

# Destabilisierte Carbokationen

Von Thomas T. Tidwell\*

Carbokationen sind äußerst reaktive Spezies, von denen man bisher vor allem solche erzeugte, die auf irgendeine Weise stabilisiert sind. In den letzten Jahren hat man sich aber auch zunehmend mit Carbokationen beschäftigt, die durch strukturelle Faktoren oder elektronische Effekte wie Antiaromatizität und Einfluß elektronenziehender Substituenten destabilisiert sind; Bezugspunkte sind dabei die Kationen  $\text{CH}_3^+$  und  $\text{C}_2\text{H}_5^+$ , die als unstabilisiert betrachtet werden. Durch Kombination kinetischer Studien in Lösung, theoretischer Berechnungen und spektroskopischer Strukturuntersuchungen hat man Erkenntnisse gewonnen, die nicht zuletzt auch zum Verständnis der Grundlagen der Organischen Chemie beitragen.

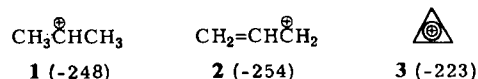
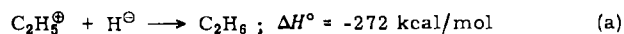
## 1. Einleitung

Im halben Jahrhundert zwischen 1920 und 1970 entwickelte sich unsere Kenntnis von Carbokationen aus Anfängen, in denen solche Spezies als unbedeutend für die Organische Chemie angesehen wurden, zu einem Stand, bei dem sie als Zwischenstufen chemischer Prozesse routinemäßig in Betracht gezogen und in allen Lehrbüchern erörtert werden. Es begann mit Untersuchungen von *Meerwein*<sup>[1]</sup>, der nachwies, daß bei der Umlagerung von Camphenhydrochlorid zu Isobornylchlorid Carbokationen auftreten, die den aus Triphenylmethylchlorid erhältlichen langlebigen kationischen Spezies völlig analog sind. Abschließend erschienen ein fünfbändiges Sammelwerk<sup>[2]</sup> und eine Übersicht von *Olah*<sup>[3]</sup>, dessen Pionierarbeiten zur Erzeugung einer Vielfalt langlebiger Carbokationen geführt hatten. Mit spektroskopischen Methoden, insbesondere der NMR-Spektroskopie, konnten diese Spezies direkt beobachtet werden. In der Zwischenzeit gehörte die Untersuchung von Carbokationen zu den am intensivsten bearbeiteten Teilgebieten organisch-chemischer Forschung. Bevorzugt wurden Reaktionsschritte und Zwischenstufen bei Solvolysereaktionen studiert. Als Ergebnis bahnbrechender Anstrengungen entwickelte sich die Chemie der Carbokationen – ihre Erzeugung, Eigenschaften und Reaktionen – von einem nahezu unbekannten Gebiet zu einer ausgereiften Wissenschaft.

Im folgenden Jahrzehnt nahm das Interesse an Carbokationen zugunsten anderer Forschungsrichtungen etwas ab. Dennoch gab es wichtige Fortschritte, etwa die genaue Ableitung der Thermodynamik von Carbokationen anhand von Lösungs calorimetrie ihrer Bildungsenthalpien<sup>[4]</sup>, Messung energetischer Parameter in der Gasphase<sup>[5]</sup> und zahlloser theoretischer Untersuchungen<sup>[6]</sup>. Auch das Verständnis von Solvolyseprozessen und den daran beteiligten ionischen und Ionenpaar-Zwischenstufen konnte wesentlich verbessert werden<sup>[7,8]</sup>. So ist es jetzt möglich, die Chemie der Carbokationen als Ganzes zu betrachten<sup>[9]</sup>. Aufgabe des vorliegenden Übersichtsartikels soll sein, einen bestimmten Aspekt hervorzuheben: Welche Faktoren *destabilisieren* Carbokationen?

Die einfachsten, ausschließlich Kohlenstoff und Wasserstoff enthaltenden Carbokationen, die in Lösung direkt

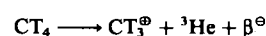
beobachtet werden konnten, sind das 2-Propyl-  $1^{[10]}$ , das Allyl-  $2^{[11]}$  und das Cyclopropenylkation  $3^{[12]}$ . Diese Spezies wurden durch ihre NMR-Spektren sowie Bildungsenthalpien<sup>[5,13]</sup> charakterisiert. Alle drei sind relativ zum Ethylkation stabilisiert, nimmt man ihre Hydridionenaffinität als Maß (vgl. (a)). Die höhere Stabilität von 1–3 ( $\Delta H^\circ$ -Werte in Klammern) läßt sich auf den zusätzlichen Alkylsubstituenten, auf allylische bzw. auf aromatische Resonanzeffekte zurückführen. Diese stabilisierenden Effekte sind wohlbekannt, destabilisierende Faktoren wurden hingegen erst in den letzten Jahren systematisch untersucht.



Im folgenden werden die Carbokationen  $\text{CH}_3^+$  und  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  als unstabilisiert bezeichnet. Als destabilisierte Carbokationen definieren wir solche mit einem Strukturmerkmal, das eine Verringerung der thermodynamischen Stabilität relativ zu der eines unstabilisierten Carbokations bewirken kann. Die unstabilisierten Kationen  $\text{CH}_3^+$  und  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  haben in Lösung kaum praktische Bedeutung. Falls destabilisierte Spezies tatsächlich in Lösung zu beobachten sind, müssen daher im allgemeinen zusätzliche stabilisierende Faktoren berücksichtigt werden, die den destabilisierenden entgegenwirken. Per se lassen sich destabilisierende Effekte nur in der Gasphase untersuchen.

## 2. Unstabilisierte Carbokationen

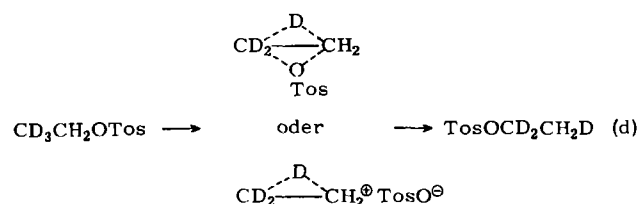
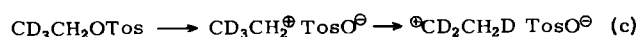
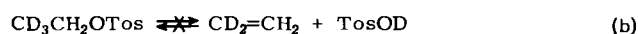
Eine elegante Technik zum Studium des bona fide freien Methylkations in Lösung beruht auf dem Zerfall tritiierten Methans<sup>[14]</sup>.



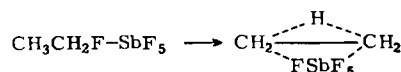
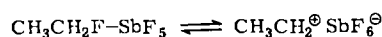
Der Verlauf elektrophiler aromatischer Substitutionsreaktionen der dabei gebildeten tritiierten Methylkationen kann mit radiochemischen Methoden verfolgt werden. Diese Spezies, beschrieben als „the most powerful carbocations hitherto produced in solution“<sup>[14b]</sup>, zeigen eine bemerkenswerte Selektivität.

[\*] Prof. Dr. T. T. Tidwell  
Department of Chemistry, University of Toronto, Scarborough College  
West Hill, Ontario M1C 1A4 (Kanada)

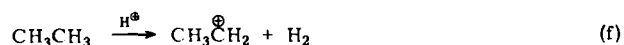
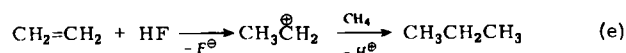
Für das Auftreten des unstabilisierten Ethylkations in Lösung wurden mehrere Hinweise erhalten. Die Desaminierung von  $^{14}\text{C}$ -markiertem Ethylamin verläuft unter Substitution, daneben wurde Umlagerung (1.5%) durch Hydridverschiebung beobachtet<sup>[15]</sup>. Bei der Solvolyse des *p*-Toluolsulfonats  $\text{CD}_3\text{CH}_2\text{OTos}$  in  $\text{FSO}_3\text{H}$  kommt es zu partiellem Deuteriumaustausch ohne Beteiligung des Lösungsmittels<sup>[16]</sup>. Dieser Befund spricht gegen einen Eliminierungs-Additions-Mechanismus (b), ob die Reaktion allerdings über das Ethylkation nach (c) oder als eine konzertierte Umlagerung nach (d) abläuft, kann nicht ohne weiteres entschieden werden. Die Berücksichtigung der  $\beta$ -Deuterium-Isotopieeffekte legt nahe, daß im ersten Reaktionsschritt eine Umlagerung mit gleichzeitiger Ionisierung nach (d) stattfindet<sup>[16c]</sup>.



Olah et al.<sup>[17]</sup> untersuchten  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F-SbF}_5$ -Komplexe, die schnellen intramolekularen Wasserstoffaustausch und Fluorid austausch mit  $\text{SbF}_5$  zeigen, aber keinen intermolekularen Wasserstoffaustausch mit dem Lösungsmittel DF oder  $\text{FSO}_3\text{D}$ . Dies wurde mit der Bildung eines  $\text{C}_2\text{H}_5^+\text{SbF}_6^-$ -Ionenpaares gedeutet, doch kann auch hier ein konzertierter Austausch nicht ausgeschlossen werden.

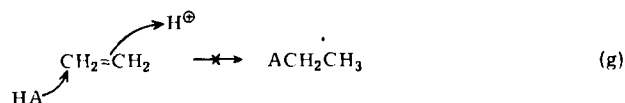


Bei der Reaktion von  $\text{HF-TaF}_5$  mit Ethen und Methan in einem Strömungssystem sollen Ethylkationen entstehen, die Methan nach (e) alkylieren<sup>[18a]</sup>. Die Bildung von Ethylkationen in Lösung durch Protonierung von Ethan nach (f) in  $\text{FSO}_3\text{H-SbF}_5$  oder  $\text{HF-SbF}_5$  (möglicherweise unter gemeinsamer Beteiligung zweier Ethanmoleküle) ist sehr wahrscheinlich<sup>[18b]</sup>.



Einen kinetischen Hinweis auf die Entstehung von Ethylkationen erhielten wir bei der Protonierung von Ethen in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ <sup>[19]</sup>. Allgemein läßt sich die Protonierungsgeschwindigkeit von Alkenen gut mit Substituenteneffekten korrelieren. Die gemessene Reaktivität des Ethens war jedoch etwas geringer als nach dieser Korrelation erwartet. Diese negative Abweichung deutet auf das Fehlen jeglicher Stabilisierungsmöglichkeiten im Ethylkation hin, wie sie bei den höher substituierten Derivaten gegeben sind.

Die Beteiligung einer konzertierten Addition von Schwefelsäure an Ethen nach (g), die Bildung überbrückter Strukturen oder andere Mechanismen, die die Entstehung des Ethylkations umgehen, sollten aber zu einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit führen, als sie von der linearen Freie-Energie-Beziehung vorhergesagt wird.



Die Tatsache, daß die Reaktionsgeschwindigkeit stark von der Acidität, nicht jedoch von der Nucleophilie des Solvens abhängt, spricht ebenfalls gegen eine konzertierte Addition.

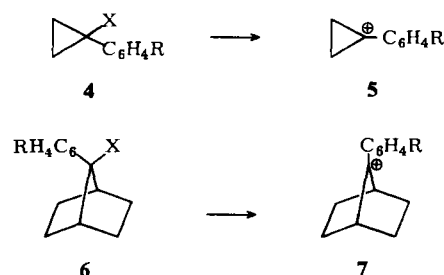
In Anbetracht der Schwierigkeiten bei der Erzeugung des Ethylkations in Lösung sind die spärlichen Indizien für die Erzeugung des Methylkations nicht überraschend. Neben den Ergebnissen der vorher erwähnten radiochemischen Studien<sup>[14]</sup> gehören hierzu auch die von Untersuchungen über die Ionisierung von Methylfluorid und die Protonierung von Ethan in „magischer Säure“<sup>[18b]</sup>, welche das Auftreten von  $\text{CH}_3^+$ -Komplexen stützen.

Auch die Struktur des Ethylkations in der Gasphase und in Lösung ist von Interesse. Nach theoretischen Argumenten sollte in der Gasphase<sup>[20a,b]</sup> eine H-überbrückte Struktur leicht begünstigt sein; in Lösung<sup>[20c,d]</sup> könnte eine offene Ethylkation-Struktur sehr viel stärker mit dem Lösungsmittel wechselwirken und daher bevorzugt werden.

Elektronenspendende Substituenten am positiv geladenen Kohlenstoffatom machen Carbokationen stabiler als  $\text{CH}_3^+$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5^+$ . Derartig stabilisierte Spezies wurden bisher vornehmlich untersucht. Neuerdings hat jedoch das Interesse an Carbokationen mit destabilisierenden Einflüssen zugenommen. Im folgenden sollen drei Gruppen destabilisierter Carbokationen diskutiert werden, deren Destabilisierung auf strukturelle Effekte, auf ihren antiaromatischen Charakter oder auf elektronenziehende Substituenten zurückgeführt werden kann<sup>[21]</sup>.

### 3. Strukturell destabilisierte Carbokationen

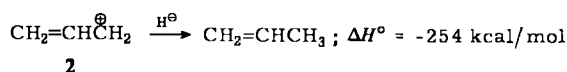
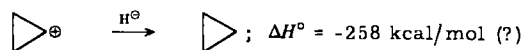
Strukturelle Verzerrungen, die Carbokationen destabilisieren, liegen immer dann vor, wenn das kationische Zentrum nicht die ideale trigonale Geometrie erlangen kann. Bei der Solvolyse der Arylcyclopropane 4 zu 5 und der Arylnorbornane 6 zu 7 ist zwar eine coplanare Anordnung möglich, die Bindungswinkel am positiv geladenen Kohlenstoffatom sind aber viel kleiner als  $120^\circ$ , so daß die Reaktivitäten im Vergleich mit denen entsprechender Cyclohexylderivate um den Faktor  $2 \cdot 10^7$  bei 4 ( $\text{R} = p\text{-OCH}_3$ )<sup>[22]</sup> bzw.  $5 \cdot 10^2$  bei 6 ( $\text{R} = \text{H}$ )<sup>[23a,b]</sup> vermindert werden.



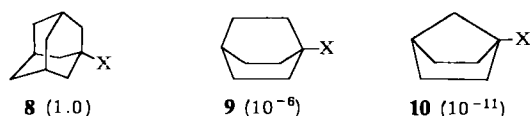
Die Destabilisierung der Kationen **5** und **7** äußert sich auch in der Abhängigkeit der Reaktivitäten von den Arylsubstituenten; so betragen die  $\rho^+$ -Werte (Reaktionskonstante, Brown-Hammett-Parameter) für Reaktionen von **4** ( $X=3,5$ -Dinitrobenzoat) und **6** ( $X=\text{Cl}$ )  $-7.07^{[22]}$  bzw.  $-5.64^{[23b]}$  gegenüber einem Wert von  $-4.72$  für 2-Aryl-2-propyl-*p*-nitrobenzoate<sup>[22]</sup>. In beiden Fällen wurde die Größe von  $\rho^+$  mit dem hohen Elektronenbedarf erklärt, der aus den kleinen, das Carbokation destabilisierenden Bindungswinkeln resultiert.

Der Vergleich von  $\rho^+$ -Werten nahe verwandter Systeme ist eine Anwendung des „tool of electron-demand“<sup>[23]</sup>, das sich auf die plausible Annahme stützt, daß ein weniger stabiles Carbokation mit einem benachbarten Substituenten elektronisch stärker wechselwirkt. Allerdings wird der Effekt der Bindungswinkeldeformation in **5** und **7** nicht durch die verstärkte Elektronendelokalisierung von der Arylgruppe ausgeglichen. Man mag einerseits vermuten, daß die wenig reaktiven Substrate **4** und **6** eher produktähnliche Übergangszustände erreichen und daher stärkere Beteiligung der Arylgruppe aufweisen; andererseits sind möglicherweise in **5** und **7** die Bindungen vom positiv geladenen Kohlenstoffatom zur Arylgruppe aufgrund des hohen *p*-Charakters der endocyclischen Orbitale verkürzt, so daß eine wirksamere Überlappung stattfinden kann. Beide Deutungsversuche sind letztlich spekulativ, weitere Studien dieses Phänomens deshalb wünschenswert.

Berechnungen mit dem 6-31G\*\*-Basissatz haben ergeben, daß das Cyclopropylkation gegenüber dem Allylkation **2** um 36 kcal/mol destabilisiert ist<sup>[20e]</sup>. Bei der experimentellen Bestimmung der Protonenaffinität von Cyclopropen wurde jedoch ein Wert von  $194 \pm 3$  kcal/mol erhalten<sup>[24]</sup>, aus dem folgt, daß die Spezies  $\text{C}_3\text{H}_5^+$  nur um 12 kcal/mol weniger stabil ist als **2**. Falls es sich dabei um das Cyclopropylkation handelt, so wäre dieses kein destabilisiertes Kation. Seine Hydridionenaffinität würde vielmehr mit einem Wert von  $-258$  kcal/mol innerhalb der experimentellen Fehlergrenze der Hydridionenaffinität von **2** entsprechen. Struktur und Energetik dieses Systems scheinen noch nicht geklärt und sollten weiter untersucht werden.



Brückenkopf-kationen, die aus geometrischen Gründen nicht planar sein können, sind ebenfalls destabilisiert. Dies wird durch die relativen Solvolysengeschwindigkeiten der Oligocyclen **8**, **9** und **10** (Werte in Klammern unter den Formeln) demonstriert. Viele weitere Beispiele sind bekannt<sup>[25]</sup>.



Interessanterweise ist das aus **8** entstehende 1-Adamantylkation in der Gasphase um 4 kcal/mol stabiler als das *tert*-Butylkation<sup>[26b]</sup>. Es wurde vermutet<sup>[26a]</sup>, daß hierbei die

Stabilisierung durch das große Kohlenwasserstoffgerüst die auf Spannungseffekte zurückzuführende Destabilisierung übersteigt.

Das Phenylkation **11** ist wegen der positiven Ladung in einem  $\text{sp}^2$ -Orbital strukturell destabilisiert<sup>[27, 28]</sup>. Obwohl die Bildung von **11** sehr schwierig ist, gibt es einige Hinweise für das Auftreten dieser Spezies bei Reaktionen des Phenyl Diazonium-Ions und bei anderen<sup>[27, 28]</sup>, zu denen  $\beta$ -Zerfallsprozesse (vgl. Abschnitt 2) gehören<sup>[28a, c]</sup>.



**11**

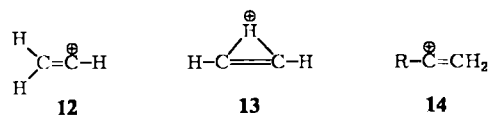
Thermochemische Daten<sup>[13]</sup> und Berechnungen<sup>[27c]</sup> sind in Einklang mit einem stark destabilisierten Phenylkation. Die Bildungsenthalpie  $\Delta H_f^\circ = 285$  kcal/mol<sup>[13]</sup> für  $\text{C}_6\text{H}_5^+$  führt zu einer Hydridionenaffinität von  $-298$  kcal/mol, also einem größeren Wert als dem für die Umwandlung des Vinylkations zu Ethylen ( $-287$  kcal/mol). Auch wenn die Bildungsenthalpie des Phenylkations nur 270 kcal/mol betrüge<sup>[27d]</sup>, bliebe die Hydridionenaffinität noch derjenigen des Vinylkations vergleichbar.

Wie die in Tabelle 1 zusammengestellten Hydridionenaffinitäten zeigen, sind Vinylkationen relativ zu den entsprechenden gesättigten oder allylischen Spezies destabilisiert<sup>[5, 29]</sup>.

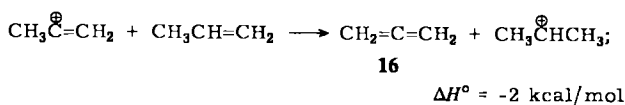
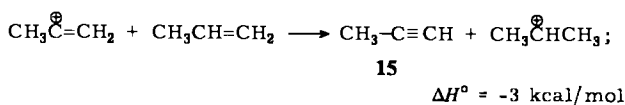
Tabelle 1. Hydridionenaffinität [kcal/mol] einfacher acyclischer Carbokationen [5, 29].

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}^+$	-287	$\text{CH}_3\text{CH}_2^+$	-272
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)^+$	-265	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)^+$	-248
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2^+$	-254		

Berechnungen lassen vermuten, daß die Stammverbindung, das Vinylkation  $\text{C}_2\text{H}_3^+$ , in der Gasphase eine offene (**12**) oder eine überbrückte Struktur (**13**) hat, deren Energiedifferenz relativ klein ist<sup>[29, 30]</sup>. Solvationseffekte dürften einen großen Einfluß auf die bevorzugte Geometrie haben, so daß die Struktur in Lösung nicht sicher vorausgesagt werden kann. Substituierte Vinylkationen bevorzugen die offene Struktur **14**, wie aus Rechnungen und experimentellen Befunden hervorgeht<sup>[30-32]</sup>.



Wegen der relativ hohen Grundzustandsenergien der Ausgangskohlenwasserstoffe lassen sich Vinylkationen besonders leicht durch Protonierung von Alkinen und Allenen erzeugen. Verdeutlicht wird dies durch die nur geringfügig exothermen isodesmischen Prozesse (Bildung von **15** und **16**)<sup>[29]</sup>.



Ähnliche Ergebnisse werden in Lösung erhalten. So verläuft die Protonierung von Propen in 9.12 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nur 6.5mal schneller als die von Propin **15** und 37mal schneller als die von Allen **16**<sup>[31]</sup>. Ein systematischer Vergleich der Protonierung von Alkinen und Alkenen liefert eine lineare Freie-Energie-Beziehung (Abb. 1) mit der Steigung  $\lg k_{\text{H}^+}(\text{Alkin})/\lg k_{\text{H}^+}(\text{Alken}) = 1.25$ <sup>[32]</sup>. Diese Korrelation bestätigt, daß bei der Protonierung von Alkinen kationische Zwischenstufen mit offener Struktur auftreten. Die Steigung ist ein quantitatives Mass für den größeren Substituenteneinfluß in Vinylkationen im Vergleich zu dem in Alkylkationen.

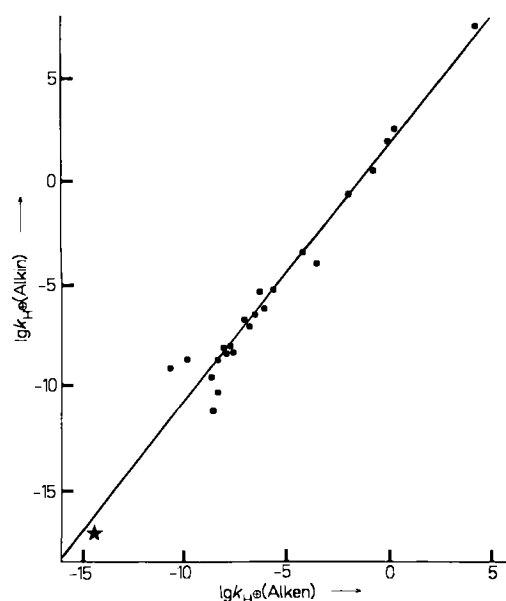
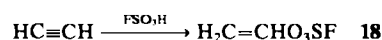
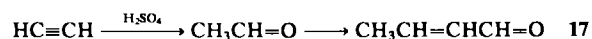


Abb. 1. Lineare Freie-Energie-Beziehung für die Protonierung von Alkenen und Alkinen (der Stern markiert den Punkt für  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  und  $\text{CH}\equiv\text{CH}$ ).

Die Erzeugung des Vinylkations  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  in Lösung ist eine interessante Aufgabe, die bereits im Jahre 1862 von *Berthelot*<sup>[33]</sup> in Angriff genommen wurde. Seine eigenen Untersuchungen und die anderer Forscher während der folgenden zwei Jahrzehnte ergaben, daß beim Einleiten von Acetylen in Schwefelsäure Acetaldehyd entsteht, der weiter zu Crotonaldehyd **17** umgesetzt wird. Nach neueren Befunden von *Olah* et al.<sup>[34]</sup> reagiert Acetylen mit Fluorsulfonsäure bei tiefer Temperatur zum Fluorsulfonsäure-vinylester **18**, der nur unterhalb  $-15^\circ\text{C}$  beständig ist.



Wir haben durch quantitative Studien der zu **17** führenden Reaktionen versucht, die Beteiligung von  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  nachzuweisen. Nimmt man bei Raumtemperatur ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Acetylen in 90–95proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf, so erscheinen zunächst die charakteristischen Signale des Acetaldehyds, danach die des Crotonaldehyds<sup>[35]</sup>. Die Bildung von Crotonaldehyd **17** aus Acetylen oder Acetaldehyd kann unter gleichen Bedingungen auch UV-spektroskopisch verfolgt werden. Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten  $k(\text{CH}_2=\text{CH}_2)/k(\text{CH}\equiv\text{CH})$  für die Reaktionen in starker Säure beträgt danach ungefähr 200. Die li-

neare Freie-Energie-Beziehung der Protonierung von Alkinen und Alkenen (Abb. 1) sagt für eine Säurestärke  $H_0=0$ , bezogen auf die bekannte Reaktivität von Ethen<sup>[19]</sup>, einen sehr ähnlichen Wert voraus. Da die Abhängigkeit der Acetylenreaktion von der Säurestärke bisher noch nicht genau gemessen wurde, ist die Übereinstimmung zwischen vorhergesagten und beobachteten Reaktivitäten vorerst nur qualitativ, es deutet jedoch alles darauf hin, daß bei der Protonierung von Acetylen tatsächlich das Vinylkation  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  entsteht.

#### 4. Antiaromatische Carbokationen

Carbokationen, die durch Antiaromatizitätseffekte destabilisiert werden, repräsentieren eine kleine, aber wichtige Gruppe<sup>[36]</sup>. Die Destabilisierung des Cyclopentadienylkations **19** wird durch seine Hydridionenaffinität von  $-258$  kcal/mol im Vergleich mit dem Wert  $-225$  kcal/mol für **20** deutlich<sup>[13]</sup>. Sein  $\text{p}K_{\text{R}^+}$ -Parameter von  $-40$ <sup>[36b]</sup> ist ebenfalls niedriger als der für das Allylkation (ca.  $-20$ ).



Es wurden Versuche unternommen, **19** durch Reaktion von Cyclopentadienyljodid mit  $\text{Ag}^+$  zu erzeugen. Diese Experimente zeigten eine kinetische Barriere der Dimension  $10^5$ , bezogen auf die entsprechende Umsetzung von Cyclopentyljodid<sup>[36d]</sup>.

#### 5. Durch elektronische Substituenteneffekte destabilisierte Carbokationen

Der Effekt eines Substituenten R auf die Stabilität des Kations  $\text{RCH}_2^+$  kann durch Messungen in der Gasphase (Tabelle 2)<sup>[37]</sup> und durch Berechnungen (Tabelle 3)<sup>[6a]</sup> er-

Tabelle 2. Gemessene Stabilisierungsenergien  $E_s$  [kcal/mol] für Substituenten R in Kationen  $\text{RCH}_2^+$  [37a]; Werte in Klammern siehe [37b].

R	CN	H	F	Cl	CH <sub>3</sub>	SCN	Br	I	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OH
$E_s$	-10 (8)	0 (0)	26	32	35 (42)	42	51	53	55	60 (61)
R	SH	OCH <sub>3</sub>	SCH <sub>3</sub>	PMe <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	NHMe	NMe <sub>2</sub>			
$E_s$	64	69 (78)	74	79	95 (95)	99 (108)	106 (110)			

Tabelle 3. Berechnete Stabilisierungsenergien  $E_s$  [kcal/mol] für Substituenten R in Kationen  $\text{RCH}_2^+$  [6a].

R	H	Li	BeH	BH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	OH	F	Ne
$E_s$	0	79.6	20.4	26.6	29.9	93.3	47.8	2.1	?

mittelt werden. Mit Ausnahme der Cyangruppe wirken alle in die Untersuchung einbezogenen Substituenten stabilisierend auf Carbokationen. Die Ergebnisse beider Methoden stimmen in der Regel qualitativ gut überein. Allerdings zeigen die Berechnungen für den Fluorsubstituenten nur einen geringen stabilisierenden Effekt, während die experimentellen Befunde einen viel stärkeren Einfluß nahelegen, der fast so groß ist wie derjenige der Methylgruppe. Neuere theoretische Arbeiten über den Effekt spezieller Substituenten gibt es in großer Zahl<sup>[38–41]</sup>, die umfas-

sendste von *Reynolds, Taft, Topsom* et al.<sup>[41]</sup>. Diese Autoren untersuchten anhand des Parameters  $\Sigma q\pi$  die Fähigkeit von Substituenten,  $\pi$ -Elektronendichte auf die positiv geladenen Kohlenstoffatome in  $RCH_2^+$  und  $RC_6H_4CH_2^+$  zu verschieben, und verglichen die erhaltenen  $\Sigma q\pi$ -Werte mit denjenigen neutraler Benzolderivate  $RC_6H_5$  (Tabelle 4).

Tabelle 4.  $\pi$ -Elektronentransfer-Parameter für Substituenten R in Kationen  $RCH_2^+$  und  $RC_6H_4CH_2^+$  [41].

R	NH <sub>2</sub>	OH	F	CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
$RCH_2^+$	-566	-486	-353	-427	-113
$RC_6H_4CH_2^+$	-284	-202	-134	-148	-29
$RC_6H_5$	-115	-90	-70	0	-8

R	CF <sub>3</sub>	CN	CHO	NO <sub>2</sub>	H
$RCH_2^+$	-29	-262	-155	-76	0
$RC_6H_4CH_2^+$	-4	-33	-20	-10	0
$RC_6H_5$	10	21	27	19	0

Danach sind in den Kationen alle ausgewählten Substituenten  $\pi$ -Elektronendonoren. Der Effekt erweist sich beim  $RCH_2^+$ -System als stärker ausgeprägt, weil hier der Elektronenbedarf höher ist. Alle Gruppen, die in  $RC_6H_5$  gewöhnlich  $\pi$ -Acceptoren sind ( $R=CF_3$ , CN, CHO, NO<sub>2</sub>), verhalten sich in den Kationen wie  $\pi$ -Donoren.

Viele andere Arylsysteme wurden zur Überprüfung von Substituenteneffekten herangezogen. Eine Übersicht gibt Tabelle 5<sup>[42-47]</sup>. Die erfolgreiche Korrelation der  $\rho^+$ -Werte

Tabelle 5. Korrelation von Substituenteneffekten in Arylkationen durch  $\sigma^+$ -Parameter.

Kation	Quelle	$\rho^+$	Lit.
	Benzolprotonierung in Gasphase	-17 [a]	[42]
	Rechnung	-17	[43]
	Styrolprotonierung in Gasphase	-10.7	[44]
	in Lösung	-3.6	[45]
	$\alpha$ -Methylstyrolprotonierung in Gasphase	-9.2	[46]
	in Lösung	-2.9	[47]
$R\dot{C}HCH_3$	Alkenprotonierung	-10.5	[19b]

[a] Aus Daten in Lit. [42] und [43].

gelang unter Verwendung von  $\sigma^+$ -Substituentenparametern<sup>[48,49]</sup>, die aus Ionisierungsgeschwindigkeiten von 2-Alkyl-2-propylchloriden ( $RC_6H_4CMe_2Cl$ ) in 90proz. Aceton abgeleitet wurden. Ein Vergleich der Zahlenangaben in Tabelle 5 zeigt, daß weniger stabilisierte Systeme (z.B. Gasphase gegenüber Lösung, Protonierung von Benzol versus Styrol und Styrol versus  $\alpha$ -Methylstyrol) größere  $\rho^+$ -Werte aufweisen.

Die  $\sigma^+$ -Parameter haben sich zur Beschreibung elektrophiler Reaktivitäten ausgezeichnet bewährt. Man kann daher destabilisierende Substituenten als Substituenten mit positiven  $\sigma^+$ -Werten definieren. Ihr Einfluß auf aromatische Systeme wurde bereits sehr genau untersucht, das Studium entsprechender Substituenteneffekte in der  $\alpha$ -Position aliphatischer Systeme wie **21** bleibt hingegen eine wichtige Aufgabe.

Im folgenden werden Gruppen wie  $CH_2F$  und  $CF_3$ , deren  $\sigma^+$ -Parameter aus Solvolysen von Cumylchloriden bekannt sind, als eigenständige Substituenten angeführt, obwohl man sie auch als  $\beta$ -Fluor- bzw.  $\beta$ -Trifluorsubstituenten bezeichnen könnte. Tabelle 6 enthält eine Sammlung

Tabelle 6.  $\sigma_p^+$ -Parameter von elektronenziehenden Substituenten [53, 54].

F	-0.07	CN	0.66	CO <sub>2</sub> H	0.42
Cl	0.11	NO <sub>2</sub>	0.79	CO <sub>2</sub> Me	0.49
Br	0.15	NMe <sub>2</sub> <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	0.41	COMe	0.47
I	0.13	SiMe <sub>3</sub>	0.02	PO <sub>3</sub> Et <sub>2</sub>	0.50 [b]
CF <sub>3</sub>	0.61	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	0.26	CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0.50
CH <sub>2</sub> F	0.11 [c]	C $\equiv$ CH	0.18	CH <sub>2</sub> OH	0.01
CH <sub>2</sub> Cl	-0.01	SO <sub>3</sub> R	0.90 [a]		

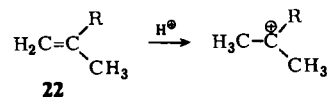
[a]  $\sigma_p$ -Wert. [b] Vgl. [95]. [c]  $\sigma_m^+$ , vgl. [50].

von  $\sigma^+$ -Parametern, neuere Daten sind in den folgenden Unterabschnitten erwähnt. Für einige Substituenten sind  $\sigma_p$ -Werte angegeben, da  $\sigma^+$ -Werte noch nicht gemessen wurden. Zu Vergleichszwecken ist auch der  $\alpha$ -Fluorsubstituent aufgenommen, dem ein negativer  $\sigma_p^+$ -Wert zukommt.

## 5.1. Halogensubstituenten

Charakteristika von Halogenatomen sind aus Untersuchungen zur elektrophilen aromatischen Substitution seit langem bekannt. Die Stabilität eines Carbokations beeinflussen Halogensubstituenten durch zwei entgegengerichtete elektronische Effekte, nämlich induktiven Elektronenzug und durch Resonanz hervorgerufenen  $\pi$ -Elektronendruck. Beide Effekte nehmen in der Reihe  $F > Cl > Br > I$  ab. Der induktive Effekt wird mit abnehmender Elektronegativität des Halogenatoms geringer; der konjugative Effekt schwindet, wenn die CX-Bindungslänge zunimmt und sich somit die Überlappung zwischen dem 2p-Orbital des Kohlenstoffatoms und dem p-Orbital des jeweiligen Halogenatoms sukzessive verschlechtert. Die  $\sigma_p^+$ -Werte, in denen sich die Summe dieser Effekte widerspiegelt, ermöglichen eine recht zuverlässige Vorhersage der Reaktivitäten bei der Protonierung von 2-Halogenpropenen **22** in  $CF_3COOH$ <sup>[51]</sup> oder  $H_2SO_4$ <sup>[52]</sup>.

Tabelle 7. Relative Geschwindigkeiten der Protonierung halogensubstituierter Alkene **22**.

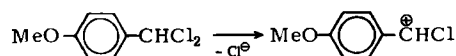


R	$\sigma_p^+$	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H [51]	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [52]
H	0.0	1.0	1.0
F	-0.07	71	54
Cl	0.11	0.35	—
Br	0.15	0.082	0.28

Diese Befunde sind nicht in Einklang mit experimentell ermittelten Substituenteneffekten für Kationen  $RCH_2^+$  in der Gasphase (Tabelle 2)<sup>[37]</sup>. Dort nimmt die Stabilisierung in der Reihe  $I > Br > Cl > F$  zu. Dies zeigt, daß in der Gas-

phase Polarisierbarkeitseffekte große Bedeutung haben, so daß die Fähigkeit zur Stabilisierung eines Kations mit seinem hohen Elektronenbedarf erheblich von der Größe des Halogenatoms bestimmt wird. In Lösung ist dagegen der Elektronenbedarf weitaus geringer, und Polarisierbarkeitseffekte sind weniger wichtig.

Aus Solvolysenstudien an *p*-Methoxybenzylidenchlorid<sup>[53a]</sup> und *p*-Methoxybenzylchlorid<sup>[53b]</sup> läßt sich ein *k*(H)/*k*(Cl)-Substituenteneffekt von 0.1 ableiten. Die größere Reaktivität des Substrats, das ein  $\alpha$ -Chlorcarbokation bildet, widerspricht dem aufgrund der  $\sigma_p^+$ -Konstanten des Chlorsubstituenten zu erwartenden Verhalten. Auch in Analogie zu den Alkenprotonierungen an 22 sollte das umgekehrte Verhältnis wahrscheinlicher sein.



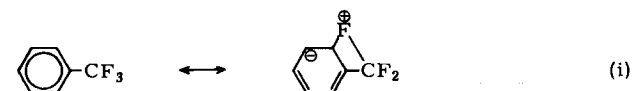
Ähnliche Resultate liegen für  $\text{PhCHR}_2$  ( $\text{R} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) und  $\text{PhCR}_3$  vor<sup>[53c]</sup>. Die hohe Reaktivität der zuletzt genannten Systeme läßt vermuten, daß Spannungseffekte in den Ausgangsverbindungen eine Rolle spielen.

## 5.2. Halogenmethylgruppen

Wie die  $\sigma^+$ -Parameter zeigen, wirkt der *m*- $\text{CH}_2\text{F}$ -Substituent signifikant elektronenziehend<sup>[50]</sup>, während der *p*- $\text{CH}_2\text{Cl}$ -Substituent sich im wesentlichen elektroneutral verhält<sup>[48]</sup>. Beide Gruppen wurden als  $\alpha$ -Substituenten noch nicht eingehend untersucht. Da aber 2-(Chlormethyl)propen bei Protonierungen etwa die gleiche Reaktivität wie Propen aufweist<sup>[54]</sup>, scheint die Annahme zulässig, daß die  $\sigma_p^+$ -Parameter von aromatischen auf aliphatische Systeme übertragbar sind.

Die  $\text{CF}_3$ -Gruppe kann aufgrund ihres  $\sigma_p^+$ -Wertes den stark elektronenziehenden Substituenten zugeordnet werden. Sie ist, gemessen an den van-der-Waals-Radien, sterisch wenig anspruchsvoll, chemisch relativ inert und wegen der vielfältigen praktischen Anwendungsmöglichkeiten trifluormethylierter Verbindungen synthetisch gut zugänglich.

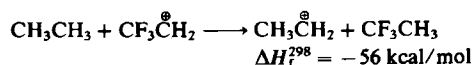
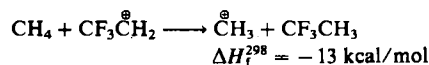
Nach theoretischen Untersuchungen (Tabelle 4)<sup>[39,41]</sup> sollte die durch Resonanz unterstützte Elektronenabgabe bei  $\text{CF}_3$  schwieriger sein als bei anderen Substituenten mit positiven  $\sigma^+$ -Werten. Allerdings gibt es zwei ungewöhnli-



che Vorschläge zur Deutung experimenteller Befunde, die gerade auf einer solchen Mesomerie beruhen: Zum einen soll diese die Ursache für die PE-spektroskopisch gefundene hohe Elektronendichte am *ipso*-Kohlenstoffatom in

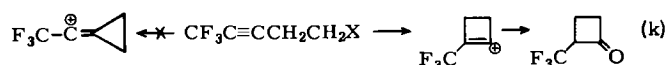
Trifluormethylbenzol sein (vgl. (h))<sup>[55]</sup>; zum anderen wird die geringere Elektronendichte der *para*- relativ zur *meta*-Position durch Wechselwirkung von *n*-Elektronen der Fluoratome mit dem Benzolring erklärt (vgl. (i))<sup>[56]</sup> – eine Alternative zum üblichen Hyperkonjugations-Formalismus (j)<sup>[57]</sup>.

Der starke Einfluß des  $\text{CF}_3$ -Substituenten auf die Stabilität von Carbokationen wird durch thermochemische Daten verdeutlicht<sup>[58,59]</sup>, die eine beträchtliche Destabilisierung durch  $\text{CF}_3$  relativ zu  $\text{CH}_3$  und sogar H bestätigen.

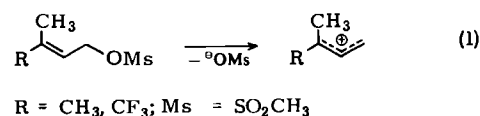


$\text{CF}_3$ -Gruppen werden schon seit mehr als zwanzig Jahren bei Solvolysenstudien benutzt. Es gibt Hinweise darauf, daß dieser Substituent sowohl in  $\text{S}_{\text{N}}2$ -<sup>[60]</sup> als auch in  $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktionen<sup>[61]</sup> destabilisierend wirkt. So ist die Reaktivität von  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{I}$  bei einem Angriff durch  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SNa}$  im Vergleich mit der von  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$  um den Faktor  $1.8 \cdot 10^4$  verringert<sup>[60a]</sup>.  $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OBs})\text{CH}=\text{CH}_2$  ( $\text{Bs} = p$ -Brombenzolsulfonyl, „Brosyl“) bleibt während 35 Tagen bei  $50^\circ\text{C}$  in 70proz. Aceton unverändert<sup>[61]</sup>.

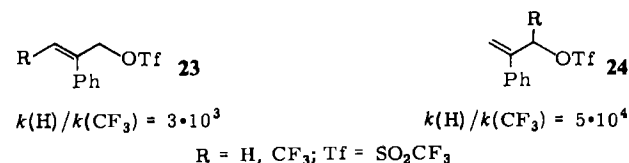
Der destabilisierende Einfluß des  $\text{CF}_3$ -Substituenten macht sich auch in der außergewöhnlich langen Lebensdauer des Kations  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{N}_2^+$  in Lösung bemerkbar<sup>[62]</sup>. Bei der Reaktion des Homopropargylsystems in Gleichung (k) entsteht ausschließlich das Cyclobutanonderivat; Cyclopropanverbindungen wurden nicht gefunden<sup>[63]</sup>.



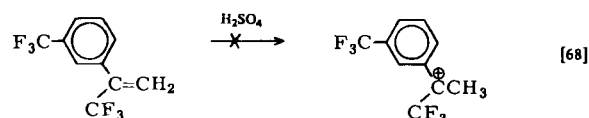
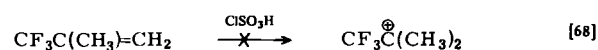
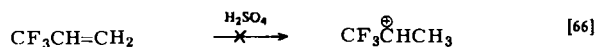
Ein quantitatives Maß für die Destabilisierung ließ sich anhand der Reaktion in Gleichung (l) ableiten<sup>[64]</sup>; das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten  $k(\text{CH}_3)/k(\text{CF}_3)$  beträgt  $5.4 \cdot 10^5$ .



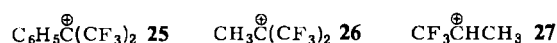
Stark verlangsamte Reaktionen für das trifluormethylierte Allylsystem fand Harrington<sup>[65]</sup> bei Untersuchungen an 23 und 24.



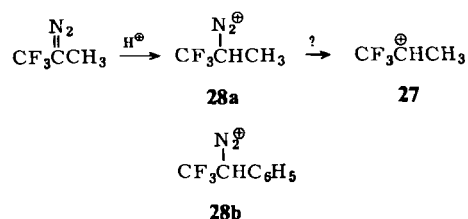
Manche Reaktionen, die prinzipiell zur Erzeugung kationischer Spezies geeignet sein sollten, laufen vermutlich deshalb nicht ab, weil die in Frage kommenden Zwischenstufen übermäßig destabilisiert sind<sup>[66-68]</sup>.



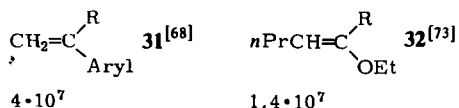
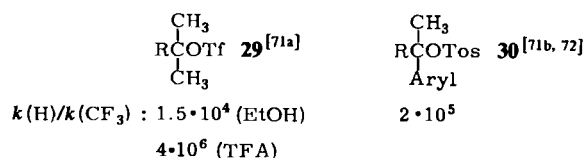
Auch die Kationen **25–27** erwiesen sich als der direkten NMR-spektroskopischen Beobachtung nicht zugänglich; beobachtet wurden nur die entsprechenden protonierten Alkohole<sup>[69]</sup>.



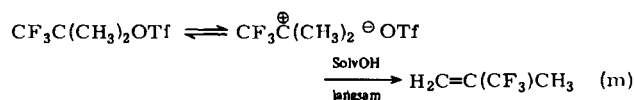
Hinweise auf die Protonierung von 1,1,1-Trifluor-2-diazopropan unter Bildung des Diazoniumions **28a**, eines möglichen Vorläufers von **27**, liegen vor<sup>[70a]</sup>, der Zerfall von **28a** erfolgt aber wahrscheinlich unter Beteiligung des Lösungsmittels. Gleiches gilt für das Phenylderivat **28b**<sup>[70b]</sup>.



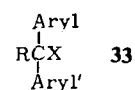
Aus mehreren kinetischen Untersuchungen trifluormethylierter Vergleichssysteme sind Werte für das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten  $k(\text{H})/k(\text{CF}_3)$  bekannt. Hierzu gehören Solvolysen von **24**, **29** und **30** sowie Protonierungsreaktionen von **31** und **32**.



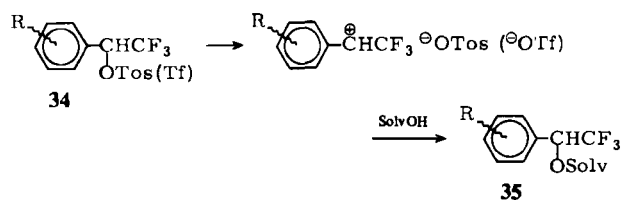
Die Solvolyse von **29** ist merklich lösungsmittelabhängig. In diesem Fall dürfte der geschwindigkeitsbestimmende Schritt nicht die Ionisierung sein, sondern die lösungsmittelunterstützte Eliminierung aus einem zunächst gebildeten Ionenpaar (vgl. (m)). Für die Richtigkeit dieser Annahme sprechen das Fehlen eines Zusammenhangs zwischen den experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten und der Ionisierungsstärke des Lösungsmittels, die Isotopieeffekte  $k(\text{CH}_3)/k(\text{CD}_3)$  und Salzeffekte in 80proz. Ethanol<sup>[71a, b]</sup>.



Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktionen von **30**, **31** und **32** ist die Bildung eines Carbokations. Die Solvolyse von **33** verläuft nach Befunden von Sreen et al.<sup>[74]</sup> über ein Carbokation; das Verhältnis  $k(\text{H})/k(\text{CF}_3)$  beträgt  $3 \cdot 10^6$ .

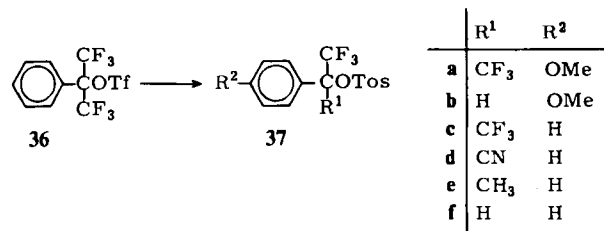


Die Erzeugung sekundärer Carbokationen mit einer  $\alpha$ - $\text{CF}_3$ -Gruppe durch Umsetzungen von Alkenen oder Alkoholen in starken Säuren gelang nicht<sup>[66, 69]</sup>. Hingegen tritt bei Reaktionen der Sulfonate **34** in verschiedenen Lösungsmitteln eine kationische Zwischenstufe auf. Indizien dafür sind die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Ionisierungsstärke des Lösungsmittels ( $m_{\text{OTos}}=0.7$  bis 1.0) und den Substituenten R ( $\rho^+ = -7$  bis  $-12$ ), die sekundären Deuterium-Isotopieeffekte ( $k(\text{H})/k(\text{D})=1.20$  bis 1.35) und die fast vollständige Racemisierung von optisch aktivem **34** (OTos, R=H) in den stark ionisierenden Lösungsmitteln  $\text{CF}_3\text{COOH}$  und  $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ <sup>[75]</sup>. Im nucleophileren Lösungsmittel  $\text{CH}_3\text{COOH}$  tritt dagegen bei der Bildung von **35** zu 40% Inversion ein, d. h. aus **34** entsteht zunächst ein Ionenpaar, bei dem ein Lösungsmittelangriff von der Rückseite bevorzugt ist. Die Verhältnisse zwischen polarimetrisch und photometrisch bestimmten Geschwindigkeitskonstanten von **9** ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) und **1.1** ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) stützen diese Interpretation.



Die Solvolyse des Trifluormethansulfonats („Triflats“) **36**, das zwei  $\alpha$ - $\text{CF}_3$ -Gruppen enthält, soll nach Astrologes und Martin<sup>[76]</sup> über ein Carbokation verlaufen. Da Vergleichsdaten verwandter Substrate nicht vorlagen, war eine Abschätzung der Destabilisierung nicht möglich. Dies forderte uns zu weiteren Untersuchungen an **36** und den *p*-Toluolsulfonaten („Tosylaten“) **37** heraus<sup>[77]</sup>. Bei Reaktionen von **37** ( $\text{R}^1=\text{CF}_3$ ) werden offensichtlich kationische Zwischenstufen wie **25** gebildet. Hinweise darauf sind der starke Einfluß von *para*-Substituenten auf die Reaktivität ( $\rho^+ = -10.7$ ) und die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante bei **37a** von der Ionisierungsstärke des Lösungsmittels ( $m=0.76$ ). Überraschenderweise beträgt aber das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten  $k(\mathbf{37b})/k(\mathbf{37a})$  in verschiedenen Lösungsmitteln nur etwa 3 und das Verhältnis  $k(\mathbf{37f})/k(\mathbf{37d})$  nur 1.1. Diese Resultate waren völlig unerwartet:  $k(\text{H})/k(\text{CF}_3)$ -Verhältnisse liegen in der Regel<sup>[71–75]</sup> im Bereich von  $10^4$  bis  $10^7$ ,  $k(\text{H})/k(\text{CN})$ -Verhältnisse zwischen  $10^2$  und  $10^7$  (vgl. Abschnitt 5.4). Für die

Substrate mit zwei destabilisierenden Gruppen werden aber viel geringere Werte erhalten.



Ein Grund für die beobachteten Reaktivitäten dieser hochsubstituierten Derivate könnte die sterische Behinderung der Ausgangsverbindungen sein<sup>[78,79]</sup>. Röntgen-Strukturanalysen an 37c-f<sup>[77]</sup> zeigen strukturelle Verzerrungen, wie an den Bindungswinkeln des zentralen Kohlenstoffatoms deutlich wird (Tabelle 8). Jedoch sind die Struktu-

Tabelle 8. Bindungswinkel [°] in α,α-disubstituierten Benzyltosylaten.

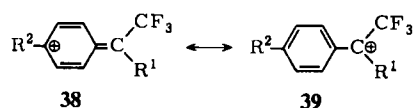
R	Ph-C-OTos	Ph-C-CF <sub>3</sub>	Ph-C-R
CH <sub>3</sub>	110	110	114
CF <sub>3</sub>	115	109	115
CN	114	111	112
H	110	113	—

R	CF <sub>3</sub> -C-R	CF <sub>3</sub> -C-OTos	R-C-OTos
CH <sub>3</sub>	109	100	113
CF <sub>3</sub>	107	102	108
CN	107	102	110
H	—	103	—

ren von 37c-e sehr ähnlich, und zusätzliche Spannungseffekte, welche die Reaktivitäten von 37c oder 37d relativ zu 37f erhöhen würden, lassen sich nicht feststellen. Der Zusammenhang zwischen struktureller Verzerrung und den aktuellen energetischen Parametern bleibt demnach unklar.

Die hohen Reaktivitäten von 37a und 37c werden plausibel, wenn man annimmt, daß im Übergangszustand der Solvolyse die positive Ladung weitgehend in den Arylring delokalisiert werden kann (z. B. 38). Dadurch ist die Geschwindigkeitskonstante wenig vom α-Substituenten (R<sup>1</sup>=H, CF<sub>3</sub>) abhängig. Für R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub> (37e) kommt der mesomeren Form 39 mehr Gewicht zu, und die Reaktivität nimmt zu.

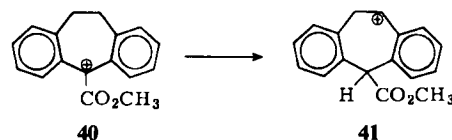


Ähnliches gilt für die hohe Reaktivität von 37d (R<sup>1</sup>=CN); hier kann Ladungsdelokalisierung unter Beteiligung der Cyangruppe von Bedeutung sein.

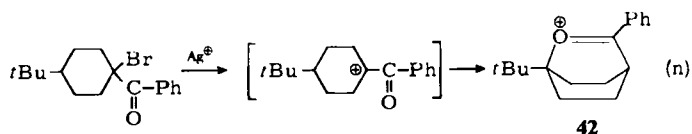
### 5.3. α-Carbonylsubstituenten

Die Effekte von α-Carbonylgruppen werden schon lange in der präparativen Organischen Chemie benutzt. Sie sind erst seit kurzem Gegenstand mechanistischer Untersu-

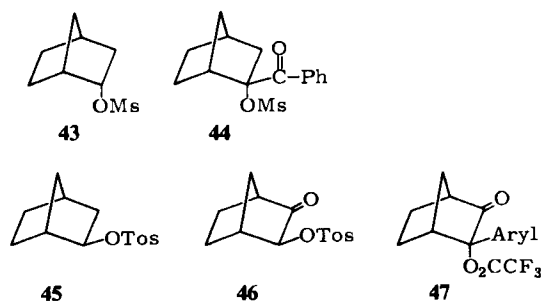
chungen. Ein interessantes älteres Beispiel<sup>[80]</sup> ist die Hydridwanderung 40→41. Hierbei wandert Wasserstoff 2.8mal schneller als Deuterium. Im allgemeinen wird die Zersetzung von α-Diazoketonen zur Erzeugung derartiger Spezies verwendet<sup>[81,82]</sup>.



Neuere Arbeiten beschäftigen sich mit der Ionisierung von α-Halogenketonen<sup>[83,84]</sup>. Ein Beispiel ist Reaktion (n), bei der sich das als Zwischenstufe entstehende α-Ketocarboxylation durch Hydridverschiebung zu 42 umlagert.

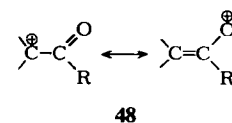


Theoretische Studien<sup>[39a]</sup> legen nahe, daß <sup>+</sup>CH<sub>2</sub>CHO relativ zu <sup>+</sup>CH<sub>3</sub> weniger destabilisiert ist als <sup>+</sup>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (um 9.9 bzw. 37.3 kcal/mol). Dies wird durch kinetische Untersuchungen bestätigt<sup>[85]</sup>, nach denen α-Carbonylgruppen die Reaktionsgeschwindigkeiten weniger beeinflussen als CF<sub>3</sub>-Gruppen. So beträgt das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten *k*(43)/*k*(44) ca. 8<sup>[85c]</sup>, verglichen mit Werten zwischen 10<sup>4</sup> und 10<sup>7</sup> für *k*(H)/*k*(CF<sub>3</sub>). Das Verhältnis *k*(45)/*k*(46) beträgt 6 · 10<sup>5</sup>.



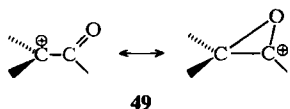
Das intermediäre Auftreten von Carbokationen bei diesen Solvolysen wird wiederum bestätigt durch die p<sup>+</sup>-Parameter (−7.1 für die Acetolyse von 47<sup>[85a]</sup> und −5.69 für die Ethanololyse des analogen Methansulfonats („Mesylats“)<sup>[85b]</sup> und die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten von der Ionisierungsstärke des Lösungsmittels (*m*=0.67 bis 0.91).

Es gibt verschiedene Begründungen für die verhältnismäßig geringe Destabilisierung durch eine α-Carbonylgruppe. Der Effekt wird vorzugsweise mit einer Delokalisierung der positiven Ladung auf die Carbonylgruppe erklärt (48)<sup>[85c]</sup>.

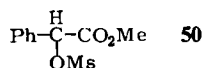


Theoretische Argumente stützen diese Interpretation<sup>[39]</sup>. 48 setzt Coplanarität von Carbonylgruppe und kationischem Zentrum voraus; Berechnungen für C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> sprechen dafür, daß in der Gasphase die Oxiranylstruktur bevorzugt ist<sup>[85d,e]</sup>.

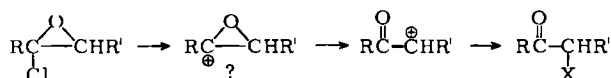




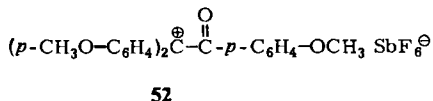
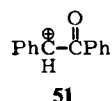
Gegen 49 spricht die Tatsache, daß die Trifluoracetylolyse von optisch aktivem 50 unter Racemisierung und die Acetylolyse mit 11% Inversion erfolgt<sup>[85c]</sup>. Wäre 49 Zwischenstufe der Reaktion, erwartete man Retention. Die Kationen aus 46 und 47 können schon aus geometrischen Gründen nicht über Strukturen wie 49 stabilisiert werden. Eine Klärung sollte die Untersuchung weiterer Substrate ermöglichen, die zu keiner Mesomerie entsprechend 48 befähigt sind.



Aus Chlorepxiden sollten Oxiranyl- und  $\alpha$ -Ketocarbo-kationen entstehen<sup>[86]</sup>. Vermutlich<sup>[86b]</sup> verlaufen solche Re-aktionen unter direkter Ionisation zu den  $\alpha$ -Keto-Spezies. Die Allgemeingültigkeit dieses Mechanismus ist noch nicht gesichert.



Einige langlebige  $\alpha$ -Carbonylcarbokationen wurden NMR-spektroskopisch direkt beobachtet<sup>[87]</sup>, unter an-derem die sekundäre Spezies 51<sup>[87c]</sup>. 52 ließ sich kristallin isolieren<sup>[87a]</sup>.



Erstaunlicherweise liegen die *m*-Werte sowohl bei den  $\alpha$ -Carbonylderivaten als auch bei den  $\alpha$ -CF<sub>3</sub>-substituierten Verbindungen 34 unter 1.0. Für diese Spezies hätte man ei-gentlich eine starke Abhängigkeit der Reaktionsgeschwin-digkeit von der Ionisierungsstärke des Lösungsmittels er-wartet. Bei 34 ist dieser Befund wahrscheinlich auf die De-lokalisierung der positiven Ladung im entstehenden Kati-on über den Arylrest zurückzuführen, so daß der Lö-sungsmiteleinfluß verringert wird. Für den sehr kleinen *m*-Wert der  $\alpha$ -Carbonylsysteme sollte eine Ladungsdelokali-sierung auf die Carbonylgruppe wie in 48 verantwortlich sein können.

Die niedrigen *m*-Werte, die bei den Solvolysen dieser Verbindungen mit destabilisierenden Substituenten gefun-den werden, haben Bedeutung im Hinblick auf eine Hypo-these, nach der in bestimmten anderen Systemen kleine *m*-Werte für die Beteiligung von „S<sub>N</sub>2-Zwischenstufen“ mit nachfolgendem Rückseitenangriff des Lösungsmittels sprechen. Es gibt überzeugende Hinweise dafür, daß bei den hier betrachteten Substraten ein solcher Mechanismus nicht zum Tragen kommt, etwa die Tatsache, daß bei der Solvolyse von optisch aktivem 34<sup>[75]</sup> und 50<sup>[85c]</sup> Racemisie-rung eintritt. Aus niedrigen *m*-Werten allein kann daher nicht ohne weiteres auf eine direkte Beteiligung des Lö-sungsmittels geschlossen werden.

#### 5.4. Der $\alpha$ -Cyansubstituent

Der Effekt der  $\alpha$ -Cyangruppe war Gegenstand einer Vielzahl theoretischer Untersuchungen<sup>[38-41]</sup>. Es herrscht

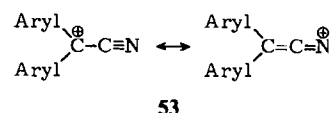


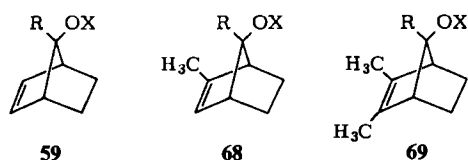
Tabelle 9. Geschwindigkeitskonstantenverhältnis  $k(\text{H})/k(\text{CN})$  für die Solvolyse der Verbindungen 54–67 (R = H, CN).

$\text{Me}-\overset{\text{Me}}{\underset{\text{Me}}{\text{C}}}-\text{OTos}$ 54 <sup>[89a]</sup> $3 \cdot 10^3$	$\text{Me}-\overset{\text{Me}}{\underset{\text{Et}}{\text{C}}}-\text{OTos}$ 55 <sup>[90b]</sup> $2 \cdot 10^3$	$\text{Me}-\overset{\text{Me}}{\underset{i\text{Pr}}{\text{C}}}-\text{OTos}$ 56 <sup>[90b]</sup> $5 \cdot 10^3$	$\text{Me}-\overset{\text{Me}}{\underset{i\text{Bu}}{\text{C}}}-\text{OTos}$ 57 <sup>[90b]</sup> $3 \cdot 10^3$
58 <sup>[89b]</sup> $10^2$	59 <sup>[89b]</sup> $10^5$	60 <sup>[89a]</sup> $10^6$	61 <sup>[89c]</sup> $2 \cdot 10^3$
62 <sup>[89a]</sup> $2 \cdot 10^3$	63 <sup>[91]</sup> $6 \cdot 10^3$	64 <sup>[89a]</sup> $2 \cdot 10^6$	
65 <sup>[73]</sup> $10^7$	66 <sup>[90a]</sup> $3 \cdot 10^2$	67 <sup>[90a]</sup> $10^4$	

allgemeine Übereinstimmung, daß bei hohem Elektronenbedarf eine resonanzunterstützte Elektronenabgabe nach **53** möglich wird. Wie Berechnungen<sup>[39,41]</sup> zeigen, ist die Cyangruppe ein besserer  $\pi$ -Elektronendonator als die Carbonylgruppe, obwohl die vorhergesagte<sup>[39a]</sup> Gesamtdestabilisierung durch die Cyangruppe wegen des starken induktiven Elektronenzugs größer ist. <sup>15</sup>N-NMR-spektroskopische Messungen bestätigen die Beteiligung beider Resonanzstrukturen bei **53**, da am Stickstoffatom eine positive Partialladung beobachtet wird<sup>[88]</sup>. Leider gibt es solche NMR-Untersuchungen lediglich von Diarylderivaten, die zu erwartende höhere positive Ladungsdichte am Stickstoffatom stärker destabilisierter Systeme kann daher nicht bewiesen werden.

Sowohl Solvolysstudien<sup>[89-91]</sup> als auch die Protonierungsgeschwindigkeit eines Cyanalkens<sup>[73]</sup> stützen die Annahme einer variablen  $\pi$ -Elektronenabgabe der Cyangruppe an ein benachbartes kationisches Zentrum. Anhand der in Tabelle 9 aufgeführten Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten  $k(\text{H})/k(\text{CN})$  von **54-67** wird dieser Effekt verdeutlicht. In den stärker stabilisierten Systemen **59**, **60** und **65** ist das  $k(\text{H})/k(\text{CN})$ -Verhältnis merklich größer und liegt qualitativ im Bereich der bereits erwähnten  $k(\text{H})/k(\text{CF}_3)$ -Werte. Diese Tendenz wird quantitativ von einer recht guten linearen Freie-Energie-Beziehung zwischen  $\rho^+$  und  $\gamma^+$  der Cyangruppe wiedergegeben<sup>[73]</sup>. Dabei beschreibt der  $\rho^+$ -Parameter, der aus der entsprechenden Arylserie abgeleitet wurde, den Elektronenbedarf eines bestimmten Substrats, und  $\gamma^+$  ist durch  $\lg k(\text{CN})/k(\text{Ph})$  versus  $\rho$  definiert<sup>[92-94]</sup>. Diese Beziehung versagt jedoch völlig bei **63**, über das nach Veröffentlichung der Korrelation berichtet wurde<sup>[91]</sup>. Möglicherweise sind hier der  $\rho^+$ - oder der  $\gamma^+$ -Wert durch sterische Effekte beeinflusst, die die zuvor genannte Ableitung nicht berücksichtigt.

Der  $\rho^+$ -Wert von **63** liegt mit  $-6.7$  in einer Größenordnung mit denen des  $\alpha\text{-CF}_3$ -Systems **30** und der  $\alpha$ -Carbonylverbindung **47**. Im allgemeinen sind die  $k(\text{H})/k(\text{CN})$ -Verhältnisse jedoch größer als die entsprechender  $\alpha$ -Carbonylsubstrate, verschiedentlich sogar vergleichbar den  $k(\text{H})/k(\text{CF}_3)$ -Werten.

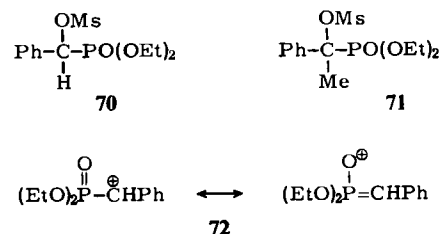


Die unterschiedliche Reaktivität der Systeme **59**, **68** und **69** ist an relativen Reaktionsgeschwindigkeiten von 1 : 10 : 150 ( $\text{R}=\text{H}$ ) und 1 : 90 : 4000 ( $\text{R}=\text{CN}$ ) abzulesen. Die stärkere Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der cyan-substituierten Derivate von der Fähigkeit der Doppelbindung zur Elektronenabgabe macht erneut deutlich, wie empfindlich derartige kationische Systeme auf Elektronenmangelsituationen reagieren.

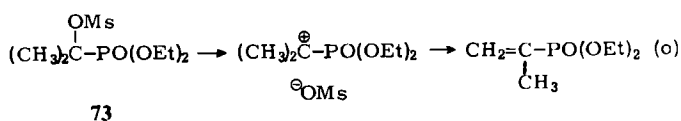
### 5.5. Der $\alpha$ -Diethoxyphosphorylsubstituent

Die  $\alpha$ -Diethoxyphosphoryl- oder -Diethylphosphono-Gruppe ist nach Ausweis ihrer  $\sigma_p^+$ -Konstante (Tabelle 6) stärker elektronenziehend als  $\alpha$ -Carbonylsubstituenten.

Neuere experimentelle Untersuchungen zeigen<sup>[95]</sup>, daß **70** und **71** über kationische Zwischenstufen reagieren mit  $k(\text{H})/k(\text{PO}_3\text{Et}_2)$ -Verhältnissen von  $10^3$  bzw.  $2 \cdot 10^2$ . Den Unterschied der Geschwindigkeitskonstanten führen die Autoren auf eine Elektronenabgabe der Phosphorylgruppe unter Beteiligung von d-Orbitalen des Phosphoratoms zurück (vgl. die Resonanzstruktur **72**). Möglicherweise gibt es auch andere Erklärungen, theoretische Studien dieser Wechselwirkung liegen aber noch nicht vor.

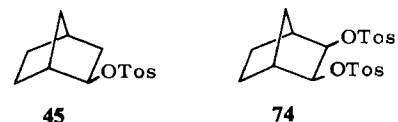


Bei der Solvolyse von **73** wird der Eliminierungsschritt partiell geschwindigkeitsbestimmend (vgl. (o)). *Creary* et al. nehmen an, daß es sich hier um das kationische Analogon der bekannten E1cb-Eliminierung handelt und bezeichnen diese über ein Carbokation verlaufende zweistufige Eliminierung daher als  $\text{E2}_\text{R}$ -Mechanismus<sup>[95]</sup>.



### 5.6. Der Tosyloxymethylsubstituent

Für die Tosyloxymethylgruppe wurde bisher noch kein  $\sigma_p^+$ -Wert mitgeteilt, dieser sollte aber größer sein als derjenige der Hydroxymethylgruppe ( $\sigma_p^+ = -0.01$ ). Es gibt umfangreiche Untersuchungen über die Solvolyse von 1,2-Ditosylaten. Der eine Tosyloxysubstituent beeinflusst dabei die Reaktivität der anderen Gruppe während der Ionisierung<sup>[96]</sup>. Beispielsweise beträgt das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten  $k(\text{45})/k(\text{74})$   $4 \cdot 10^6$ .



Dieser Wert gleicht dem Verhältnis  $k(\text{45})/k(\text{44})$  (vgl. Abschnitt 5.3). Der destabilisierende Effekt der Tosyloxymethylgruppe liegt demnach in der gleichen Größenordnung wie der einer  $\alpha$ -Carbonylgruppe.

### 5.7. $\alpha$ -Silylsubstituenten

Aufgrund ihres  $\sigma_p^+$ -Wertes von 0.02 sollte die  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppe im Vergleich mit Wasserstoff schwach stabilisierend auf ein Carbokation wirken können. Die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten der Solvolyse von **75** in 60proz. Ethanol beweisen, daß  $\text{Me}_3\text{Si}$  relativ zu  $\text{Me}_3\text{C}$  stark destabilisiert<sup>[97]</sup>.

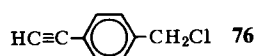
Da die Reaktion von 2-Propylbromid unter den gewählten Bedingungen vermutlich durch nucleophile Beteili-

$\begin{array}{c} \text{Me} \\   \\ \text{R}-\text{C}-\text{Br} \\   \\ \text{Me} \end{array} \quad 75$	<table> <tr> <th>R</th> <th>H</th> <th>Me<sub>3</sub>C</th> <th>Me<sub>3</sub>Si</th> </tr> <tr> <td><math>k_{\text{rel}}</math></td> <td>1</td> <td><math>4 \cdot 10^4</math></td> <td>1.0</td> </tr> </table>	R	H	Me <sub>3</sub> C	Me <sub>3</sub> Si	$k_{\text{rel}}$	1	$4 \cdot 10^4$	1.0
R	H	Me <sub>3</sub> C	Me <sub>3</sub> Si						
$k_{\text{rel}}$	1	$4 \cdot 10^4$	1.0						

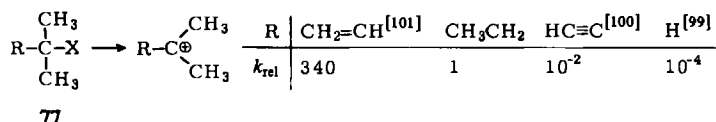
gung des Lösungsmittels beschleunigt wird, läßt sich nicht feststellen, ob Me<sub>3</sub>Si tatsächlich relativ zu Wasserstoff die Bildung der kationischen Zwischenstufe begünstigt. Kürzlich wurde über den Effekt von Me<sub>3</sub>Si bei S<sub>N</sub>2-Reaktionen berichtet<sup>[98]</sup>, für S<sub>N</sub>1-Reaktionen sind weitere Untersuchungen nötig. Berechnungen zeigen, daß CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub><sup>+</sup> um 13.2 kcal/mol stabiler ist als SiH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub><sup>+</sup> und dieses wiederum 16.1 kcal/mol stabiler als CH<sub>3</sub><sup>+</sup><sup>[98]</sup>.

### 5.8. Der Ethinylsubstituent

Die Solvolyse des *p*-substituierten Benzylchlorids **76** in 50proz. Ethanol liefert für den Ethinylsubstituenten einen  $\sigma_p^+$ -Wert von 0.18<sup>[99]</sup>. Allerdings beträgt der  $\rho^+$ -Wert dieser Reaktion nur -1.7<sup>[99]</sup>. Vermutlich liegt hier nucleophile Beteiligung des Lösungsmittels vor, und der abgeleitete  $\sigma_p^+$ -Wert ist unzuverlässig.



Die relativen Solvolysengeschwindigkeiten für **77** zeigen<sup>[100,101]</sup>, daß die Fähigkeit zur Stabilisierung von Kationen in der Reihe CH<sub>2</sub>=CH > CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> > HC≡C > H abnimmt.



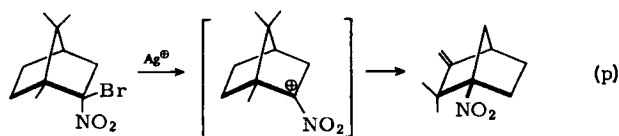
77

Die Ergebnisse der Untersuchungen an **76** und **77** lassen darauf schließen, daß der Ethinylsubstituent bestenfalls mäßig stabilisiert und unter bestimmten Umständen auch destabilisierend wirken kann. Der für den stabilisierenden Effekt der Ethinylgruppe (relativ zum Wasserstoffatom) angegebene Wert liegt wahrscheinlich eher an der unteren Grenze, weil die Reaktionsgeschwindigkeit der unsubstituierten Verbindung durch Beteiligung des Lösungsmittels gesteigert wird.

### 5.9. Andere Substituenten

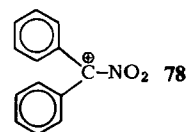
Bis jetzt sind für aliphatische Systeme mit anderen destabilisierenden Substituenten, etwa NO<sub>2</sub>, NR<sub>3</sub><sup>+</sup> oder SO<sub>3</sub>H keine quantitativen kinetischen Daten aus Reaktionen mit intermediär gebildeten Carbokationen bekannt.

Die Umsetzung eines  $\alpha$ -Bromnitrobornans nach (p) soll unter Beteiligung des entsprechenden  $\alpha$ -Nitrocarbokations ablaufen<sup>[102a]</sup>.



Die langlebige Spezies **78** wurde in Lösung beobachtet. Die chemische Verschiebung im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum läßt

auf einen beachtlichen Elektronenunterschub am zentralen Kohlenstoffatom schließen<sup>[102b]</sup>.

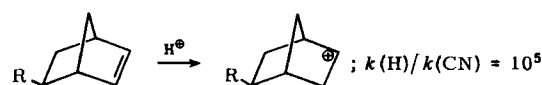
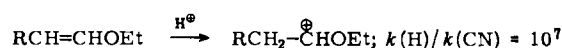


Nach theoretischen Studien<sup>[39a,41]</sup> sollte der NH<sub>3</sub><sup>+</sup>-Substituent  $\pi$ -Elektronenabgabe zulassen. Hinweise hierfür liefert die Nitrierung entsprechend substituierter Benzol-Derivate<sup>[103a]</sup>. Zwei andere Substituenten, die möglicherweise Carbokationen destabilisieren, sind die Isocyanogruppe und der Imidoylrest. Nach theoretischen Rechnungen wirkt die N≡C-Gruppe in **79** stabilisierend<sup>[103b]</sup>. Im Kation **80**, das durch Ionisierung aus dem entsprechenden Chlorid erzeugt wurde, ist der Imidoylrest vorhanden<sup>[103c]</sup>.



### 5.10. $\beta$ -, $\gamma$ - und $\delta$ -Substituenten

Es gibt eine Fülle von Hinweisen auf die Destabilisierung von Carbokationen durch elektronenziehende Substituenten in  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ - und noch weiter entfernten Positionen. Sie stammen aus Solvolyseuntersuchungen, besonders im Norbornylsystem<sup>[104]</sup>. Da kürzlich zusammenfassend über die Ergebnisse berichtet worden ist<sup>[104]</sup>, soll an dieser Stelle nicht weiter darauf eingegangen werden. Es sei jedoch angemerkt, daß ähnliche Effekte auch bei Protonierungsreaktionen von Alkenen beobachtet wurden<sup>[105-107]</sup>.



### 5.11. Langlebige destabilisierte Carbokationen

Langlebige Carbokationen mit den destabilisierenden Substituenten CF<sub>3</sub><sup>[102b]</sup>, CN<sup>[88]</sup>, NO<sub>2</sub><sup>[102b]</sup>, CO<sub>2</sub>Me<sup>[87d]</sup> und CPh<sup>[87a,d]</sup> wurden <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch untersucht. Tabelle 10 enthält die chemischen Verschiebungen der kationischen C-Atome von entsprechend substituierten Spezies Ph<sub>2</sub>C<sup>+</sup>R und Vergleichswerte<sup>[87d]</sup>; es existiert danach keine einfache Beziehung zwischen dem Destabilisierungseffekt eines Substituenten und der <sup>13</sup>C-NMR-che-

Tabelle 10. <sup>13</sup>C-NMR-chemische Verschiebungen ( $\delta$ -Werte, bezogen auf TMS) des kationischen C-Atoms in Ph<sub>2</sub>C<sup>+</sup>R.

R	CF <sub>3</sub>	CN	NO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	COPh	H	CH <sub>3</sub>
$\delta$ -Wert	189.6	168.8	189.1	191.2	202.8	199.4	229.3

mischen Verschiebung. Nach Reaktivitätsstudien destabilisiert  $\text{CF}_3$  stärker als H oder  $\text{COPh}$ , doch ist das kationische C-Atom in  $\alpha$ -Stellung bei  $\text{CF}_3$  am schwächsten entschirmt. Es ist allerdings bekannt, daß selbst so „einfache“ Substituenten wie  $\text{CH}_3$  die chemische Verschiebung eines benachbarten Atoms nach mehr als nur einem Mechanismus beeinflussen<sup>[108a]</sup>; daß dies auch bei anderen Substituenten und in anderen Systemen gilt, ist bewiesen<sup>[108]</sup>. Es gibt Hinweise darauf, daß die  $^{13}\text{C}$ -NMR-chemische Verschiebung an einem kationischen C-Atom mit der berechneten Ladungsdichte am selben C-Atom korreliert werden kann<sup>[87d]</sup>. Die Einbeziehung aller experimentellen und theoretischen Methoden sollte auf jeden Fall zu einem besseren Verständnis dieser Carbokationen führen.

## 6. Schlußbetrachtungen und Ausblick

Destabilisierte Carbokationen haben zwar nur eine kurze Lebensdauer, doch ist die Beschäftigung mit ihnen für das Verständnis der Grundlagen der Organischen Chemie sehr aufschlußreich. In den letzten Jahren konnten unsere Kenntnisse über diese Spezies durch Kombination von kinetischen Studien in Lösung, theoretischen Berechnungen und Strukturuntersuchungen rasch erweitert werden. Die Destabilisierung von Carbokationen in aliphatischen Systemen durch einige wichtige Substituenten wie  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_3\text{R}$  und  $\text{NR}_3^+$  wurde quantitativ bislang nur wenig untersucht; dieses Teilgebiet verdient in Zukunft stärkere Beachtung. Schon jetzt gibt es viele nützliche Anwendungsmöglichkeiten für destabilisierte Carbokationen bei Synthesen<sup>[109]</sup> und zahllose weitere werden noch gefunden werden. Die Anstrengungen wurden und werden durch eine faszinierende Chemie vielfältig belohnt, und auch weiterhin wird man sicherlich auf interessante und überraschende Aspekte stoßen.

*Meinen Mitarbeitern gebührt Dank für ihre Beiträge. Für finanzielle Unterstützung unserer Forschung danke ich dem Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada und dem Petroleum Research Fund. Hilfreiche Anmerkungen verdanke ich Dr. D. Lenoir und Prof. S. P. McManus.*

Eingegangen am 2. November 1981,  
in veränderter Fassung am 21. April 1983 [A 481]  
Übersetzt von Dr. Thomas Preuß, Hamburg

- [1] H. Meerwein, K. van Emster, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 55 (1922) 2500; vgl. auch die Beiträge in memoriam H. L. Meerwein in *Top. Curr. Chem.* 80 (1979).
- [2] G. A. Olah, P. von R. Schleyer: *Carbonium Ions*, Vol. 1–5, Wiley-Interscience, New York 1968–1974; zur Entwicklung der Carbokationenchemie vgl. insbesondere den Beitrag von C. D. Nenitzescu in Vol. 1 (1968), Kap. 1.
- [3] G. A. Olah, *Angew. Chem.* 85 (1973) 183; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 173.
- [4] E. M. Arnett, C. Petro, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5402, 5408; E. M. Arnett, N. J. Pienta, *ibid.* 102 (1980) 3329; E. M. Arnett, T. C. Hofelich, *ibid.* 105 (1983) 2889.
- [5] D. H. Aue, M. T. Bowers in M. T. Bowers: *Gas-Phase Ion Chemistry*, Vol. 2, Academic Press, New York 1979, Kap. 9.
- [6] a) Y. Apeloig, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 1291; b) W. J. Hehre in H. F. Schaefer III: *Methods of Electronic Structure Theory*, Plenum, New York 1977, Kap. 7.
- [7] W. P. Jencks, *Acc. Chem. Res.* 13 (1980) 161; *Chem. Soc. Rev.* 10 (1981) 345; J. P. Richard, W. P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4689, 4691.
- [8] T. W. Bentley, C. T. Bowen, D. H. Morten, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5466.
- [9] Neuester Überblick: *Prepr. Symp. Carbocation Chem.*, Division of Petroleum Chemistry, Am. Chem. Soc., Seattle, März 1983.
- [10] G. A. Olah, D. J. Donovan, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 5026.
- [11] G. A. Olah, M. B. Comisarow, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 5682.
- [12] R. Breslow, J. T. Groves, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 984.
- [13] J. L. Franklin, J. G. Dillard, H. M. Rosenstock, J. H. Herron, K. Draxl: *Ionization Potentials, Appearance Potentials, and Heats of Formation of Gaseous Positive Ions*, NSRDS-NBS-26, Natl. Bur. Stand., Washington, D. C. 1969; D. R. Stull, H. Prophet: *JANAF Thermochemical Tables*, 2nd Ed., NSRDS-NBS-37, Natl. Bur. Stand., Washington, D. C. 1971.
- [14] a) F. Cacace, P. Giacomello, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 5477; b) P. Giacomello, *ibid.* 101 (1979) 4276.
- [15] J. D. Roberts, J. A. Yancey, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 5943.
- [16] a) P. C. Myhre, K. S. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 5639; b) P. C. Myhre, E. Evans, *ibid.* 91 (1969) 5641; c) J. M. Harris, *Prog. Phys. Org. Chem.* 11 (1974) 89.
- [17] G. A. Olah, J. R. DeMember, R. H. Schlosberg, Y. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 156.
- [18] a) M. Siskin, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 5413; b) G. A. Olah, Y. Halpern, J. Shen, Y. K. Mo, *ibid.* 95 (1973) 4960; c) G. A. Olah, J. D. Felberg, K. Lammertsma, *ibid.* 105 (1983) 6529.
- [19] a) W. K. Chwang, V. J. Nowlan, T. T. Tidwell, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 7233; b) V. J. Nowlan, T. T. Tidwell, *Acc. Chem. Res.* 10 (1977) 252.
- [20] a) H. Lischka, H.-J. Köhler, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5297; b) M. J. S. Dewar, H. S. Rzepa, *ibid.* 99 (1977) 7432; c) W. L. Jorgensen, J. E. Munroe, *Tetrahedron Lett.* 1977, 581; d) H. J. Rauscher, D. Heidrich, H.-J. Köhler, D. Michel, *Theor. Chim. Acta* 57 (1980) 255; e) K. Raghavachari, R. A. Whiteside, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5649.
- [21] Zur Diskussion von Carbokationen mit Elektronenmangel vgl. P. G. Gassman, T. T. Tidwell, *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 279.
- [22] H. C. Brown, C. G. Rao, M. Ravindranathan, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7946.
- [23] a) P. G. Gassman, A. F. Fentiman Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 1545; 92 (1970) 2549; b) H. Tanida, T. Tsushima, *ibid.* 92 (1970) 3397; c) E. N. Peters, M. Ravindranathan, H. C. Brown in J. H. Brewster: *Aspects of Mechanistic Organometallic Chemistry (Proc. Symp.)*, Plenum, New York 1978, Kap. 1; d) H. C. Brown, M. Ravindranathan, E. N. Peters, C. G. Rao, M. M. Rho, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 5373.
- [24] a) L. Radom, P. C. Hariharan, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 6531; b) D. H. Aue, W. R. Davidson, M. T. Bowers, *ibid.* 98 (1976) 6700.
- [25] R. C. Bingham, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 3189.
- [26] a) R. H. Staley, R. D. Wieting, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 5964; b) R. Houriet, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 91 (1979) 1018; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 951.
- [27] a) H. B. Ambroz, T. J. Kemp, *Chem. Soc. Rev.* 8 (1979) 353; b) M. Hanack, W. Holweger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 713; c) J. D. Dill, P. von R. Schleyer, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, E. Haselbach, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 5428; d) vgl. Fußnote 36 in [27c].
- [28] a) G. Angelini, S. Formarini, M. Speranza, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4773; b) S. A. Safran, G. A. King, R. C. Horvat, *ibid.* 103 (1981) 6333; c) M. Speranza, Y. Keheyang, G. Angelini, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6377.
- [29] P. J. Stang, Z. Rappoport, M. Hanack, L. P. Subramanian: *Vinyl Cations*, Academic Press, New York 1979.
- [30] H. Mayr, R. Schneider, D. Wilhelm, P. von R. Schleyer, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 5336.
- [31] P. Cramer, T. T. Tidwell, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 2683.
- [32] A. D. Allen, Y. Chiang, A. J. Kresge, T. T. Tidwell, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 775.
- [33] M. Berthelot, *C. R. Acad. Sci.* 50 (1862) 805.
- [34] G. A. Olah, R. J. Spear, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1845.
- [35] L. Baigrie, T. T. Tidwell, unveröffentlicht.
- [36] a) R. Breslow, *Acc. Chem. Res.* 6 (1973) 333; b) R. Breslow, S. Mazur, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 584; c) H.-J. Köhler, H. Lischka, *ibid.* 101 (1979) 347; d) R. Breslow, J. M. Hoffman Jr., *ibid.* 94 (1972) 2110.
- [37] a) R. W. Taft, R. H. Martin, F. W. Lampe, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 2490; b) J. L. Holmes, F. P. Lossing, *Can. J. Chem.* 60 (1982) 2365.
- [38] D. A. Dixon, P. A. Charlier, P. G. Gassman, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 3957.
- [39] a) M. N. Paddon-Row, C. Santiago, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6561; b) M. N. Paddon-Row, K. N. Houk, T. T. Tidwell, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 383.
- [40] J. B. Moffat, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 1001; *Chem. Phys. Lett.* 76 (1980) 304.
- [41] W. F. Reynolds, P. Dais, R. W. Taft, R. D. Topsom, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 1795; W. F. Reynolds, P. Dais, D. W. MacIntyre, R. D. Topsom, S. Marriott, E. von Nagy-Felsobuki, R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 378.

- [42] Y. K. Lau, P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 7452.
- [43] J. M. McKelvey, S. D. Alexandratos, A. Streitwieser Jr., J.-L. M. Abboud, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 244; E. R. Vorpapel, A. Streitwieser Jr., S. D. Alexandratos, *ibid.* 103 (1981) 3777.
- [44] A. G. Harrison, R. Houriet, T. T. Tidwell, *J. Org. Chem.*, im Druck.
- [45] G. W. L. Ellis, C. D. Johnson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1982, 1025.
- [46] J.-L. M. Abboud, J. F. Wolf, R. W. Taft, unveröffentlichte Befunde, referiert in [44].
- [47] N. Deno, F. A. Kish, H. J. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 2157; J.-C. Simandoux, B. Torck, M. Hellin, F. Coussemont, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1972, 4402.
- [48] H. C. Brown, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 4979.
- [49] O. Exner in N. B. Chapman, J. Shorter: *Correlation Analysis in Chemistry*, Plenum, New York 1978, Kap. 10.
- [50] P. G. Gassman, T. L. Guggenheim, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 4002.
- [51] P. E. Peterson, R. J. Bopp, M. M. Ajo, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 2834.
- [52] A. D. Allen, T. T. Tidwell, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3145.
- [53] a) V. P. Vitullo, F. P. Wilgis, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 880; b) J. W. Hill, A. Fry, *ibid.* 84 (1962) 2763; c) J. Hine, D. E. Lee, *ibid.* 73 (1951) 22.
- [54] K. Oyama, T. T. Tidwell, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 947.
- [55] S. A. Holmes, T. D. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 2337.
- [56] W. A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 2410; *Tetrahedron* 27 (1971) 945.
- [57] J. D. Roberts, R. L. Webb, E. A. McElhill, *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 408; L. M. Stock, M. Wasielewski, *Proc. Phys. Org. Chem.* 13 (1981) 253; J. H. Sleight, R. Stephens, J. C. Tatlow, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 921; *J. Fluorine Chem.* 15 (1980) 411; zur Wichtigkeit dieser Wechselwirkung vgl. C. G. Swain, S. H. Ungar, N. R. Rosenquist, M. R. Swain, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 492.
- [58] Mit  $\Delta H_f^\circ$  [kcal/mol] für:  $\text{CH}_4$  (−17.9),  $\text{CH}_3\text{CH}_3$  (−20.4),  $\text{CH}_3$  (261.3),  $\text{CH}_3\text{CH}_2$  (216.0) [13],  $\text{CF}_3\text{CH}_2$  (114) [59a],  $\text{CF}_3\text{CH}_3$  (−178.2) [59b].
- [59] a) D. P. Ridge, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 5670; b) S. S. Chen, A. S. Rodgers, J. Chao, R. C. Wilhoit, B. J. Zwolinski, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 4 (1975) 441.
- [60] a) J. Hine, R. G. Ghirardelli, *J. Org. Chem.* 23 (1958) 1550; b) F. G. Bordwell, W. T. Brannen Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 4645; c) E. T. McBee, R. D. Battershell, H. P. Braendlin, *ibid.* 84 (1962) 3157; d) T. Nakai, K. Tanaka, N. Ishikawa, *J. Fluorine Chem.* 9 (1977) 89.
- [61] J. A. Pegalotti, W. G. Young, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 3251.
- [62] a) H. Mohrig, K. Keegstra, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 5492.
- [63] M. Hanack, S. Bocher, I. Herterich, K. Hummel, V. Vöth, *Justus Liebig's Ann. Chem.* 733 (1970) 5.
- [64] C. D. Poulter, H. C. Rilling, *Acc. Chem. Res.* 11 (1978) 307; C. D. Poulter, D. M. Satterwhite, H. C. Rilling, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 3376.
- [65] P. G. Gassman, C. K. Harrington, *J. Org. Chem.*, im Druck.
- [66] P. C. Myhre, G. D. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 7595, 7596.
- [67] M. J. Drabicky, P. C. Myhre, C. J. Reich, E. R. Schmittou, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 1472.
- [68] K. M. Koshy, D. Roy, T. T. Tidwell, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 357.
- [69] G. A. Olah, Y. K. Mo, *Adv. Fluorine Chem.* 7 (1972) 69; G. A. Olah, C. U. Pittman Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 3310.
- [70] a) H. Dahn, J. H. Lenoir, *Helv. Chim. Acta* 62 (1979) 2218; b) G. Diederich, *ibid.* 55 (1972) 2103.
- [71] a) K. M. Koshy, T. T. Tidwell, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1216; b) M. P. Jansen, K. M. Koshy, N. N. Mangru, T. T. Tidwell, *ibid.* 103 (1981) 3863; c) A. D. Allen, M. P. Jansen, K. M. Koshy, N. N. Mangru, T. T. Tidwell, *ibid.* 104 (1982) 207.
- [72] K.-T. Liu, C.-F. Sheu, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 4091; K.-T. Liu, M.-Y. Kuo, C.-F. Sheu, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 211.
- [73] A. D. Allen, F. Shahidi, T. T. Tidwell, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2156.
- [74] R. A. Snee, A. P. Skrobol, D. G. Felt, unveröffentlicht; A. P. Skrobol, Ph. D. Thesis, Purdue University 1981; *Diss. Abstr.* 42 (1981) 1900B.
- [75] A. D. Allen, I. C. Ambidge, C. Che, H. Micheal, R. J. Muir, T. T. Tidwell, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2343.
- [76] G. W. Astrologes, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4400.
- [77] A. D. Allen, V. M. Kanagasabapathy, T. T. Tidwell, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5961.
- [78] T. T. Tidwell, *Tetrahedron* 34 (1978) 1855.
- [79] P.-T. Cheng, S. C. Nyburg, C. Thankachan, T. T. Tidwell, *Angew. Chem.* 89 (1977) 658; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 654.
- [80] D. E. Horning, J. M. Muchowski, *Can. J. Chem.* 46 (1968) 3665.
- [81] A. B. Smith III, R. K. Dieter, *Tetrahedron* 37 (1981) 2407; S. D. Burke, P. A. Grieco, *Org. React.* 26 (1979) 361; L. Friedman in [2], Vol. 2 (1970), Kap. 16.
- [82] a) O. E. Edwards, J. Dixon, J. W. Elder, R. J. Kolt, M. Lesage, *Can. J. Chem.* 59 (1981) 2096; b) G. O. S. V. Satyanarayana, S. C. Roy, U. R. Ghatak, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 5353; c) C. W. Thomas, L. L. Leveson, *Int. J. Chem. Kinet.* 15 (1983) 25; d) A. Pusino, V. Rosnati, C. Solinas, U. Vettori, *Tetrahedron* 39 (1983) 2259; e) P. Yates, J. D. Kronis, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 2419, 2423; f) L. P. Dement'eva, S. N. Semenova, V. S. Karavan, *Zh. Org. Khim.* 19 (1983) 742.
- [83] J.-P. Bégue, M. Charpentier-Morize, *Acc. Chem. Res.* 13 (1980) 207; C. Cambrillau, M. Charpentier-Morize, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 211; C. Pardo, M. Charpentier-Morize, *ibid.* 1982, 1037.
- [84] C. Giordano, G. Castaldi, F. Casagrande, L. Abis, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 1385.
- [85] a) X. Creary, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 3938; b) *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2463; c) X. Creary, C. C. Geiger, *ibid.* 104 (1982) 4151; d) M. Charpentier-Morize, J. M. Lefour, N. T. Anh, *Tetrahedron Lett.* 1978, 1729; e) R. H. Nobes, W. J. Bouma, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 309.
- [86] a) K. Griesbaum, H. Keul, R. Kibar, B. Pfeffer, M. Spraul, *Chem. Ber.* 114 (1981) 1858; b) R. N. McDonald, R. C. Cousins, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 2976; c) M. Spraul, K. Griesbaum, *Chem. Ber.* 116 (1983) 2641.
- [87] a) K. Takeuchi, T. Kitagawa, K. Okamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 7; b) G. P. Nilles, R. D. Scheutz, *Tetrahedron Lett.* 1969, 4313; c) D. Baudry, M. Charpentier-Morize, *Nouv. J. Chim.* 2 (1978) 255; d) A. C. Hopkinson, L. H. Dao, P. Duperrouzel, M. Maleki, E. Lee-Ruff, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 727.
- [88] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, M. Arvanaghi, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6640; 104 (1982) 1628.
- [89] a) P. G. Gassman, J. J. Talley, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1214; b) 102 (1980) 4138; c) P. G. Gassman, K. Saito, J. J. Talley, *ibid.* 102 (1980) 7613; d) P. G. Gassman, M. M. Doherty, *ibid.* 104 (1982) 3742.
- [90] a) P. G. Gassman, J. J. Talley, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 5253; b) P. G. Gassman, K. Saito, *ibid.* 22 (1981) 1311.
- [91] P. G. Gassman, T. L. Guggenheim, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 3023.
- [92] T. G. Traylor, J. C. Ware, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 2304.
- [93] E. N. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 5627; *J. Org. Chem.* 42 (1977) 1419.
- [94] S. P. McManus, J. M. Harris, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 1422.
- [95] X. Creary, C. C. Geiger, K. Hilton, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2851.
- [96] J. B. Lambert, H. W. Mark, A. G. Holcomb, E. S. Magyar, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 317; J. B. Lambert, H. W. Mark, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2501; J. B. Lambert, H. W. Mark, E. S. Magyar, *ibid.* 99 (1977) 3059.
- [97] F. K. Cartledge, J. P. Jones, *Tetrahedron Lett.* 1971, 2193.
- [98] P. J. Stang, M. Ladika, Y. Apeloig, A. Stanger, M. D. Schiavelli, M. R. Hughey, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6852.
- [99] J. A. Langrebe, R. H. Rynbrandt, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 2585.
- [100] G. F. Hennion, D. E. Maloney, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 4735; V. J. Shiner Jr., J. W. Wilson, *ibid.* 84 (1962) 2402.
- [101] H. C. Brown, C. G. Rao, M. Ravindranathan, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 4939.
- [102] a) J.-P. Bégue, C. Pardo, J. Sansoulet, *J. Chem. Res. (S)* 1978, 52; b) M. Arvanaghi, G. K. S. Prakash, V. V. Krishnamurthy, S. C. Narang, G. A. Olah, *Abstracts of Papers*, 186. Natl. Meet. Am. Chem. Soc., Washington, D.C., Aug./Sept. 1983, Abstr. Nr. ORGN 97.
- [103] a) M. Brickman, J. H. P. Utley, J. H. Ridd, *J. Chem. Soc.* 1965, 6851; P. J. Q. English, A. R. Katritzky, T. T. Tidwell, R. D. Topsom, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 1767; J. H. Rees, J. H. Ridd, A. Ricci, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1976, 294; b) J. B. Moffat, *Int. J. Quantum Chem.* 19 (1981) 771; *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 1001; c) N. De Kimpe, R. Verhé, L. De Buyck, N. Schamp, M. Charpentier-Morize, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 2853.
- [104] C. A. Grob, *Angew. Chem.* 94 (1982) 87; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 87.
- [105] Y. Chiang, A. J. Kresge, C. I. Young, *Can. J. Chem.* 56 (1978) 461.
- [106] P. Knittel, T. T. Tidwell, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 3408.
- [107] M. Lajunen, P. Wiksten, *Finn. Chem. Lett.* 1980, 17.
- [108] a) G. A. Olah, D. A. Forsyth, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 3137; b) G. A. Olah, R. J. Spear, *ibid.* 97 (1975) 1539, zit. Lit.; c) H. C. Brown, E. N. Peters, *ibid.* 99 (1977) 1712.
- [109] Siehe z. B. J.-P. Bégue, *Angew. Chem.* 93 (1981) 597; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 610.