

# Stabile Carbodikationen\*\*

Von G. K. Surya Prakash, Tarik N. Rawdah und George A. Olah\*

Mit den gleichen Methoden, die zur Erzeugung und Untersuchung stabiler Carbomonokationen entwickelt worden sind, lassen sich auch Carbodikationen studieren. In diesem Fortschrittsbericht werden sowohl klassische Carbodikationen mit dreibindigen Kohlenstoffatomen als auch nichtklassische Carbodikationen mit hexakoordinierten Kohlenstoffatomen behandelt. Alle diese Spezies wurden bei tiefer Temperatur in supersauren Medien untersucht. Zur Strukturaufklärung dienten hauptsächlich <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie.

## 1. Einleitung

Um die Jahrhundertwende weckten die bahnbrechenden Arbeiten von *Norris, Kehrmann, Baeyer et al.* über Triarylcarenium-Ionen großes Interesse an positiv geladenen Kohlenstoffverbindungen<sup>[1,2]</sup>. Es blieb jedoch späteren Forschern (zwischen 1920 und 1960) wie *Meerwein, Ingold, Hughes, Whitmore, Bartlett* und *Winstein* überlassen, das moderne Konzept der Carbokationen zu formulieren, das sich in erster Linie auf indirekte kinetische und stereochemische Hinweise stützte<sup>[3]</sup>. Wir fanden Anfang der sechziger Jahre Methoden, eine Vielfalt von Carbokationen in superaciden Systemen zu erzeugen und zu beobachten<sup>[3]</sup>. Heute ist eine bemerkenswerte Zahl von Carbokationen bekannt, die nicht nur als Zwischenstufen bei chemischen Reaktionen nachgewiesen, sondern in den meisten Fällen auch als langlebige Spezies in Lösungen des genannten Typs „isoliert“ werden konnten. Die Struktur dieser Carbokationen wurde durch NMR-, UV-, IR-, Raman- und Photoelektronen-Spektroskopie gesichert<sup>[3]</sup>.

Das Interesse an Carbokationen beschränkte sich früher im wesentlichen auf einfach positiv geladene Spezies (Carbomonokationen). Zweifach positiv geladene Spezies (Carbodikationen) wurden erst in jüngerer Zeit untersucht. Immer noch sehr wenig Informationen gibt es über mehrfach positiv geladene Kohlenstoffverbindungen (Carbopolykationen).

Carbodikationen sind in der Gasphase bei massenspektroskopischen Untersuchungen häufig beobachtet worden, doch ließen sich dabei keinerlei Informationen über ihre Struktur gewinnen. Über die ersten arylstabilisierten Carbodikationen in Lösung haben *Hart et al.*<sup>[4]</sup> sowie *Volz et al.*<sup>[5]</sup> unabhängig voneinander Anfang der sechziger Jahre berichtet. Alkandiyl-Dikationen, bei denen die positiven Ladungen durch zwei Kohlenstoffatome voneinander getrennt sind, wurden erstmals von *Olah et al.*<sup>[6]</sup> Mitte der

sechziger Jahre hergestellt. Seitdem waren die Carbodikationen Gegenstand zahlreicher experimenteller und theoretischer Arbeiten. Es sind zwar viele Carbodikationen mit stark unterschiedlichen Strukturmerkmalen untersucht worden, doch ist ihre Zahl, verglichen mit der der Carbomonokationen, immer noch klein. Wie bei den Carbomonokationen wurden sowohl klassische Carbodikationen (mit dreibindigem Kohlenstoff) als auch nichtklassische Carbodikationen (mit penta- und höherkoordiniertem Kohlenstoff) erzeugt und vorwiegend NMR-spektroskopisch untersucht. Aromatische Carbodikationen sind bekannt, homoaromatische noch nicht.

In unserem Fortschrittsbericht beschränken wir uns auf diejenigen Untersuchungen, die sich mit stabilen, langlebigen Carbodikationen in supersauren Lösungen befassen. Wir diskutieren weder die massenspektroskopische Beobachtung von Carbodikationen in der Gasphase noch quantenmechanische Berechnungen.

## 2. Erzeugung von Carbodikationen

Carbodikationen werden meist durch „Ionisierung“ von Dihalogeniden (Fluoriden, Chloriden) oder anderen Vorstufen erzeugt, und zwar in Supersäuren wie HF/SbF<sub>5</sub>, FSO<sub>3</sub>H, FSO<sub>3</sub>H/SbF<sub>5</sub> („Magische Säure“) oder SbF<sub>5</sub> in sehr schwach nucleophilen Lösungsmitteln wie SO<sub>2</sub>ClF oder SO<sub>2</sub> bei 0 bis –120 °C. In den meisten Fällen führen höhere Temperaturen zu Zersetzung, Polymerisation oder Umlagerung. In einigen speziellen Fällen können Carbodikationen auch durch Ionisierung von Diolen in Supersäuren erhalten werden.

Eine zweite wichtige Methode zur Herstellung von Carbodikationen ist die chemische Oxidation von elektronenreichen Verbindungen. Einige Alkene und Arene setzen sich mit SbF<sub>5</sub> bei niedrigen Temperaturen in Lösungsmitteln wie SO<sub>2</sub> oder SO<sub>2</sub>ClF unter Zwei-Elektronen-Oxidation um. Im allgemeinen finden diese Reaktionen nur statt, wenn die dabei entstehenden Carbodikationen durch Resonanzeffekte stabilisiert sind, wenn also beispielsweise Hückel-Arene mit (4n+2) π-Elektronen gebildet werden.

Elektrochemische Oxidationen in polaren aprotischen Lösungsmitteln wie Nitrilen und Nitroverbindungen können ebenfalls zur Erzeugung von Carbodikationen genutzt werden. Diese Technik wird im wesentlichen bei aromatischen Vorstufen angewendet. Bei den meisten dieser Oxidationen können zunächst intermediäre Radikalkationen beobachtet werden. Die Tieftemperatur-Voltammetrie ist

[\*] Prof. Dr. G. A. Olah, Dr. G. K. S. Prakash  
Hydrocarbon Research Institute und  
Department of Chemistry  
University of Southern California  
University Park, Los Angeles, CA 90089 (USA)

Dr. T. N. Rawdah  
Department of Chemistry  
University of Petroleum and Minerals  
Dhahran (Saudi-Arabien)

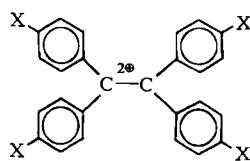
[\*\*] Stabile Carbokationen, 242. Mitteilung. – 241. Mitteilung: G. A. Olah,  
G. K. S. Prakash, M. Arvanagh, F. A. L. Anet, *J. Am. Chem. Soc.* 104  
(1982) 7105.

hier besonders wertvoll, da homogene chemische Reaktionen von Zwischenstufen, die an der Elektrode erzeugt werden, bei tiefen Temperaturen stark verlangsamt sind.

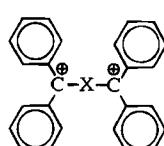
### 3. Klassische Carbodikationen mit dreibindigen Kohlenstoffatomen

#### 3.1. Acyclische Carbodikationen

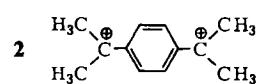
Die meisten bekannten acyclischen Carbodikationen sind durch Konjugation der positiv geladenen Zentren mit einem oder mehreren aromatischen Ringen stabilisiert<sup>[4]</sup>. Typische Beispiele<sup>[6]</sup> sind die Ionen 1, 2 und 3. In all diesen Carbodikationen ist die positive Ladung beträchtlich über die aromatischen Ringe delokalisiert; dies geht aus der Entschirmung der *ortho*- und *para*-H- und -C-Atome und der damit verbundenen Tieffeldverschiebung der entsprechenden Signale im <sup>1</sup>H- bzw. <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum hervor.



**1a**, X = OCH<sub>3</sub>  
**1b**, X = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

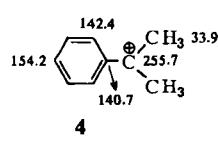
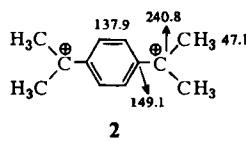


**3a**, X = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>  
**3b**, X = *trans*-CH=CH  
**3c**, X = C≡C  
**3d**, X = *trans*-CH—CH<sub>2</sub>  
**3e**, X = —C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—

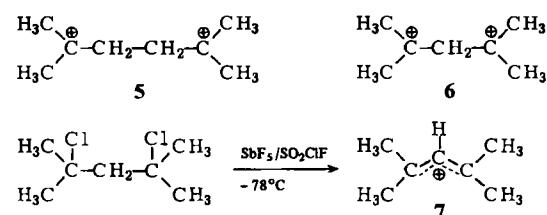


**2**

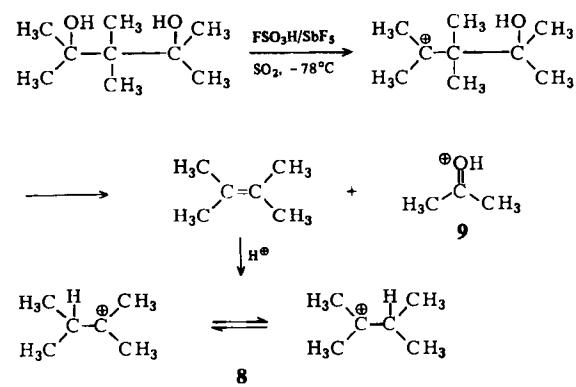
Als Beispiel diskutieren wir das Dikation **2**, bei dem die positiv geladenen Zentren mit C1 und C4 eines Benzolrings verbunden sind. Das Dikation **2** wurde aus 2,2'-*p*-Phenylendi-2-propanol in SbF<sub>5</sub>/SO<sub>2</sub>ClF bei -78 °C erzeugt<sup>[6]</sup>. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum dieses Ions besteht lediglich aus zwei Singulets bei δ = 4.46 und 9.28, während das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum vier Signale bei δ = 240.8, 149.1, 137.9 und 42.8 zeigt, was mit der symmetrischen Struktur des Dicarbenium-Ions **2** in Einklang ist. Die <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebungen von **2** sind denen des Dimethyl(phenyl)carbenium-Ions (Cumyl-Kations) **4**<sup>[7]</sup> recht ähnlich, doch lassen sich Unterschiede in der Ladungsverteilung von **2** und **4** erkennen. Am bemerkenswertesten ist, daß das Carbeniumzentrum in **2** stärker abgeschirmt ist als in **4**, während für die Methylgruppen das Umgekehrte gilt. Die *ipso*-Kohlenstoffatome in **2** sind ebenfalls merklich entschirmt. Es scheint, als ob die beiden positiven Ladungen durch hyperkonjugative Effekte in beträchtlichem Ausmaß auf die benachbarten Methylgruppen verschoben sind. Die Ladungsdelokalisierung in den Benzolring ist durch Coulomb-Abstoßung verringert. Ähnliche Effekte werden auch bei den Dikationen **3b** bis **3e** beobachtet<sup>[6]</sup>.



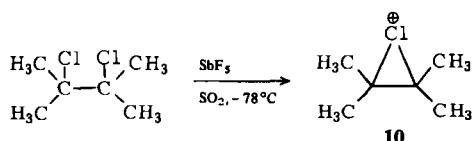
Stehen Arenringe zur Stabilisierung der positiv geladenen Zentren nicht zur Verfügung, können langlebige acyclische Carbodikationen nur dann gebildet werden, wenn sie tertiäre Carbeniumzentren enthalten, die durch mindestens zwei C-Atome voneinander getrennt sind<sup>[6,8]</sup>. Das 2,2'-Ethylenediisopropyl-Dikation **5**, das durch Ionisierung von 2,5-Dichlor-2,5-dimethylhexan in SbF<sub>5</sub>/SO<sub>2</sub>ClF bei -78 °C erzeugt wurde, zeigt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein Triplet bei δ = 4.24 und ein Multiplett bei δ = 5.04. Die große Kopplung (3.0 Hz) zwischen den Methyl- und Methylenprotonen ist charakteristisch für eine Kopplung über ein Carbeniumzentrum hinweg<sup>[10]</sup>. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum enthält drei Signale bei δ = 331.3, 52.7 und 47.1, in Einklang mit der symmetrischen Struktur **5**. Die <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebungen der Carbeniumzentren in **5** und im Ethyldimethylcarbenium-Ion<sup>[9]</sup> (δ = 333.8) sind somit fast gleich. Die Summe der <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebungen<sup>[11]</sup> zeigt ebenfalls, daß es sich bei dieser Spezies um ein gewöhnliches Dicarbenium-Ion handelt. Der Unterschied zwischen der Summe der <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebungen von Dikationen und den zugrundeliegenden Kohlenwasserstoffen ist nämlich doppelt so groß wie die entsprechende Differenz bei klassischen Carbomonokationen<sup>[11]</sup>.



Versuche, das 2,2'-Methylidiisisopropyl-Dikation **6** aus 2,4-Dichlor-2,4-dimethylpentan herzustellen, führten lediglich zum Monokation **7**<sup>[12]</sup>. Im potentiellen Dikation **6** sind die beiden Carbeniumzentren nur durch ein C-Atom getrennt; falls sich dieses Dikation bildet, wandelt es sich schnell unter Eliminierung eines Protons in **7** um. Beim Versuch<sup>[6]</sup>, durch Ionisation von 2,3,3,4-Tetramethyl-2,4-pentandiol, bei dem die Eliminierung eines Protons nicht möglich ist, das Dikation **6** zu erzeugen, erfolgte quantitative Spaltung zum äquilibrierenden Isopropyldimethylcarbenium-Ion **8**<sup>[13]</sup> und zu protoniertem Aceton **9**.



Ionisation von 2,3-Dichlor-2,3-dimethylbutan, in welchem die beiden potentiellen Carbeniumzentren benachbart sind, ergab lediglich das cyclische Chloronium-Ion **10**<sup>[14]</sup>.



### 3.2. Cyclische und polycyclische Carbodikationen

Die interessantesten Beispiele bicyclischer Carbodikationen sind das 1,4-Bicyclo[2.2.2]octandiyyl<sup>[15]</sup> und das 1,5-Bicyclo[3.3.3]undecandiyyl-Dikation<sup>[16]</sup> **11** bzw. **12**, bei denen die Brückenkopf-C-Atome Carbeniumzentren sind.

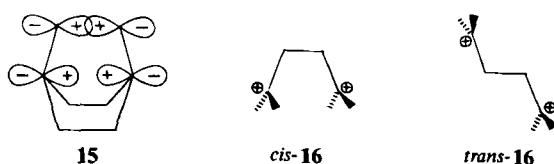


Das Dikation **11** bildet sich bei der Ionisierung von 1,4-Dichlorbicyclo[2.2.2]octan in  $\text{SbF}_5/\text{SO}_2\text{ClF}$  bei  $-78^\circ\text{C}$ . Das Ion **11** ist oberhalb von  $-60^\circ\text{C}$  nicht beständig; sein Dikationen-Charakter wurde  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch gesichert. Das bei  $-90^\circ\text{C}$  aufgenommene 60MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei  $\delta=3.45$ . Das protonenentkoppelte  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum enthält bei  $\delta=307$  ein Signal der Carbenium- und bei  $\delta=43.5$  ein Signal der Methylen-C-Atome. Aus dem Dichlorid entsteht primär das 4-Chlorbicyclo[2.2.2]oct-1-yl-Monokation; die zweite Ionisation, die ein eindeutig verschiedenes Spektrum des Dikations **11** ergibt, hängt von den experimentellen Bedingungen ab<sup>[17a]</sup>.

In Anbetracht der kurzen Entfernung würde man zwischen C1 und C4 eine starke Coulomb-Abstoßung erwarten. Nach Kraftfeldberechnungen, bei denen die elektrostatische Abstoßung zwischen den geladenen Zentren berücksichtigt wurde, beträgt der Abstand zwischen ihnen 2.34 Å<sup>[15,18]</sup>. Nach MINDO ergeben sich 1.99 Å<sup>[15,19]</sup>; für den Übergang vom hypothetischen Monokation **13** zum Dikation **11** wird eine Verkürzung des C1–C4-Abstands um 0.35 Å und für den Übergang vom ungeladenen Bicyclo[2.2.2]octan **14** zu **13** eine Verkürzung um 0.25 Å vorausgesagt.



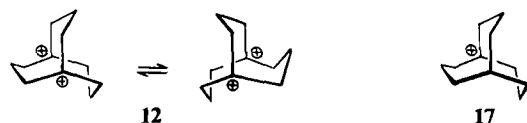
Die Verkürzung des C1–C4-Abstands im Dikation **11** wurde durch hyperkonjugative Übertragung von Elektronendichte auf die kationischen Zentren erklärt, was dann zu einer symmetrieerlaubten bindenden 1,4-Wechselwirkung führt. Dies ist in Formel 15 wiedergegeben<sup>[20]</sup>. MINDO/3-Berechnungen zeigen, daß der größte Teil der Ladung über die zwölf H-Atome delokalisiert ist, um die



elektrostatischen Abstoßungen zwischen den nahe benachbarten positiven Zentren abzubauen. Das Dikation **11** läßt

sich somit als doppelt geladene Kugel auffassen, bei der die positive Ladung über die gesamte Oberfläche verteilt ist. Obwohl die 1,4-Wechselwirkung in **11** günstig ist, bedeutet dies nicht, daß 1,4-Dikationen eine *cis*- gegenüber einer *trans*-Konformation bevorzugen (siehe **16**). MINDO/3-Berechnungen ergeben, daß *trans*-**16** um 11 kcal/mol stabiler ist als *cis*-**16**; Korrekturen für die Grundzustandsenergien sind dabei berücksichtigt<sup>[15]</sup>.

Eine ähnliche Verkürzung des C1–C5-Abstands wird durch empirische Kraftfeldberechnungen für das 1,5-Bicyclo[3.3.3]undecandiyyl-Dikation **12** (Manxandiyl-Dikation) vorausgesagt<sup>[21]</sup>. Das Brückenkopf-Dikation **12** wurde aus 1,5-Dichlormanaxan in  $\text{SbF}_5/\text{SO}_2\text{ClF}$  bei  $-78^\circ\text{C}$  erzeugt<sup>[16]</sup>. Das 60MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **12** bei  $-60^\circ\text{C}$  deutet auf dynamisches Verhalten, d.h. in diesem Fall rasches Umklappen der Brücken. Dieser Prozeß wurde bei  $-80^\circ\text{C}$  in einem 100 MHz-Gerät „ausgefroren“; die Aktivierungsbarriere beträgt etwa 11 kcal/mol, ähnlich wie bei Manxan<sup>[22]</sup>. Das dynamische Verhalten spiegelt sich auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum wider. Bei  $-85^\circ\text{C}$  beobachtet man Signale bei  $\delta=346.2$ , 58.7 und 23.5, die C1, C2 bzw. C3 zugeordnet werden.

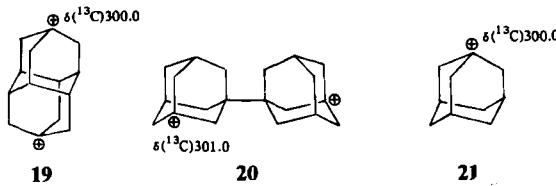


Zum Vergleich wurde auch das Manxyl-Monokation **17** erzeugt<sup>[16]</sup>. Es enthält  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale bei  $\delta=356.3$ , 57.9, 37.0, 32.7 und 35.7 für C1, C2, C3, C4 und C5. Zwischen  $-30$  und  $-135^\circ\text{C}$  zeigt sich NMR-spektroskopisch kein dynamisches Verhalten. Die  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung von nur einem C-Atom bewirkt demnach entweder ein rasches Umklappen der Ringe mit einer kleineren Aktivierungsbarriere als in **12** (schneller als durch die NMR-Zeitskala zu erfassen) oder eine sehr langsame Inversion der Konformation. Entgegen unseren Erwartungen sind die Brückenkopf-C-Atome C1 und C5 in **12** relativ zu C1 des Monokations **17** um ca. 10 ppm abgeschirmt. Anscheinend verursacht die Anwesenheit eines oder zweier Carbeniumzentren im Manxansystem subtile Konformationsänderungen, die sich durch die unterschiedliche Energiebarriere des Umklappprozesses im Monokation **17** und im Dikation **12** äußern. Beim Monokation **17** scheint die Einebnung an C1 die Geometrie von C5 nicht wesentlich zu beeinflussen, wie aus seiner kleinen Kopplungskonstante  $J_{\text{CH}}$  (120 Hz) ersichtlich ist. Dies impliziert, daß die hyperkonjugative Wechselwirkung, die beim 1,4-Bicyclo[2.2.2]octandiyyl-Dikation **11**<sup>[15]</sup> den C1–C4-Abstand verkürzt, beim Manxandiyl-Dikation **12** keine Rolle spielt. Wendet man schließlich die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Additivitätsbeziehung<sup>[11]</sup> auf die zweifach positiv geladenen Ionen **11** und **12** und die entsprechenden Kohlenwasserstoffe an, lassen sich die Ionen eindeutig als Dicarbenium-Ionen mit dreibindigem Kohlenstoff charakterisieren.

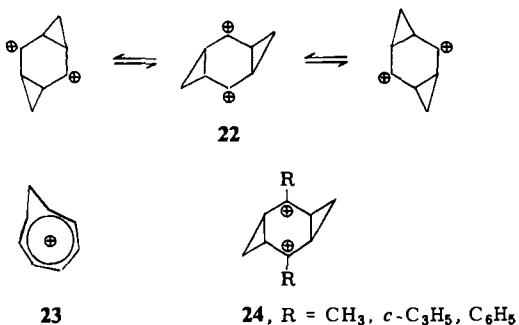
Es bleibt unklar, warum es nicht möglich war, das cyclopropanellierte 1,4-Bicyclo[2.2.2]octandiyyl-Dikation **18** zu beobachten<sup>[23]</sup>.



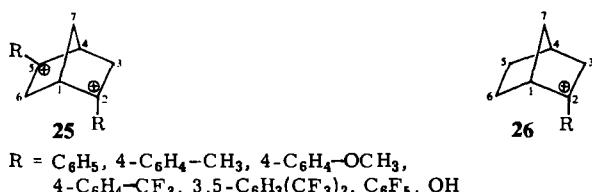
Andere polycyclische Dikationen wie **19** und **20** ließen sich dagegen herstellen<sup>[17b]</sup>. Im wesentlichen haben sie ähnliche <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopische Eigenschaften wie das 1-Adamantyl-Kation **21**<sup>[17b]</sup>, das einfach positiv geladene Analogon.



Versuche, die circumambulatorische Umlagerung im 2,6-anti-Tricyclo[5.1.0.0<sup>3,5</sup>]octandiyli-Dikation **22** zu beobachten, blieben ohne Erfolg<sup>[24]</sup>. Das Dikation **22** scheint durch Proton-Eliminierung sofort das Homotropylium-Ion **23** zu bilden. Substituierte Dikationen vom Typ **22**, z. B. **24**, sind jedoch ziemlich stabil; sie sind statisch, und ein wesentlicher Teil der Ladung wird in die Cyclopropanringe delokalisiert<sup>[24]</sup>.



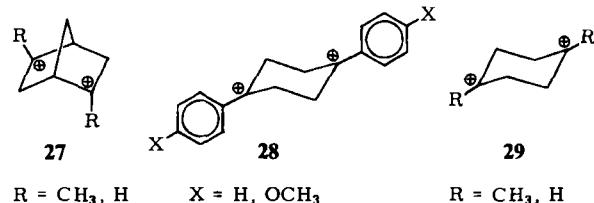
Die Effekte, die sich bei Bildung zweier Carbeniumzentren im Norbornangerüst ergeben, wurden ebenfalls aufgeklärt<sup>[25]</sup>. Diese Studien sind von besonderem Interesse angesichts der umfangreichen Untersuchungen<sup>[3b]</sup> über die Art der Ladungsverteilung im 2-Norbornyl-Kation. Bei substituierten 2,5-Diaryl-2,5-norbornandiyli-Dikationen **25** führt die Methode des zunehmenden Elektronenbedarfs<sup>[26]</sup> (der Elektronenbedarf des kationischen Zentrums wird durch graduelle Veränderung der Donor-Eigenschaften seines Arylsubstituenten variiert) zu interessanten Befunden.



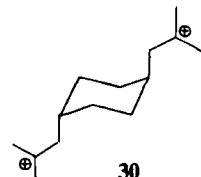
Mit einer Vielfalt von Substituenten besteht eine ausgezeichnete lineare Beziehung zwischen den chemischen Verschiebungen von C1 und C3, so daß sich **25** als normales Phenylcarbenium-Ion charakterisieren läßt. Im Gegensatz dazu ergibt eine derartige Korrelation<sup>[27]</sup> bei 2-Phenyl-2-norbornyl-Monokationen **26** im Falle elektronenziehender Substituenten beträchtliche Abweichungen von der Linearität, da sich die nichtklassische σ-Delokalisierung auswirkt. Das Ausbleiben von σ-Delokalisierung in **25** wurde durch elektronische Effekte erklärt. Die Coulomb-Abstößung spielt in **25** eine große Rolle, so daß das gesamte

Norbornanskelett an Elektronen verarmt. Dieser Effekt wird jedoch teilweise durch Verteilung von Ladung in die Arylsubstituenten abgeschwächt. Die Ladungsdelokalisierung in die Arylsubstituenten, sogar im Fall elektronenabziehender Gruppen wie 4-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> und C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>, ist aus den <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebungen der *ortho*- und *para*-C-Atome erkennbar, die stärker entschirmt sind als in den analogen Monokationen vom Typ **26**<sup>[27]</sup>. Zwischen den chemischen Verschiebungen der Carbeniumzentren in **25** und in 1-Aryl-1-cyclopentyl-Kationen gibt es eine lineare Beziehung<sup>[28]</sup>, die einen zusätzlichen Hinweis dafür liefert, daß **25** ein gewöhnliches Phenylcarbenium-Ion ist.

Versuche, 2,5-unsubstituierte oder 2,5-dialkylsubstituierte 2,5-Norbornandiyli-Dikationen **27** zu erzeugen, waren nicht erfolgreich<sup>[25]</sup>; dagegen konnten die 1,4-Diaryl-1,4-cyclohexandiyli-Dikationen **28** <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch untersucht werden. Methylsubstituierte und unsubstituierte Analoga **29** ließen sich jedoch nicht gewinnen.



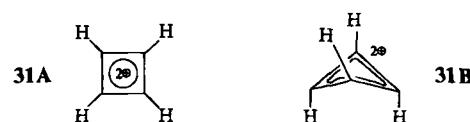
Interessanterweise führte die Ionisierung von 1,4-Dibutyl-1,4-cyclohexanol in SbF<sub>5</sub>/SO<sub>2</sub>ClF bei -78 °C nur zum umgelagerten Dikation **30**, in dem die positiven Ladungen durch sechs C-Atome voneinander getrennt sind.



### 3.3. Aromatische Carbodikationen

#### 3.3.1. Cyclobutadien-Dikationen

Anders als für das antiaromatische Cyclobutadien sagt die Hückel-Regel für das Cyclobutadien-Dikation (Cyclobutendiyli-Dikation) **31** aromatischen Charakter und quadratisch-planare (D<sub>4h</sub>) Grundzustandsgeometrie **31A** voraus<sup>[29]</sup>. Nach ab-initio-Molekülorbitalberechnungen<sup>[30]</sup> sollte das Carbodikation **31** nicht planar, sondern gewinkelt sein (D<sub>2d</sub>, **31B**), obwohl dabei Resonanzenergie verloren geht und die Winkelspannung zunimmt. Der berechnete Energieunterschied zwischen der planaren und der gewinkelten Struktur beträgt 2.8 kcal/mol.

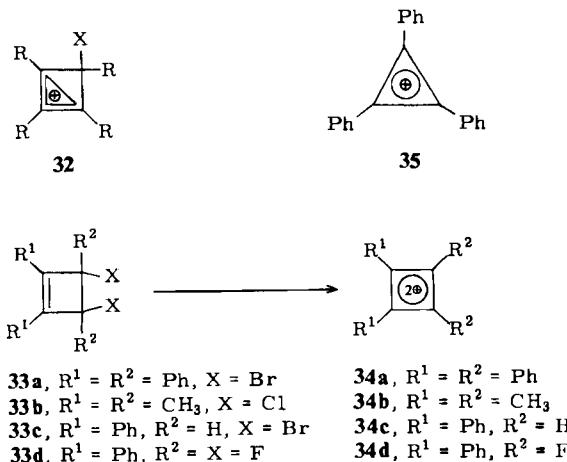


Als Hauptgrund für die Bevorzugung der gewinkelten Struktur **31B** wurde die Verringerung der destabilisierenden 1,3-Wechselwirkungen angenommen, die in viergliedrigen Ringen auftreten<sup>[31]</sup>. Nach den ab-initio-Rechnungen

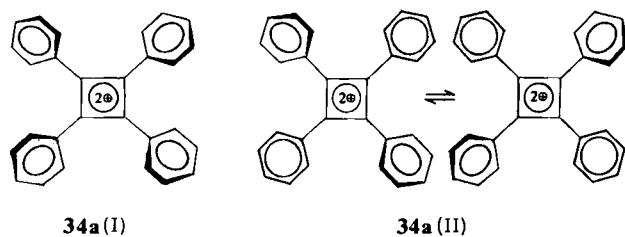
tragen auch Orbitalmischeffekte und Orbitalreorientierungen, die durch die Pyramidalisierung verstärkt werden, zur Stabilisierung von **31B** bei.

In der Gasphase wurden einige  $C_4H_4^{2+}$ -Ionen beobachtet<sup>[32,33]</sup>, möglicherweise auch das unsubstituierte Carbodikation **31**, doch konnten die Strukturen nicht bestimmt werden. Als langlebige Spezies in supersauren Lösungen ist **31** immer noch unbekannt<sup>[34]</sup>. Versuche, es durch Ionisierung von 3,4-Dichlorcyclobuten in  $SbF_5/SO_2ClF$  herzustellen<sup>[34d]</sup>, führten lediglich zum 3-Chlorhomocyclopropenyl-Kation **32**,  $X=Cl$ ,  $R=H$ . Bei erhöhten Temperaturen entstand daraus durch Chlorid/Fluorid-Austausch das analoge Fluorderivat.

Die Stabilität des Cyclobutadien-Dikations lässt sich durch Substituenten wie Fluor, Methyl und Phenyl beträchtlich steigern<sup>[30,34]</sup>. Die ersten Versuche, substituierte Cyclobutadien-Dikationen herzustellen, waren entweder nicht erfolgreich, oder die postulierten Dikationen erwiesen sich als Monokation-Donor-Acceptor-Komplexe **32**,  $X=X\rightarrow MX_n$ <sup>[35,36]</sup>. Wir konnten später<sup>[34]</sup> eine Vielfalt von Cyclobutadien-Dikationen **34** als langlebige Spezies in supersauren Medien erzeugen.



Ab-initio-Berechnungen an Cyclobutadien-Dikationen sagen voraus, daß Substituenten mit starkem  $\pi$ -Donoreffekt den viergliedrigen Ring ebnen<sup>[30]</sup>. Das Tetrafluorocyclobutadien-Dikation sollte demnach planar sein<sup>[30]</sup>. Der viergliedrige Ring im Tetraphenylcyclobutadien-Dikation **34a** ist höchstwahrscheinlich planar. Nach den  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Daten sind die *para*-Phenyl-Positionen stark entschirmt, wodurch eine beträchtliche Delokalisierung der positiven Ladung in die Phenylringe angezeigt wird<sup>[34]</sup>. Anwendung der Spiesecke-Schneider-Beziehung (siehe Abschnitt 3.7)<sup>[37]</sup> bestätigte, daß **34a** als Dikation vorliegt. Das Ausmaß der Phenyl-Konjugation in **34a** erwies sich als wesentlich größer als im Triphenylcyclopropenium-Ion **35**<sup>[38]</sup>. Wegen sterischer Abstoßung können in **34a** nicht alle vier Phenylringe in einer Ebene angeordnet sein. Die  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Daten lassen sich entweder durch die statische Struktur **34a(I)** deuten, bei der alle vier Phenylringe geringfügig aus der Ebene des viergliedrigen Rings herausgedreht sind, oder durch ein Gleichgewicht zwischen zwei entarteten Systemen **34a(II)**, in denen sich zwei gegenüberliegende Phenylringe in der Ebene des viergliedrigen Rings befinden, während die beiden anderen aus der Ebene herausgedreht sind<sup>[34]</sup>.

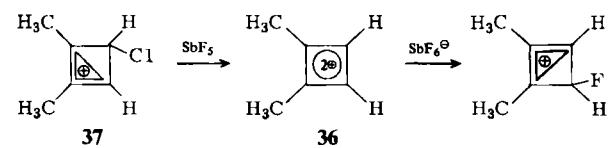


In den 1,2-Diphenylcyclobutadien-Dikationen **34c** und **34d** ist das Ausmaß an Resonanz-Wechselwirkungen zwischen den Phenylringen und dem doppelt positiv geladenen Cyclobutadienring<sup>[34]</sup> höher als im Tetraphenyllderivat **34a**. Die starke Wechselwirkung äußert sich durch die gehinderte Rotation der Phenylringe in **34c** und **34d**. Im Gegensatz dazu können sie in **34a** frei rotieren<sup>[34]</sup>.

Die Ionisierung des Tetramethyllderivats **33b** mit  $SbF_5$  in  $SO_2ClF$ , die bei  $-78^\circ C$  zum Tetramethylcyclobutadien-Dikation **34b** führt, verläuft über das Homocyclopropenium-Ion **32**,  $X=Cl$ ,  $R=CH_3$ . Diese Zwischenstufe ionisiert anschließend zum Dikation **34b**. Nach ab-initio-Berechnungen hat **34b** eine gewinkelte Struktur mit  $C_{2v}$ -statt der planaren  $C_{4v}$ -Symmetrie. Der berechnete Energieunterschied von 2.3 kcal/mol zwischen diesen beiden Strukturen ähnelt dem berechneten Unterschied von 2.3 kcal/mol zwischen der planaren und der gewinkelten Struktur der Stammverbindung **31**<sup>[30]</sup>. Leider lassen sich  $C_{2v}$ - und  $C_{4v}$ -Struktur durch NMR-Spektroskopie an symmetrischen Systemen nicht unterscheiden. An disubstituierten Cyclobutadien-Dikationen (mit Substituenten wie Benzyl oder Isopropyl) könnte dies jedoch durch  $^1H$ - oder  $^{13}C$ -NMR-Spektroskopie gelingen.

Im  $^1H$ -NMR-Spektrum zeigt das Tetramethylcyclobutadien-Dikation **34b** ein scharfes Singulett bei  $\delta=3.68$ . Im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum beobachtet man bei  $\delta=209.7$  ein Signal für die Ring-C-Atome und bei  $\delta=18.8$  ein Signal für die Methyl-C-Atome. Obwohl es wegen des Substituenteneffekts der Methylgruppe in **34b** nicht möglich ist, aus den  $^{13}C$ -NMR-Verschiebungen quantitativ auf die verbleibende  $\pi$ -Elektronendichte an den Ring-C-Atomen zu schließen, stützt ein Vergleich der beobachteten chemischen Verschiebung ( $\delta=209.7$ ) mit dem durch die Spiesecke-Schneider-Beziehung<sup>[39]</sup> für das unsubstituierte Cyclobutadien-Dikation **31** vorausgesagten Wert ( $\delta=208.8$ ) die Formulierung von **34b** als diktatorische Spezies, bei der annähernd zwei  $\pi$ -Elektronen über eine Vier-Kohlenstoff-Peripherie delokalisiert sind.

Alkylsubstituierte Cyclobutadien-Dikationen scheinen weniger stabil zu sein als die Aryl-Analoga. Versuche, das 1,2-Dimethylcyclobutadien-Dikation **36** aus 3,4-Dichlor-1,2-dimethyl-1-cyclobuten herzustellen, führen lediglich zum Monokation **37**, das sich beim Erwärmen auf  $-20^\circ C$  mit dem Gegenion unter Halogen austausch umsetzt; diese Reaktion verläuft vermutlich über das Dikation **36**.

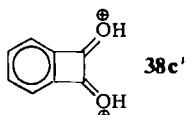
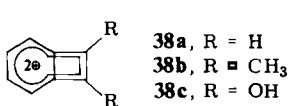


Farnum und Webster berichteten 1963 über das 1,3-Dihydroxy-2,4-diphenylcyclobutadien-Dikation<sup>[40]</sup>. Gesichert

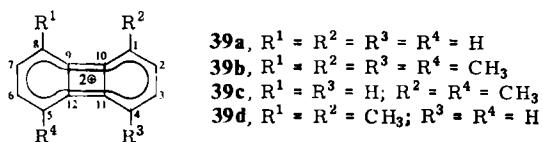
scheint zu sein, daß diprotonierte Cyclobutendione eher als 1,2-Dihydroxycyclobutadien-Dikationen zu betrachten sind denn als diprotonierte Ketone<sup>[41]</sup>.

### 3.3.2. Benzocyclobutadien-Dikationen

Das Benzocyclobutadien-(Cyclobutabenzol)-Dikation **38a** ist trotz intensiver Bemühungen, es durch Zwei-Elektronen-Oxidation von Benzocyclobutadien oder durch Ionisierung von 1,2-Dihalogenbenzocyclobutenen in supersauren Medien herzustellen, immer noch unbekannt<sup>[42]</sup>. Das 1,2-Dimethylbenzocyclobutadien-Dikation **38b** kann jedoch durch Ionisierung von 1,2-Diol-Vorstufen in superaciden Lösungen bei  $-78^{\circ}\text{C}$  leicht erzeugt werden<sup>[42]</sup>. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren dieses  $6\pi$ -aromatischen Dikations ähneln denen der Cyclobutadien-Dikationen. Das diprotonierte Benzocyclobutendion kann besser als Dioxonium-Ion **38c'** denn als Dihydroxybenzocyclobutadien-Dikation **38c** beschrieben werden<sup>[42]</sup>.



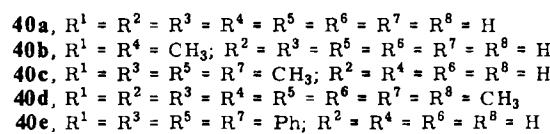
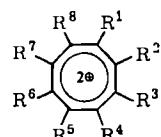
Zahlreiche Biphenylen-Dikationen **39** wurden durch Zwei-Elektronen-Oxidation der entsprechenden Biphenylene mit SbF<sub>5</sub> im Überschuß in SO<sub>2</sub>ClF bei  $-10^{\circ}\text{C}$  erzeugt<sup>[42]</sup>. Die beobachteten  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Entschirrmungen bestätigen die Bildung von Dikationen. Die beträchtliche Entschirmung von C2 und C10 und die geringere Entschirmung von C1 zeigen an, daß die Dikationen **39a** und **39b** vollständig delokalisierte  $10\pi$ -aromatische Biphenylen-Dikationen mit lauter doppelt besetzten Orbitalen sind. Das unsubstituierte Dikation **39a** wurde ebenfalls bei einigen elektrochemischen Untersuchungen beobachtet<sup>[43]</sup>.



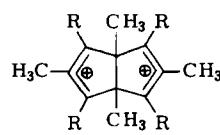
### 3.3.3. Cyclooctatetraen-Dikationen

Mehrere wichtige kationische Hückel-Systeme konnten bisher nicht erzeugt und experimentell untersucht werden. Am bemerkenswertesten davon ist wohl das Cyclooctatetraen-Dikation **40a**, dessen Herstellung vermutlich öfter als die der anderen aromatischen Dikationen versucht worden ist<sup>[44-47]</sup>. Weder Zwei-Elektronen-Oxidation des unsubstituierten Cyclooctatetraens durch Supersäuren<sup>[44,45]</sup> oder mit elektrochemischen Methoden<sup>[46]</sup> noch Ionisierung der wohlbekannten 8-Halogenhomotropylium-Ionen<sup>[44,47]</sup> führten zum Ziel.

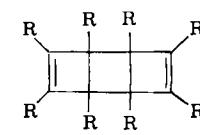
Wenn auch das Cyclooctatetraen-Dikation **40a** bisher unzugänglich geblieben ist, konnten doch die Methyl- (**40b** und **40c**) und PhenylDerivate (**40e**) durch Zwei-Elektronen-Oxidation der entsprechenden Cyclooctatetraene in SbF<sub>5</sub>/SO<sub>2</sub>ClF bei  $-78^{\circ}\text{C}$  erhalten werden<sup>[44]</sup>. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten dieser Kationen deuten darauf hin, daß



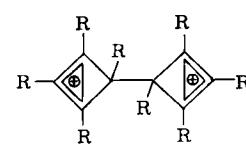
sie trotz der enormen Spannung (Zunahme der van-der-Waals-Abstoßung und Zunahme der Winkelspannung<sup>[48]</sup>) annähernd planar sind<sup>[44]</sup>. Bei Versuchen, das Octamethyl-Dikation **40d** durch Zwei-Elektronen-Oxidation von Octamethylcyclooctatetraen in gleicher Weise wie die Cyclooctatetraen-Dikationen **40b**, **40c** und **40e** zu erzeugen, bildete sich das Diallyl-Dikation **41a**, und es ergab sich kein Hinweis auf **40d**. Ein ähnliches Diallyl-Dikation **41b** erhielt man durch Umlagerung von **40c** oberhalb von  $-20^{\circ}\text{C}$ <sup>[44]</sup>. Zwei-Elektronen-Oxidation von *syn*- und *anti*-Octamethyltricyclo[4.2.0.0<sup>2,5</sup>]octadien **42** und von Octamethylsemibullvalen **43** in FSO<sub>3</sub>H/SbF<sub>5</sub>/SO<sub>2</sub><sup>[44]</sup> ergibt ebenfalls das Dikation **41a**. Interessanterweise entsteht durch Zwei-Elektronen-Oxidation von **42** in SbF<sub>5</sub>/SO<sub>2</sub>ClF das Bis(tetramethylhomocyclopropenyl)-Dikation **44**<sup>[44b]</sup>.



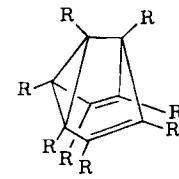
**41a**, R = CH<sub>3</sub>  
**41b**, R = H



**42**, R = CH<sub>3</sub>

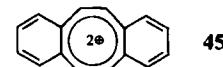


**44**, R = CH<sub>3</sub>



**43**, R = CH<sub>3</sub>

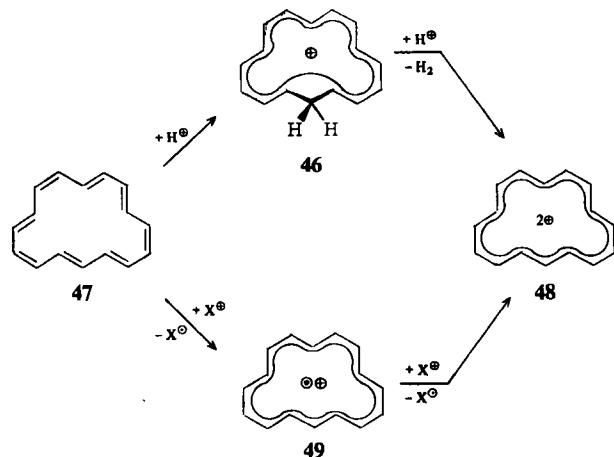
Das Dibenzo[*a,e*]cycloocten-Dikation **45** wurde ebenfalls durch Zwei-Elektronen-Oxidation hergestellt. Es kann auf mindestens  $0^{\circ}\text{C}$  erwärmt werden, ohne zu isomerisieren oder sich zu zersetzen. Nach HMO-Berechnungen<sup>[49]</sup> sind die Methin-Gruppen des Achtrings von **45** beträchtlich elektronenärmer als die restlichen Methingruppen. Dies wird auch durch die  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungen bestätigt<sup>[44a,c]</sup>.



### 3.3.4. [16]Annulen-Dikation

Da die Protonierung von Cyclooctatetraen bekanntlich das Homotropylium-Ion ergibt, folgerten Schröder et al., daß das Homo[15]annulenyl-Kation **46** durch Protonierung von [16]Annulen **47** erhalten werden kann<sup>[50]</sup>. Stattdessen entstand in FSO<sub>3</sub>H/SO<sub>2</sub>/CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung bei  $-80^{\circ}\text{C}$  das [16]Annulen-Dikation **48** zusammen mit Polymeren. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten sind in Einklang mit der Bildung von NaOAc/CH<sub>3</sub>OH **48**. Versuche, es mit ab-

zufangen, ergaben nur Polymere. Für die Bildung von **48** wurden zwei Mechanismen in Betracht gezogen<sup>[50]</sup>. Der erste umfaßt die primäre Protonierung zum Homo[15]annulenyl-Kation **46**, das protolytisch zu **48** gespalten wird. Dabei wird ein H<sub>2</sub>-Molekül frei. Der zweite Weg ist die stufenweise Oxidation von **47** durch das Proton oder die konjugate Säure von Schwefeldioxid (O=S=OH); als Zwischenstufe tritt das Radikalkation **49** auf. Schröder et al.<sup>[50]</sup> scheinen den zweiten Mechanismus zu bevorzugen, da keine H<sub>2</sub>-Entwicklung zu beobachten war.



### 3.4. Oxidative Erzeugung von Dikationen aus Arenen

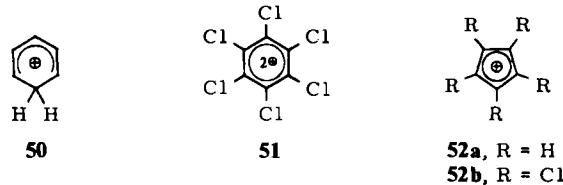
Die Leichtigkeit, mit der sich polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe in der Gasphase<sup>[51]</sup> wie auch in Lösung oxidieren lassen, ist gut dokumentiert<sup>[52–61]</sup>. Einfach positiv geladene Radikalionen und/oder zweifach positiv geladene Ionen ließen sich in stark sauren Lösungen nachweisen<sup>[60, 61]</sup>. Ähnliche Spezies wurden bei der anodischen Oxidation aromatischer Verbindungen in nichtnucleophilen Lösungsmitteln beobachtet<sup>[52]</sup>. Die MO-Theorie sagt voraus, daß Arene mit energetisch hochliegenden höchsten besetzten Molekülorbitalen (HOMOs) leicht durch Zwei-Elektronen-Oxidation in Dikationen übergehen sollten. Arene mit niedrig liegenden HOMOs sollten dagegen schwierig ionisierbar sein<sup>[60]</sup>. Einige polycyclische Arene wurden auch zu zweifach positiv geladenen Ionen protoniert.

#### 3.4.1. Benzol

Benzol reagiert mit SbF<sub>5</sub>/SO<sub>2</sub>ClF nicht unter Zwei-Elektronen-Oxidation, sondern ergibt stattdessen durch Protonierung (HF-Verunreinigungen!) das Benzenium-Ion **50**<sup>[62]</sup>. Dieses Verhalten ist in Einklang mit der MO-Theorie, nach der Benzol das am schwierigsten oxidierbare Aren sein sollte<sup>[60]</sup>.

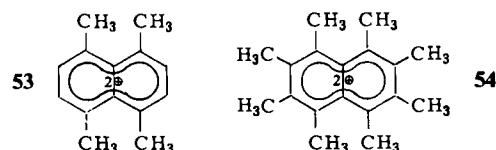
Mischt man festes Hexachlorbenzol bei Raumtemperatur mit einer viskosen, mit Cl<sub>2</sub> gesättigten Lösung von SbF<sub>5</sub>, so bildet sich das Radikalkation (C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>)<sup>+</sup>, das bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge  $\lambda > 3100 \text{ \AA}$  bei 5 oder 77 K das zweifach positiv geladene Ion **51** ergibt<sup>[63]</sup>. ESR-Studien haben gezeigt, daß **51** einen Triplett-Grundzustand hat (oder der Triplettzustand liegt energetisch nur

wenig über dem Grundzustand), wie die MO-Theorie voraussagt. Die beiden ungepaarten Elektronen von **51** besetzen entartete Orbitale; das Dikation behält die sechszählige Symmetrie des Hexachlorbenzols bei. Die  $\pi$ -Elektronenkonfiguration von **51** ähnelt der von Cyclopentadienyl-Kationen **52**, die ebenfalls Triplett-Grundzustände haben<sup>[64]</sup>. Bei langer Bestrahlung, besonders mit Licht der Wellenlänge  $\lambda > 3100 \text{ \AA}$ , bildet **51** eine Spezies mit ähnlichen ESR-Parametern wie **52b**; es wurde angenommen, daß **51** (oder möglicherweise eine Vorstufe) unter diesen Bedingungen ein CCl-Fragment verliert<sup>[63]</sup>.

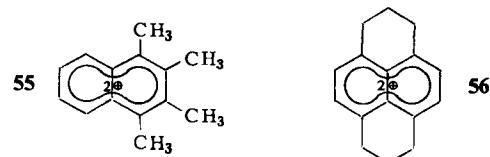


#### 3.4.2. Naphthalin

Naphthalin ergibt mit SbF<sub>5</sub>/SO<sub>2</sub>ClF bei  $-78^\circ\text{C}$  das Radikalmonokation; man fand keinen Hinweis auf weitere Oxidation zum Dikation<sup>[60, 61]</sup>. Methylsubstituenten am Ring senken jedoch das Ionisationspotential soweit, daß stabile Carbodikationen gebildet werden können. So ließen sich das Tetramethyl- und Octamethylnaphthalin-Dikation **53**<sup>[61]</sup> bzw. **54** in superaciden Lösungen aus den entsprechenden Arenen erzeugen.



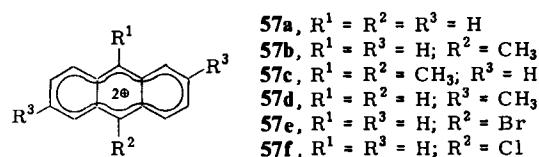
Versuche, die damit eng verwandten Carbodikationen von 1,2,3,4-Tetramethylnaphthalin **55**<sup>[61]</sup> oder Hexahydropyren **56**<sup>[61]</sup> in Supersäuren herzustellen, führten jeweils zu einem Gleichgewichtsgemisch des Carbodikations und des Radikalmonokations. Daß das Dikation **53** stabiler als das Isomer **55** ist, wurde darauf zurückgeführt, daß  $\alpha$ -Methyl-Substituenten die doppelte positive Ladung besser als  $\beta$ -Methyl-Substituenten stabilisieren. Die Bildung des Dikations **53** verringert die *peri*-Spannung und ergibt eine zusätzliche Triebkraft für die Oxidation. Der Ringschluß zwischen den  $\alpha$ -C-Atomen in Hexahydropyren verhindert offensichtlich die vollständige Oxidation zum Dikation **56**.



#### 3.4.3. Anthracen

Anders als Benzol und Naphthalin hat Anthracen ein relativ niedriges Ionisationspotential und kann durch Zwei-Elektronen-Oxidation mit SbF<sub>5</sub>/SO<sub>2</sub>ClF in das Carbodikation **57a** umgewandelt werden<sup>[60, 58, 56]</sup>. Alternativ läßt sich **57a** durch Bromidabspaltung aus 9,10-Dibrom-9,10-dihy-

droanthracen in  $\text{SbF}_5/\text{SO}_2\text{ClF}$  herstellen<sup>[58]</sup>. Stabile zweifach positiv geladene Ionen **57b-f** wurden in Supersäuren auch aus 9-Methyl-, 9,10-Dimethyl-, 2,6-Dimethyl-, 9-Brom- und 9-Chloranthracen erhalten<sup>[58]</sup>.

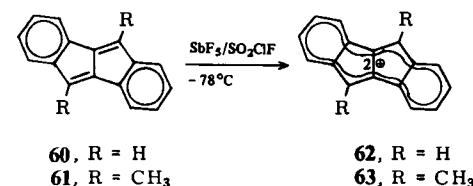


### 3.4.4. Dibenzopentalen

Wenn auch die Herstellung des 8C-6 $\pi$ -aromatischen Dikations **58**, das sich vom bisher nicht isolierten Pentalen **59** ableitet, noch nicht gelang, konnten Rabinovitz et al. doch die dibenzoanellierten Derivate gewinnen<sup>[65]</sup>.



Aus Dibenzo[*a,e*]pentalen (Indeno[2,1-*a*]inden) **60** oder dessen 5,10-Dimethylderivat **61** wurden mit  $\text{SbF}_5/\text{SO}_2\text{ClF}$  bei  $-78^\circ\text{C}$  durch Zwei-Elektronen-Oxidation die Dikationen **62** bzw. **63** erhalten. Die im  $^1\text{H-NMR}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum beobachteten Entschirmungen<sup>[65]</sup> der Signale von **62** und **63** gegenüber denen von **60** und **61** beweisen, daß **62** und **63** Dikationen sind.



### 3.4.5. Andere polycyclische Arene

Carbodikationen höherer polycyclischer Arene wurden ebenfalls unter superaciden Bedingungen erzeugt und  $^{13}\text{C-NMR}$ -spektroskopisch untersucht<sup>[57, 58, 60, 61]</sup>. Diese Arene sind in Tabelle 1 zusammengestellt<sup>[60]</sup>; außerdem sind Systeme aufgeführt, bei denen die Carbodikationen im Gleichgewicht mit den Radikalmonokationen stehen.

Zweifach positiv geladene Ionen von Arenen wurden bei elektrochemischen Oxidationen beobachtet und auch als Zwischenstufen bei einigen Radikalkation-Reaktionen angenommen<sup>[53-55]</sup>. Hammerich und Parker<sup>[52]</sup> haben gezeigt, daß das Thianthren- **64**, das 9,10-Bis(*p*-methoxyphenyl)anthracen- **65** und das 4,4'-Dimethoxybiphenyl-Dikation **66**

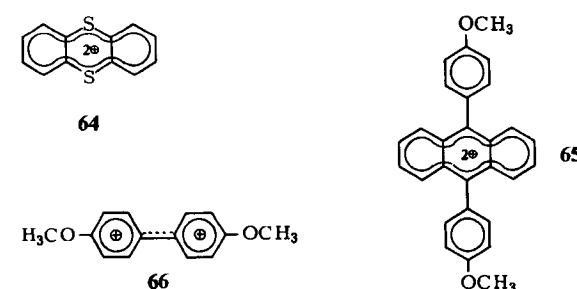


Tabelle 1. Aren-Spezies in  $\text{SbF}_5/\text{SO}_2\text{ClF}$ -Lösung.

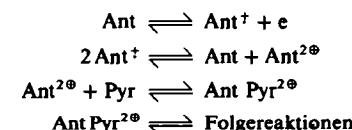
| Aren                                   | $E_{\text{HOMO}}$<br>[B] [a] | Spezies in<br>$\text{SbF}_5/\text{SO}_2\text{ClF}$<br>[b] | Farbe der<br>Dikation-<br>Lösung |
|--|------------------------------|---|----------------------------------|
| Benzol                                 | 1.0000                       | $\text{C}_6\text{H}_5^+$                                  |                                  |
| Triphenylen                            | 0.6840                       | (+ ·)   |                                  |
| Naphthalin                             | 0.6180                       | (+ ·)   |                                  |
| Phenanthren                            | 0.6052                       | (+ ·)   |                                  |
| Coronen                                | 0.5392                       | (+ ·)   |                                  |
| Chrysen                                | 0.5201                       | (+ ·)   |                                  |
| Dibenzo[ <i>g,p</i> ]chrysen           | 0.5115                       | ++  | blau                             |
| Picen                                  | 0.5019                       | + · · + +   | grün schwarz                     |
| Dibenzo[ <i>a,c</i> ]anthracen         | 0.4991                       | + · · + +   | blau schwarz                     |
| Dibenzo[ <i>a,h</i> ]anthracen         | 0.4735                       | ++  | grün                             |
| Benz[ <i>a</i> ]anthracen              | 0.4523                       | ++  | blau grün                        |
| Pyren                                  | 0.4450                       | ++  | grün schwarz                     |
| Benzo[ <i>a</i> ]perlylen              | 0.4392                       | ++  | purpur                           |
| Anthracen                              | 0.4142                       | ++  | purpur                           |
| Benzo[ <i>a</i> ]pyren                 | 0.3711                       | ++  | blau                             |
| Perylen                                | 0.3473                       | ++  | purpur                           |
| Naphthalen                             | 0.2950                       | ++  | grün                             |
| Pentacen                               | 0.2197                       | ++ [c]  | grün                             |
| Octamethylnaphthalin                   |                              | ++  | rot                              |
| 7,12-Dimethylbenz[ <i>a</i> ]anthracen |                              | ++  | blau grün                        |

[a] Energie des höchsten besetzten MOs nach der Hückel-Methode. [b] Dikation gekennzeichnet durch ++, Monokation durch +, Radikalkation durch + ·. [c] Dikation entsteht in  $\text{SbF}_5/\text{SO}_2$ , aber nicht in  $\text{SbF}_5/\text{SO}_2\text{ClF}$ ;  $\text{SbF}_5/\text{SO}_2$  ist wegen der Komplexbildung von  $\text{SbF}_5$  mit  $\text{SO}_2$  ein schwächeres Oxidationsmittel als das andere Lösungsmittelgemisch.

durch voltammetrische Oxidation der aromatischen Stammverbindungen erzeugt werden können. In Lösungsmitteln wie Nitrilen, Nitroverbindungen und Dichlormethan wurden bei der Oxidation von Thianthren und den genannten Anthracen- und Biphenylderivaten reversible Elektronenübergänge zu Radikalkationen und zweifach positiv geladenen Ionen beobachtet<sup>[52]</sup>.

Die beiden aufeinanderfolgenden reversiblen Ein-Elektron-Übergänge finden nur dann statt, wenn Wasser sorgfältig aus dem Reaktionsmedium entfernt wird. Da die Dikationen **64**, **65** und **66** mit dem Restwasser reagieren, wird der zweite Ladungsübergang bei der Voltammetrie der entsprechenden Arene irreversibel<sup>[52]</sup>.

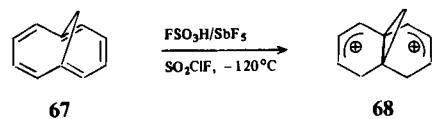
Für eine große Vielfalt von Reaktionen der Aren-Radikalkationen wurde ein Mechanismus via reaktive Dikationen vorgeschlagen<sup>[53-55]</sup>. Beispielsweise setzt sich das Thianthren-Radikalkation nach Shine und Murata<sup>[53]</sup> mit Wasser vorzugsweise über ein Carbodikation um, das sich durch Disproportionierung des Radikalkations bildet. Ein ähnlicher Mechanismus wird auch für die anodische Reaktion zwischen Pyridin (Pyr) und Anthracen (Ant) vermutet.



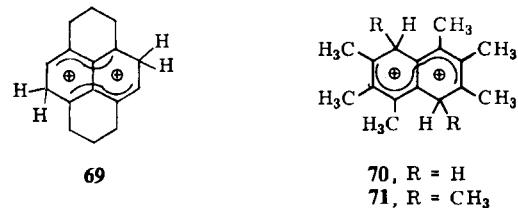
### 3.5. Diprotonierung von Arenen

1,6-Methano[10]annulen **67** läßt sich leicht sulfonieren<sup>[66]</sup>. Diese Beobachtung veranlaßte Lammertsma und Cefontain<sup>[67]</sup>, die Protonierung des Annulens **67** unter superaciden Bedingungen zu studieren. In  $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SbF}_5/\text{SO}_2\text{ClF}$  bei tiefer Temperatur entsteht dabei das interessante Cyclopropylendimethyl-Dikation **68**. Es

ist ein Diallyl-Dikation, bei dem ein wesentlicher Teil der Ladung über den Cyclopropanring delokalisiert ist.

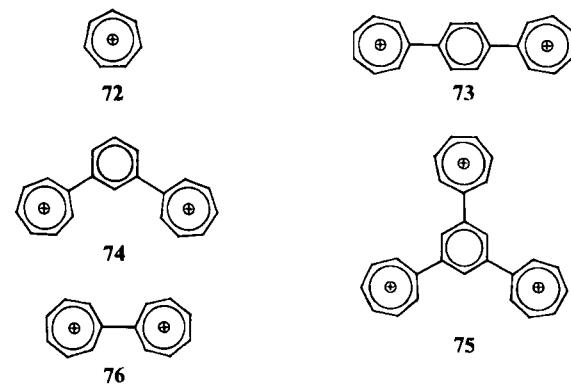


Kürzlich erhielt Lammertsma<sup>[68]</sup> auch das Dikation **69** durch Protonierung von Hexahydropyren mit „Magischer Säure“ in  $\text{SO}_2\text{ClF}$ . Das Dikation **69** ist das erste  $\beta,\beta'$ -diprotonierte Naphthalinderivat. Koptuyg et al. studierten die  $\alpha,\alpha'$ -diprotonierten 1,2,3,5,6,7-Hexa- und Octamethyl-naphthaline **70** und **71** unter superaciden Bedingungen<sup>[69]</sup>.



### 3.6. Andere aromatische Dikationen

Das  $6\pi$ -aromatische Tropylium-Ion **72** wurde wegen seiner ungewöhnlichen Stabilität von vielen Forschern eingehend untersucht<sup>[70]</sup>. Murray und Kaplan<sup>[71]</sup> erzeugten die doppelten und dreifachen Tropylium-Ionen **73**, **74** und **75**, bei denen die siebengliedrigen Ringe durch einen Benzolring voneinander getrennt sind. Einer russischen Gruppe<sup>[72]</sup> gelang es, das Dikation Bitropylium **76** durch direkte Oxidation von Bicycloheptatrienyl in  $\text{SbF}_5/\text{CCl}_4$  zu erzeugen.



Das Heptalen-Dikation **77**, das Benzoditropylium-Ion **78** und weitere aromatische Dikationen dieser Art wurden theoretisch studiert<sup>[73]</sup>, konnten aber trotz vieler Versuche<sup>[74]</sup> nicht hergestellt werden.



### 3.7. Spiesecke-Schneider-Beziehung

Obwohl schon frühere Bearbeiter<sup>[75,76]</sup> die Möglichkeit einer linearen Beziehung zwischen chemischer Verschiebung ( $\delta$ ) und Ladungsdichte ( $\rho$ ) erkannten, muß die Entdeckung einer zuverlässigen Korrelation Spiesecke und Schneider zugeschrieben werden<sup>[37,39]</sup>. Sie trugen die La-

dungsdichten pro Methingruppe des Tropylium-Ions, Benzols und Cyclopentadienid-Ions gegen die jeweiligen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-chemischen Verschiebungen auf und erhielten lineare Beziehungen mit Steigungen von 10 ppm/e ( $e = \text{Elektron}$ ) ( $^1\text{H-NMR}$ ) und 160 ppm/e ( $^{13}\text{C-NMR}$ ).

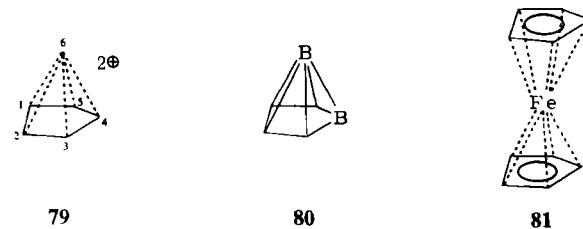
Anfang der siebziger Jahre wendeten Olah und Mateescu<sup>[34c]</sup> die  $^{13}\text{C-NMR}$ -Verschiebungs-Korrelation auf eine Reihe einfacher und doppelt positiv geladener Ionen an und fanden wiederum eine Steigung von 160 ppm/e, obwohl viele arylsubstituierte kationische Systeme in die Analyse eingeschlossen waren. O'Brien et al.<sup>[77]</sup> dehnten die Korrelation weiter auf nichtkonjugierte und konjugierte Anionen und Kationen aus und erhielten ähnliche Geraden mit der allgemeinen Gleichung

$$\delta_{av} = 289.5 - 156.3\rho_{av}$$

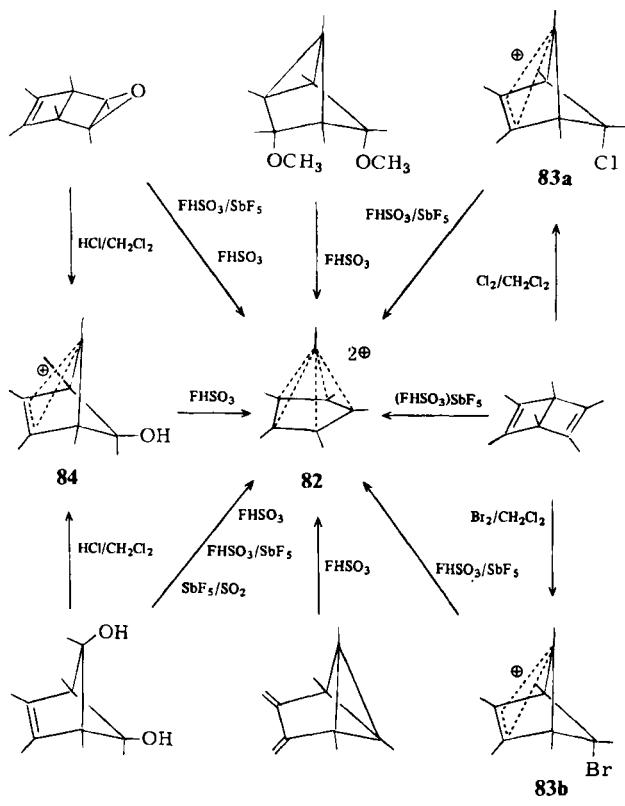
Wenn man allerdings nur Dikationen betrachtet, sind die Steigungen bei derartigen Auftragungen der chemischen Verschiebung gegen die Ladungsdichte wesentlich größer. Bei Dikationen polycyclischer Arene erhielten Olah und Forsyth<sup>[60]</sup> eine Steigung von 200 ppm/e. Beim Tetramethylnaphthalin-Dikation **53**<sup>[61]</sup> sind es 192 ppm/e, beim Octamethylnaphthalin-Dikation **54**<sup>[60]</sup> sogar 244 ppm/e. Diese starke Entschirmung wurde auf sterische Wechselwirkungen zurückgeführt, welche die chemischen Verschiebungen in hochsubstituierten Systemen beträchtlich beeinflussen könnten. Bei monocyclischen Dikationen wie dem Tetramethylcyclooctatetraen-Dikation **40c**<sup>[44]</sup> und dem [16]Annulen-Dikation **48**<sup>[50]</sup> findet man jedoch nur 170 bzw. 153.2 ppm/e. Die  $\alpha,\alpha'$ -diprotonierten Naphthaline<sup>[69]</sup> **70** und **71** und das  $\beta,\beta'$ -diprotonierte Hexahydropyren **69** zeigen ebenfalls Entschirmungen um 175–180 ppm/e, obwohl es sich hierbei nicht um Hückel-Systeme mit abgeschlossenen Schalen handelt.

### 4. Hexakoordinierte pyramidale Carbodikationen

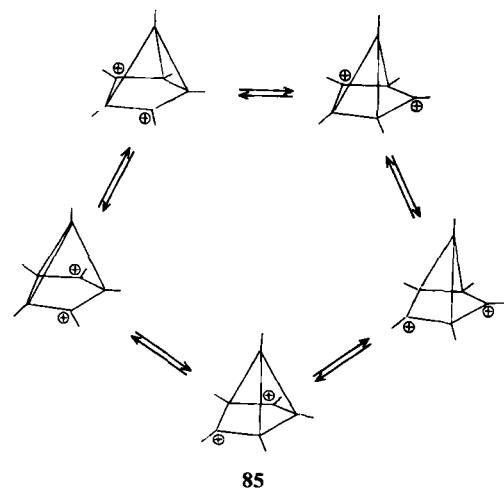
Die bahnbrechenden Forschungen zur Erzeugung von Carbodikationen mit hexakoordinierten Kohlenstoffatomen sind Hogeveen et al.<sup>[78]</sup> zu verdanken. Das pyramidale Dikation **79** ist strukturell mit dem Carboran  $\text{C}_4\text{B}_2\text{H}_6$  **80**<sup>[79]</sup> und mit Ferrocen **81**<sup>[80]</sup> verwandt (Williams' ursprünglicher Vorschlag der pyramidalen Struktur von  $\text{C}_5\text{H}_5^+$ <sup>[79b]</sup> basierte auf der Struktur von  $\text{B}_5\text{H}_{11}$ ). Das Dikation **79** widerstieß sich bisher allen Syntheseversuchen, obwohl es nach ab-initio-Berechnungen relativ stabil sein sollte<sup>[81]</sup>. Nach den Berechnungen ist diejenige Struktur von **79**, bei der sich C6 1.21 Å über dem Mittelpunkt des Rings befindet, am stabilsten<sup>[81]</sup>. Dabei wird für das H-Atom am apicalen C6 eine positive Ladung von 0.28 Einheiten berechnet, während die 1.71 Ladungseinheiten des  $(\text{CH})_5$ -Rings auf Kohlenstoff (0.08 Einheiten) und Wasserstoff (0.28 Einheiten) verteilt sind.



Das unsubstituierte Dikation **79** ist zwar unbekannt, doch wurde sein Hexamethylderivat **82** bei tiefer Temperatur aus einer Vielfalt von Vorstufen in Supersäuren erzeugt<sup>[78b]</sup>. Alle Synthesewege führen über die Monokationen **83** oder **84**<sup>[78a]</sup>.



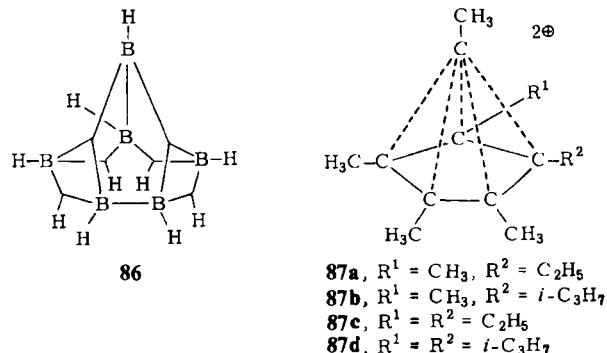
Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten, die Geschwindigkeit des Deuteriumtauschs und der Carbonylierung sowie die thermische Stabilität von **82** deuten klar auf die nichtklassische Natur dieses Carbodikations hin<sup>[78]</sup>. Es kann jedoch auch durch die rasch äquilibrierenden Strukturen **85** mit nur einer Symmetrieebene beschrieben werden; während des entarteten Prozesses würde sich das apicale C-Atom auf einer Kreisbahn bewegen<sup>[78]</sup>.



Ein definitiver Beweis für die verbrückte Natur des Ions **82** ließ sich mit der NMR-Isotopen-Störungsmethode<sup>[82]</sup> führen, die *Saunders et al.*<sup>[83]</sup> ursprünglich entwickelt hatten, um klassische und nichtklassische Kationen zu unterscheiden. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Dikations  $(\text{C}_6(\text{CH}_3)_5\text{CD}_3)^{2+}$  wird eine sehr geringe Isotopenstörung

des Signals der Basis-C-Atome 1–5 beobachtet; dies zeigt an, daß das Ion symmetrisch verbrückt ist und daß nicht etwa durch die  $\text{CD}_3$ -Substitution ein entarteter Prozeß aufgehoben wird. Eine weitere Stütze bietet der Vergleich der  $^{13}\text{C}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebungen des isoelektronischen Borans  $\text{B}_6\text{H}_{10}$  **86**. *Williams* und *Field*<sup>[84]</sup> haben gezeigt, daß die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen einer Reihe nichtklassischer Kationen mit den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebungen der isoelektronischen polyedrischen Polyborane korreliert werden können.

Kürzlich haben *Hogeveen et al.*<sup>[85]</sup> auch die ethyl- und isopropylsubstituierten Analoga **87a–d** des doppelt positiv geladenen Ions **79** hergestellt.

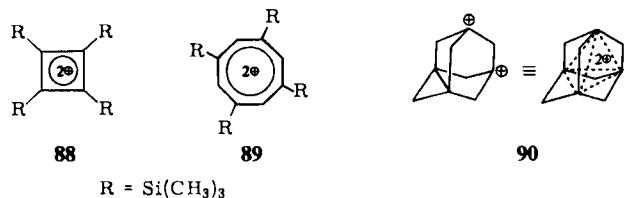


## 5. Ausblick

In weniger als 15 Jahren haben sich unsere Kenntnisse der langlebigen, direkt beobachtbaren Carbodikationen bemerkenswert vertieft und vermehrt. Viele Arten von Dikationen – sowohl der klassischen mit dreibindigen Kohlenstoffatomen als auch der nichtklassischen mit hexakoordinierten Kohlenstoffatomen – wurden hauptsächlich durch NMR-Spektroskopie studiert. Diese Übersicht hat sich auf langlebige Carbodikationen in supersauren Lösungen beschränkt. Es sei betont, daß zur Zeit eine leistungsfähige Methode für Untersuchungen in der Gasphase entwickelt wird: Durch eine spezielle Technik der Massenspektroskopie können zweifach positiv geladene Ionen nachgewiesen werden. Mit dieser Methode werden sich sicherlich viele interessante Dikationen erzeugen lassen; Strukturvorstellungen für diese Ionen werden durch quantenmechanische Berechnungen<sup>[86]</sup> erhältlich sein. Wird man diese Ionen auch in kondensierter Phase beobachten können? Es gibt immer noch Systeme wie die Hückel-aromatischen Dikationen von Cyclobutadien (**31**) und Cyclooctatetraen (**40**), die in Lösung bisher unzugänglich sind. Ein aussichtsreicher Weg zu ihrer Erzeugung scheint die protolytische Abspaltung der Trimethylsilylgruppen aus den Tetrakis(trimethylsilyl)-Derivaten **88** bzw. **89** zu sein.

Nach theoretischen Voraussagen ist das 5,7-Didehydro-1,3-adamantandiylium-Dikation **90** ein möglicherweise stabiles nichtklassisches Dikation. Mehrere Syntheseversuche<sup>[87]</sup> waren bisher vergeblich, doch könnten andere Strategien Erfolg haben.

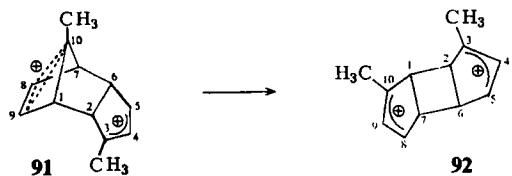
Eine weitere leistungsfähige Methode zur Bestimmung von Carbodikationenstrukturen wird die Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse sein, sofern einmal Einkristalle von Dikationsalzen gezüchtet werden können.



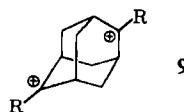
Die Vielfalt der bisher beobachteten doppelt positiv geladenen Kohlenwasserstoff-Ionen und ihre interessanten Eigenschaften werden dieses Gebiet auch in Zukunft attraktiv erscheinen lassen. Man muß weiterhin sehen, ob sich dikationische Zwischenstufen mit dem Mechanismus elektrophiler Reaktionen verknüpfen lassen und als Modelle für spezielle katalytische Reaktionen genutzt werden können.

## 6. Nachtrag

Seit der Niederschrift dieses Fortschrittsberichts wurden mehrere interessante Dikationen hergestellt und in Supersäuren bei tiefen Temperaturen charakterisiert. Es folgen einige Beispiele.



Das *endo*-3,10-Dimethyltricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]deca-4,8-dien-3,10-diylium **91**<sup>[88]</sup> hat die neuartige Struktur eines bishomoaromatischen und zugleich allylischen Dikations. Bei höheren Temperaturen lagert es sich stereospezifisch zum symmetrischen *cis-anti-cis*-3,10-Dimethyltricyclo[5.3.0.0<sup>2,6</sup>]deca-4,8-dien-3,10-diylium **92** um.



Mehrere 2,6-disubstituierte 2,6-Adamantandiylium-Kationen **93** wurden hergestellt und charakterisiert<sup>[89]</sup>. Sie sind nur dann stabil, wenn sie ladungsdelokalisierende Substituenten wie Cyclopropyl oder Phenyl enthalten.

Unsere Arbeit über Dikationen wurde durch die National Institutes of Health und die National Science Foundation unterstützt. T. N. R. dankt der University of Petroleum and Minerals, Dhahran (Saudi-Arabien) für finanzielle Zuwendungen.

Eingegangen am 5. November 1981,  
ergänzt am 4. Januar 1983 [A 452]  
Übersetzt von Priv.-Doz. Dr. Herbert Mayr, Erlangen

- [1] J. F. Norris, W. W. Saunders, *J. Am. Chem. Soc.* **25** (1903) 54.
- [2] a) F. Kehrmann, F. Wentzel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **34** (1901) 3815; b) M. Gomberg, *ibid.* **35** (1902) 1822; c) A. Baeyer, V. Villiger, *ibid.* **35** (1902) 1189, 3013.
- [3] Detaillierte Übersichten siehe a) G. A. Olah, *Angew. Chem.* **85** (1973) 183; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 173; b) *Acc. Chem. Res.* **9** (1976) 41; c) *Top. Curr. Chem.* **80** (1979) 21; d) *Chem. Scr.* **18** (1981) 97.

- [4] a) H. Hart, T. Sulzberg, R. R. Rafos, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 1800; b) H. Hart, T. Sulzberg, R. Schwendeman, R. H. Young, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 1337; c) H. Hart, C.-Y. Wu, R. H. Schwendeman, R. H. Young, *ibid.* **1967**, 1343.
- [5] H. Volz, M. J. Volz de Lecea, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 1871.
- [6] G. A. Olah, J. L. Grant, R. J. Spear, J. M. Bollinger, A. Serianz, G. Sipos, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 2501.
- [7] G. A. Olah, P. W. Westerman, J. Nishimura, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 3548.
- [8] J. M. Bollinger, C. A. Cupas, K. J. Friday, M. L. Wolfe, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 156.
- [9] G. A. Olah, A. M. White, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 5801.
- [10] G. A. Olah, C. U. Pittman, Jr., *Adv. Phys. Org. Chem.* **1966**, 303.
- [11] P. von R. Schleyer, D. Lenoir, P. Mison, G. Liang, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 683.
- [12] G. A. Olah, P. R. Clifford, Y. Halpern, R. G. Johanson, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 4219, zit. Lit.
- [13] G. A. Olah, A. M. White, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 5801; G. A. Olah, D. J. Donovan, *ibid.* **99** (1977) 5026.
- [14] G. A. Olah: *Halonium Ions*, Wiley-Interscience, New York 1975.
- [15] G. A. Olah, G. Liang, P. von R. Schleyer, E. M. Engler, M. J. S. Dewar, R. C. Bingham, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 6829.
- [16] G. A. Olah, G. Liang, P. von R. Schleyer, W. Parker, C. I. F. Watt, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 966.
- [17] a) G. A. Olah et al., unveröffentlicht; b) G. A. Olah, P. von R. Schleyer et al., noch unveröffentlicht.
- [18] J. L. Fry, E. M. Engler, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 4628.
- [19] R. C. Bingham, D. H. Lo, M. J. S. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 1285.
- [20] R. Hoffmann, *Acc. Chem. Res.* **4** (1971) 1.
- [21] a) L. W. K. Chang, Ph. D. Thesis, Princeton University 1977; b) E. M. Engler, J. D. Andose, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 8005; c) R. C. Bingham, P. von R. Schleyer, *ibid.* **93** (1971) 3189.
- [22] a) J. C. Coll, D. R. Crist, M. del C. G. Barrio, N. J. Leonard, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 7092; b) M. Doyle, W. Parker, P. A. Gunn, J. Martin, D. D. MacNicol, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 3619.
- [23] A. de Meijere, O. Schallner, C. Weitemeyer, W. Spielmann, *Chem. Ber.* **112** (1979) 908.
- [24] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, A. P. Fung, T. N. Rawdah, noch unveröffentlicht.
- [25] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, T. N. Rawdah, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6127.
- [26] G. A. Olah, A. L. Berrier, G. K. S. Prakash, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **78** (1981) 1998, zit. Lit.
- [27] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, G. Liang, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 5683.
- [28] D. G. Farnum, R. E. Botto, W. T. Chambers, B. J. Lam, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 3847.
- [29] a) P. J. Garratt: *Aromaticity*, McGraw-Hill, London 1971; b) C. U. Pittman, Jr., A. Kress, L. D. Kispert, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 378; c) M. P. Cava, M. J. Mitchell: *Cyclobutadiene and Related Compounds*, Academic Press, New York 1967; d) J. P. Snyder: *Nonbenzenoid Aromatics*, Vol. 2, Academic Press, New York 1971; e) H. Hart, R. W. Fish, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 5419; f) G. H. Badger: *Aromatic Character and Aromaticity*, Cambridge University Press, Cambridge 1969.
- [30] K. Krogh-Jespersen, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 4301.
- [31] a) J. D. Dunitz, V. Shomaker, *J. Chem. Phys.* **20** (1952) 1703; b) J. S. Wright, L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 322; c) L. Salem, *Chem. Br.* **5** (1969) 449; d) J. S. Wright, L. Salem, *Chem. Commun.* **1969**, 1370; e) R. Hoffmann, R. B. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 5699; f) N. L. Bauld, J. Cessac, *ibid.* **99** (1977) 942; g) D. Cremer, *ibid.* **99** (1977) 1307; h) N. L. Bauld, J. Cessac, R. Holloway, *ibid.* **99** (1977) 8140.
- [32] J. H. Beynon, A. Mathias, A. E. Williams, *Org. Mass. Spectrom.* **5** (1971) 303.
- [33] M. H. Benn, T. S. Sorensen, A. M. Hogg, *Chem. Commun.* **1967**, 574.
- [34] a) G. A. Olah, J. S. Staral, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 6290; b) G. A. Olah, J. M. Bollinger, A. M. White, *ibid.* **91** (1969) 3667; c) G. A. Olah, G. D. Mateescu, *ibid.* **92** (1970) 1430; d) G. A. Olah, J. S. Staral, R. J. Spear, G. Liang, *ibid.* **97** (1975) 5849.
- [35] a) H. H. Friedman, A. M. Frantz, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 4165; b) R. F. Bryan, *ibid.* **86** (1964) 733.
- [36] a) H. H. Friedman, A. E. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 734; b) T. J. Katz, J. R. Hall, W. C. Neikam, *ibid.* **84** (1962) 3199; c) T. J. Katz, E. G. Gold, *ibid.* **86** (1964) 1600.
- [37] a) H. Spiesecke, W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.* **35** (1961) 731; b) *Can. J. Chem.* **41** (1963) 966.
- [38] G. J. Ray, A. K. Colter, R. J. Kurland, *Chem. Phys. Lett.* **2** (1968) 324.
- [39] a) H. Spiesecke, W. G. Schneider, *Tetrahedron Lett.* **1961**, 468; b) J. B. Stothers: *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York 1972; c) G. C. Levy, G. L. Nelson: *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists*, Wiley-Interscience, New York 1972.
- [40] D. G. Farnum, B. Webster, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 3502.
- [41] G. A. Olah, J. S. Staral, unveröffentlicht.

- [42] G. A. Olah, G. Liang, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 6045, zit. Lit.
- [43] A. Ronlan, V. D. Parker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 33.
- [44] a) G. A. Olah, J. S. Staral, G. Liang, L. A. Paquette, W. P. Melega, M. J. Carmody, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 3349; b) G. A. Olah, G. Liang, L. A. Paquette, W. P. Melega, *ibid.* 98 (1976) 4327; c) G. A. Olah, J. S. Staral, L. A. Paquette, *ibid.* 98 (1976) 1267.
- [45] a) D. Bryce-Smith, N. A. Perkins, *J. Chem. Soc.* 1962, 1339; b) M. Finkelstein, R. C. Peterson, S. D. Ross, *Tetrahedron* 23 (1967) 3875.
- [46] L. E. Berson, K. Nyberg, M. Finkelstein, R. C. Peterson, S. D. Ross, J. J. Uebel, *J. Org. Chem.* 32 (1967) 16.
- [47] a) G. A. Boche, W. Hecht, H. Huber, R. Huisgen, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 3344; b) R. Huisgen, G. A. Boche, H. Huber, *ibid.* 89 (1967) 3345; c) R. Huisgen, J. Gasteiger, *Angew. Chem.* 84 (1972) 1187; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 1104; *Tetrahedron Lett.* 1972, 3361, 3665.
- [48] N. L. Allinger, J. T. Strange, C. J. Finder, *Tetrahedron* 29 (1973) 2519.
- [49] A. Streitwieser, Jr.: *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, Wiley-Interscience, New York 1961.
- [50] J. F. M. Oth, D. M. Smith, U. Prange, G. Schröder, *Angew. Chem.* 85 (1973) 352; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 327.
- [51] F. Borchers, K. Levsen, *Org. Mass Spectrom.* 10 (1975) 584, zit. Lit.
- [52] O. Hamerich, V. D. Parker, *Electrochim. Acta* 18 (1973) 537.
- [53] a) H. J. Shine, Y. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 1872; b) Y. Murata, H. J. Shine, *J. Org. Chem.* 34 (1969) 3368.
- [54] L. S. Marcoux, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 537.
- [55] I. C. Lewis, L. S. Singer, *J. Chem. Phys.* 43 (1965) 2712.
- [56] W. I. Aalbersberg, G. J. Hoijtink, E. L. Mackor, W. P. Weijland, *J. Chem. Soc.* 1959, 3055.
- [57] W. T. A. M. Vander Lugt, H. M. Buck, L. J. Oosterhoff, *Tetrahedron* 24 (1968) 4941.
- [58] D. M. Brouwer, J. A. van Doorn, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 91 (1972) 1110.
- [59] a) S. I. Weisman, E. Boer, J. J. Conradi, *J. Chem. Phys.* 26 (1957) 963; b) G. J. Hoijtink, W. P. Weijland, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 76 (1957) 836; c) D. M. Brouwer, *Chem. Ind. (London)* 1961, 177; d) D. M. Brouwer, *J. Catal.* 1 (1962) 372; e) J. J. Pooney, R. C. Pink, *Proc. Chem. Soc.* 1961, 70.
- [60] G. A. Olah, D. A. Forsyth, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 4086.
- [61] K. Lammertsma, G. A. Olah, C. M. Berke, A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6658.
- [62] G. A. Olah, J. S. Staral, G. Asencio, G. Liang, D. A. Forsyth, G. D. Mateescu, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6299.
- [63] E. Wasserman, R. S. Hutton, V. J. Kuck, E. A. Chandross, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 1965.
- [64] a) R. B. Breslow, H. W. Chang, R. Hill, E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 1112; b) M. Saunders, R. Berger, A. Jaffe, J. M. McBride, J. O'Neill, R. Breslow, J. M. Hoffmann, C. Perchonock, E. Wasserman, R. S. Hutton, V. J. Kuck, *ibid.* 95 (1973) 3017.
- [65] a) I. Willner, M. Rabinovitz, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 337; b) I. Willner, J. Y. Becker, M. Rabinovitz, *ibid.* 101 (1979) 395.
- [66] a) K. Lammertsma, H. Cerpontain, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3618; b) F. Van de Griech, H. Cerpontain, *Tetrahedron* 35 (1979) 2563; c) *ibid.* 36 (1980) 317.
- [67] a) K. Lammertsma, H. Cerpontain, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 3257; b) H. Cerpontain, K. Laali, *J. Org. Chem.*, im Druck.
- [68] K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2062.
- [69] a) N. V. Bodoev, V. I. Mamatyuk, A. P. Krysin, V. A. Koptyug, *J. Org. Chem. USSR* (Engl. Transl.) 14 (1978) 1789; b) V. I. Mamatyuk, A. P. Krysin, N. V. Bodoev, V. A. Koptyug, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 1974, 2392; c) N. V. Bodoev, A. P. Krysin, V. I. Mamatyuk, V. A. Koptyug, *ibid.* 1976, 1899.
- [70] T. Nozoi in D. Ginsburg: *Non Benzenoid Aromatic Compounds*, Kap. 7, Wiley-Interscience, New York 1959; K. M. Harmon in G. A. Olah, P. von R. Schleyer: *Carbenium Ions*, Vol. 4, Kap. 29, Wiley-Interscience, New York 1973.
- [71] a) R. W. Murray, M. L. Kaplan, *Tetrahedron Lett.* 1965, 2903; b) *ibid.* 1967, 1307.
- [72] I. S. Akhrem, E. I. Fedin, B. A. Kvasov, M. E. Volpin, *Tetrahedron Lett.* 1967, 5265.
- [73] D. P. Craig, L. Radom, H. F. Scheafer, *Aust. J. Chem.* 31 (1978) 261.
- [74] a) H. J. Dauben, D. J. Bertelli, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 4657, 4659; b) J. Beeby, P. J. Garrett, *J. Org. Chem.* 38 (1973) 3051.
- [75] G. Fraenkel, R. E. Carter, A. McLachian, J. H. Richards, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 5846.
- [76] P. C. Lauterbur, *Tetrahedron Lett.* 1961, 274.
- [77] D. H. O'Brien, A. J. Hart, C. R. Russel, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 4410.
- [78] a) H. Hogeveen, P. W. Kwant, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 2208, zit. Lit.; b) *Acc. Chem. Res.* 8 (1975) 413.
- [79] a) J. P. Pasinski, R. A. Beaudet, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 928; b) R. E. Williams, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 210; siehe auch H. Schwarz, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1046; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 991.
- [80] G. Williamson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 2125.
- [81] H. T. Jonkman, W. C. Nieuwport, *Tetrahedron Lett.* 1973, 1671.
- [82] H. Hogeveen, E. M. G. A. van Krachten, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 1350.
- [83] a) M. Saunders, L. Telkowski, M. R. Kates, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 8070; b) M. Saunders, M. R. Kates, *ibid.* 99 (1977) 8071; c) M. Saunders, M. R. Kates, K. B. Wiberg, W. Pratt, *ibid.* 99 (1977) 8072; d) M. Saunders, J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer in P. De Mayo: *Rearrangements in Ground and Excited States*, Vol. 1, Kap. 1, Academic Press, New York 1980.
- [84] R. E. Williams, L. D. Field in R. W. Parry, G. Kodama: *Boron Chemistry*, Pergamon Press, New York 1980.
- [85] a) C. Giordano, R. F. Heldeweg, H. Hogeveen, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 5181; b) R. F. Heldeweg, Dissertation, Universität Groningen 1977.
- [86] P. von R. Schleyer, Vortrag beim Symposium „Chemistry of Carbocations“, Bangor, Wales, September 1981, und dort erwähnte Literatur.
- [87] P. von R. Schleyer, persönliche Mitteilung.
- [88] G. A. Olah, M. Arvanagh, G. K. S. Prakash, noch unveröffentlicht.
- [89] G. A. Olah, V. V. Krishnamurthy, M. Arvanagh, G. K. S. Prakash, noch unveröffentlicht.