

- [8] S. Tonegawa, A. M. Maxam, R. Tizard, O. Bernard, W. Gilbert: Sequence of a Mouse Germ-line Gene for a Variable Region of an Immunoglobulin Light Chain, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 75, 1485 (1978).
- [9] A. M. Maxam, W. Gilbert: Sequencing End-Labeled DNA with Base-Specific Chemical Cleavages, *Meth. Enzym.* 65, 499 (1980).
- [10] F. Sanger, A. R. Coulson: The Use of Thin Acrylamide Gels for DNA Sequencing, *FEBS Lett.* 87, 107 (1978).
- [11] Ph. J. Farabaugh: Sequence of the *lacI* Gene, *Nature* 274, 765 (1978).
- [12] K. Beyreuther, K. Adler, E. Fanning, C. Murray, A. Klemm, N. Geisler: Amino-Acid Sequence of *lac* Repressor from *Escherichia coli*, *Eur. J. Biochem.* 59, 491 (1975).
- [13] Ch. Coulondre, J. H. Miller, Ph. J. Farabaugh, W. Gilbert: Molecular Basis of Base Substitution Hotspots in *Escherichia coli*, *Nature* 274, 775 (1978).
- [14] T. Lindahl, S. Ljungquist, W. Siebert, B. Nyberg, B. Sperens: DNA N-Glycosidases, *J. Biol. Chem.* 252, 3286 (1977).
- [15] J. G. Sutcliffe: Nucleotide Sequence of the Ampicillin Resistance Gene of *Escherichia coli* Plasmid pBR322, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 75, 3737 (1978).
- [16] R. P. Ambler, G. K. Scott: The Partial Amino Acid Sequence of the Penicillinase Coded by the *Escherichia coli* Plasmid R6K, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 75, 3732 (1978).
- [17] J. G. Sutcliffe: Complete Nucleotide Sequence of the *Escherichia coli* Plasmid pBR322, *Cold Spring Harbor Symp.* 43, 77 (1978).
- [18] Übersicht: C. Yanofsky: Attenuation in the Control of Expression of Bacterial Operons, *Nature* 289, 751 (1981).
- [19] S. M. Tilghman, D. C. Tiemeier, J. G. Seidman, B. M. Peterlin, M. Sullivan, J. V. Maizel, P. Leder: Intervening Sequence of DNA Identified in the Structural Portion of a Mouse Beta-Globin Gene, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 75, 725 (1978).
- [20] D. A. Konkel, S. M. Tilghman, P. Leder: The Sequence of the Chromosomal Mouse Beta-Globin Major Gene, *Cell* 15, 1125 (1978).
- [21] C. Brack, S. Tonegawa: Variable and Constant Parts of the Immunoglobulin Light Chain of a Mouse Myeloma Cell are 1250 Nontranslated Bases Apart, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 74, 5652 (1977).
- [22] R. Breathnach, J. L. Mandel, P. Chambon: Ovalbumin Gene is Split in Chicken DNA, *Nature* 270, 314 (1977).
- [23] S. M. Berget, C. Moore, Ph. A. Sharp: Spliced Segments at the 5' Terminus of Adenovirus 2 Late mRNA, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 74, 3171 (1977).
- [24] L. T. Chow, R. E. Gelinas, T. R. Broker, R. J. Roberts: An Amazing Sequence Arrangement at the 5' Ends of Adenovirus 2 Messenger RNA, *Cell* 12, 1 (1977).
- [25] W. Gilbert: Why Genes in Pieces?, *Nature* 271, 501 (1978).
- [26] O. Bernard, N. Hozumi, S. Tonegawa: Sequences of Mouse Immunoglobulin Light Chain Genes Before and After Somatic Changes, *Cell* 15, 1133 (1978).
- [27] H. Sakano, J. H. Rogers, K. Hüppi, C. Brack, A. Traunecker, R. Maki, R. Wall, S. Tonegawa: Domains and the Hinge Region of an Immunoglobulin Heavy Chain Are Encoded in Separate DNA Segments, *Nature* 277, 627 (1979).
- [28] T. Honjo, M. Obata, Y. Yamawaki-Kataoka, T. Kataoka, T. Kawakami, N. Takahashi, Y. Mano: Cloning and Complete Nucleotide Sequence of Mouse Gamma 1 Chain Gene, *Cell* 18, 559 (1979).
- [29] J. P. Stein, J. F. Catterall, P. Kristo, A. R. Means, B. W. O'Malley: Ovocoid Intervening Sequences Specify Functional Domains and Generate Protein Polymorphisms, *Cell* 21, 681 (1980).
- [30] Y. Yamado, V. E. Avvedimento, M. Mudryj, H. Ohkubo, G. Vogeli, M. Irani, I. Pastan, B. de Crombrughe: The Collagen Gene: Evidence for its Evolutionary Assembly by Amplification of a DNA segment Containing an Exon of 54 bp., *Cell* 22, 887 (1980).
- [31] W. F. Doolittle: Genes in Pieces: Were They Ever Together?, *Nature* 272, 581 (1978).
- [32] P. Lomedico, N. Rosenthal, A. Efstratiadis, W. Gilbert, R. Kolodner, R. Tizard: The Structure and Evolution of the Two Non-Allelic Rat Preproinsulin Genes, *Cell* 18, 545 (1979).
- [33] P. Early, F. Rogers, M. Davis, K. Calami, M. Bond, R. Wall, L. Hood: Two mRNA's Can be Produced from a Single Immunoglobulin Gene by Alternative RNA Processing Pathways, *Cell* 20, 313 (1980).
- [34] F. Perler, A. Efstratiadis, P. Lomedico, W. Gilbert, R. Kolodner, J. Dodgson: The Evolution of Genes: The Chicken Preproinsulin Gene, *Cell* 20, 555 (1980).
- [35] A. Jung, A. E. Sippel, M. Grez, G. Schütz: Exons Encode Functional and Structural Units of Chicken Lysozyme, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 77, 5759 (1980).
- [36] C. S. Craik, S. R. Buchman, S. Beychok: Characterization of Globin Domains: Heme Binding to the Central Exon Product, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 77, 1384 (1980).

## Pyramidale Carbokationen<sup>[\*\*]</sup>

Von Helmut Schwarz<sup>[\*]</sup>

Professor Ferdinand Bohlmann zum 60. Geburtstag gewidmet

Carbokationen mit pyramidenförmiger Struktur können als *die* Bindeglieder zwischen der Organischen und der Anorganischen Chemie angesehen werden. Aus Vorstellungen vom elektronischen Aufbau dieser Spezies werden Konsequenzen für Struktur, Ladungsverteilung und Reaktivität (Abfangreaktionen mit Nucleophilen) abgeleitet. Phänomene der Gasphasenchemie von Kationen, z. B. das Kohlenstoff-„Scrambling“ bei Carbenium-Ionen, lassen sich durch pyramidal strukturierte Zwischenstufen oder Übergangszustände erklären. Die Möglichkeit von Übergangszuständen mit H<sub>2</sub> als „side-on“- oder „end-on“-Liganden und ihre Bedeutung für den Mechanismus unimolekularer Prozesse werden diskutiert.

### 1. Einleitung

Sucht man nach Bindegliedern zwischen der Molekularwelt der Organischen und der der Metallorganischen Chemie, so fällt das Augenmerk auf Carbokationen<sup>[1]</sup>: Als Koh-

lenwasserstoffe gehören sie zweifellos zur Organischen Chemie; Bindungseigenschaften und strukturelle Aspekte – darunter nicht zuletzt die Koordinationszahl des Kohlenstoffs – lassen jedoch oft eine beträchtliche Verwandtschaft zu typischen Organometall-Verbindungen erkennen. Bei organischen Molekülen ist die Koordinationszahl normalerweise nicht größer als vier, bei Carbaboranen (oder allgemein Cluster-Verbindungen<sup>[2]</sup>) sind *fünf* oder *sechs* Liganden nicht ungewöhnlich, und Carbonium-Ionen sind per definitionem mindestens *fünffach* koordiniert. Der Gedanke, ein C-Atom könne auch *fünffach* koordiniert sein,

[\*] Prof. Dr. H. Schwarz  
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[\*\*] Nach einem Vortrag bei der Verleihung des Otto-Klung-Preises für Chemie an der Freien Universität Berlin im Januar 1981.

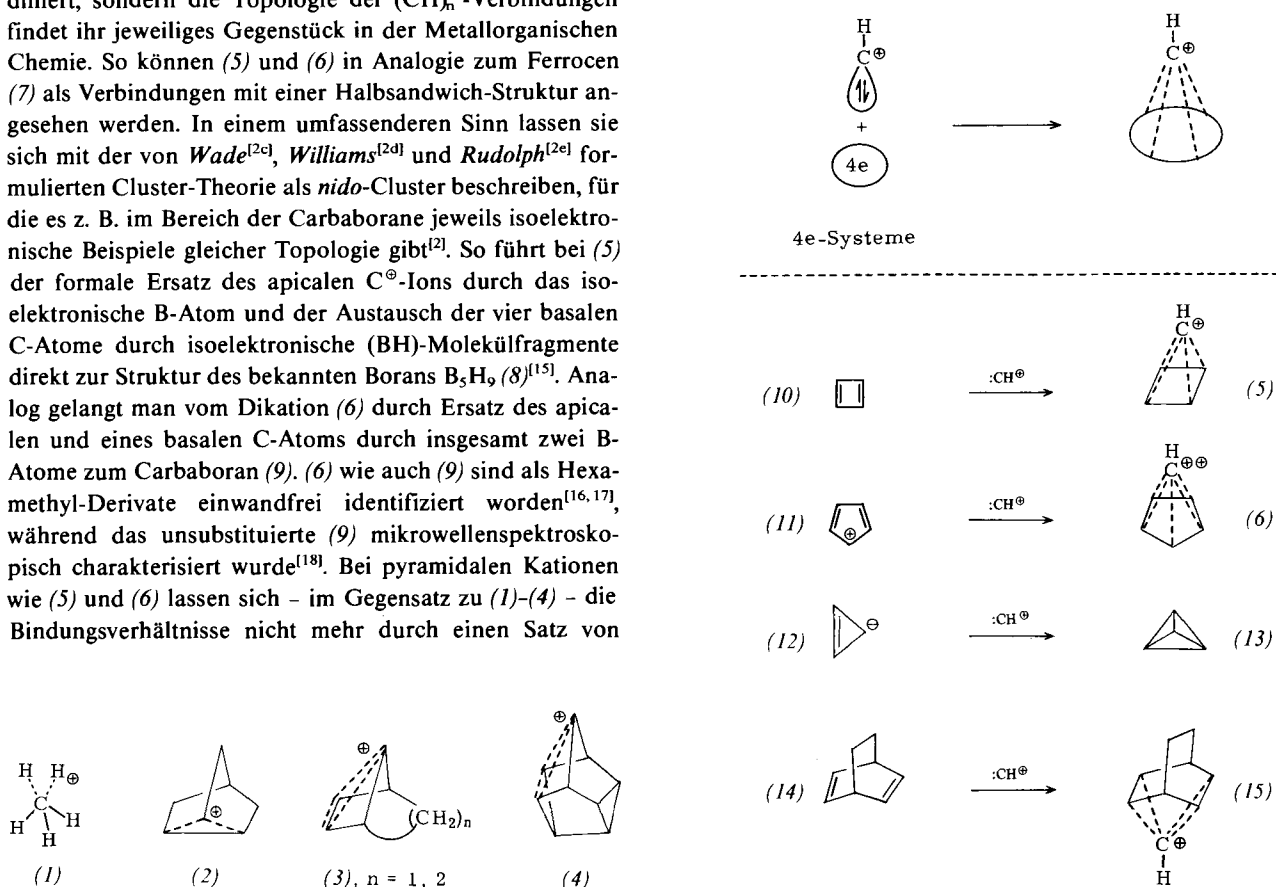
wurde zum ersten Mal von *Wilson et al.*<sup>[3]</sup> geäußert; eine Theorie der Carbokationen wurde später von *Winstein*<sup>[4]</sup>, *Olah*<sup>[5]</sup>, *Hogeveen*<sup>[1a,6]</sup> und anderen<sup>[7]</sup> entwickelt. Durch den Nachweis protonierter Alkane wie  $\text{CH}_5^+$  (1) in der Gasphase<sup>[8]</sup> und in supersaurem Medium<sup>[9]</sup> sowie durch Hinweise auf die Existenz nicht-klassischer Carbenium-Ionen, z. B. des Norbornylkations (2)<sup>[10]</sup> oder anderer Ionen wie (3)<sup>[11]</sup> und (4)<sup>[12]</sup>, wurde dieses Konzept glänzend bestätigt. Eine adäquate Beschreibung der elektronischen Struktur dieser Ionen ist durch einen Satz von 2-Zentren/2-Elektronen- (2z/2e)- und (3z/2e)-Bindungen möglich<sup>[13]</sup>. 3z/2e-Bindungen sind z. B. bei Boranen wohl bekannt<sup>[14]</sup>. Die strukturelle Verwandtschaft zwischen Organometall-Verbindungen und Carbonium-Ionen tritt noch stärker in Erscheinung bei *pyramidalen* Carbokationen  $(\text{CH})_5^+$  (5) oder  $(\text{CH})_6^+$  (6). Bei diesen und anderen Spezies ist das interessierende C-Atom nicht nur fünf- bzw. sechsfach koordiniert, sondern die Topologie der  $(\text{CH})_n^+$ -Verbindungen findet ihr jeweiliges Gegenstück in der Metallorganischen Chemie. So können (5) und (6) in Analogie zum Ferrocen (7) als Verbindungen mit einer Halbsandwich-Struktur angesehen werden. In einem umfassenderen Sinn lassen sie sich mit der von *Wade*<sup>[2c]</sup>, *Williams*<sup>[2d]</sup> und *Rudolph*<sup>[2e]</sup> formulierten Cluster-Theorie als *nido*-Cluster beschreiben, für die es z. B. im Bereich der Carbaborane jeweils isoelektronische Beispiele gleicher Topologie gibt<sup>[2]</sup>. So führt bei (5) der formale Ersatz des apicalen  $\text{C}^+$ -Ions durch das isoelektronische B-Atom und der Austausch der vier basalen C-Atome durch isoelektronische (BH)-Molekülfragmente direkt zur Struktur des bekannten Borans  $\text{B}_5\text{H}_9$  (8)<sup>[15]</sup>. Analog gelangt man vom Dikation (6) durch Ersatz des apicalen und eines basalen C-Atoms durch insgesamt zwei B-Atome zum Carbaboran (9). (6) wie auch (9) sind als Hexamethyl-Derivate einwandfrei identifiziert worden<sup>[16,17]</sup>, während das unsubstituierte (9) mikrowellenspektroskopisch charakterisiert wurde<sup>[18]</sup>. Bei pyramidalen Kationen wie (5) und (6) lassen sich – im Gegensatz zu (1)–(4) – die Bindungsverhältnisse nicht mehr durch einen Satz von

2z/2e- und 3z/2e-Bindungen darstellen. Wie in Abschnitt 2 gezeigt wird, ist eine komplexere Beschreibung erforderlich, die kürzlich auch graphentheoretisch behandelt wurde<sup>[19]</sup>; mit ihr lassen sich die Bindungsverhältnisse und die Strukturen bei scheinbar verschiedenen Verbindungstypen deuten.

## 2. Bindungsverhältnisse und theoretische Aspekte

### 2.1. Formaler Aufbau pyramidaler Ionen aus $\text{CH}^+$ und 4e-Systemen

Pyramidale Kationen wie (5) können formal als das Resultat der elektronischen Wechselwirkung eines  $\text{CH}^+$ -Fragmentes (protoniertes C-Atom) mit 4e-Systemen wie Cyclobutadien (10)<sup>[20]</sup> aufgefaßt werden (Schema 1).



Schema 1. Formaler Aufbau pyramidaler Kationen aus  $\text{CH}^+$  und 4e-Systemen.

Hierbei wird nur gefordert, daß die in Wechselwirkung tretenden Orbitale von  $\text{CH}^+$  und dem jeweiligen 4e-System energetisch ähnlich und von passender Symmetrie sind; ferner muß das den basalen Bereich bildende Fragment vier Elektronen und das  $\text{CH}^+$ -Fragment zwei Elektronen und zwei leere Orbitale beisteuern<sup>[20,21]</sup>. Der elektronische Aufbau von (5) wird durch das Wechselwirkungsdiagramm (Abb. 1a), das nicht mit einem Korrelationsdiagramm für die zentrolineare Annäherung von  $\text{CH}^+$  an Cyclobutadien verwechselt werden darf, verdeutlicht. Die  $a_1$ - und  $e$ -Orbitale von  $\text{CH}^+$  und (10) lassen sich zu drei bindenden Molekülorbitalen kombinieren, die mit sechs Elek-

tronen – zwei von  $\text{CH}^\oplus$ , vier von (10) – gefüllt werden. Analog ist das pyramidale Dikation (6) als ein aus  $\text{CH}^\oplus$  und dem „antiaromatischen“ Cyclopentadienyl-Kation (11) gebildeter *nido*-Cluster (Abb. 1b) zu betrachten. Hierbei sind ebenfalls drei stabilisierte Molekülorbitale mit sechs Elektronen besetzt<sup>[22]</sup>.

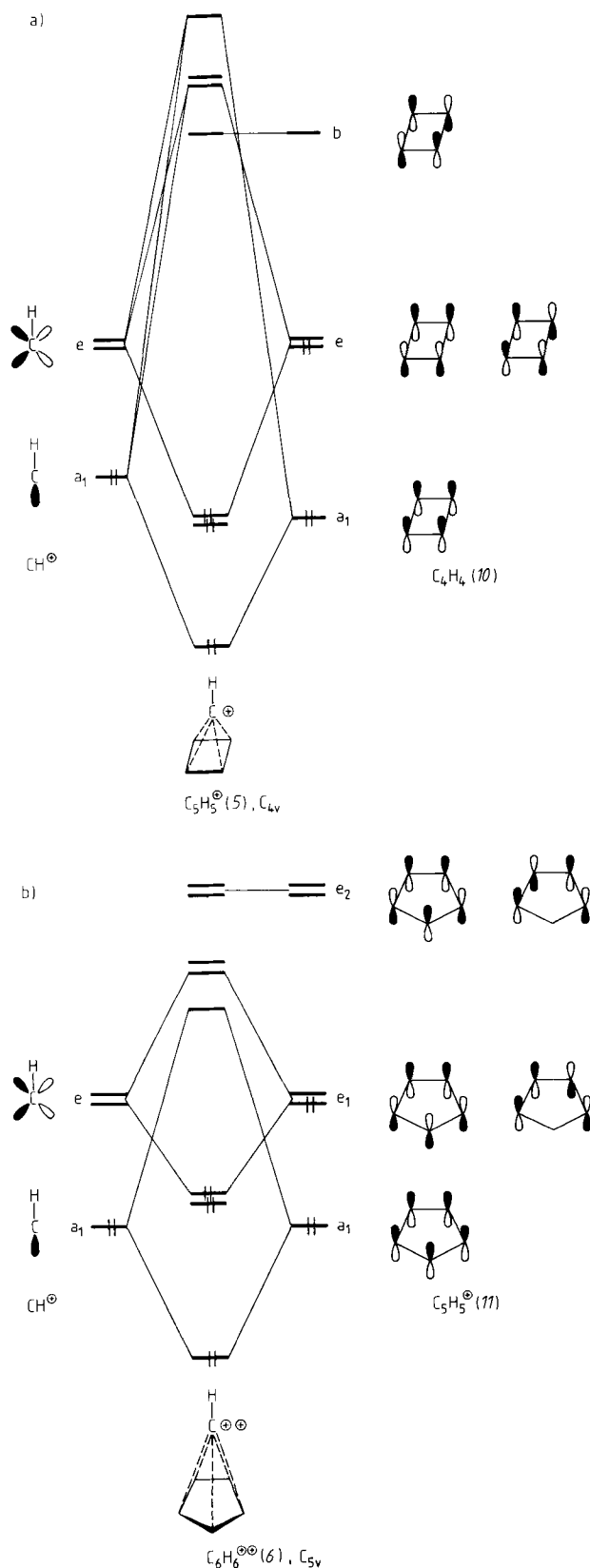
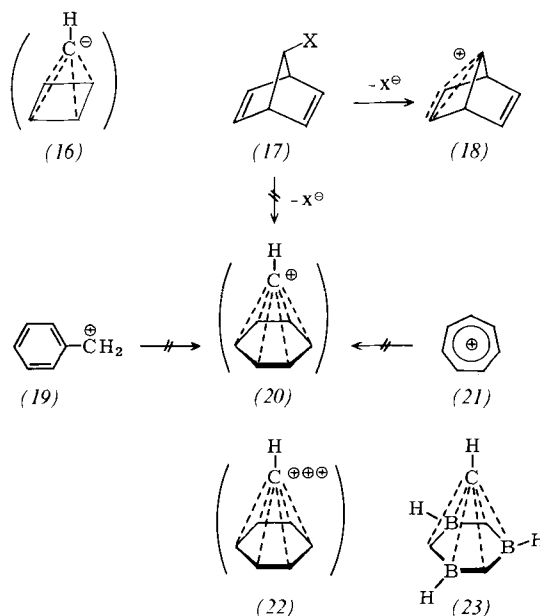


Abb. 1. Wechselwirkungsdiagramm für den Aufbau von a)  $\text{C}_5\text{H}_5^+$  (5) aus  $\text{CH}^\oplus$  und Cyclobutadien, b) von  $\text{C}_6\text{H}_6^+$  (6) aus  $\text{CH}^\oplus$  und  $\text{C}_5\text{H}_5^+$ .

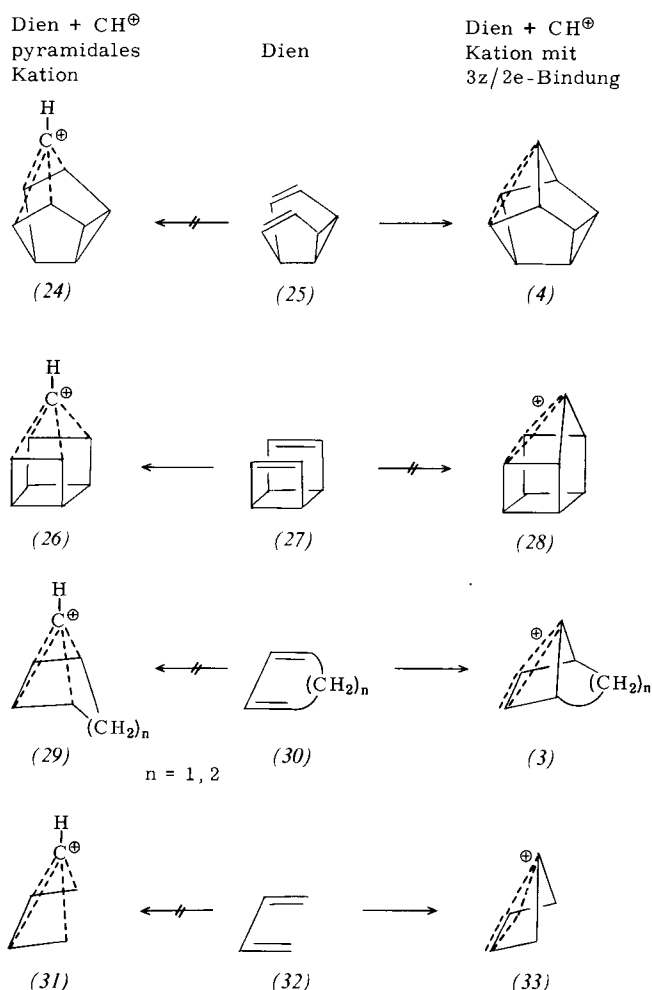
Diese formale Betrachtungsweise erklärt auch, warum eine Reihe anionischer und kationischer Spezies nicht stabil sein kann, wenn sie eine pyramidale Struktur haben. So müßte sich z. B. in einem pyramidalen  $\text{C}_5\text{H}_5^-$ -Anion (16) das zusätzliche Elektronenpaar nach Abbildung 1a in einem antibindenden Orbital befinden, was sicherlich ungünstig ist. Tatsächlich gibt es keine Hinweise für die Existenz von (16)<sup>[20]</sup>. Auch das pyramidale  $\text{C}_7\text{H}_7^+$ -Ion (20) ist nicht stabil<sup>[26]</sup>. In diesem Kation, das ursprünglich sowohl als gemeinsame Zwischenstufe der Solvolyse 7-substituierter Norbornadien-Derivate (17)<sup>[27]</sup> als auch als Zwischenstufe für das Kohlenstoff-„Scrambling“<sup>[\*]</sup> von Benzyl- (19) und Tropylium-Ionen (21)<sup>[28]</sup> angenommen wurde, betrachten wir *acht* Elektronen (sechs von Benzol, zwei von  $\text{CH}^\oplus$ ); hiervon müßten sich wiederum zwei in energetisch hochliegenden Orbitalen befinden. Die Natur hilft sich anders: Das aus (17) solvolytisch erzeugte Kation ist nicht durch (20), sondern durch (18) unter Beteiligung einer  $3z/2e$ -Bindung zu beschreiben<sup>[29]</sup>, und das C-Scrambling in  $(19) \rightleftharpoons (21)$  verläuft über eine Sequenz Orbitalsymmetrie-erlaubter Isomerisierungen, wobei (20) keine Rolle spielt<sup>[26]</sup>. Strukturen vom Typ (20) sollten jedoch grundsätzlich möglich sein, wenn die Spezies zwei Elektronen weniger besäßen, wie z. B. das  $\text{C}_7\text{H}_7^{3+}$ -Ion (22). Allerdings ist (22) aus elektrostatischen Gründen unrealistisch<sup>[30]</sup>; das struktur-analoge Carbaboran  $\text{C}_4\text{B}_3\text{H}_7$  (23) sollte jedoch nach quantenchemischen Rechnungen<sup>[31]</sup> als Neutalmolekül mit einem *heptakoordinierten* apicalen C-Atom stabil sein.



Ist das 4e-System unsymmetrisch, dann führt die Wechselwirkung mit der  $\text{CH}^\oplus$ -Kappe im allgemeinen nicht zu pyramidal strukturierten Kationen, sondern zu Ionen mit  $3z/2e$ -Bindungen. Dies sei durch wenige Beispiele verdeutlicht: Coates'  $\text{C}_9\text{H}_9^+$ -Ion (4) hat ohne Zweifel  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie, die pyramidale Form (24) wird nicht begünstigt<sup>[12]</sup>. Für das isomere  $\text{C}_9\text{H}_9^+$ -Ion (26) wird hingegen gefunden, daß die pyramidale Struktur energetisch günstiger ist, als z. B.

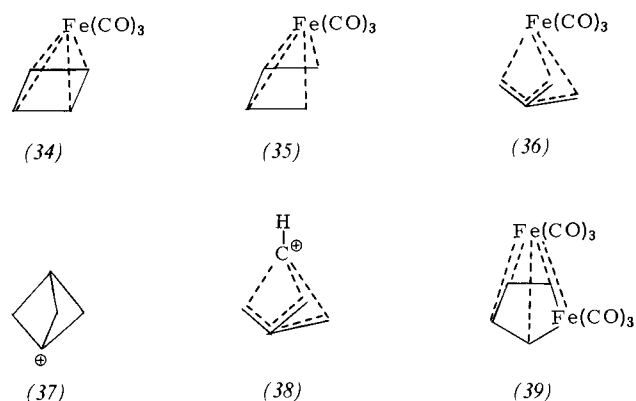
[\*] Unter „Scrambling“ versteht man den intramolekularen Platzwechsel von Atomen.

die 3z/2e-Struktur (28), die nach MINDO/3-Rechnungen keinem Minimum auf der Energiehyperfläche entspricht<sup>[24]</sup>. Ähnlich lassen sich die Bindungsverhältnisse in (3)<sup>[1a]</sup> und dem Bishomocyclopropenyl-Kation (33)<sup>[32]</sup> besser durch 3z/2e-Bindungen darstellen als durch eine ausgedehntere Ladungsdelokalisierung, wie sie den pyramidalen Kationen (29) und (31) eigen wäre. Die Ursache, daß zum einen 3z/2e-Bindungen und zum anderen pyramidale Strukturen bevorzugt werden, muß darin zu suchen sein, daß bei (26) und anderen, noch zu diskutierenden Kationen die Dienkomponente (27) symmetrisch ist, während bei (3), (4) und (33) formal die unsymmetrischen Diene (30), (25) bzw. (32) als Molekülfragment vorliegen. Vermutlich ist bei unsymmetrisch substituierten Dienen die Wechselwirkung von  $\text{CH}^\oplus$  mit dem einen Satz terminaler C-Atome des Diens günstiger als mit dem anderen, so daß eine weniger symmetrische Ladungsverteilung begünstigt wird. Es ist naheliegend, daß durch die Wahl entsprechend substituierter Diene Übergänge zwischen Systemen mit klassischen 3z/2e-Bindungen und solchen mit den Bindungseigenschaften pyramidaler Ionen erhalten werden können. Möglicherweise kann bereits das unter Ionocyclotronresonanz-Bedingungen durch  $\beta$ -Protonierung von Cyclopentadien in der Gasphase erzeugte  $\text{C}_5\text{H}_7^\oplus$ -Ion strukturell sowohl als 3z/2e-System als auch als *arachno*-Clusterion (31) angesehen werden<sup>[32]</sup>.

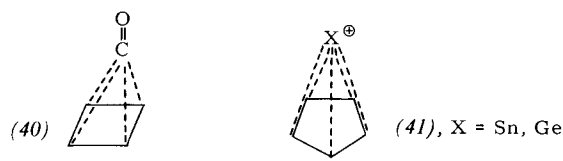


Die Möglichkeit der Beschreibung pyramidaler Kationen durch Kombination von Molekülfragmenten legt die

Überlegung nahe, den protonierten Kohlenstoff  $\text{CH}^\oplus$  durch Molekülfragmente X zu ersetzen, die im Hinblick auf Zahl, Symmetrie, Raumbedarf und Energie der relevanten Grenzorbitale den entsprechenden Eigenschaften von  $\text{CH}^\oplus$  ähnlich sind – kurz, die *isolobaler* Natur sind<sup>[33]</sup>. Isolobal mit  $\text{CH}^\oplus$  sind z. B.  $\text{BH}$  und  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ , und es überrascht nicht, daß gerade Cluster von  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  und 4e-Systemen bekannt und gut untersucht sind<sup>[34]</sup>. Von der Vielzahl der Verbindungen seien nur die Komplexe von  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  mit Cyclobutadien<sup>[34]</sup>, Butadien<sup>[35]</sup> und Trimethylenmethan<sup>[36]</sup> (34), (35) bzw. (36) erwähnt. (34) und (35) entsprechen strukturell den pyramidalen Kationen (5) bzw. (31), während (36) unter den Carbokationen sein strukturelles Analogon im 1-Bicyclo[1.1.1]pentyl-Kation (37) hat, das auch als  $\text{CH}^\oplus$ -Trimethylenmethan-Cluster (38) angesehen werden kann<sup>[37]</sup>. Vom pyramidalen Dikation (6) leitet sich ebenfalls eine organometallische Clusterverbindung ab, und zwar (39)<sup>[33,34]</sup>. Dieser Komplex entsteht formal durch Austausch der apicalen und einer basalen  $\text{CH}^\oplus$ -Gruppe in (6) durch das isolobale  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ .



Die Struktur eines Carbonylcyclobutadien-Clusters (40) ergibt sich aus dem Wechselwirkungsdiagramm von CO und Cyclobutadien<sup>[20]</sup>, das mit dem Diagramm in Abbildung 1a eng verwandt ist. Bei (40) übernimmt das HOMO von Carbonmonoxid, das mehr oder weniger vollständig am C-Atom axial lokalisiert und mit dem einsamen Elektronenpaar besetzt ist, die Rolle des axialen  $\text{CH}^\oplus$ -Elektronenpaares. Der Platz der p-Orbitale beim  $\text{CH}^\oplus$  wird beim CO vom  $\pi^*$ -Orbital übernommen. (40) ist so betrachtet der Carbonyl-Komplex des Cyclobutadiens.



Ist das apicale Molekülfragment ein Metall-Ion, wie  $\text{Sn}^{2+}$  oder  $\text{Ge}^{2+}$ , dann lassen sich ebenfalls Cluster konstruieren. Als Derivate, die sich vom permethylierten oder unsubstituierten Cyclopentadienyl-Anion ableiten, sind die Verbindungen (41) einwandfrei charakterisiert worden<sup>[38]</sup>. Die Kationen (41) sind ebenfalls als *nido*-Cluster pentagonal-pyramidaler Symmetrie anzusehen, für die der Elektronen- und Orbitalbedarf exakt erfüllt ist. Für (41), X = Sn, gibt das MO-Diagramm (Abb. 2) die typische „closed-

shell"-Elektronenstruktur wieder, die aus der Wechselwirkung der Orbitale des apicalen Metallzentrums mit den relevanten  $\pi$ -MOs des Cyclopentadienylringes resultiert.

Neben den mit sechs Elektronen besetzten Molekülorbitalen  $1a_1$  und  $1e_1$  findet sich im höchsten besetzten Niveau ein vorwiegend am Sn lokalisiertes „freies Elektronen-paar“, das einen erheblichen p-Anteil hat. Die besetzten Molekülorbitale  $1a_1$ ,  $1e_1$  und  $2a_1$  von (41) enthalten acht Elektronen, was formal die für die Valenzschale des Hauptgruppenelementes geltende Oktettregel erfüllt, und somit die ungewöhnliche Stabilität dieser Kationen befriedigend erklärt.

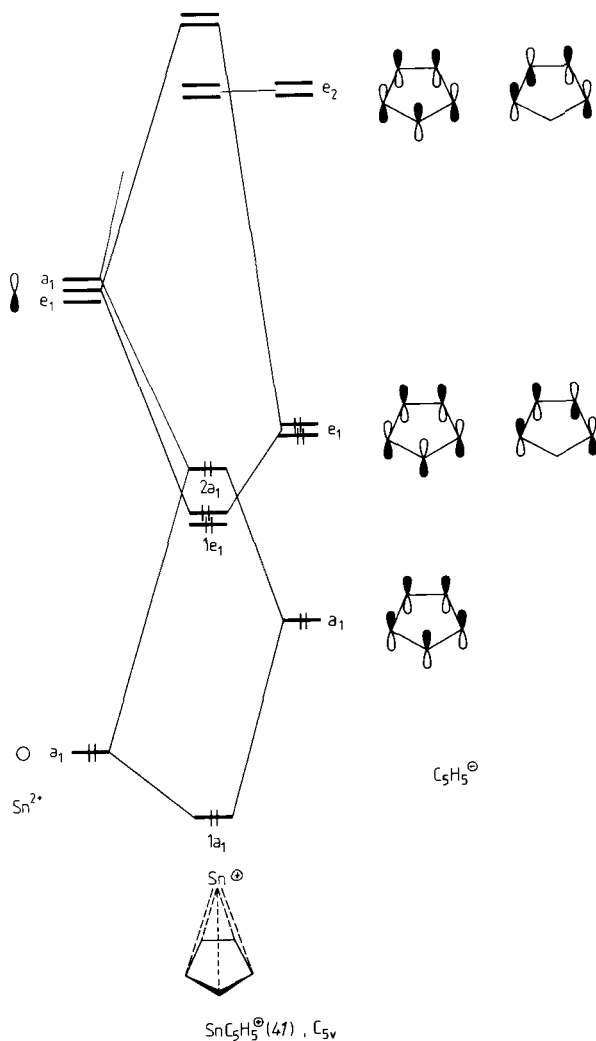


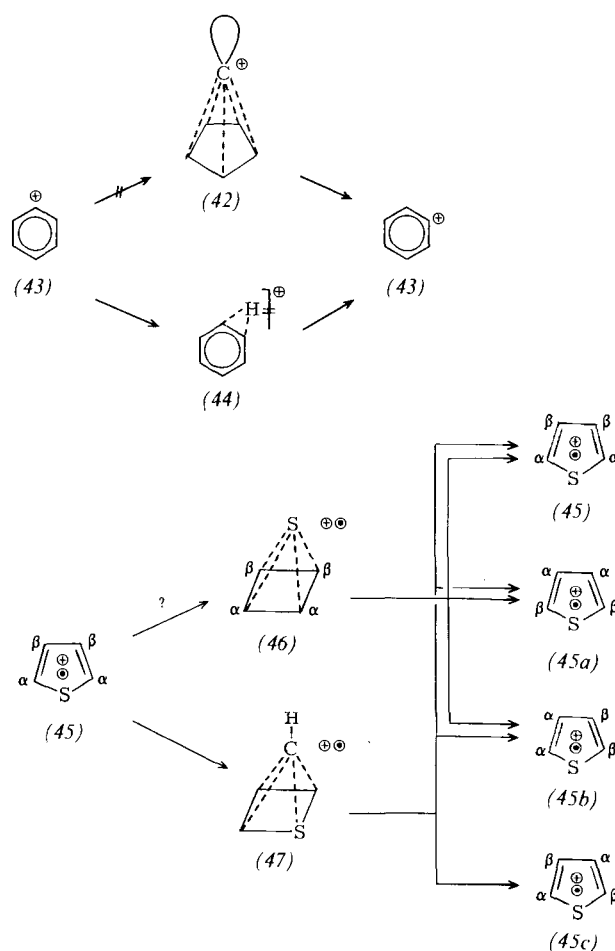
Abb. 2. MO-Diagramm für die Wechselwirkung von  $\text{Sn}^{2+}$  mit  $\text{C}_5\text{H}_5^-$ , durch die (41) entsteht.

Aus Experimenten zur Gasphasen-Automerisierung von (43) via H-Wanderung<sup>[39a]</sup> geht eindeutig hervor, daß hierbei das pyramidale Kation (42) keine Rolle spielt; die erwartete Isomerisierung verläuft vermutlich über (44) (Schema 2)<sup>[\*]</sup>. Nach MINDO/3-Rechnungen<sup>[39b]</sup> wird allerdings (42) beim Zerfall des Phenyl-Kations (43) zu  $\text{C}_4\text{H}_3^+$  und  $\text{C}_2\text{H}_2$  durchlaufen. Für den Prozeß (43)  $\rightarrow$  (42) wurde eine Aktivierungsenergie von 69 kcal/mol berechnet, die beträchtlich geringer ist als die für den Zerfall zu  $\text{C}_4\text{H}_3^+$

[\*] In diesem Beitrag wird in Formeln, Schemata und Abbildungen das Symbol  $\ddagger$  zur Kennzeichnung des Übergangszustandes verwendet.

und  $\text{C}_2\text{H}_2$  (108 kcal/mol). Eine direkte Konsequenz davon ist, daß (43) vor seiner Dissoziation ein komplettes C-Scrambling erfahren sollte, was auch tatsächlich gefunden wird<sup>[39c]</sup>.

Die Beantwortung der Frage, wie weit das dem unimolekularen Zerfall des Radikalkations von Thiophen (45) vorgelagerte partielle Kohlenstoff-Scrambling auf die intermediäre Existenz eines *nido*-Clusters (46) mit Schwefel als apicalem Strukturelement zurückzuführen ist<sup>[40]</sup>, muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben. Zur Erklärung eines kompletten C-Scramblings reicht (46) allein nicht aus, da aus (46) die fehlende vierte Komponente (45c) nicht entstehen kann. Eine bisher weder in Betracht gezogene noch jemals nachgewiesene Zwischenstufe könnte z. B. (47) sein, die zu allen vier degenerierten Thiophen-Radikalkationen zerfallen kann.



Schema 2. Beispiele für Automerisierungen, die nicht [bei (43)] oder nur wahrscheinlich [bei (45)] über pyramidal strukturierte Zwischenstufen verlaufen.

## 2.2. Quantenchemische Rechnungen zum pyramidalen $(\text{CH})_5^+$ -Ion

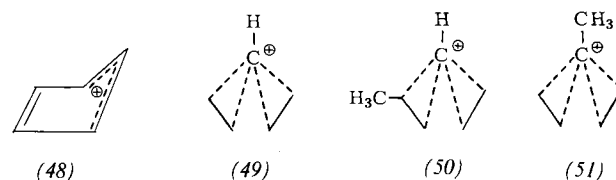
MO-Rechnungen zur Stabilität pyramidalen Kationen führen unter Benutzung der gängigen quantenchemischen Methoden zu unterschiedlichen Resultaten. Dies sei kurz am Beispiel des pyramidalen Kations (5) erläutert. Aus erweiterten Hückel-Rechnungen<sup>[20]</sup> wurde gefolgert, daß (5) dem globalen Minimum auf der Energiehyperfläche von

$C_5H_5^+$ -Ionen entspricht. Die wird durch die Ergebnisse von CNDO/2-<sup>[41]</sup> und modifizierten CNDO-Rechnungen<sup>[42]</sup> erhärtet. Die Rechnungen von Smith et al.<sup>[42]</sup> ergaben ferner, daß neben (5) die Struktur (48) einem weiteren – energetisch 45 kcal/mol höheren – Minimum entspricht. Auch MINDO/3-Rechnungen ergeben<sup>[43]</sup>, daß (5) und (48) die einzigen Minima auf der Energiehyperfläche sind, wobei (5) allerdings um ca. 14 kcal/mol instabiler ist als (48)<sup>[44]</sup>. ab-initio-Rechnungen auf dem STO-3G/4-31G-Niveau führen zu dem Schluß, daß (48) sogar um ca. 55 kcal/mol stabiler ist als (5)<sup>[45]</sup>; diese enorme Begünstigung von (48) ist angesichts der elektronischen Struktur des pyramidalen Kations (5) nicht verwunderlich, da drei Elektronenpaare räumlich dicht zusammengepackt werden, um die beiden Molekülfragmente  $CH^+$  und Cyclobutadien zu verknüpfen. Der Unterschied der Bildungsenthalpien von (5) und (48) sollte bei ab-initio-Rechnungen erheblich reduziert werden, wenn die Effekte der Elektronenkorrelation berücksichtigt werden. Wird dies getan<sup>[46]</sup>, dann ergeben sich für (5) und (48) Unterschiede in den Bildungsenthalpien, die mit den durch MINDO/3-Rechnungen erhaltenen recht gut übereinstimmen.

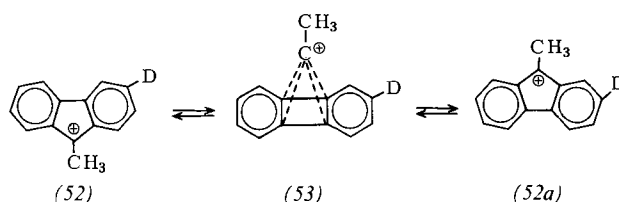
Trotz der Diskrepanzen der einzelnen Methoden bezüglich der absoluten Stabilität von  $C_5H_5^+$ -Isomeren stimmen alle Methoden darin überein, daß (5) und (48) durch erhebliche Potentialwälle voneinander getrennt sind. So beträgt z. B. nach MINDO/3-Rechnungen die Barriere der Isomerisierung (5)→(48) immerhin 43 kcal/mol<sup>[43]</sup>. Ist also das pyramidale Kation (5) einmal erzeugt worden, so sollte es recht stabil sein.

### 2.3. Substituenteneffekte

Substituenteneffekte von Methyl- und Phenylgruppen auf die relative Stabilität von Derivaten von (5) und (48) wurden auf einem ab-initio-Niveau unter Benutzung isodesmischer Reaktionen<sup>[47]</sup> abgeschätzt<sup>[45]</sup>. Es wurde gefunden, daß Phenylgruppen die Cyclopentadienylform (48) wesentlich stärker stabilisieren als die pyramidale Struktur (5). Bei (5) ist die Substitution durch den Phenyl- wie auch den Methylrest an der Basis günstiger als am apicalen Zentrum; dies ist, wie in Abschnitt 2.4 gezeigt wird, eine direkte Konsequenz der Ladungsverteilung pyramidalen Kationen. Bei dimethylsubstituierten Derivaten von (5) ist nach den Rechnungen eine dibasale Anordnung um 1.7 kcal/mol günstiger als die isomere basal/apical-substituierte Form. Dieses Resultat ist in Einklang mit Befunden für monosubstituierte pyramidale Kationen, wird aber weder durch Hoffmanns Hückel-Rechnungen<sup>[47]</sup> noch durch die Experimente von Masamune et al.<sup>[21,48]</sup> bestätigt. Permethylierung stabilisiert sowohl (5) als auch (48), wobei die pyramidale Form leicht bevorzugt wird. Bei pyramidalen Kationen vom Typ (49) ( $C_5H_9^+$ )<sup>[49]</sup> wurde gefunden, daß sowohl nach MINDO/3- als auch MNDO-Rechnungen Methylierung an der Basis wie in (50) günstiger ist als am apicalen Zentrum wie in (51) (MINDO/3:  $\Delta\Delta H_f^\circ = 18$  kcal/mol; MNDO:  $\Delta\Delta H_f^\circ = 9$  kcal/mol)<sup>[49–51]</sup>.

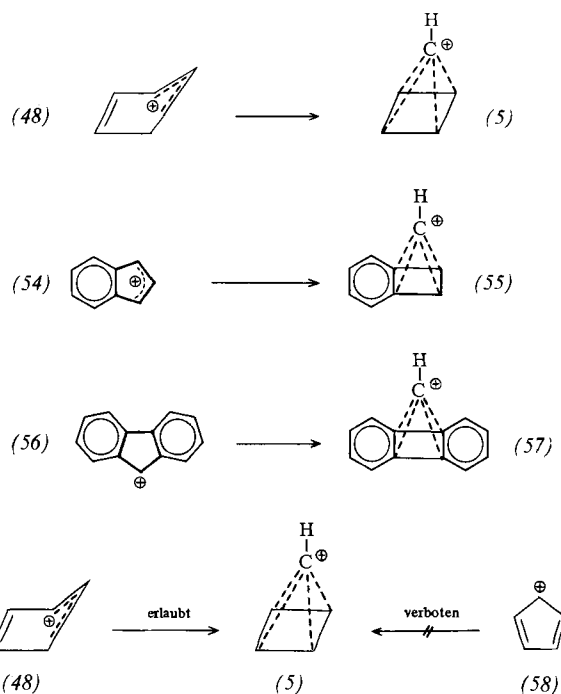


Der Effekt zunehmender Benzoanellierung auf die relative Stabilität von klassischen versus pyramidalen Kationen wurde von Olah und Schleyer et al.<sup>[52]</sup> im Zusammenhang mit der Frage diskutiert, ob 9-substituierte 9-Fluorenyl-Kationen wie z. B. (52) degeneriert isomerisieren [(52)⇌(52a)], und ob dabei z. B. die pyramidal strukturierte Zwischenstufe (53) auftritt (Schema 3).



Schema 3. Degenerierte Isomerisierung des 3-Deuterio-9-methyl-9-fluorenyl-Kations.

Umfangreiche MINDO/3-Rechnungen<sup>[52]</sup> zeigen klar, daß mit zunehmender Anellierung die pyramidalen Formen (5), (55) und (57) gegenüber den klassischen Strukturen (48), (54) und (56) destabilisiert werden ( $\Delta\Delta H_f^\circ = 14.4$ , 49.1 bzw. 73.0 kcal/mol). Diese enorme Zunahme der Energiedifferenzen hat zwei Ursachen: 1) Mit zunehmender Benzoanellierung nimmt der antiaromatische Charakter<sup>[53]</sup> der klassischen Strukturen ab [(56) ist stabiler als (54), das seinerseits stabiler ist als (48)]. 2) Die Stabilität der pyramidalen Strukturen nimmt ab in der Reihenfolge (5) > (55) > (57). Dies erkennt man sofort an den „Komplexierungsenergien“ der hypothetischen Reaktion Olefin +  $CH^+$  → pyramidales Kation. Sie beträgt für die Bil-



[\*] Zur Definition von isodesmisch siehe W. J. Hehre, R. Ditchfield, L. Radom, J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc. 92, 4796 (1970) sowie L. Radom, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, ibid. 94, 5935 (1972).

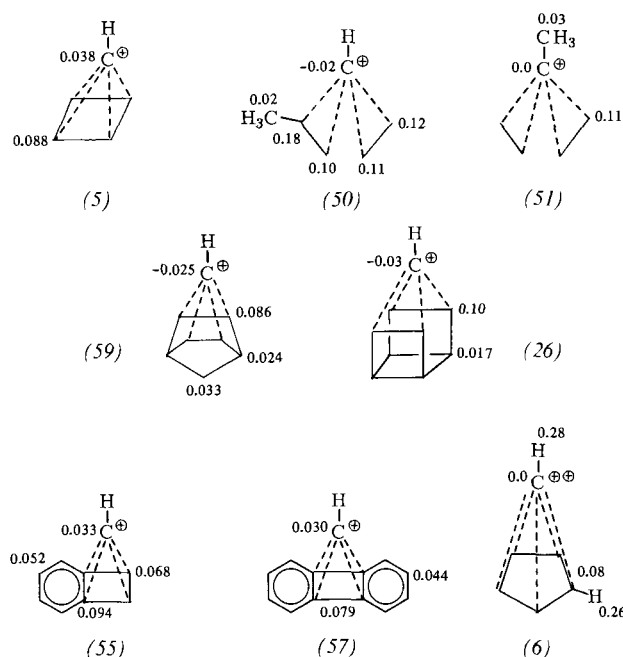
dung von (5)  $-176.2$  kcal/mol, für die von (55)  $-153$  kcal/mol und für die von (57)  $-131.9$  kcal/mol<sup>[52]</sup>. Da die Komplexierungsenergie im wesentlichen durch die Wechselwirkung vom doppelt entarteten p-LUMO des CH<sup>+</sup>-Molekülfragmentes mit dem  $\pi$ -Orbital des Diens bestimmt wird, ist der erwähnte Trend plausibel: Mit wachsender Anellierung sinkt die  $\pi$ -Energie, und außerdem nehmen die Koeffizienten der an der Koordination beteiligten Kohlenstoff-Zentren ab. Ein weiterer Grund dafür, daß die Reaktion (52) $\rightleftharpoons$ (53) $\rightleftharpoons$ (52a) nicht eintritt, liegt in der elektronischen Situation von (56) und (57). Während der Prozeß (48) $\rightarrow$ (5) symmetrieeerlaubt ist, ist die Reaktion (56) $\rightarrow$ (57) symmetrieverboten. Dies hängt damit zusammen, daß die elektronische Struktur von (56) nicht der von (48) ähnelt, sondern der von (58); (58), ein „Lumomer“<sup>[\*]</sup> von (48), kann aber nicht in einer symmetrieeerlaubten Reaktion zu (5) isomerisieren<sup>[20]</sup>.

## 2.4. Ladungsverteilung bei pyramidalen Kationen

Für viele pyramidale Carbokationen wird gefunden, daß das apicale C-Atom nur wenig positiv und in einigen Fällen sogar schwach negativ geladen ist<sup>[54]</sup> (Schema 4). So trägt das apicale C-Atom in (5) nur 3.8% der Gesamtladung, während auf die basalen C-Atome zusammen 35% der Ladung entfallen<sup>[52]</sup>. Für die Kationen (50) und (51) wurden ähnliche Resultate erhalten<sup>[50]</sup>. Bei (50) ist das apicale C-Atom schwach negativ geladen ( $-2\%$ ) und bei (51) nahezu ladungsfrei. Bezieht man die H-Atome in die Ladungsverteilung ein, so ergibt sich für (50), daß auf den basalen Bereich 99% der Ladung und den apicalen 1% entfallen (bei (51): basal 91%, apicales CCH<sub>3</sub> 9%). In den pyramidalen Ionen C<sub>8</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup> (59)<sup>[55]</sup> und C<sub>9</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup> (26)<sup>[24]</sup> wird für das apicale C-Atom jeweils eine schwach negative Ladung gefunden ( $-2.5$  bzw.  $-3.0\%$ ), während auf die basalen C-Atome bei (59) zusammen 34.4% und bei (26) 40% der positiven Ladung entfallen. Die H-Atome tragen bei (59) insgesamt 59.7% und bei (26) 56.3% der positiven Ladung. Danach ist der Carbin-Kohlenstoff fast ladungsfrei; die Ladung verteilt sich extrem stark auf die Peripherie, was elektrostatisch am günstigsten und bei einer polyedrischen Struktur am leichtesten zu realisieren ist. Die Analogie zur Verteilung von Ladung auf einer Kugeloberfläche kann nicht übersehen werden.

Auch in den Kationen (55) und (57) ist das apicale C-Atom nur wenig geladen (3.3 bzw. 3.0%)<sup>[52]</sup>. Die Ladungsverteilung im Dikation (6) wurde mit ab-initio-Methoden berechnet<sup>[56]</sup>. Auf die apicale CH-Gruppe entfallen 0.29 Ladungseinheiten (entspricht 14.5%) und auf den gesamten basalen Bereich 1.71 (85.5%). Einen Einblick in die Art der elektronischen Wechselwirkung bei der formalen Verknüpfung der beiden Molekülfragmente CH<sup>+</sup> und C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> liefert die Analyse der Valenzkonfiguration von CH<sup>+</sup>. Wird von einer  $\sigma^2_{CH}\pi^2\sigma^0$ -Konfiguration beim freien CH<sup>+</sup> ausgegangen, so erhält man für die CH-Teilstruktur in (6) eine Konfiguration  $\sigma^2_{CH}\pi^{1.76}\sigma^{0.96}$ . Dies läßt sich so interpretieren, daß der Fünfring 0.96 Elektronen in das leere  $\sigma$ -Orbital von CH<sup>+</sup> gibt, während er aus dem  $\pi$ -Orbital von CH<sup>+</sup>

wieder 0.24 Elektronen zurückerhält. Für Organometall-Verbindungen sind Bindungsverhältnisse dieser Art keineswegs ungewöhnlich<sup>[33, 34b]</sup>.



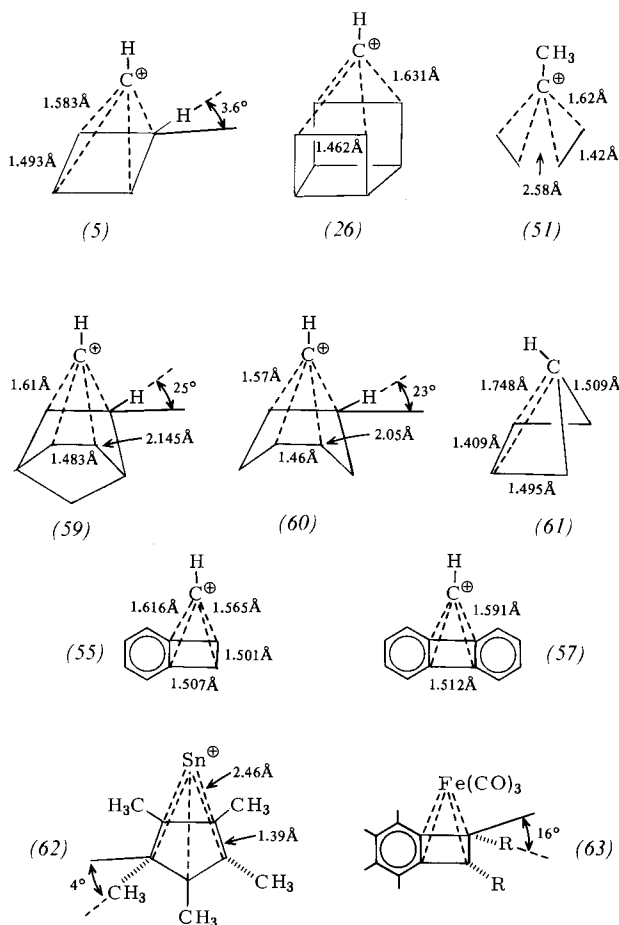
Schema 4. Ladungsverteilung an den C-Atomen bei pyramidalen Kationen [54]. Beim Dikation (6) ist die Ladungsverteilung an C- und H-Atomen angegeben.

## 2.5. Geometrie pyramidaler Ionen

Von den strukturellen Parametern pyramidaler Carbokationen sollen hier nur einige besonders signifikante erwähnt werden. 1) Der Abstand zwischen dem apicalen C-Atom und den basalen C-Atomen beträgt ca.  $1.6$  Å; dies ist die Länge einer gedehnten CC-Einfachbindung. 2) Die ursprünglichen CC-Doppelbindungen im Dien-Molekülfragment werden bei der Komplexierung mit CH<sup>+</sup> von  $1.35$  Å auf ca.  $1.48$  Å verlängert. 3) Eine Wechselwirkung der vier basalen C-Atome untereinander in der Art, daß diese im pyramidalen Kation zu einem substituierten Cyclobutan kombiniert werden, kann klar ausgeschlossen werden. So beträgt bei (51) der Abstand zwischen den gegenüberliegenden C<sub>2</sub>-Einheiten  $2.58$  Å<sup>[50]</sup>, bei (59)  $2.15$  Å<sup>[55]</sup> und beim analog strukturierten C<sub>7</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>-Ion (60)  $2.05$  Å<sup>[21, 57]</sup> (Schema 5). Ähnliche Resultate wurden für (49) und (50) erhalten<sup>[49, 50]</sup>. Bei unsymmetrisch substituierten Kationen wie (55)<sup>[52]</sup> und (31) oder (33)<sup>[32]</sup> sind die Verhältnisse komplexer; die Bindungen innerhalb des basalen Bereiches und auch die zum apicalen C-Atom sind unterschiedlich lang. Dies ist besonders ausgeprägt beim Bishomocyclopropenyl-Kation (61), das eine Mittelstellung zwischen einer Spezies mit  $3z/2e$ -Bindung (33) und einem verzerrt-pyramidalen Kation einnimmt<sup>[32]</sup>. Im Cluster-Ion (62) ist der SnC-Abstand nach einer Röntgen-Strukturanalyse gegenüber dem in (Cp)<sub>2</sub>Sn-Derivaten deutlich verkürzt (von ca.  $2.6$  Å auf  $2.46$  Å). 4) In den Kationen (5), (59) und (60) sind die basalen CH-Bindungen zum apicalen Zentrum hin abgewinkelt<sup>[20, 21, 41, 43, 45, 55, 57]</sup>. Eine solche Konformation ermöglicht vermutlich eine bessere Überlappung der Dien-Molekülorbitale mit den Orbitalen des CH<sup>+</sup>-Fragmentes.

[\*] Lumomere sind Isomere, die sich vorwiegend durch ihr LUMO voneinander unterscheiden.

Eine analoge Konformation hat auch  $B_5H_9$  (8)<sup>[15]</sup>. Bei dem permethylierten Cluster (62) hingegen sind die Methylgruppen gleichsinnig um  $4^\circ$  aus der Ebene des Fünfringes vom Metall weg abgewinkelt<sup>[38]</sup>. Dies gilt auch für die  $Fe(CO)_3$ -Komplexe (63) von Benzocyclobutadien-Derivaten. Bei (63) sind nach einer Röntgen-Strukturuntersuchung<sup>[58]</sup> sowohl die Ebene des anellierten Sechsrings als auch die beiden Substituenten R ( $t$ - $C_4H_9$ ) vom  $Fe(CO)_3$ -Zentrum nach unten abgewinkelt ( $5^\circ$  bzw.  $16^\circ$ ). – Eine befriedigende Erklärung dieser Konformativen Unterschiede zwischen Carbokationen und Boranen auf der einen und den metallorganischen Cluster-Verbindungen auf der anderen Seite wurde kürzlich gegeben<sup>[83]</sup>.



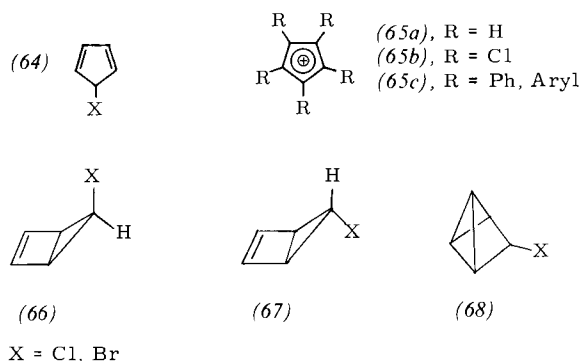
Schema 5. Ausgewählte Geometriedetails pyramidaler Kationen.

### 3. Untersuchung pyramidaler Kationen in kondensierter Phase

#### 3.1. $(CX)_5^+$ -Derivate ( $X = H, Cl, Ph, Aryl$ )

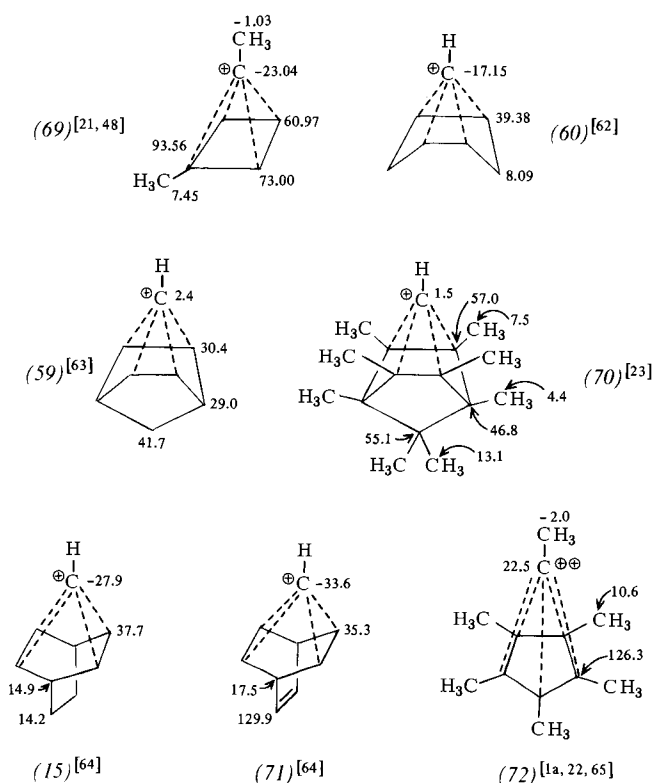
Alle Experimente, den Prototyp der pyramidalen Carbokationen, (5), zu erzeugen und zu charakterisieren, sind bisher negativ verlaufen. Das unsubstituierte Ion  $C_5H_5^+$  (65a), erhalten aus (64), liegt nach Tieftemperatur-ESR-Untersuchungen als Triplett vor<sup>[59]</sup>. Dem perchlorierten Ion  $C_5Cl_5^+$  (65b) wird ebenfalls ein Triplett-Zustand zugeschrieben<sup>[60]</sup>, während die Derivate (65c) einen Singulett-Grundzustand haben<sup>[60b, 61]</sup>. Daß aus (64) das Cyclopentadienyl-Derivat (65a) und nicht das pyramidale Kation (5) entsteht, überrascht nicht. Theoretische Überlegungen ergaben<sup>[42, 43]</sup>, daß (64) und (66) bevorzugt (65a) – oder dessen

lumomere Form (48) – liefern sollten, während (67) und (68) als potentielle Vorläufer für das pyramidale Ion (5) angesehen werden können; Experimente hierzu stehen jedoch noch aus.



#### 3.2. $^{13}C$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen

In supersaurem Medium konnten bisher die stabilen Ionen (15), (59), (60) und (69)–(72) erzeugt und einwandfrei charakterisiert werden. Das hervorstechende Merkmal in den  $^{13}C$ -NMR-Spektren dieser Kationen ist die ungewöhnliche Hochfeldverschiebung des Signals für das apicale C-Atom (Schema 6). Obwohl die Signallage sicherlich teilweise durch Spannungseffekte und sterische Überladung – z. B. bei (70) – beeinflusst wird, ist sie jedoch bei diesen Verbindungen hauptsächlich dadurch bedingt, daß das apicale C-Atom fast keine positive Ladung trägt und nahezu  $sp$ -hybridisiert ist. Die Ladung ist, wie in Abschnitt 2.4 bereits erwähnt wurde, weitgehend im basalen Bereich delokalisiert. Infolgedessen wird eine Tieffeldverschie-



Schema 6.  $^{13}C$ -NMR-Daten ( $\delta$ -Werte) einiger pyramidalen Kationen.



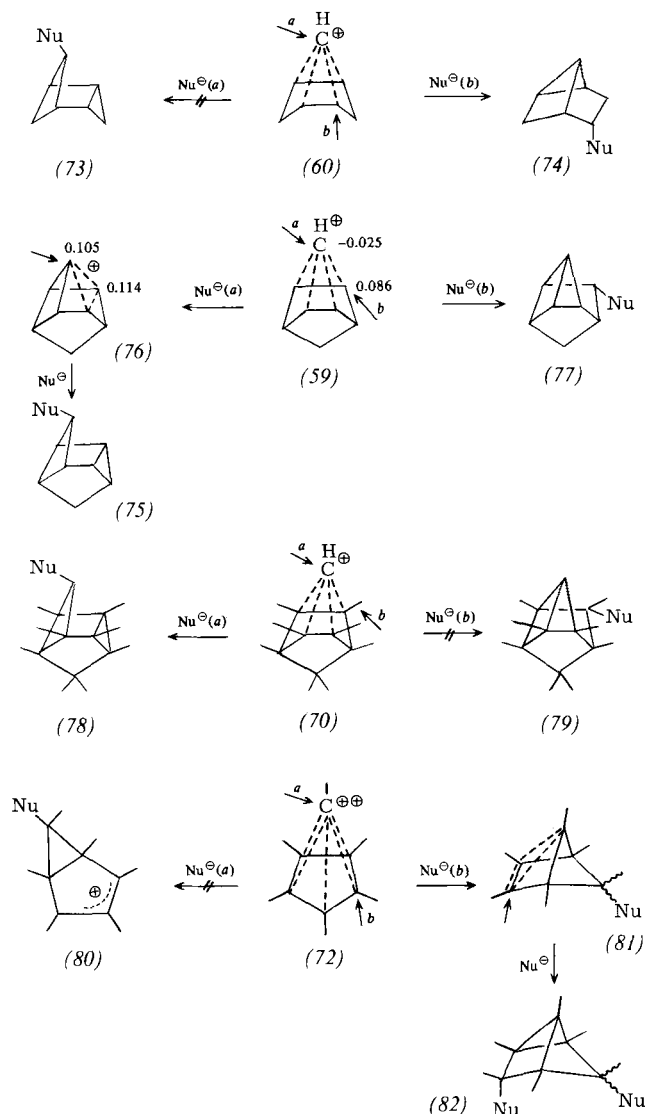
bung der Signale dieser C-Atome gefunden. Die  $sp$ -Hybridisierung des apicalen C-Atoms sollte sich auch in den  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten manifestieren, die auf Hybridisierungseffekte empfindlich ansprechen<sup>[66]</sup>. Für das apicale C-Atom in (70) beträgt  $J_{\text{C}^1\text{H}}$   $220 \pm 5 \text{ Hz}$ <sup>[67]</sup>, was den Bindungsverhältnissen bei einer pyramidalen Struktur und einem weitgehend  $sp$ -hybridisierten apicalen Zentrum entspricht<sup>[68]</sup>.

### 3.3. Abfangreaktionen mit Nucleophilen $\text{Nu}^\ominus$

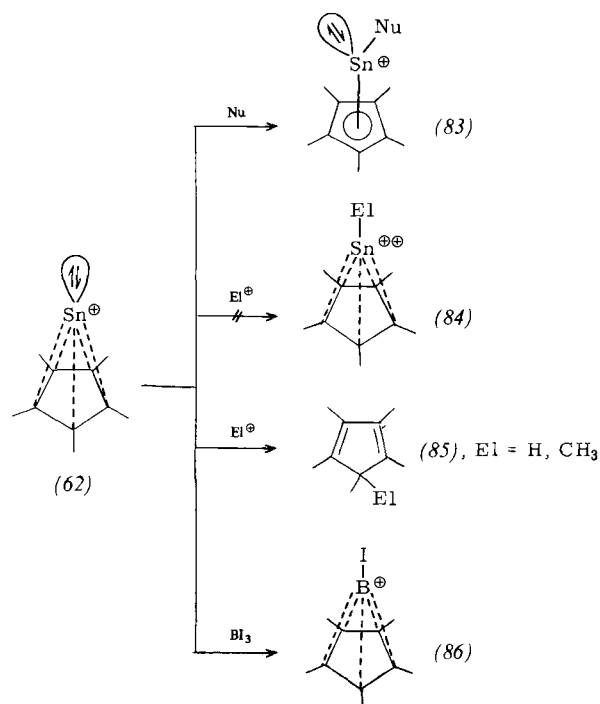
Die in Abschnitt 2.4 diskutierte Ladungsverteilung bei pyramidalen Kationen läßt erwarten, daß ein Nucleophil  $\text{Nu}^\ominus$  in einer kinetisch kontrollierten Reaktion bevorzugt an einem basalen Zentrum angreifen sollte. Tatsächlich nähert sich  $\text{Nu}^\ominus$  dem Kation (60) ausschließlich von der *endo*-Seite, so daß (74) entsteht<sup>[21,62]</sup>. Ein Angriff am apicalen Zentrum unter Erzeugung von (73) wird nicht beobachtet. Beim homologen  $\text{C}_8\text{H}_9^\oplus$ -Ion (59) ist nach der Ladungsverteilung ein ähnliches Verhalten zu erwarten. Es werden jedoch sowohl (75) als auch (77) in nahezu gleichen Ausbeuten isoliert<sup>[62,69]</sup>, d. h. (59) wird nucleophil an einem basalen und am apicalen Zentrum angegriffen. Dieses Ergebnis wird verständlich, wenn man den Reaktionsverlauf im Detail analysiert und das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität berücksichtigt<sup>[55]</sup>.

Die Umsetzung von (75),  $\text{Nu} = \text{OTos}$ , mit  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ <sup>[69a]</sup> und die Solvolyse von (75),  $\text{Nu} = \text{Cl}$ , in supersaurem Medium<sup>[70]</sup> verlaufen über das Trishomocyclopropenyl-Kation (76), das nach MINDO/3-Rechnungen<sup>[55]</sup> vom pyramidalen Kation (59) durch eine minimale Barriere von nur 0.2 kcal/mol getrennt ist<sup>[71]</sup>. Ein Nucleophil könnte daher das apicale C-Atom von der molekularen  $\text{C}_2$ -Achse in (59) „wegziehen“; die geringe Störung führt zu einer Ladungsverteilung, der (76) entspricht, so daß dann der Angriff am apicalen C-Atom keineswegs mehr ungünstig erscheint. Natürlich könnten auch andere Effekte den Angriff des Nucleophils steuern. Hierzu gehören unter anderem eine unterschiedliche Substitution im basalen und apicalen Bereich. Dies wird verdeutlicht durch einen Vergleich von (59) mit seinem permethylierten Derivat (70), das mit Nucleophilen ausschließlich am apicalen C-Atom reagiert [(70)→(78)]. (79), das Produkt eines *endo*-Angriffs an der Basis, ist nicht nachzuweisen<sup>[23,72]</sup>. Beim Dikation (72) ist der nucleophile Angriff am pyramidalen C-Atom [(72)→(80)] sowohl sterisch als auch elektronisch wenig begünstigt<sup>[1a,16,65]</sup>; deshalb reagiert (72) mit  $\text{Nu}^\ominus$  über das intermediäre konfigurationsinstabile Monokation (81) zum Tricyclus (82) (Schema 7).

Erwähnenswert ist das Verhalten des metallorganischen Kations (62) gegenüber elektrophilen und nucleophilen Agentien<sup>[38b]</sup>. (62) reagiert trotz seiner topologischen Verwandtschaft mit dem pyramidalen Dikation (73) völlig anders (Schema 8). Nucleophile greifen das Cluster-Ion am Zinnatom an [(62)→(83)], wobei die clusterartige Bindungsbeziehung verlorengeht; wahrscheinlich bleibt jedoch die *pentahapto*-Struktur (83) erhalten. Elektrophile  $\text{El}^\oplus$  reagieren nicht über das einsame Elektronenpaar am Zinnatom [(62)→(84)]; im Unterschied zur Bildung von  $(\text{CCH}_3)_6^{2+}$  (72) aus entsprechenden Monokationen ist das Dikation  $(\text{CCH}_3)_5\text{SnEl}^{2+}$  (84) nicht nachweisbar. Vielmehr



Schema 7. Abfangreaktionen pyramidaler Kationen mit Nucleophilen  $\text{Nu}^\ominus$ .



Schema 8. Reaktionen des Cluster-Ions (62) mit Nucleophilen ( $\text{Nu}$ ) und Elektrophilen ( $\text{El}$ ).

beobachtet man je nach Reagens einen Abbau des Clusters [(62)→(85)], den Austausch des apicalen Zinnatoms [(62)→(86)] oder einen Angriff von  $\text{Et}^\oplus$  am Gegenion<sup>[38b]</sup>.

## 4. Pyramidale Carbokationen in der Gasphase

### 4.1. Kohlenstoff-Scrambling und Alken-Eliminierung

Eine zunehmende Zahl von Untersuchungen theoretischer und experimenteller Natur hat in den letzten Jahren viele Hinweise geliefert, daß pyramidale Ionen eine zentrale Rolle in der Gasphasenchemie organischer Kationen spielen. Wenige Beispiele mögen dies verdeutlichen.

Metastabile  $\text{C}_5\text{H}_9^\oplus$ -Ionen – erzeugt aus diversen Vorläufern durch dissoziative Ionisierung – verlieren unimolekular Ethylen, wobei ein Allylkation entsteht. Die Verwendung doppelt  $^{13}\text{C}$ -markierter  $\text{C}_5\text{H}_9^\oplus$ -Ionen ergab zweifelsfrei (Abb. 3), daß vor der Ethylen-Abspaltung alle C-Atome statistisch gleichwertig geworden sind<sup>[49]</sup>.

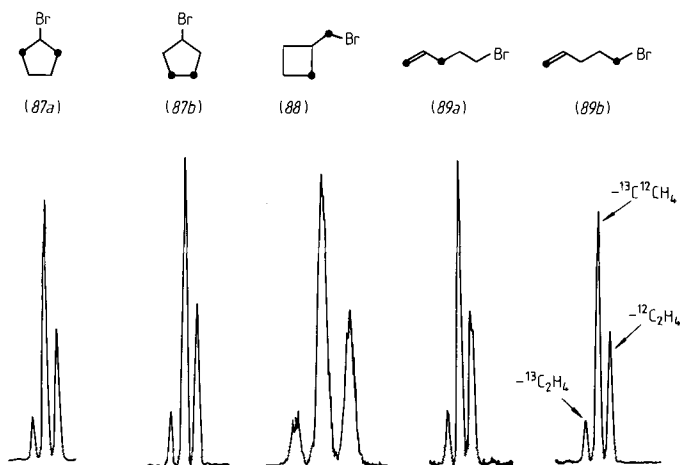


Abb. 3. Unimolekulare Ethylen-Abspaltung aus den  $[M-\text{Br}]^\oplus$ -Ionen von (87)–(89). Ein  $\bullet$  bedeutet ein  $^{13}\text{C}$ -Atom. Die Spektren wurden mit der MIKES-Methode registriert [73]. Nach einer kompletten C-Äquilibration betragen die relativen Intensitäten der durch Abspaltung von  $^{13}\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$  oder  $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$  erhaltenen Fragmente 10, 60 bzw. 30%.

Umfangreiche Modellbetrachtungen und quantenchemische Rechnungen<sup>[49]</sup> zeigen, daß das C-Scrambling im Cyclopentyl-Kation (90) sowohl über das bisectierte Cyclobutylmethyl-Kation (91) als auch über das pyramidale Kation (49) laufen kann. An der Ethylen-Abspaltung selbst scheint jedoch nur das pyramidale Ion (49) beteiligt zu sein. Elektronische Reorganisation in (49) führt zu einem Übergangszustand  $\text{TS}_3$ , dessen Struktur (92) einem partiell geöffneten Cyclopropylkation<sup>[74]</sup> entspricht, das durch ein Ethylen-Molekül „solvatisiert“ ist. Für den Prozeß  $\text{C}_5\text{H}_9^\oplus \rightarrow \text{C}_3\text{H}_5^\oplus + \text{C}_2\text{H}_4$  sind Mechanismen wie Cycloreversion [(91)→(93)] oder Zweistufenreaktionen unter Beteiligung acyclischer  $\text{C}_5\text{H}_9^\oplus$ -Ionen nach den Rechnungen energetisch wesentlich ungünstiger.

Ähnliche Resultate wurden auch für das homologe  $\text{C}_6\text{H}_{11}^\oplus$ -Ion erhalten, das unimolekular zum 1-Methylallylkation und Ethylen zerfällt<sup>[50]</sup>. Bei den aus (94)–(97) durch dissoziative Ionisierung erzeugten doppelt  $^{13}\text{C}$ -markierten  $\text{C}_6\text{H}_{11}^\oplus$ -Ionen findet man komplettes C-Scrambling, und

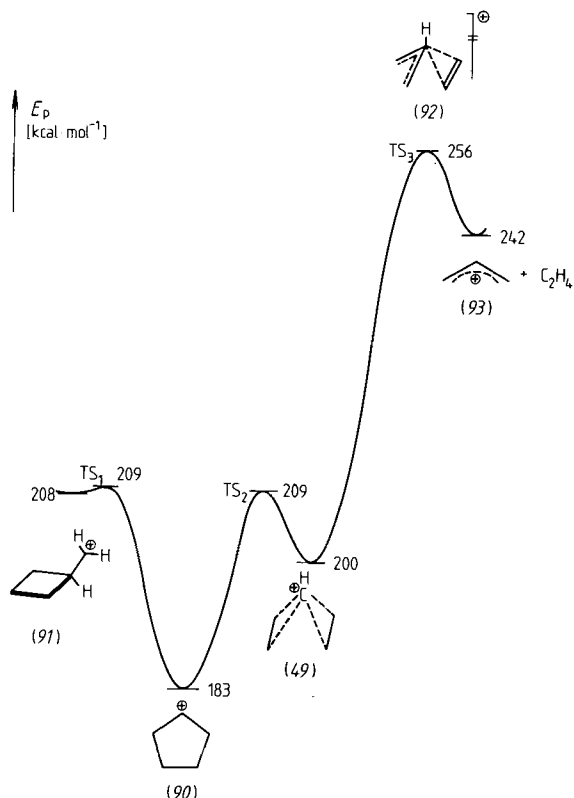
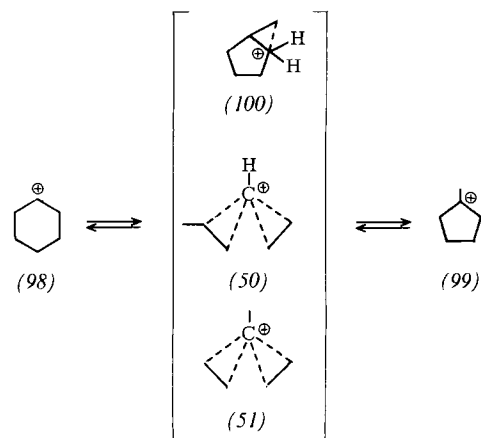


Abb. 4. Durch MINDO/3-Rechnungen erhaltenes Reaktionsprofil zur C-Äquilibration im Cyclopentyl-Kation (90) und zur Reaktion  $\text{C}_5\text{H}_9^\oplus \rightarrow \text{C}_3\text{H}_5^\oplus + \text{C}_2\text{H}_4$ .

zwar unabhängig von der Konstitution der Molekül-Ionen (Sechsring- oder Fünfring-Derivat), der Natur des zu eliminierenden Neutralteiles X ( $\text{X} = \text{COOH}$  oder  $\text{Br}$ ) und der Position der  $^{13}\text{C}$ -Markierung in den Ausgangsverbindungen (1,2- oder 1,3-Anordnung) (Abb. 5). Die Kohlenstoff-Äquilibration selbst läßt sich durch ein Gleichgewicht zwischen Cyclohexyl- (98) und 1-Methylcyclopentyl-Kationen (99) beschreiben, an dem intermediär sowohl protonierte Cyclopropan-Derivate wie (100)<sup>[75]</sup> als auch die pyramidalen Ionen (50) und (51) beteiligt sein können<sup>[50]</sup> (Schema 9).

Der energetisch günstigste Reaktionsweg für die Ethylen-Abspaltung führt via den Übergangszustand (101), der nach MNDO-Rechnungen um mindestens 11 kcal/mol



Schema 9. Isomerisierung von Cyclohexyl- (98) und 1-Methylcyclopentyl-Kationen (99).

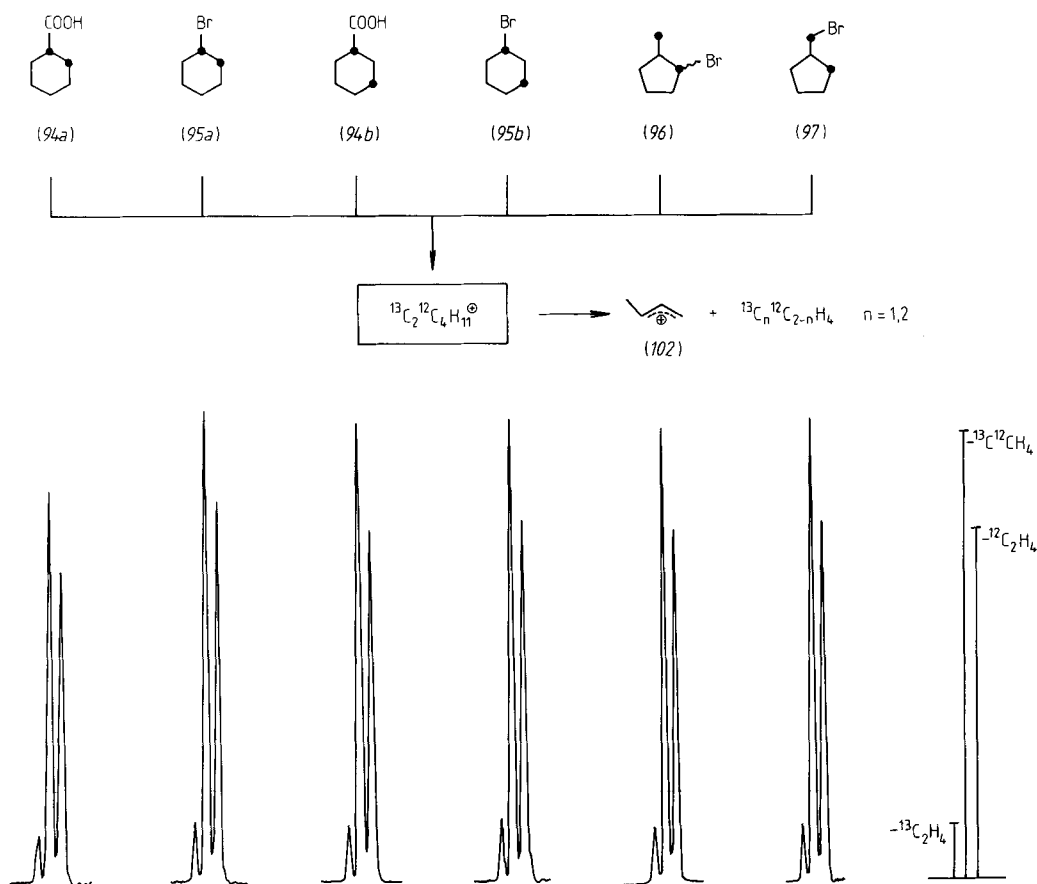
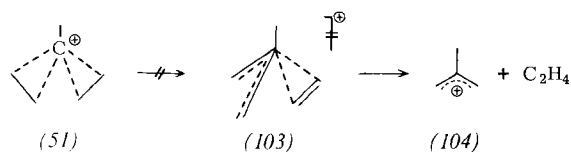
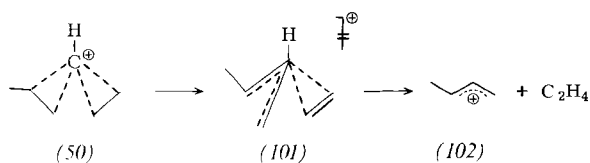


Abb. 5. MIKE-Spektren der unimolekularen Ethylen-Abspaltung aus doppelt  $^{13}\text{C}$ -markierten  $\text{C}_6\text{H}_{11}^+$ -Ionen von (94)–(97). Ein  $\bullet$  bedeutet ein  $^{13}\text{C}$ -Atom.

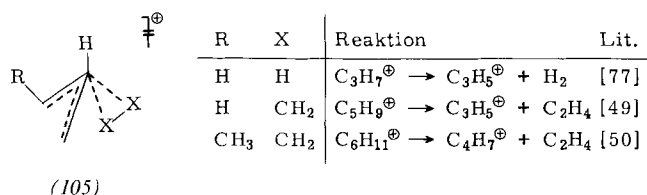
stabiler ist als das Isomer (103)<sup>[50]</sup>. (101) zerfällt dann zu  $\text{C}_2\text{H}_4$  und  $\text{C}_4\text{H}_7^+$  (Schema 10). Beim  $\text{C}_4\text{H}_7^+$ -Ion handelt es sich – wie mit mehreren experimentellen Methoden gezeigt wurde – um das 1-Methylallyl-Kation (102) und nicht um das 2-Methylallyl-Kation (104)<sup>[50,76]</sup>.



Schema 10. Unimolekulare Ethylen-Eliminierung aus  $\text{C}_6\text{H}_{11}^+$ .

Die  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Abspaltung aus  $\text{C}_3\text{H}_5^+$  und  $\text{C}_6\text{H}_{11}^+$  hat sowohl mechanistisch als auch im Hinblick auf die Strukturen der Übergangszustände eine bemerkenswerte Ähnlichkeit mit der unimolekularen  $\text{H}_2$ -Eliminierung aus  $\text{C}_3\text{H}_7^+$ , bei der ebenfalls ein Allyl-Kation entsteht<sup>[77]</sup>. Nach Experimenten und Rechnungen ist der Übergangszustand (105) ( $\text{X}=\text{H}$ ,  $\text{R}=\text{H}$ ) durch ein partiell geöffnetes Cyclopropyl-Kation charakterisiert, das durch  $\text{H}_2$  „solvatisiert“ ist. Bei der Reaktion  $\text{C}_3\text{H}_7^+ \rightarrow \text{C}_3\text{H}_5^+ + \text{H}_2$  handelt es sich um das erste Beispiel einer Kopplung von zwei symmetrieerlaubten Pro-

zessen, nämlich der Öffnung eines Cyclopropyl-Kations zum Allyl-Kation und der simultanen cheletropen Eliminierung von  $\text{H}_2$ <sup>[77]</sup>.

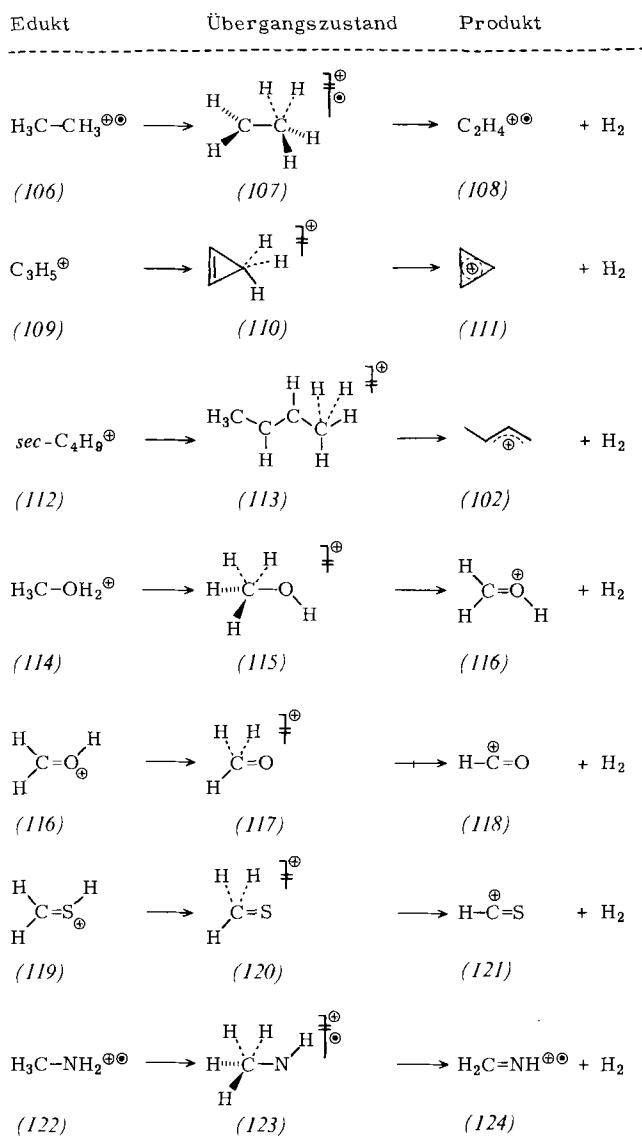


(105)

#### 4.2. $\text{H}_2$ -„solvatisierte“ Übergangszustände

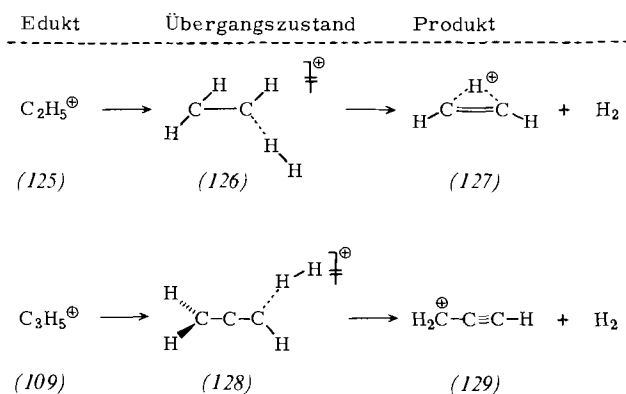
Übergangszustände, die wie (105) formal  $\text{H}_2$ -„solvatisierte“ Kationen sind, wurden auch bei mehreren anderen unimolekularen Gasphasenreaktionen diskutiert<sup>[79]</sup> (Schema 11). Gemeinsam ist allen Reaktionen, daß sie als eine Kombination von [1,2]-H-Wanderung und [1,1]- $\text{H}_2$ -Eliminierung angesehen werden können, wobei für den Übergangszustand der Eliminierung eine „side-on“-Komplexierung des Kations mit  $\text{H}_2$  charakteristisch ist. Die resultierenden Spezies entsprechen mit Ausnahme von (117) und (120) verzerrten Derivaten des Methanium-Ions  $\text{CH}_5^+$ . Den in Schema 11 aufgeführten Prozessen ist gemeinsam, daß die bei der unimolekularen  $\text{H}_2$ -Abspaltung freigesetzte Translationsenergie,  $E_{\text{T}}$ <sup>[79]</sup>, einen sehr hohen Anteil der Aktivierungsenergie der Rückreaktion ausmacht<sup>[79b-d,80]</sup>. Dies ist vermutlich eine direkte Konsequenz der repulsiven Natur<sup>[81]</sup> der jeweiligen Übergangszustände und ferner einer ineffizienten Kopplung der imaginären Normal-

schwingung zwischen dem ionisierten und dem Neutralteil des Komplexes.



Schema 11. Unimolekulare  $\text{H}_2$ -Eliminierung via „side-on“-komplezierte Übergangszustände.

Fundamental verschieden von den „side-on“-koordinierten Übergangszuständen in Schema 11 sind jene, die zum Vinyl-Kation (127) und dem Propargylium-Ion (129) füh-



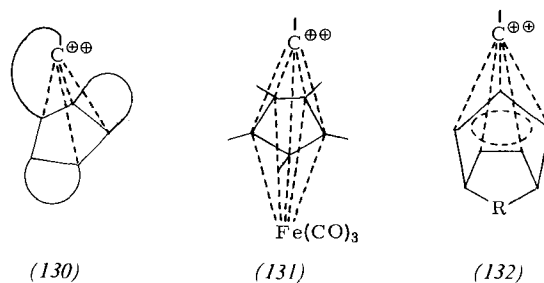
Schema 12. Unimolekulare  $\text{H}_2$ -Eliminierung via „end-on“-komplezierte Übergangszustände.

ren. Sie sind nicht durch fünffach-koordinierte C-Atome charakterisiert, sondern durch eine „end-on“-Komplexierung der jeweiligen Kationen durch  $\text{H}_2$ <sup>[78]</sup> (Schema 12).

## 5. Ausblick

Pyramidale Kationen können heute als *die* Bindeglieder zwischen der Organischen und der Anorganischen Chemie angesehen werden. Solche Ionen lassen sich aus entsprechenden Vorläufern bei richtig gewählten Bedingungen, z. B. in supersaurem Medium, als stabile Spezies erzeugen und spektroskopisch untersuchen. Sie kommen als Transienten bei Solvolysen vor, und sie haben in den letzten Jahren das Studium der Gasphasenchemie interessanter gemacht. Es ist die polyedrische Gestalt und die somit mögliche Ladungsverteilung auf „kugelartigen“ Flächen, die das Auftreten pyramidaler Kationen – vor allem in der Gasphase – begünstigt. Phänomene wie z. B. das C-Scrambling, die oft beobachtet werden, aber eigentlich nie überzeugend erklärt werden konnten, lassen sich mit dem Konzept pyramidaler Ionen plausibel deuten. Auch scheinbar verschiedenartige Prozesse wie z. B. die unimolekulare Eliminierung von  $\sigma$ - (wie  $\text{H}_2$ ) oder  $\pi$ -Liganden (wie Alkene) können einheitlich beschrieben werden, wenn pyramidal strukturierte Zwischenstufen und Übergangszustände angenommen werden.

Im Hinblick auf die (mögliche?) Synthese von Verbindungen mit neuen Strukturtypen sollten die bereits bekannten pyramidalen Kationen die Phantasie der Chemiker anregen. Attraktive Ziele wären: die ungeladenen Carbaborane mit hypervalentem Kohlenstoff wie (23)<sup>[13]</sup>, futuristische Gebilde mit polycyclischem Gerüst wie (130) oder mit einer invertierten Sandwich-Struktur wie (131)<sup>[1,82]</sup> und nicht zuletzt pyramidale Dikationen mit fluktuierenden Strukturen wie (132)<sup>[19]</sup>,  $\text{R}=\text{HC}\equiv\text{CH}$ ,  $o\text{-C}_6\text{H}_4$  etc.



Sicherlich ist nicht jedes Carbonium-Ion pyramidal, wie auch nicht alle Carbokationen die von manchen Chemikern verpönte „Rokoko“-Topologie<sup>[15]</sup> besitzen. So sagt bereits die graphentheoretische Analyse<sup>[19]</sup> im Hinblick auf die Möglichkeit pyramidaler Strukturen voraus, daß für Carbonium-Ionen grundsätzlich keine *clos*- und *arachno*-Cluster zu erwarten sind, und Modellrechnungen<sup>[24]</sup> zeigen, daß beim Übergang von der Gasphase (dem lösungsmittelfreien Idealzustand) zur kondensierten Phase (dem weit häufigeren Realzustand) das Stabilitätsverhältnis von pyramidalen und klassischer Struktur durch Solvatationseffekte leicht umgekehrt wird.

Die in diesem Aufsatz zitierten eigenen Arbeiten wurden großzügig von dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt Schw 221/5, 6-2), der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin und der Schering AG gefördert und im wesentlichen von meinem Mitarbeiter, Dipl.-Chem. Wilfried Franke, realisiert, wofür an dieser Stelle zu danken eine Freude ist. – Dem Churchill College, Cambridge, gebührt Dank für die Gewährung einer Overseas Fellowship (1981); während des Aufenthalts in Cambridge wurde dieser Aufsatz fertiggestellt. – Dankbar zu erwähnen sind viele anregende Diskussionen mit den Kollegen R. G. Cooks (Purdue), T. Gäumann (Lausanne), P. von R. Schleyer (Erlangen) und D. H. Williams (Cambridge).

Eingegangen am 8. Juli 1981 [A 390]

- [1] a) H. Hogeveen, P. W. Kwant, *Acc. Chem. Res.* **8**, 413 (1975); b) H. C. Brown (mit Kommentaren von P. von R. Schleyer): *The Nonclassical Ion Problem*, Plenum Press, New York 1977, Kapitel I, S. 17.
- [2] a) R. N. Grimes: *Carboranes*, Academic Press, New York 1970; b) W. N. Lipscomb, *Acc. Chem. Res.* **7**, 257 (1973); c) K. Wade, *Chem. Br.* **11**, 177 (1975); *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **18**, 1 (1976); *New Sci.* **1974**, 615; d) R. E. Williams, *Inorg. Chem.* **10**, 210 (1971); e) R. W. Rudolph, *Acc. Chem. Res.* **9**, 446 (1976).
- [3] T. P. Nevell, E. de Salas, C. L. Wilson, *J. Chem. Soc.* **1939**, 1188.
- [4] a) S. Winstein, D. S. Trifan, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 2953 (1949); b) S. Winstein, *Q. Rev. Chem. Soc.* **23**, 1411 (1969).
- [5] G. A. Olah, *Angew. Chem.* **85**, 183 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12**, 173 (1973).
- [6] a) D. M. Brouwer, H. Hogeveen, *Prog. Phys. Org. Chem.* **9**, 179 (1972); b) H. Hogeveen, *Adv. Phys. Org. Chem.* **10**, 29 (1973); c) H. Hogeveen, E. M. G. A. van Kruchten, *Top. Curr. Chem.* **80**, 89 (1979).
- [7] G. A. Olah, P. von R. Schleyer: *Carbonium Ions*, Vol. I–IV, Wiley-Interscience, New York 1968.
- [8] a) V. L. Tal'rose, A. K. Lyubimova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **86**, 909 (1952); b) V. L. Tal'rose, E. L. Frankkevitch, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 2344 (1958); c) F. H. Field, M. S. B. Munson, *ibid.* **87**, 3289 (1965); d) K. Hiraoaka, P. Kebarle, *ibid.* **98**, 6119 (1976); e) R. Houriet, G. Parisod, T. Gäumann, *ibid.* **99**, 3599 (1977).
- [9] a) G. A. Olah: *Carbocations and Electrophilic Reactions*, Wiley-Interscience, New York 1974; b) G. A. Olah, R. H. Schlosberg, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 2726 (1968).
- [10] a) Siehe z. B.: M. Saunders, M. R. Kates, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 6867 (1980); b) W. Kirmse, *Top. Curr. Chem.* **80**, 125 (1979).
- [11] a) G. A. Olah, A. M. White, J. R. DeMember, A. Commeyras, C. Y. Lui, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 4627 (1970); b) R. K. Lustgarten, M. Brookhart, S. Winstein, P. G. Gassman, D. S. Patton, H. G. Richey, J. D. Nichols, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1699; c) S. Masamune, E. N. Cain, R. Vukov, S. Takada, N. Nakatsuka, *Chem. Commun.* **1969**, 243.
- [12] a) R. M. Coates, E. R. Fretz, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 2538 (1975); b) W. L. Jorgensen, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3033; c) H. C. Brown, M. Ravindranathan, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 299 (1977); d) R. M. Coates, E. R. Fretz, *ibid.* **99**, 297 (1977).
- [13] Siehe z. B.: a) S. Yoneda, Z. Yoshida, S. Winstein, *Tetrahedron* **28**, 2395 (1972); b) M. D. Sejcik, J. M. S. Henis, P. P. Gaspar, *J. Chem. Phys.* **61**, 4321 (1974); c) W. Th. A. M. van der Lugt, P. Ros, *Chem. Phys. Lett.* **4**, 389 (1969); d) H. Kollmar, H. O. Smith, *ibid.* **5**, 7 (1970); e) V. Dyczmos, V. Staemmler, W. Kutzelnigg, *ibid.* **5**, 361 (1970).
- [14] W. N. Lipscomb: *Boron Hydrides*, Benjamin, New York 1963.
- [15] W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **22**, 985 (1954).
- [16] a) H. Hogeveen, P. W. Kwant, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 2208 (1974); b) H. Hogeveen, E. M. G. A. van Kruchten, *J. Org. Chem.* **46**, 1350 (1981).
- [17] J. Hasse, *Z. Naturforsch. A* **28**, 785 (1973).
- [18] J. P. Pasinski, R. A. Beandet, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 928.
- [19] A. T. Balaban, D. H. Rouvray, *Tetrahedron* **36**, 1851 (1980).
- [20] W. D. Stohrer, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 1661 (1972).
- [21] S. Masamune, *Pure Appl. Chem.* **44**, 861 (1975).
- [22] Hart [23] hat diese Betrachtung noch weiter formalisiert. Er gibt zu bedenken, ob nicht ganz allgemein die Wechselwirkung von  $\text{CH}^+$  mit beliebigen 4e-Systemen zu „stabilen“ Molekulararrangements führen könnte. So ließe sich z. B. Tetrahedran (13) als die kovalente Form der Wechselwirkung von  $\text{CH}^+$  mit dem antiaromatischen Cyclopropenyl-Anion (12) verstehen, während die  $\text{C}_{4v}$ -Symmetrie des Methanion-Ions (1) aus einer Wechselwirkung von  $\text{CH}^+$  mit zwei  $\sigma_{\text{H-C}}$ -Bindungen resultierte. Wie weit eine solche Betrachtung gerechtfertigt ist, steht noch aus. – Für die Benennung pyramidalen Kationen hat Jorgensen [24] Regeln vorgeschlagen, die sich eng an die von Cotton [25] für Organometallkomplexe benutzte Nomenklatur anlehnen. Das heißt, den Positionen der  $\text{CH}^+$ -Gruppe folgt der Term „tetrahapto“ ( $\eta^4$ ), dann der Name des 4e-Systems und schließlich der Name des apicalen Fragments. (5) ist also ein Tetrahapto-cyclobutadienmethinyl-Kation, (6) ein Pentahapto-cyclopentadienylmethinyl-Kation, während z. B. der Cluster (15) aus  $\text{CH}^+$  und Bicyclo[2.2.2]octadien (14) als 2,3,5,6-Tetrahapto-bicyclo[2.2.2]octadienmethinyl-Kation zu bezeichnen wäre.
- [23] H. Hart, M. Kuznya, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6436 (1974).
- [24] W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4272 (1977).
- [25] F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 6230 (1968).
- [26] C. Cone, M. J. S. Dewar, D. Landman, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 372 (1977).
- [27] S. Winstein, C. Ordroneau, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 2084 (1960).
- [28] a) K. L. Rinehardt, Jr., A. C. Buchholz, G. E. van Lear, H. L. Cantrill, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 2983 (1968); b) K. L. Rinehardt, A. Siegel, *158. Nat. Meet. Am. Chem. Soc.*, New York 1969, Abstr. ORG N 66.
- [29] a) R. K. Lustgarten, M. Brookhart, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 2347 (1972); b) P. R. Story, L. C. Snyder, D. C. Douglas, E. W. Anderson, R. L. Kornegay, *ibid.* **85**, 3630 (1963).
- [30] a) Lit. [1a]; b) Lit. [1b], Kapitel 14.5.
- [31] P. von R. Schleyer in Lit. [1b], S. 18.
- [32] R. Houriet, H. Schwarz, W. Zummack, J. G. Andrade, P. von R. Schleyer, *Nouv. J. Chim.*, im Druck.
- [33] M. Elia, M. M. L. Chen, D. M. P. Mingos, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **15**, 1148 (1976).
- [34] Übersichten: a) Lit. [2c]; b) M. Elia, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **14**, 1058 (1975); c) R. Pettit, *Pure Appl. Chem.* **17**, 253 (1968); d) A. Efraty, *Chem. Rev.* **77**, 691 (1977).
- [35] M. L. H. Green, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. London* **1959**, 3753.
- [36] a) M. R. Churchill, K. Gold, *Chem. Commun.* **1968**, 693; *Inorg. Chem.* **8**, 401 (1969); b) A. Almenniagen, A. Haaland, K. Wahl, *Acta Chem. Scand.* **23**, 1145 (1969); c) D. C. Andrews, G. Davidson, *J. Organomet. Chem.* **43**, 393 (1972); d) D. C. Andrews, G. Davidson, D. A. Duce, *ibid.* **97**, 95 (1975); e) E. S. Magyar, C. P. Lillya, *ibid.* **116**, 99 (1976).
- [37] a) J. J. Gajewski, M. J. Chang, *J. Org. Chem.* **43**, 765 (1978); b) J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer, H. B. Schlegel, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3393.
- [38] a) P. Jutzi, F. Kohl, P. Hofmann, C. Krüger, Y. H. Tsay, *Chem. Ber.* **113**, 757 (1980); b) P. Jutzi in *Festschrift: 30 Jahre Fonds der Chemischen Industrie*, Verband der Chemischen Industrie, Frankfurt 1980, S. 37.
- [39] a) M. Speranza, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 1983; b) M. Tasaka, M. Ogata, H. Ichikawa, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 1885 (1981); c) R. Dickinson, D. H. Williams, *J. Chem. Soc. B* **1971**, 249.
- [40] a) A. S. Siegel, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 4113; b) H. Wynberg, R. M. Kellogg, H. Van Driel, G. E. Berkhuys, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3501 (1967); c) F. De Jong, H. J. M. Sinnige, M. J. Janssen, *Org. Mass Spectrom.* **3**, 1539 (1970).
- [41] S. Yoneda, Z. Yoshida, *Chem. Lett.* **1972**, 607.
- [42] H. Kollmar, H. O. Smith, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5834 (1973).
- [43] M. J. S. Dewar, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5836 (1973).
- [44] Dies bezieht sich auf Singulett-Zustände. Der Triplett-Zustand von (48) ist nach MINDO/3-Rechnungen um 1.6 kcal/mol stabiler als der Singulett-Zustand.
- [45] W. J. Hehre, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5837 (1973).
- [46] H. J. Köhler, H. Lischka, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 3479 (1979).
- [47] R. Hoffmann, persönliche Mitteilung, zit. in [48].
- [48] S. Masamune, M. Sakai, H. Ona, A. J. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 8956 (1972).
- [49] a) W. Franke, H. Schwarz, H. Thies, J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer, W. J. Hehre, M. Saunders, G. Walker, *Angew. Chem.* **92**, 488 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19**, 485 (1980); b) *Chem. Ber.* **114**, 2808 (1981).
- [50] W. Franke, G. Frenking, H. Schwarz, R. Wolfschütz, *Chem. Ber.* **114**, Nr. 11 (1981).
- [51] Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang, daß nach unseren Erfahrungen [50] nach MINDO-Rechnungen die Bildungsenthalpien pyramidalen Kationen (Grund- wie Übergangszustände) um 25–36 kcal/mol höher sind als nach MINDO/3-Rechnungen.
- [52] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, G. Liang, P. W. Westerman, K. Kunde, J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4485 (1980).
- [53] Zur „Antiaromatizität“ siehe: R. Breslow, *Acc. Chem. Res.* **6**, 393 (1973).
- [54] Diese Resultate erhält man unabhängig von dem benutzten Rechenverfahren; Abweichungen betreffen nur die Absolutwerte. Die hier zitierten Ladungen wurden jeweils durch MINDO/3-Rechnungen erhalten, ausgenommen hiervon ist das Dikation (6).
- [55] C. W. Jefford, J. Mareda, J.-C. Perlbacher, U. Burger, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 1370 (1979).
- [56] H. T. Jonkman, W. C. Nieuwport, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1671.
- [57] K. Morio, S. Masamune, *Chem. Lett.* **1974**, 1107.

- [58] H. Straub, G. Döring, W. Winter, Z. Naturforsch. B 34, 125 (1979).
- [59] M. Saunders, R. Berger, A. Jaffe, J. M. McBride, J. O'Neill, R. Breslow, J. M. Hoffman, Jr., C. Perchonock, E. Wasserman, R. S. Hutton, V. J. Kuck, J. Am. Chem. Soc. 95, 3017 (1973).
- [60] a) R. Breslow, R. Hill, E. Wasserman, J. Am. Chem. Soc. 86, 5349 (1964); b) R. Breslow, H. W. Chang, R. Hill, E. Wasserman, *ibid.* 89, 1112 (1967).
- [61] a) R. Breslow, H. W. Chang, W. A. Yager, J. Am. Chem. Soc. 85, 2033 (1963); b) W. Broser, H. Kurreck, P. Siegle, Chem. Ber. 100, 788 (1967); c) W. Broser, P. Siegle, H. Kurreck, *ibid.* 101, 69 (1968).
- [62] S. Masamune, M. Sakai, A. V. Kemp-Jones, H. Ona, A. Venot, T. Nakashima, Angew. Chem. 85, 829 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 769 (1973).
- [63] A. V. Kemp-Jones, N. Nakamura, S. Masamune, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974, 109.
- [64] R. M. Coates, E. R. Fretz, Tetrahedron Lett. 1977, 1955.
- [65] H. Hogeveen, P. W. Kwant, Tetrahedron Lett. 1973, 1665.
- [66] J. B. Stothers: Carbon-13 NMR Spectroscopy, Academic Press, New York 1972, S. 331.  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten betragen für Kopplungen zwischen  $\text{sp}^3$ -,  $\text{sp}^2$ - und  $\text{sp}$ -Zentren ca. 125, 160 bzw. 250 Hz. Siehe auch W. A. Bingel, W. Lüttke, Angew. Chem. 93, 944 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, 899 (1981).
- [67] H. Hart, R. Willer, Tetrahedron Lett. 1978, 4189.
- [68] Es sollte nicht unerwähnt bleiben, daß einzelne spektroskopische Befunde auch mit der Existenz von rasch äquilibrierenden Systemen verträglich wären. Eine genaue Analyse aller experimentellen und spektroskopischen Daten unter Einbeziehung der theoretischen Resultate legt jedoch den Schluß nahe, daß die Ionen (15), (59), (60) und (69)–(72) Potentialminima entsprechen.
- [69] a) R. M. Coates, K. Yano, Tetrahedron Lett. 1972, 2289; b) W. Kirmse, T. Olbricht, Chem. Ber. 108, 2616 (1975); c) X. Creary, J. Org. Chem. 40, 3326 (1975).
- [70] a) S. Masamune, M. Sakai, A. V. Kemp-Jones, T. Nakashima, Can. J. Chem. 52, 855, 858 (1974); b) W. L. Jorgensen, Tetrahedron Lett. 1976, 3029.
- [71] (59) ist nach MINDO/3-Rechnungen um 2.8 kcal/mol stabiler als (77) (Lit. [55]).
- [72] H. Hart, M. Kuzuya, J. Am. Chem. Soc. 94, 8958 (1972).
- [73] MIKES ist das Acronym für Mass Analyzed Ion Kinetic Energy Spectroscopy; zur Methode siehe: a) J. H. Beynon, R. G. Cooks, J. W. Amy, W. E. Baitinger, T. Y. Ridley, Anal. Chem. 45, 1023 A (1973); b) U. P. Schlunegger, Angew. Chem. 87, 731 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 679 (1975); c) K. Levens, H. Schwarz, *ibid.* 88, 589 (1976) bzw. 15, 509 (1976).
- [74] a) U. Schöllkopf, K. Fellenberger, M. Patsch, P. von R. Schleyer, T. Su, G. W. van Dine, Tetrahedron Lett. 1967, 3639; b) G. A. Olah, D. B. Ledlie, M. G. Costopolous, J. Am. Chem. Soc. 99, 4196 (1973); c) U. Schöllkopf, Angew. Chem. 80, 603 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 588 (1968); d) W. Kutzelnigg, Tetrahedron Lett. 1967, 4965; e) D. T. Clark, G. Smale, Tetrahedron 25, 13 (1969); f) W. Kirmse, T. Engbert, Angew. Chem. 91, 240 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 228 (1979); g) Lit. [50].
- [75] M. Saunders, P. Vogel, E. L. Hagen, J. Rosenfeld, Acc. Chem. Res. 6, 53 (1973).
- [76] B. J. Stapleton, R. D. Bowen, D. H. Williams, Tetrahedron 34, 259 (1978).
- [77] H. Schwarz, W. Franke, J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer, Tetrahedron 35, 1969 (1979).
- [78] a) M. J. S. Dewar, H. S. Rzepa, J. Am. Chem. Soc. 99, 7432 (1977); b) D. A. Krause, R. J. Day, W. L. Jorgensen, R. G. Cooks, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 27, 227 (1978); c) R. J. Day, D. A. Krause, W. L. Jorgensen, R. C. Cooks, *ibid.* 30, 83 (1979); d) R. J. Day, R. G. Cooks, *ibid.* 35, 293 (1980).
- [79] a) R. G. Cooks, J. H. Beynon, R. M. Caprioli, G. R. Lester: Metastable Ions, Elsevier, Amsterdam 1973; b) D. H. Williams, Acc. Chem. Res. 10, 280 (1977); c) R. D. Bowen, D. H. Williams, H. Schwarz, Angew. Chem. 91, 484 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 451 (1979).
- [80] a) J. L. Holmes, A. D. Osborne, G. M. Weese, Org. Mass Spectrom. 10, 867 (1975); b) G. Huistendahl, D. H. Williams, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1975, 881; c) J. Am. Chem. Soc. 96, 6753, 6755 (1974); d) W. T. Huntress, Jr., D. K. Sen Sharma, K. R. Jennings, M. T. Bowers, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 24, 25 (1977).
- [81] a) J. C. Polanyi, Acc. Chem. Res. 5, 161 (1972); b) T. Carrington, J. C. Polanyi in J. C. Polanyi: MTP Int. Rev. Sci. Phys. Chem., Ser. 1, Vol. 9, University Park Press, Baltimore 1972; c) N. W. Cole, G. J. Rickard, J. R. Christie, P. J. Derrick, Org. Mass Spectrom. 14, 337 (1979).
- [82] Für mit (131) verwandte Organometall-Verbindungen siehe: a) V. R. Müller, L. G. Sneddon, D. C. Beer, R. N. Grimes, J. Am. Chem. Soc. 96, 3090 (1974); b) L. G. Sneddon, D. C. Beer, R. N. Grimes, *ibid.* 95, 6623 (1973).
- [83] E. D. Jennis, P. von R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc., im Druck.

## Physikalische Mikroanalyse von Festkörpern – allgemeine Bedeutung, neuere Entwicklungen und Limitierungen

Von Manfred Grasserbauer<sup>[\*]</sup>

Die Charakterisierung von stofflichen Systemen mit physikalischen Methoden („Physikalische Analyse“) ist eines der wichtigsten und zukunftssträchigsten Gebiete der Analytischen Chemie. Bedeutende Entwicklungstrends zielen auf eine Erhöhung des Informationsgehaltes der analytischen Signale durch Anwendung mathematischer Verfahren und auf die Untersuchung extrem kleiner Stoffmengen (Mikroanalyse) sowie Konzentrationen (Spurenanalyse). Auf dem Gebiet der Mikrobereichs- und Oberflächenanalyse ermöglichen beispielsweise neue Entwicklungen der analytischen Methodik und der Analysenstrategie die direkte Verbindungsidentifizierung einzelner Phasen in Feststoffen, die quantitative Elementaranalyse von Aerosolteilchen im Submikrometerbereich (Identifizierung von Asbestfasern) und die hochempfindliche Verteilungsanalyse von Spurenelementen in Halbleitern. Wichtige technisch-wissenschaftliche Probleme können so geklärt werden.

### 1. Definition, Bedeutung und allgemeine Charakteristika der physikalischen Mikroanalyse

Ausgehend von der Einteilung der Analytischen Chemie in chemische, physikalische und biologische Analyse nach

Malissa<sup>[1]</sup> und der von einer Gruppe der Working Party on Analytical Chemistry (WPAC) der Federation of European Chemical Societies (FECS) empfohlenen Definition der Analytischen Chemie<sup>[2]</sup> kann man das Gebiet der physikalischen Analyse folgendermaßen abgrenzen:

„Physikalische Analyse ist die Wissenschaft der Gewinnung und Auswertung von chemischer Information über materielle Systeme mit physikalischen Reagentien“.

[\*] Prof. Dr. M. Grasserbauer  
Institut für Analytische Chemie der Technischen Universität  
Getreidemarkt 9, A-1060 Wien (Österreich)