt sich auf die Delokalisierung der Ladung über den aromatischen Kern der Aryloxocarbenium-Ionen zurückführen.

Eingegangen am 24. Januar 1973
Übersetzt von Prof. Dr. Ludwig Heck, Saarbrücken
[A 971]

- [1] G. A. Olah: Friedel-Crafts and Related Reactions. Interscience, New York 1963, Bd. 1, S. 91, 665.
- [2] C. A. Thomas, M. B. Moshier, H. E. Morris u. R. W. Moshier: Anhydrous Aluminium Chloride in Organic Chemistry. Reinhold, New York 1941.
- [3] W. Hückel: Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. Akademie-Verlag, Leipzig 1956, 8. Aufl., Bd. 1, S. 697.
- [4] P. Pfeiffer: Organische Molekülverbindungen. Enke, Stuttgart 1927, 2. Aufl.
- [5] H. Meerwein u. H. Maier-Hüser, J. Prakt. Chem. 134, 51 (1932).
- [6] H. Kronberg, J. Prakt. Chem. 61, 494 (1900).
- [7] H. Meerwein, Liebigs Ann. Chem. 455, 227 (1927).
- [8] N. N. Lebedev, J. Gen. Chem. USSR 21, 1788 (1951).
- [9] W. Dilthey, Ber. Deut. Chem. Ges. 71, 1350 (1938).
- [10] G. Illari, Gazz. Chim. Ital. 77, 492 (1947).
- [11] B. P. Susz u. J. J. Wuhrmann, Helv. Chim. Acta 40, 722 (1957).
- [12] G. A. Olah, S. J. Kuhn, W. S. Tolgyesi u. E. B. Baker, J. Amer. Chem. Soc. 84, 2733 (1962).
- [13] G. A. Olah, Rev. Chim. Acad. Repub. Pop. Roum. 7, 1139 (1962).
- [14] B. P. Susz u. J. J. Wuhrmann, Helv. Chim. Acta 40, 971 (1957).
- [15] D. Cook, Can. J. Chem. 37, 48 (1959).

- [16] D. Cook, *Can. J. Chem.* **40**, 480 (1962).
 [17] D. Cassimatis u. B. P. Susz, *Helv. Chim. Acta* **44**, 943 (1961).
 [18] D. Cassimatis u. T. Theophanides, *Can. J. Spectr.* **17**, 17 (1972).
 [19] 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).
 [20] B. P. Susz u. D. Cassimatis, *Helv. Chim. Acta* **44**, 395 (1961).
 [21] D. Cassimatis, P. Gagnaux u. B. P. Susz, *Helv. Chim. Acta* **43**, 424 (1960).
 [22] J. C. Jaccard u. B. P. Susz, *Helv. Chim. Acta* **50**, 97 (1967).
 [23] G. A. Olah u. M. B. Comisarow, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 2694 (1967).
 [24] G. A. Olah u. M. B. Comisarow, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 3313 (1966).
 [25] G. A. Olah u. M. B. Comisarow, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 4442 (1966).
 [26] B. P. Susz u. I. Cooke, *Helv. Chim. Acta* **37**, 1273 (1954).
 [27] B. P. Susz, *C. R. Acad. Sci.* **248**, 2569 (1959).
 [28] I. Cooke, B. P. Susz u. C. Herschmann, *Helv. Chim. Acta* **37**, 1280 (1954).
 [29] H. Hogeveen, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **86**, 809 (1967).
 [30] G. A. Olah u. A. M. White, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 3591 (1967).
 [31] G. A. Olah u. A. M. White, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 4752 (1967).
 [32] G. A. Olah u. A. M. White, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 7072 (1967).
 [33] A. Terenin, W. Filimonov u. D. Bystrov, *Z. Elektrochem.* **62**, 180 (1958).
 [34] H. J. Coerver u. C. Curran, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 3522 (1958).
 [35] G. C. Turrel u. J. E. Gordon, *J. Chem. Phys.* **30**, 895 (1958).
 [36] P. N. Gates u. D. Steele, *J. Mol. Struct.* **1**, 349 (1968).
 [37] D. Cassimatis, J. P. Bonnin u. T. Theophanides, *Can. J. Chem.* **48**, 3860 (1970).
 [38] A. Germain, A. Commeyras u. A. Casadevall, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **8**, 3177 (1972).
 [39] H. Ulich, E. Hertel u. W. Nesipal, *Z. Phys. Chem. (B)* **17**, 21 (1932).
 [40] G. A. Olah, S. J. Kuhn, S. H. Flood u. B. A. Hardie, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 2203 (1964).
 [41] G. A. Olah u. P. W. Westerman, persönliche Mitteilung.
 [42] J. M. le Carpentier u. R. Weiss, *Acta Cryst. B* **28**, 1437 (1972).
 [43] S. E. Rasmussen u. N. C. Broch, *Acta Chem. Scand.* **20**, 1351 (1966).
 [44] B. Chevrier, J. M. le Carpentier u. R. Weiss, *Acta Cryst. B* **28**, 2659 (1972).
 [45] J. M. le Carpentier u. R. Weiss, *Acta Cryst. B* **28**, 1442 (1972).
 [46] B. Chevrier, J. M. le Carpentier u. R. Weiss, *Acta Cryst. B* **28**, 2667 (1972).
 [47] B. Chevrier, J. M. le Carpentier u. R. Weiss, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 5718 (1972).
 [48] L. Brun u. C. I. Bränden, *Acta Cryst.* **20**, 749 (1966).
 [49] C. I. Bränden u. I. Lindqvist, *Acta Chem. Scand.* **17**, 353 (1963).
 [50] M. Bonamico, G. Dessy u. C. Ercolani, *Chem. Commun.* **1966**, 24.
 [50a] Vgl. G. A. Olah, *Angew. Chem.* **85**, 183 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* **12**, 173 (1973).
 [51] F. P. Boer, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 6706 (1968).
 [52] J. M. le Carpentier u. R. Weiss, *Acta Cryst. B* **28**, 1421 (1972).
 [53] J. M. le Carpentier u. R. Weiss, *Acta Cryst. B* **28**, 1430 (1972).
 [54] B. Chevrier, J. M. le Carpentier u. R. Weiss, *Acta Cryst. B* **28**, 2673 (1972).
 [55] B. Chevrier u. R. Weiss, unveröffentlichte Ergebnisse.
 [56] G. Herzberg: *Spectra of Diatomic Molecules*. Van Nostrand, Princeton 1959, 2. Aufl., S. 522.
 [57] C. C. Costain, *J. Chem. Phys.* **29**, 864 (1958).
 [58] D. R. Lide, *J. Chem. Phys.* **22**, 1577 (1954).
 [59] B. Rees, A. Veillard u. R. Weiss, *Theor. Chim. Acta* **23**, 266 (1971).
 [60] G. D. Mateescu, J. L. Riemenschneider, J. J. Svoboda u. G. A. Olah, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 7191 (1972).

Biochemie natürlicher Proteinase-Inhibitoren

Von Harald Tschesche^[*]

Die natürlichen Inhibitoren proteolytischer Enzyme sind Proteine. Diese Inhibitoren assoziieren mit den Enzymen unter reversibler Bildung stöchiometrischer Protein-Protein-Komplexe, wobei unter substratanaloger Assoziation am aktiven Zentrum des Enzyms alle katalytischen Funktionen kompetitiv gehemmt werden. Die sehr weite Verbreitung der Inhibitoren im Tier- und Pflanzenreich unterstreicht ihre biologische Bedeutung im intermediären Stoffwechsel, die in einer Erweiterung der Möglichkeiten zur zeitlichen und räumlichen Begrenzung von Enzymaktivitäten zu sehen ist. Bekannt sind eine Reihe von kovalenten Strukturen, detaillierte kinetische Daten über die reversible Protein-Protein-Wechselwirkung, die Vorgänge bei der Inaktivierung sowie chemische Methoden zur Modifizierung dieser Proteine. Erste Röntgen-Strukturdaten eines Inhibitors und seines Enzym-Komplexes vermitteln Einsichten in dessen Molekülstruktur und die Wechselwirkungen bei der Assoziation zum Komplex.

1. Einführung

Das Vorkommen von „Antienzymen“ wurde bereits um die Jahrhundertwende für die antitryptische Aktivität von Se-

rum^[1,2] und für die Widerstandsfähigkeit von Nematoden gegen die Verdauungsenzyme ihrer Wirtsorganismen^[3] verantwortlich gemacht. Im zweiten Drittel dieses Jahrhunderts isolierte Kunitz in grundlegenden Arbeiten den gewebständigen Trypsin-Inhibitor aus Rinderpankreas^[4] und den Inhibitor aus Sojabohnen^[5,6] und wies ihre Proteinnatur nach, kristallisierte die Proteine und ihre Trypsin-Komplexe^[4] und begann Studien zur Stöchiometrie der Enzym-Inhibitor-Assoziation^[4,7]. Seither sind durch moderne Ionenaustauschverfahren

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Tschesche
 Organisch-chemisches Laboratorium, Lehrstuhl für Organische Chemie
 und Biochemie der Technischen Universität
 8 München 2, Arcisstraße 21