

Kleine organische Dikationen – Symbiose von Gasphasenexperimenten und MO-Berechnungen

Von Koop Lammertsma *, Paul von Ragué Schleyer * und Helmut Schwarz *

Professor Christoph Rüchardt zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Chemie von Molekülen – unbesehen, ob diese neutral, ionisch oder radikalisch sind – zu verstehen, setzt Kenntnis ihrer Struktur und Bindungseigenschaften voraus. Dikationen sind ideale Forschungsobjekte, da bei ihnen das Zusammenspiel von elektrostatischer Abstoßung („Coulomb-Explosion“) und kovalenter Bindung einen tieferen Einblick in die Bindungssituation elektronenarmer Moleküle ermöglicht, als das bei Monokationen der Fall ist. Kleine organische Dikationen lassen sich heute mit einer Vielzahl massenspektrometrischer Methoden routinemäßig in der Gasphase darstellen, und die ab-initio-MO-Methoden sind mittlerweile so perfektioniert worden, daß Potentialhyperflächen kleiner Moleküle ziemlich genau vorausberechnet werden können. In dieser Übersicht wird zum einen die fruchtbare Wechselwirkung zwischen Theorie und Experiment beleuchtet und zum anderen versucht, die Besonderheiten der Bindungsverhältnisse in doppelt geladenen organischen Kationen in einem größeren Zusammenhang zu beschreiben sowie eine Art „Aufbauprinzip“ zu entwickeln, das es ermöglicht, die Strukturen größerer Dikationen aus denen kleiner „Bausteine“ herzuleiten.

1. Einleitung

Obwohl „nackte“ mehrfach geladene Teilchen schon vor mehr als einem halben Jahrhundert entdeckt worden sind^[1], bedurfte es doch der Weiterentwicklung massenspektrometrischer Methoden, um beispielsweise organische Dikationen routinemäßig in der Gasphase zu erzeugen. Parallel hierzu wurden quantenchemische MO-Methoden so weit verbessert, daß eine strukturelle und energetische Charakterisierung kleiner, doppelt geladener Moleküle möglich wurde. Während über die größeren, in Lösung erzeugten Dikationen

schon mehrere Übersichten existieren^[2], gilt dies für kleine Dikationen nicht. Der vorliegende Aufsatz soll diese Lücke schließen. Ferner sollen in ihm allgemeinere Aspekte herausgearbeitet werden, was wegen der komplementären Natur von Gasphasenexperiment und MO-Berechnungen der isolierten Teilchen möglich ist. Die symbiotische Natur eines solchen Vorgehens wird auch dadurch unterstrichen, daß die MS-Experimente zwar den Nachweis für die Existenz eines Dikations und außerdem Daten zur Energetik seiner Entstehung und seines Zerfalls liefern, seine strukturellen Details aber nur durch MO-Berechnungen erhältlich sind. Ferner lassen sich durch den Vergleich von gemessenen und berechneten Energiegrößen, z. B. der Ionisationsenergie, Theorie und Experiment aufeinander kalibrieren. Einige Spezialaspekte des Themas „Dikationen“ waren bereits Gegenstand von Übersichtsartikeln^[3].

Der spektakuläre Nachweis, daß He_2^{2+} in der Gasphase existiert^[4], gibt zu der Hoffnung Anlaß, daß unter analogen

[*] Prof. Dr. K. Lammertsma
Department of Chemistry, University of Alabama at Birmingham
University Station, Birmingham, AL 35294 (USA)

Prof. Dr. P. von R. Schleyer
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

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

Bedingungen jedes beliebige Dikation erzeugbar sein könnte. Interessant ist darüber hinaus das Resultat der theoretischen Analyse, daß dieses zwei Elektronen enthaltende, mit H_2 isoelektronische Dikation durch eine Barriere von $33.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ am exothermen Zerfall ($\Delta H_f = -200 \text{ kcal mol}^{-1}$!) gehindert wird^[5]. Diese kinetische Stabilität von He_2^{\oplus} wird auch durch die extrem kurze Bindung angedeutet, die mit 0.741 \AA immerhin 0.037 \AA kürzer ist als die H-H-Bindung im H_2 -Molekül. Die Verkürzung der He-He-Bindung bei der sukzessiven Entfernung von Elektronen ($\text{He}_2 \rightarrow \text{He}_2^{\ominus\oplus} \mathbf{1} \rightarrow \text{He}_2^{\oplus} \mathbf{2}$) macht einen Aspekt sichtbar, den *Pauling*^[6a] bereits 1933 vorausgeahnt und den später



Dunitz und Ha^[6b] bestätigen haben: Die bindenden Wechselwirkungen zwischen zwei Zentren können trotz wachsender Formalladung zunehmen und unter Umständen soweit führen, daß die Coulomb-Abstoßung zwischen den positiv geladenen Atomen überwunden wird. Es resultieren *kinetisch*

stabile Spezies, deren Existenz auch im Rahmen des Konzeptes vermiedener Kreuzungen von Potentialkurven (oder -flächen) zwanglos erklärbar ist (Abb. 1).

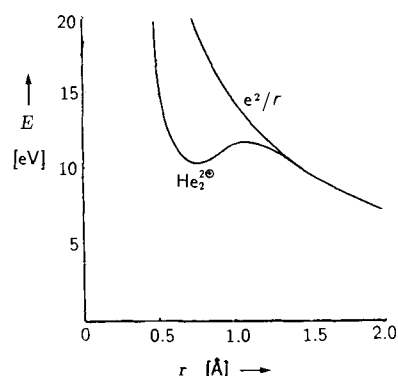
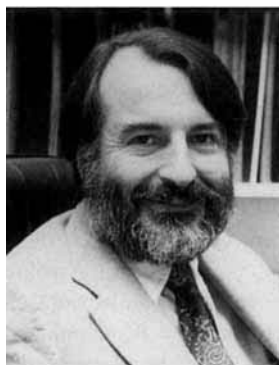


Abb. 1. Potentialkurve für He_2^{2+} und Verlauf des Coulomb-Potentials (aus [6a]).

Da die Zahl möglicher Dikationen somit praktisch nicht limitiert ist, wird in dieser Übersicht nicht so sehr Wert auf die Besprechung einzelner Moleküle gelegt, sondern es wird



Koop Lammertsma, geboren 1949 in Makkum, Niederlande, studierte an den Universitäten von Groningen und Amsterdam (Promotion 1979 bei H. Cerfontain). Nach Postdoc-Aufenthalten bei F. Sondheimer, P. von R. Schleyer und G. A. Olah ging er 1983 an die University of Alabama in Birmingham, wo er sich vor allem mit den Strukturen und Reaktivitäten von Carbokationen, Elektronenmangelverbindungen, gespannten Kohlenwasserstoffen, kleinen Clustern und mit Phosphiniden beschäftigt.



Paul von Ragué Schleyer, geboren 1930 in Cleveland, Ohio, USA, studierte an den Universitäten Princeton und Harvard (Promotion 1957 bei Bartlett) und wurde 1965 Full Professor an der Princeton University. 1969 übernahm er dort die Eugene-Higgins-Professur und 1976 folgte er dem Ruf auf eine C4-Professur des Instituts für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg. Ausgezeichnet wurde er unter anderem mit der Ehrendoktorwürde der Universität von Lyon, der Adolf-von-Baeyer-Denk Münze der GDCh, dem James Flack Norris Award in Physikalisch-organischer Chemie der American Chemical Society und der C. K. Ingold Medal and Lectureship der Royal Society of Chemistry. Er ist Mitglied mehrerer wissenschaftlicher Gesellschaften, war bereits an etwa 30 Universitäten weltweit als Gastprofessor tätig, ist derzeit Mitherausgeber des Journal of Computational Chemistry und hat an sieben Büchern über Carbonium-Ionen, das Norbornyl-Kation und ab-initio-MO-Theorie mitgewirkt.



Helmut Schwarz, geboren 1943 in Nickenich, Eifel, arbeitete vier Jahre als Laborant in der chemischen Industrie, studierte dann von 1966 bis 1971 an der Technischen Universität Berlin (TUB) Chemie, promovierte 1972 bei F. Bohlmann und habilitierte sich 1974. Postdoc-Aufenthalte bei J. Seibl (Zürich), K. Biemann (MIT) und D. H. Williams (Cambridge, UK) bestimmten seine Entscheidung, Massenspektrometrie zu betreiben. Seit 1983 hat er an der TUB eine C4-Professur für Organische Chemie inne. Gastprofessuren führten ihn nach Cambridge, Lausanne, Jerusalem und Haifa. Seit 1984 ist er Mitherausgeber des International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes. An Ehrungen für seine Arbeiten zur Gasphasenchemie und -physik von Ionen erhielt er unter anderem das Dozentenstipendium des Fonds der Chemischen Industrie und den Otto-Klung-Preis für Chemie. Im November wird ihm der diesjährige Otto-Bayer-Preis verliehen.

versucht, Trends herauszuarbeiten. Deshalb werden auch viele (zum Teil hochinteressante) di- und polykationische Systeme wie anorganische zweiatomige Moleküle, Edelgas- und andere Cluster, Organometallverbindungen, sowie polycyclische Arene ausgeschlossen. Ferner beschränken wir uns im theoretischen Teil im wesentlichen auf ab-initio-MO-Berechnungen, da die derzeit bekannten semiempirischen Methoden für Di- und Polykationen nicht kalibriert sind.

Die theoretische Analyse dient auch als Beleg dafür, daß die Grundzustände der im Experiment nachgewiesenen Dikationen tatsächlich bemerkenswerte Eigenschaften haben. Die massenspektrometrischen Techniken und die theoretischen Methoden werden nur soweit besprochen, wie es für das Verständnis unerlässlich ist. In diesem Beitrag konzentrieren wir uns auf die Formalismen der doppelten Oxidation von Neutralkmolekülen und der unimolekularen Deprotonierung von Dikationen. Besonders betont wird das Konzept, Dikationen als Charge-Transfer-Komplexe zu beschreiben. Die meisten der tatsächlich beobachteten Dikationen werden in Molekularstrahl-Experimenten durch Oxidation einfach geladener Kationen erzeugt. Obwohl die Betonung auf der Untersuchung „isolierter“ Moleküle, d.h. von Dikationen in der Gasphase, liegt, wird eine Extrapolation auf Dikationen in Lösung versucht, wenn dies angebracht ist.

Diese Übersicht ist folgendermaßen aufgebaut: Nach einem kurz gefaßten „Methodenkapitel“ werden ausgewählte kleine Dikationen besprochen, anschließend werden Substituenteneffekte analysiert, und schließlich wird ein „Aufbauprinzip“ vorgestellt, das es ermöglicht, die den Strukturen organischer Dikationen zugrunde liegenden Regeln anzugeben.

2. Methodische Aspekte

Zur Erzeugung und zum Nachweis kleiner Dikationen in der Gasphase werden vorwiegend zwei massenspektrometrische Methoden verwendet: „Charge-Stripping (CS)“- und „Doubly-Charged-Ions (DCI)“-Massenspektrometrie, die auf recht verschiedenen Prinzipien beruhen. Beide Methoden werden durch die „Charge-Separation“-Technik ergänzt, die energetische Informationen über den Zerfall metastabiler Dikationen liefert. Andere massenspektrometrische Methoden, z. B. Photoionisation, „Photoion-Photoion-Coincidence (PIPICO)“ oder „Ion Kinetic Energy Spectroscopy (IKES)“, die ebenfalls zum Nachweis von Dikationen herangezogen werden können, sind weniger wichtig.

2.1. Charge-Stripping-Massenspektrometrie^[3d, 7–9]

Bei dieser Methode wird ein doppeltfokussierendes Massenspektrometer mit vorzugsweise „umgekehrter“ Nier-Johnson-Geometrie vom BE-Typus verwendet (B steht für magnetischen und E für elektrischen Sektor), z. B. ein kommerziell erhältliches VG-Micromass ZAB-2F. Zunächst wird ein Strahl einfach geladener Kationen M^{\oplus} , die durch eine Vielzahl von Ionisationsmethoden zugänglich sind (meistens wird die Elektronenstoßionisation (EI) verwendet oder in Fällen, in denen kein geeigneter neutraler Vorläufer existiert, z. B. für CH_5^{\oplus} , $\text{H}_3\text{O}^{\oplus}$, die chemische Ionisation), mit Hilfe von B massenselektiert. Die typischerweise eine kinetische

Energie von 8 keV aufweisenden Ionen M^{\oplus} treffen anschließend in einer Kollisionszelle, die sich im zweiten feldfreien Raum befindet, auf ein inertes Targetgas G wie N_2 , He oder O_2 . Da der Charge-Stripping-Prozeß [Gl. (1)] in einem isolierten System abläuft, wird die für die Oxidation $M^{\oplus} \rightarrow M^{2\oplus}$ erforderliche Energie der Translationsenergie von M^{\oplus} entnommen.



Die CS-Signale werden registriert, indem die Spannung des elektrischen Sektors hinter der Kollisionszelle um den Wert $E/2$ „gescannt“ wird, wobei E jener Spannung entspricht, die benötigt wird, um M^{\oplus} -Ionen den elektrischen Sektor passieren zu lassen. Die in diesen $E/2$ -Spektren beobachtete Verschiebung des Signals relativ zum Wert $E/2$ entspricht dem Verlust an Translationsenergie von M^{\oplus} im Prozeß (1) und damit in erster Näherung der (vermutlich) vertikalen Ionisationsenergie des Monokations [Gl. (2) und (3)], vorausgesetzt, M^{\oplus} und $M^{2\oplus}$ liegen im elektronischen Grundzustand vor, die Stöße sind inelastisch und es werden nur Produkte mit kleinem Streuwinkel gemessen. Der mini-

$$E_{\text{bcob.}} = (E - Q_{\text{min}})/2 \quad (2)$$

$$Q_{\text{min}} = \text{IE}(M^{\oplus} \rightarrow M^{2\oplus}) \quad (3)$$

male Verlust an Translationsenergie Q_{min} wird von der Hochenergieseite des CS-Signals durch Extrapolation zur Grundlinie ermittelt (Abb. 2)^[7].

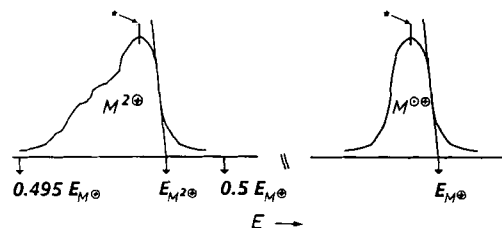


Abb. 2. Schematische Darstellung der Bestimmung von Q_{min} in einem CS-Experiment.

Während der Wirkungsquerschnitt von Reaktion (1) von der Art des Stoßgases G abhängt, sind die Q_{min} -Werte und die Ionisationsenergien IE unabhängig vom verwendeten Stoßgas und sollten im Prinzip mit theoretisch abgeschätzten vertikalen (IE_v) und adiabatischen Ionisationsenergien (IE_a) korrelierbar sein. Es sollte darauf hingewiesen werden, daß Interferenzen mit Monokationen-Signalen dann auftreten können, wenn M^{\oplus} in $(M^{\oplus}/2)$ zerfällt, da das Signal der Zerfallsreaktion $M^{\oplus} \rightarrow (M^{\oplus}/2) + M/2$ wie das des CS-Prozesses [Gl. (1)] bei „ $E/2$ “ registriert wird. Ein weiteres Problem sind isobare Ionen wie $^{12}\text{CH}^{\oplus}$ und $^{13}\text{C}^{\oplus}$. Diese m/z 13-Ionen können beispielsweise nur durch hochauflösende Massenspektrometrie unterschieden werden, was notwendig ist, um sicherzustellen, daß das im CS-Experiment untersuchte Ion tatsächlich aus dem „gewünschten“ monokationischen Vorläufer entstanden ist (siehe Abschnitt 3.1.1). Darüber hinaus wird der Vergleich von theoretisch und experimentell ermittelten Ionisationsenergien durch unterschiedliche Kalibrierungsverfahren bei der Messung der Q_{min} -Werte erschwert. Während Stahl, Schwarz et al.^[3e] eine multiplikative Kalibrierung verwenden, benutzen Ast, Beynon et al.^[3d, 7] eine additive Methode. Gemeinsam ist beiden

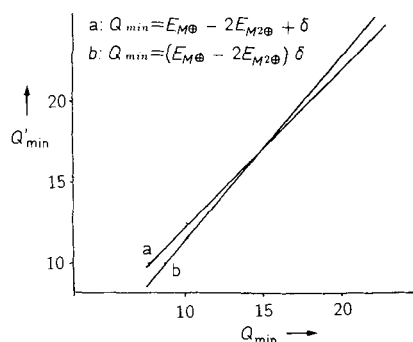


Abb. 3. Schematische Darstellung a) der additiven und b) der multiplikativen Kalibrierung zur Bestimmung von Q_{\min} mit $C_7H_8^{\oplus\oplus} \rightarrow C_7H_8^{2\oplus}$ ($Q_{\min} = 15.7$ eV) als Referenz (siehe auch Text). Q_{\min} = unkorrigierter, Q'_{\min} = korrigierter Wert.

„Schulen“, daß sie zur Kalibrierung vorwiegend Toluol verwenden; für den Prozeß $C_7H_8^{\oplus\oplus} \rightarrow C_7H_8^{2\oplus}$ ist $Q_{\min} = 15.7$ eV^[10] allgemein akzeptiert. Wie aus Abbildung 3 hervorgeht, liefern beide Methoden immer dann vergleichbare Resultate, wenn der Q_{\min} -Wert des zu oxidierenden Kations in der Nähe des Q_{\min} -Wertes der Referenzsubstanz liegt. Erhebliche Abweichungen sind jedoch zu erwarten, wenn die zu bestimmenden Q_{\min} -Werte wesentlich größer oder kleiner als $Q_{\min}(\text{Ref})$ sind.

Es ist wichtig festzuhalten, daß der CS-Prozeß einer Mehrstufenoxidation entspricht, da die Mono- und Dikationen räumlich und zeitlich getrennt erzeugt werden, und daß die Monokationen M^{\oplus} aufgrund ihrer relativ großen Lebensdauer ($t > 10^{-5}$ s) als thermisch relaxiert angenommen werden können. Als Folge hiervon können im CS-Experiment manchmal Dikationen nachgewiesen werden, die durch eine direkte (vertikale) Zweielektronenoxidation (EI) eines Neutalmoleküls M nicht zugänglich sind, da EI diese Ionen in Zuständen oberhalb ihrer Dissoziationsschwelle erzeugen würde. Ein eindrucksvolles Beispiel hierfür sind die in Abbildung 4 für CH_4 , $CH_4^{\oplus\oplus}$ und $CH_4^{2\oplus}$ skizzierten Verhältnisse^[11].

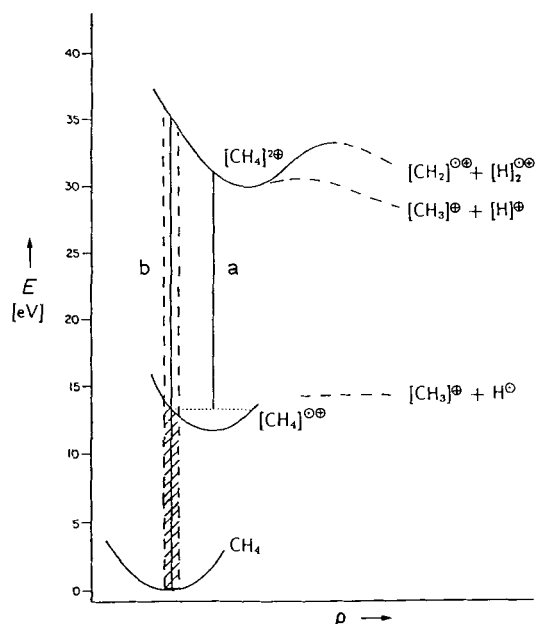


Abb. 4. Ausschnitt aus der MINDO/3-Potentialhyperfläche für CH_4 , $CH_4^{\oplus\oplus}$ und $CH_4^{2\oplus}$ (aus [11]). Vertikale Linien entsprechen Franck-Condon-Übergängen. Der CS-Prozeß $CH_4^{\oplus\oplus} \rightarrow CH_4^{2\oplus}$ wird durch a) angedeutet. EI-Ionisierung von CH_4 (b) erzeugt $CH_4^{\oplus\oplus}$ in einem Zustand oberhalb der Dissoziationsschwellen für die Coulomb-Explosionen zu $CH_2^{\oplus\oplus} + H_2^{\oplus\oplus}$ und $CH_3^{\oplus} + H^{\oplus}$. g = Geometriekoordinaten.

2.2. Doubly-Charged-Ions-Massenspektrometrie^[3d, 9b, 12, 13]

Bei dieser Methode unterwirft man Dikationen $M^{2\oplus}$, die in der Ionenquelle erzeugt worden sind, nach ihrer Beschleunigung im ersten feldfreien Raum einem Stoßexperiment, wobei ein Einelektronentransfer stattfindet [Gl. (4)].



Da die Ionen aus dem Stoßexperiment ohne Impulsänderung hervorgehen, hat M^{\oplus} praktisch dieselbe Geschwindigkeit wie sein Vorläufer $M^{2\oplus}$ und wird deshalb den elektrischen Sektor E nur dann passieren, wenn dessen Spannung verdoppelt wird. Der elektrische Sektor wirkt damit als kinetischer Filter und dient zur Unterscheidung dieser schnellen M^{\oplus} -Ionen von M^{\oplus} -Ionen, die durch EI erzeugt wurden, und von nicht-reduzierten $M^{2\oplus}$ -Ionen. Die Zerfallsprodukte von M^{\oplus} lassen sich durch eine Impulsanalyse registrieren, und die so erhaltenen Spektren werden als 2E-Spektren bezeichnet. Varianten dieser Methode existieren auch für Instrumente mit BE-Konfiguration, bei denen der Ladungsaustausch mit massenselektierten $M^{2\oplus}$ -Ionen erfolgt. Ein typisches 2E-Spektrum ist in Abbildung 5 wiedergegeben. Beynon et al. haben vorgeschlagen, in Multi-sektoren-Massenspektrometern die Reaktion nach Gleichung (4) zu verwenden, um eine höhere Auflösung bei CS-Signalen zu erreichen^[14].

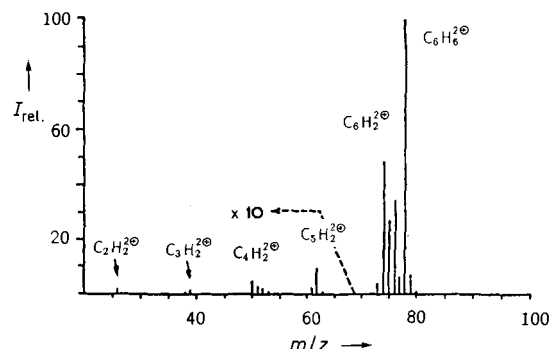


Abb. 5. DCI-Spektrum von Benzol (aus [13b]).

2.3. Charge-Separation-Massenspektrometrie^[3d, 13a, 15]

Unimolekulare Zerfälle von $M^{2\oplus}$ [Gl. (5)] können bequem durch „Scannen“ der Spannung des elektrischen Sektors im Bereich E bis 2E registriert werden, wenn diese Dissoziationen (auch Coulomb-Explosionen^[*] genannt) im feldfreien Bereich zwischen B und E erfolgen.

[*] Die „Coulomb-Explosion“ der Massenspektrometrie sollte nicht mit jenem physikalischen Phänomen verwechselt werden, das man beobachtet, wenn hochbeschleunigte geladene Partikel (kinetische Energie mehrere MeV) durch einen dünnen Film geschossen und dabei ihrer gesamten Elektronen beraubt werden. Die so erzeugten elektronenfreien Kernaggregate (Lebensdauer $t < 10^{-14}$ s) zerfallen wegen ihrer enormen Coulomb-Abstoßung spontan und aus den Trajektorien der einzelnen photographisch registrierten Kerne kann auf deren Konnektivität in M^{\oplus} vor dem Charge Stripping geschlossen werden. Man erhält sozusagen eine Photographie von M^{\oplus} . Als eindrucksvollstes Beispiel mag $C_2H_2^{\oplus\oplus}$ dienen, für das gezeigt werden konnte, daß es die überbrückte nicht-klassische Struktur $HC \equiv CH$ und nicht die offene Struktur des Vinyl-Kations $H_2C = \dot{C}H$ hat. Für Übersichten siehe Z. Vager, R. Naaman, E. P. Kanter in J. P. Maier (Hrsg.): *Ion and Cluster Ion Spectroscopy and Structure*, Elsevier, Amsterdam 1989, S. 1–26; *Science (Washington)* 244 (1989) 426.



Sie liefern, wie in Abbildung 6 gezeigt, breite Signale, die oftmals steile Flanken und ausgeprägte Minima aufweisen. Die Breite eines solchen Signals kann für den Zerfall eines

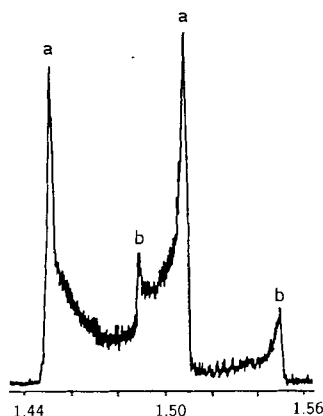


Abb. 6. „Mass-Selected-Ion-Kinetic-Energy(MIKE)“-Spektrum für zwei Coulomb-Explosionen von $C_4H_2^+$. a kennzeichnet die Peaks zur Reaktion $C_4H_2^+ \rightarrow C_3H_2^+ + C^{\oplus}$, b die zur Reaktion $C_4H_2^+ \rightarrow C_3H^+ + CH^{\oplus}$ (aus [64]). Auf der Abszisse ist die Spannung des elektrischen Sektors in Einheiten von E aufgetragen.

Dikations $M^{2\oplus}$ gemäß Gleichung (5) in einfacher Weise mit der freigesetzten kinetischen Energie E_T [eV] korreliert werden, aus der sich unter der Annahme von Punktladungen in erster Näherung der Abstand R [Å] der beiden Ladungszentren in $M^{2\oplus}$ ableiten läßt [Gl. (6)].

$$R = 14.4/E_T \quad (6)$$

Obwohl für polyatomare Dikationen die Angabe eines Ladungsabstandes R wegen der Ladungsdelokalisierung fiktiv ist, wird Gleichung (6) beispielsweise verwendet, um zwischen linearen und cyclischen Strukturen von Dikationen zu unterscheiden. Was aber oft (auch von den Autoren der Originalarbeiten selbst) übersehen wird, ist die Tatsache, daß der E_T -Wert, wenn überhaupt etwas, dann den *Übergangszustand* der Coulomb-Explosion „charakterisiert“. Mit den Grundzustandseigenschaften *nicht*-zerfallender Dikationen hat er praktisch nichts zu tun.

2.4. MO-Berechnungen

Der überwiegende Teil der in diesem Aufsatz zitierten ab initio-Rechnungen wurde mit den von Pople et al.^[16] entwickelten GAUSSIAN-Programmen durchgeführt. Die Strategien von ab initio-MO-Berechnungen^[16] und die Eigenschaften der verschiedenen Basissätze^[16, 17] sind bestens dokumentiert und bedürfen keiner ausführlichen Erläuterung. Erwähnt werden sollte allerdings, daß der STO-3G-Basissatz zur Beschreibung elektronenarmer Systeme ungeeignet ist. Deshalb verwenden die meisten Rechnungen einen „Split-Valence“-Basissatz, z. B. 3-21G, wobei auf dem Hartree-Fock(HF)-Niveau Singulett-Zustände mit Restricted-HF- und offene Schalen (z. B. bei Triplett-Zuständen) mit Unrestricted-HF-Methoden berechnet werden. Polarisationsseffekten wird durch Verwendung des 6-31G*-(d-Funktionen für Schweratome) oder des 6-31G**-Basissatzes (zusätzlich

p-Funktionen für Wasserstoffatome) Rechnung getragen. Der vollständigste Basissatz, auf den wir Bezug nehmen, (6-311G**), zeichnet sich dadurch aus, daß für alle Atome Polarisationsfunktionen sowie für die Rumpfelektronen eine Single-Zeta- und für die Valenzelektronen eine Triple-Zeta-Basis verwendet werden.

Unter den vielen Möglichkeiten, bei der Energieberechnung die Elektronenkorrelation gebührend zu berücksichtigen, hat sich die Møller-Plesset(MP)-Störungstheorie besonders bewährt, für die wiederum mehrere Näherungen existieren. Als zweckmäßig hat sich eine Störungsrechnung 2. Ordnung (MP2) herausgestellt, die auch bei einigen Geometrieoptimierungen verwendet wurde. Die MP4(SDTQ)-Näherung (Störungsrechnung 4. Ordnung unter Berücksichtigung einfach bis vierfach angeregter Zustände) dagegen kann aus Kapazitätsgründen nur für Einzelpunktberechnungen herangezogen werden. Zur Notation sei angemerkt, daß z. B. MP4(SDTQ)/6-311G**//HF/6-31G* bedeutet, daß die Geometrieoptimierung mit einem 6-31G*-Basissatz erfolgte und diese Geometrie dann für eine Einzelpunktberechnung auf dem MP4(SDTQ)/6-311G**-Niveau verwendet wurde.

In der Mehrzahl der Fälle wurden die Geometrien innerhalb vorgegebener Symmetrie-Randbedingungen auf dem RHF- oder UHF-Niveau optimiert. Wenn nicht anders angegeben, handelt es sich in diesem Beitrag um HF/6-31G*-optimierte Geometrien, die Gleichgewichtsstrukturen (oder Minima) entsprechen, wenn ihre Hessian-(Kraftkonstanten-)Matrix für den stationären Punkt (Gradient Null) nur positive Eigenwerte hat, und Strukturen von Übergangszuständen, wenn aus der Kraftkonstanten-Matrix eine imaginäre Frequenz resultiert. Die zugehörige Normalschwingung entspricht dann der Reaktionskoordinate.

3. Beobachtung und Berechnung von Dikationen in der Gasphase

Um die die Dikationen charakterisierenden strukturellen Eigenschaften würdigen und die allgemeinen Trends herausarbeiten zu können, beschränken wir die Diskussion zunächst auf einfache, kleine Carbodikationen. Daran schließt sich eine Extrapolation auf größere Systeme unter Einschluß von Heterodikationen an.

3.1. Dikationen mit einem Schweratom

In Tabelle 1 sind die experimentell ermittelten und berechneten Daten der Dikationen $XH_n^{2\oplus}$ mit $X = C, Si, N, P, O$ und S zusammengestellt, die in den folgenden Abschnitten diskutiert werden.

3.1.1. $CH_n^{2\oplus}$ -Ionen

Charge-Stripping von ionisiertem Methan^[7, 8, 18] liefert die Dikationen **3–5** und $C^{2\oplus}$, allerdings nicht das Radikal kation $CH^{\oplus 2\oplus}$. Im Gegensatz zum CS- (und PIPICO)^[19]-Spektrum enthält das $2E$ -Spektrum von $CH_4^{[11]}$ nicht die Spur eines für $CH_4^{2\oplus}$ typischen Signals. Wie schon in Abschnitt 2.1 angedeutet, läßt sich dieser Befund zwanglos mit Abbildung 4 erklären. Die Oxidation von CH_3^{\oplus} liefert $CH_3^{\oplus 2\oplus}$ **6**^[20].

Tabelle 1. Experimentelle (Q_{\min}) und berechnete Ionisationsenergien (IE_a) der Monokationen XH_n^+ ($n = 1-6$) sowie kinetische und thermodynamische Stabilität von XH_n^{2+} bezüglich der Deprotonierung.

Spezies	Q_{\min} [eV] [a]	Lit.	IE_a [eV]	kinetische und thermodynamische Stabilität [kcal mol ⁻¹]		Lit.
CH^{2+} [b]	22.8	—	—	—	—	[24]
CH_2^{2+}	19.6		[7, 8]	21.1	30.8	—71.4 [21]
CH_3^{2+}	18.9		[7, 8]	23.5	2.9	—108.5 [21]
CH_4^{2+}	17.9	18.9	[7, 8, 20]	19.7		
CH_5^{2+}	20.3	21.6	[7, 8, 20]	21.9	23.7	—86.6 [20]
CH_6^{2+}					35.4	—63.0 [27]
SiH^{2+}	18.7	18.8	[33, 37a]	18.2	24.7	—33.0 [37c]
SiH_2^{2+}	17.7	16.7	[33, 37a]	16.5		—20.0 [37a]
SiH_3^{2+}		15.4	[37a]	15.9		—48.0 [37a]
SiH_4^{2+}						—26.1 [37a]
SiH_5^{2+}						—13.4 [37a]
NH^{2+}	25.0		[8]	26.4	2.2	—136.3 [39]
NH_2^{2+}	23.3		[8]	23.2	9.8	—108.1 [39]
NH_3^{2+}	22.2		[8]	23.3	35.2	—62.9 [39]
NH_4^{2+}	24.5		[8]	24.0	7.8	—116.5 [39]
PH^{2+}				18.7	64.5	—16.9 [38a]
PH_2^{2+}				19.2		—51.6 [38a]
PH_3^{2+}				18.0	60.9	—25.9 [38a]
PH_4^{2+}				20.3	17.0	—69.0 [38a]
OH^{2+}	29.0		[8]	—		
OH_2^{2+}	23.4		[8]	23.5/24.5	1.5	—128.8 [40a]
OH_3^{2+}	22.5	23.5	[8, 40a]	23.2	20.7	—89.6 [40a]
OH_4^{2+}					39.6	—59.0 [40]
SH^{2+}	21.2		[8]	21.9	36.3	—69.7 [38a]
SH_2^{2+}	21.0		[8]	20.8	39.3	—61.8 [38a]
SH_3^{2+}	21.4		[8]	19.6	40.5	—53.5 [38a]
SH_4^{2+}						— [41]

[a] Versuchsbedingungen für die Werte in der linken Spalte: Kinetische Energie der Primär-Ionen: 5 keV, Kollisionsgas: N₂, Kalibrierung: *Asi/Beynon*; in der rechten Spalte: 8 keV, O₂, *Stahl/Schwarz*. [b] Siehe Text.

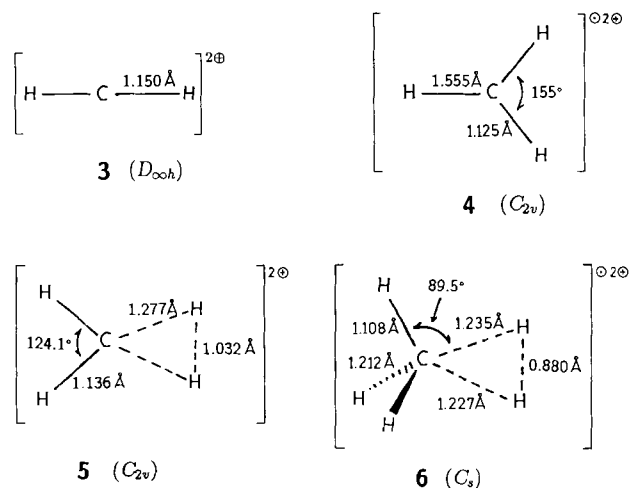


Tabelle 1 enthält neben den Daten für die Oxidation von CH_n^+ (Q_{\min} , IE) und für die Deprotonierung von CH_n^{2+} auch die Daten für das kontroverse CH^{2+} -System (siehe unten).

Die Übereinstimmung der Q_{\min} -Werte mit den berechneten adiabatischen Ionisationsenergien ist für viele der in Tabelle 1 aufgelisteten Spezies zufriedenstellend. Bei den Fällen mit $Q_{\min} < IE_a$ wird vermutet, daß die Monokationen M^+ sich nicht im Grundzustand befunden haben. Die teilweise auftretenden Diskrepanzen in den beiden Q_{\min} -Spalten resultieren vermutlich aus den unterschiedlichen Kalibrierungsmethoden (siehe Abschnitt 2.1), können aber auch dadurch bedingt sein, daß sich die Anregungsenergien der Vorläufer-Ionen M^+ in den Lausanne- und den Swansea-Experimenten unterscheiden.

Unter den CH_n^{2+} -Ionen ist CH^{2+} das kleinste und zugleich das, das die größten Kontroversen verursacht hat. Nach Untersuchungen von *Beynon et al.*^[7, 18] entsteht CH^{2+} im CS-Experiment, wenn N₂ als Kollisionsgas [Gl. (1)] verwendet wird. Daraufhin durchgeführte Rechnungen^[21] konnten dieses Resultat nicht erklären, da auf der Potentialhyperfläche von CH^{2+} kein Minimum zu lokalisieren war. Gestützt wurden die experimentellen Befunde später durch Untersuchungen von *Mathur et al.*^[22] und durch eine Multireferenz-CI-DZP-Rechnung von *Wetmore et al.*^[23], die allerdings für die Deprotonierung von CH^{2+} eine Barriere von weniger als 0.01 eV ergab. Eine Aufklärung der Widersprüche brachte kürzlich eine eingehende theoretisch-experimentelle Studie von *Koch et al.*^[24]: Verwendet man O₂ als Stoßgas im CS-Experiment (O₂ hat den höchsten Wirkungsquerschnitt für Charge-Stripping), und benutzt man ein extrem empfindliches Multisektorengerät (ZAB-HF-3F), so erhält man *kein* Signal für CH^{2+} ; eine extensive ab-initio-CISD-Studie (fünf korrelierte Elektronen), bei der ein recht großer Basissatz aus 6s6p3d1f/4s3p1d-Slater-Orbitalen benutzt wurde, ergab, daß die Potentialhyperflächen der drei tiefsten $2\Sigma^+$ -Zustände von CH^{2+} keine Minima aufweisen. Durch Hochauflösungsexperimente wurde ferner belegt^[24], daß das früher beobachtete Signal für CH^{2+} einem Artefakt entspricht, das vermutlich auf eine unzureichende Separierung der isobaren Ionen $^{12}CH^+$ und $^{13}C^+$ (beide nominal m/z 13) in den *Beynon*- und *Mathur*-Experimenten^[7, 18, 22] zurückzuführen ist.

Oxidation des Methyl-Kations liefert im Experiment CH_3^{2+} **4** mit C_{2v} -Symmetrie, das als ein Komplex aus CH_2^{2+} und einem H-Atom angesehen werden kann^[21]. Charge-Stripping von CH_3^+ , dem Prototyp eines nicht-klassischen Kations, liefert das Dikation CH_5^{2+} **6**; die Theorie sagt voraus, daß die C_s -Strukturen von CH_5^+ und CH_5^{2+} recht ähnlich sein sollten^[20].

Daß sich Dikationen von den analogen Neutalmolekülen strukturell unterscheiden, ist angesichts der Zweielektronen-Differenz eigentlich nicht verwunderlich und zeigt sich bereits bei den CH_n^{2+} -Dikationen. Zum Beispiel ist CH_2^{2+} **3** mit einem zweifach koordinierten, sp-hybridisierten C-Atom^[21] ganz analog zum isoelektronischen BeH_2 linear (D_{oh}). Im neutralen 1CH_2 (C_{2v}) liegt hingegen ein sp²-hybridisiertes C-Atom vor. CH_4^{2+} **5** ist planar und C_{2v} -symmetrisch; das dreiwertige, vierfach koordinierte C-Atom ist „sp²-hybridisiert“, und sein leeres p_z-Orbital steht senkrecht zur Molekülebene^[25]. Wie hinreichend bekannt, im neutralen Methan (T_d) ist alles anders!

Eine Erklärung für die Strukturänderung beim Übergang CH_4 (T_d) → CH_4^{2+} (C_{2v}) ist anhand eines MO-Diagramms (Abb. 7) leicht zu geben. Die Entfernung von zwei Elektronen aus dem dreifach entarteten CH_4 -HOMO liefert als Folge des Jahn-Teller-Effektes eine planare Dikationen-Struktur. Da für die Bindungen der vier Wasserstoffatome zum Kohlenstoffatom nur sechs Valenzelektronen zur Verfügung stehen, resultiert als bester „Kompromiß“ eine Anordnung mit zwei regulären Zweizentren/Zweielektronen(2z/2e)-C-H-Bindungen und einer 3z/2e-CHH-Bindung. Es ist daher nicht falsch, CH_4^{2+} als einen Komplex „ CH_2^{2+} -H₂“ anzusehen, in dem das H₂-Molekül durch eine side-on-Wechselwirkung an ein leeres p-Orbital des CH_2^{2+} -Ions gebunden ist^[25]. Frühere Untersuchungen^[21, 26] hatten

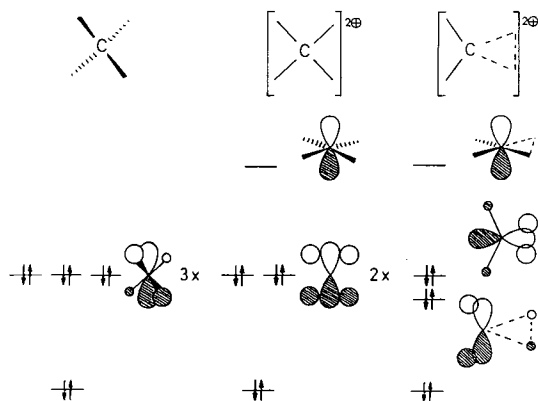
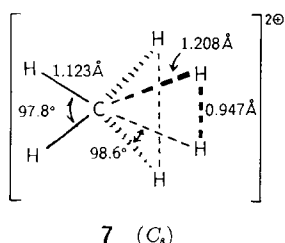


Abb. 7. MO-Diagramme für neutrales CH_4 (T_d) sowie für das Dikation CH_4^{2+} mit D_{4h} - und C_{2v} -Symmetrie.

dagegen dem CH_4^{2+} -Ion eine quadratische Struktur (D_{4h}) zugeschrieben.

Sowohl CH_2^{2+} als auch CH_4^{2+} können als „Bausteine“ für die Analyse der Strukturen größerer Carbokationen, z. B. der Dikationen von Yliden oder auch der kationisch substituierten Methonium-Ionen, verwendet werden (siehe Abschnitt 3.3.6). Tatsächlich ist bereits CH_2^{2+} , der Prototyp einer *Anti-van't-Hoff-Struktur*, ein gutes Beispiel, da es als Komplex $\text{CH}_2^{2+}\text{-H}_2$ beschrieben werden kann. Analog kann man diprotoniertes Methan CH_6^{2+} **7** analysieren: Das sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatom ist vierwertig und hat die

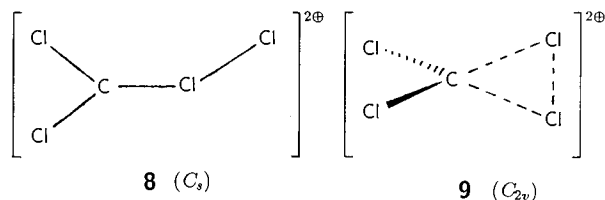


7 (C_s)

Koordinationszahl 6; die Bindungsverhältnisse entsprechen einem Komplex von CH_2^{2+} mit zwei side-on gebundenen H_2 -Molekülen, d. h. mit zwei $2z/2e$ - und zwei $3z/2e$ -Bindungen^[27]. Obwohl CH_6^{2+} experimentell noch nicht nachgewiesen wurde, weisen die für CH_4^{2+} und CH_6^{2+} wahrscheinlichen Strukturen darauf hin, daß es nicht zweckmäßig ist, Strukturen von Dikationen in einer zu einfachen Analogie zu Monokationen mit den Begriffen „klassische“ und „nicht-klassische“ Ionen zu beschreiben (siehe Abschnitt 3.4.1).

3.1.2. Halogenhaltige C_1 -Dikationen

Die direkte Gasphasenoxidation von CCl_4 zu seinem Dikation durch Elektronenstoßionisation ließ sich durch MIKE-Spektroskopie verfolgen^[28a]. In deutlichem Gegensatz zu CH_4^{2+} , das als planarer side-on-Komplex vorliegt, entspricht weder die planare D_{4h} - noch die planare C_{2v} -Form von CCl_4^{2+} einem stationären Punkt auf der CCl_4^{2+} -Potentialhyperfläche. Vielmehr ist der planare end-on-Komplex **8** 39 kcal mol^{-1} stabiler als die C_{2v} -Form **9**, die als Übergangsstruktur charakterisiert wurde^[29]. Auf dem HF/4-31G-Niveau wurde **8** als globales, allerdings in einer sehr flachen Potentialmulde vorliegendes Minimum charakterisiert. Die



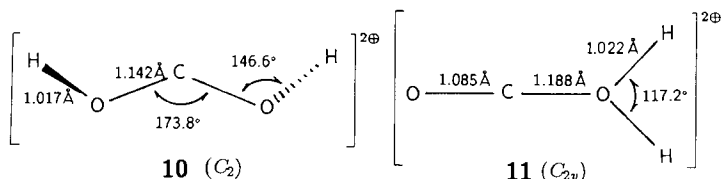
8 (C_s)

9 (C_{2v})

Coulomb-Explosionen zu diversen einfach geladenen Kationen sind für CCl_4^{2+} recht exotherm ($> 100 \text{ kcal mol}^{-1}$)^[29]. Interessant ist der noch nicht vollständig verstandene Befund, daß CCl_4^{2+} bisher durch Charge-Stripping nicht erzeugt werden konnte; weder CCl_4^{\oplus} (verzerrt C_{2v} -symmetrisch) noch das distonische Radikalkation $\text{Cl}_2\text{CClCl}^{\oplus}$ (erzeugt durch Decarbonylierung von $\text{CCl}_3\text{COCl}^{\oplus}$) liefern CS-Signale, die auf ein stabiles CCl_4^{2+} hinweisen würden^[28]. Doch es ließ sich durch „Double-Charge-Transfer“-Experimente die Ionisationsenergie der Reaktion $\text{CCl}_4 \rightarrow \text{CCl}_4^{2+} + 2e^-$ zu 29.3 eV bestimmen^[30].

Die Dikationen CCl_3^{2+} und CCl_2^{2+} sind in mehreren EI-Studien nachgewiesen worden^[31], und die Auftretensenergien (AE) betragen 30.4 bzw. 31.8 eV^[31a]. Auch Koinzidenzmethoden wurden eingesetzt, um CX_4^{2+} ($X = \text{Cl}, \text{F}$) zu studieren^[32]. Bei CF_4^{2+} wurden drei Zerfallswege analysiert, darunter die Reaktion $\text{CF}_4^{2+} \rightarrow \text{CF}_3^+ + \text{F}^+$, die eine kinetische Energie von 5.0 eV freisetzt. Ein vergleichbarer Wert (5.1 eV) wurde auch für die Coulomb-Explosion $\text{CH}_3\text{I}^{2+} \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{I}^+$ gemessen.

Durch Charge-Stripping wurden viele halogenhaltige Dikationen $\text{CX}^{\oplus 2+}$ und CX_2^{2+} ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) erzeugt^[33]. Die Bindungen in den $D_{\infty h}$ -Grundzustandsstrukturen sind bemerkenswert kurz^[34], während sie in den Übergangsstrukturen der Coulomb-Explosion relativ lang sind^[35]. Eine extrem kurze Bindung wird für $\text{CF}^{\oplus 2+}$ vorausgesagt (1.146 Å; MP2/6-31G*)^[34]. Auch bei CF_2^{2+} ist die C-F-Bindung mit 1.166 Å immerhin 0.149 Å kürzer als im neutralen CF_2 . Ähnliche Effekte wurden auch für das analoge Dihydroxycarbon $\text{C}(\text{OH})_2$ berechnet (C-O-Bindungslänge im Dikation 1.142 Å)^[36]. Darüber hinaus wird für das Dikation eine nahezu lineare OCO-Struktureinheit gemäß **10** vorhergesagt ($\angle \text{OCO } 173.8^\circ$), die 11 kcal mol^{-1} (MP4/6-311G**) stabiler als der $\text{H}_2\text{O-CO}^{2+}$ -Komplex **11** sein sollte. Experimentelle Daten liegen für das $\text{CH}_2\text{O}_2^{2+}$ -System bisher nicht vor.

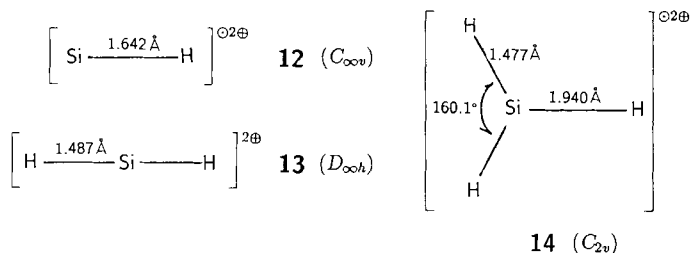


10 (C_2)

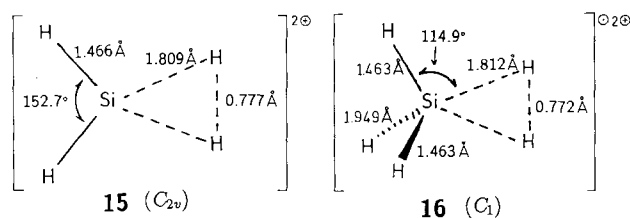
11 (C_{2v})

3.1.3. Heterodikationen XH_n^{2+}

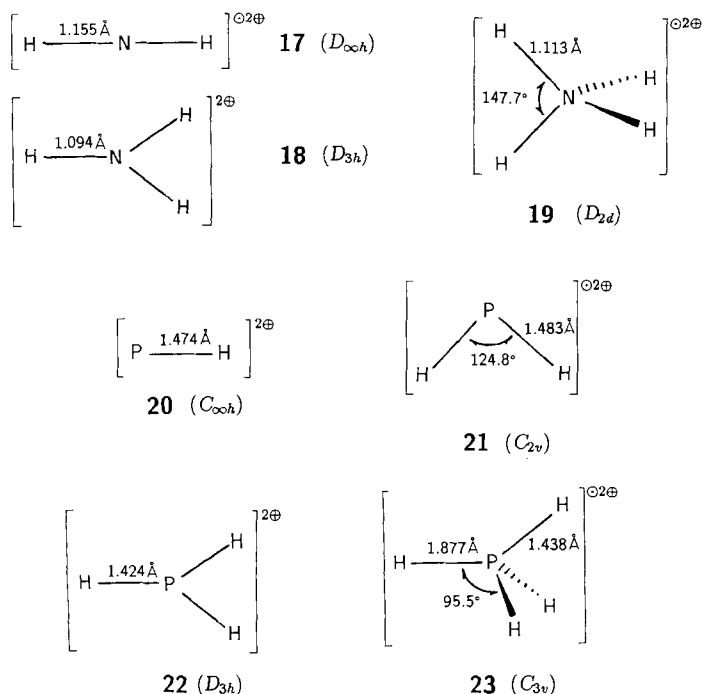
CS-Experimente lieferten Belege für die Existenz der Si-Kationen **12–14**^[33, 37]. Im deutlichen Gegensatz zu $\text{CH}^{\oplus 2+}$ weist $\text{SiH}^{\oplus 2+}$ **12** mit einer Barriere von 1.06 eV bezüglich der Deprotonierung eine beträchtliche kinetische Stabilität auf. Dieses Ergebnis wird sowohl durch Multireferenz-(MR)DCI- als auch durch „Complete-Active-Space“- (CAS)SCF-Rechnungen erhalten^[37c]. Die berechneten Re-



aktionsenthalpien für die Deprotonierung sind bei den $\text{SiH}_n^{2\oplus}$ -Ionen deutlich kleiner als bei den analogen $\text{CH}_n^{2\oplus}$ -Ionen. Dies spiegelt vermutlich die geringere Elektronegativität und größere Polarisierbarkeit von Silicium wider^[37a]. Auch $\text{SiH}_4^{2\oplus}$ **15** und $\text{SiH}_5^{2\oplus}$ **16** sollen kinetisch stabil sein, allerdings gelang es bisher aus Mangel an geeigneten Vorläufern nicht, diese Dikationen experimentell nachzuweisen. Sowohl **15** als auch **16** können als Komplexe von molekularem Wasserstoff, bei **15** mit $\text{SiH}_2^{2\oplus}$, bei **16** mit $\text{SiH}_3^{2\oplus}$, angesehen werden^[37a], die durch 2z/2e- und 3z/2e-Bindungen charakterisiert sind.

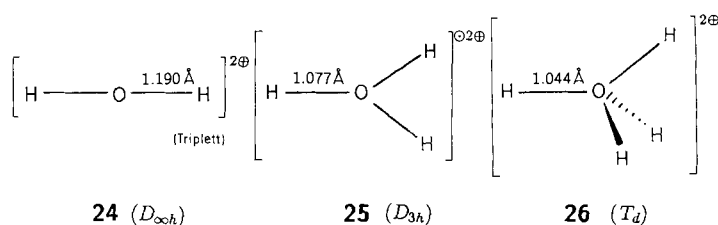


In der $\text{NH}_n^{2\oplus}$ -Serie gelang es, $\text{NH}_2^{2\oplus}$ **17** und $\text{NH}_3^{2\oplus}$ **18** durch Charge-Transfer-Massenspektrometrie zu erzeugen^[8, 38]. Während $\text{NH}_2^{2\oplus}$ eine repulsive Potentialhyperfläche aufweist^[38, 39], ist $\text{NH}_4^{2\oplus}$ **19** wohl kinetisch stabil, konnte aber experimentell nicht nachgewiesen werden, da die vertikale Ionisation von NH_4^+ zu einem oberhalb der Dissoziationsschwelle liegenden Zustand führt^[38, 39]. Für die Dikationen $\text{PH}_n^{2\oplus}$ ($n = 1-4$; **20-23**), für die noch keine

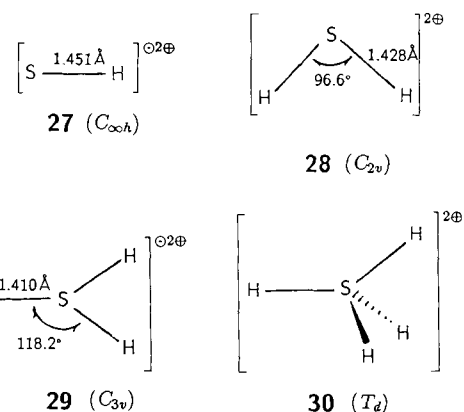


experimentellen Daten vorliegen, sagen theoretische Untersuchungen voraus, daß sie kinetisch stabil sind und beträchtliche Deprotonierungsbarrieren aufweisen (z. B. $64.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ für die Reaktion $\text{PH}^{2\oplus} \rightarrow \text{P}^{\oplus} + \text{H}^{\oplus}$)^[38a]. Auch $\text{NH}_5^{2\oplus}$ (C_{4v}) und $\text{PH}_5^{2\oplus}$ (C_4) werden von der Theorie als stabile Dikationen vorausgesagt^[39b].

Von den Sauerstoff-Dikationen $\text{OH}_n^{2\oplus}$ ($n = 1-4$) wurde bisher nur $\text{OH}_3^{2\oplus}$ **25** durch Charge-Stripping von OH_3^{\oplus} experimentell nachgewiesen^[8, 38, 40a]. Für $\text{OH}^{2\oplus}$ ist die Potentialhyperfläche repulsiv^[39a, 40a], und für $\text{OH}_2^{2\oplus}$ wurde gezeigt, daß es sowohl als Singulett wie auch als Triplett **24** vorliegen kann^[38, 40a]; beide sind allerdings nur durch relativ niedrige Barrieren (2.5 bzw. $1.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) stabilisiert. Das kinetisch außerordentlich stabile $\text{OH}_4^{2\oplus}$ **26** konnte in der Gasphase bisher deshalb noch nicht erzeugt werden, weil es



keinen geeigneten Vorläufer gibt; es wird aber vermutet, daß ein Ion analog **26** beim H/D-Austausch an $\text{H}_3\text{O}^{\oplus}$ in supersaurem Medium eine Rolle spielt^[40b]. Für die Schwefel-Dikationen ist die Situation vergleichbar: $\text{SH}_4^{2\oplus}$ **30** scheint in Lösung zu existieren^[41], und die Teilchen $\text{SH}_n^{2\oplus}$ ($n = 1-3$; **27-29**) sind durch CS-Massenspektrometrie herstellbar^[8]. Alle Deprotonierungen $\text{SH}_n^{2\oplus} \rightarrow \text{SH}_{n-1}^{\oplus} + \text{H}^{\oplus}$ ($n = 1-4$) haben große Barrieren^[38a, 41].



3.2. Dikationen mit zwei Schweratomen

Obwohl es vereinzelt Beispiele für Dikationen gibt, die zwei verschiedene Schweratome enthalten, sollen in diesem Abschnitt vorwiegend Dikationen mit einem C_2 -Gerüst diskutiert werden.

3.2.1. $C_n H_n^{2\oplus}$ -Ionen

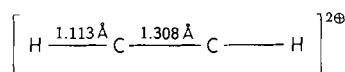
Von den $C_2 H_n^{2\oplus}$ -Ionen wurden die mit $n = 1-6$ durch CS-Massenspektrometrie aus $C_2 H_6^{\oplus}$ oder $C_2 H_5 X^{\oplus}$ ($X = \text{Halogen}$) erzeugt^[17, 18]; die Q_{min} -Werte der Reaktionen $M^{\oplus} \rightarrow M^{2\oplus}$ sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. Q_{\min} -Werte für die Erzeugung von $C_2H_5^{2+}$ -Ionen aus den entsprechenden Monokationen und berechnete Daten zur Deprotonierung der Dikationen.

Mono-kation	Q_{\min} [eV] [a]		Dikation	kinetische Stabilität	thermodynamische Stabilität [kcal mol ⁻¹]
C_2H^+	20.4	21.6	$C_2H_2^{2+}$		
$C_2H_2^+$	20.5	20.8	$C_2H_3^{2+}$	65	-9.8 [42]
$C_2H_3^+$	20.1	21.3	$C_2H_4^{2+}$		
$C_2H_4^+$	17.8	20.0	$C_2H_5^{2+}$	69	-16 [43]
$C_2H_5^+$	19.1	20.2	$C_2H_6^{2+}$		
$C_2H_6^+$	19.4	18.4	$C_2H_7^{2+}$	57	-105 [b]
$C_2H_7^+$	20.5	—	$C_2H_8^{2+}$	—	-100 [27b]

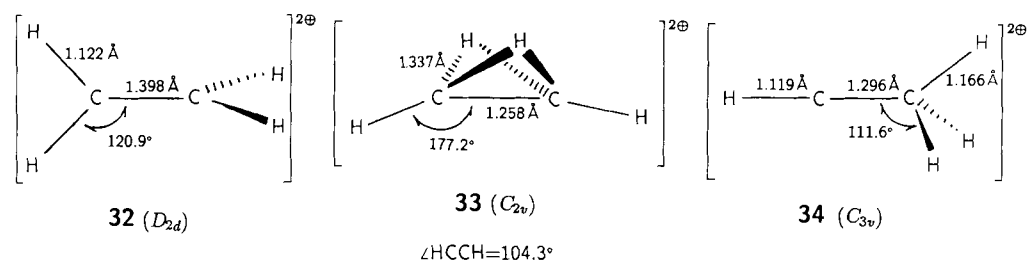
[a] Versuchsbedingungen siehe Tabelle 1; *Beynon's* Daten entstammen [7, 18, 45, 49], *Stahls* Ergebnisse sind entweder unveröffentlicht oder [47] entnommen. [b] [48], die Barriere für die Demethylierung beträgt 32 kcal mol⁻¹ (MP4/6-311G**).

Das Dikation von Acetylen ist linear (**31**) und liegt im Grundzustand als Triplett vor; formal entsteht es durch zweifachen Elektronenentzug aus den entarteten π -Orbitalen von C_2H_2 ^[42]. Die C-C-Bindung ist in **31** mit 1.308 Å (HF/6-31G*) nur 0.123 Å länger als im Neutalmolekül. Obwohl die Reaktion **31** → $C_2H^+ + H^+$ exotherm ist (9.8 kcal mol⁻¹), wird sie durch eine Barriere von 65 kcal mol⁻¹ verhindert^[42].



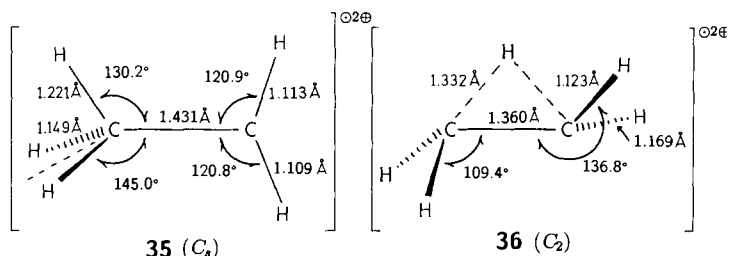
31 ($D_{\infty h}$)

Das Dikation von Ethylen (**32**) weist ebenfalls eine kurze C-C-Bindung auf (1.398 Å; MP2/6-31G*)^[43]. Planarisierung des Ions durch Rotation um die C-C-Achse verlängert die Bindung auf 1.587 Å und erhöht die Energie um 28 kcal mol⁻¹. Die recht kurze C-C-Bindung in **32** ist das Resultat einer effizienten Hyperkonjugation der formal leeren p_z -Orbitale an den kationischen C-Atomen mit der jeweils vicinalen CH_2 -Gruppe (*Kreuzhyperkonjugation*)^[3a]. Dieser Effekt tritt noch stärker bei der doppelt überbrückten Form **33** auf, in der die C-C-Bindung nur 1.258 Å lang ist. **33**, das auch als zweifach protoniertes Acetylen angesehen werden kann, ist allerdings nach MP4/6-311G**-Rechnungen 12 kcal mol⁻¹ weniger stabil als **32**^[43c, d]. Beim Ethylen-Dikation **34**, das 22 kcal mol⁻¹ weniger stabil ist als **32**,

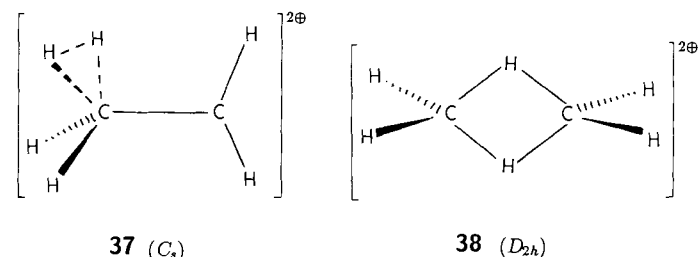


ist die Verkürzung der C-C-Bindung auf 1.296 Å ebenfalls das Resultat einer hyperkonjugativen Wechselwirkung der C-H-Bindungen mit den beiden formal leeren p_y, p_z -Orbitalen am dikationischen C-Atom^[43c, d].

Im Gegensatz zum einfach geladenen $C_2H_5^+$ ist bei den Dikationen $C_2H_5^{2+}$ die offene Form **35** 6.5 kcal mol⁻¹ stabiler als die nicht-klassische überbrückte Struktur **36**^[44]. Die berechnete adiabatische Ionisationsenergie von 19.7 eV^[44] für den Prozeß $C_2H_5^+ \rightarrow C_2H_5^{2+}$ stimmt akzeptabel mit den experimentellen Q_{\min} -Werten von 19.1 und 20.2 eV^[7, 45] überein.



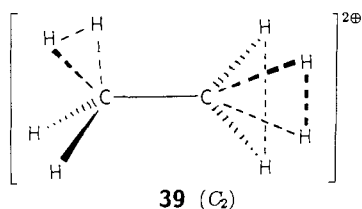
Das Ethan-Dikation ist Gegenstand mehrerer theoretischer^[27b, 46] und experimenteller Untersuchungen^[7, 45, 47] gewesen. Während mit O_2 als Stoßgas im CS-Experiment ein Signal für $C_2H_6^{2+}$ auftritt^[47], fehlt es, wenn N_2 verwendet wird^[7, 45]. Das Argument, daß es sich bei dem beobachteten $C_2H_6^{2+}$ -Signal um ein Artefakt handeln könnte (nämlich das Signal des isobaren $^{13}CCH_5^{2+}$ ^[45b]), konnte inzwischen durch den Nachweis beider Dikationen widerlegt werden^[48]. Theoretische Studien^[27b, 46, 48] ergaben zwei Minima auf der $C_2H_6^{2+}$ -Potentialhyperfläche. Das $C_2H_6^{2+}$ -Ion konnte im stoßinduzierten MIKE-Spektrum von $C_2H_6^+$ nachgewiesen werden; für seine Erzeugung aus $C_2H_6^+$ soll eine Energie von 19.4 eV erforderlich sein^[49]. Nach ab-



initio-Rechnungen entspricht die stabilste $C_2H_6^{2+}$ -Struktur dem Carbenium-Carbonium-Komplex **37**, der auch als ein durch H_2 side-on komplexiertes Ethylen-Dikation **32** beschrieben werden kann^[27b]. **37** ist auf dem MP4/6-311G**-

$\Delta\Delta H_f^\circ$ 32 kcal mol⁻¹ [48]. Die Deprotonierung von C₂H₆²⁺ erfordert eine wesentlich größere Aktivierungsenergie (52 kcal mol⁻¹).

Für die Oxidation von protoniertem Ethan (C₂H₇⁺ → C₂H₇²⁺ + e⁻) in einem stoßinduzierten MIKE-Experiment wurde $Q_{\min} = 20.5$ eV gemessen [49]. Theoretische Untersuchungen scheinen für dieses System nicht durchgeführt worden zu sein. Im Gegensatz dazu liegen für zweifach protoniertes Ethan C₂H₈²⁺ nur Ergebnisse theoretischer Untersuchungen vor [27b], die als Struktur **39**, d. h. ein zweifach H₂-komplexiertes Ethylen-Dikation **32**, ergeben; als wahrscheinlichster Zerfallsweg von C₂H₈²⁺ wurde der zu CH₅⁺ und CH₃⁺ führende vorausgesagt [27b].

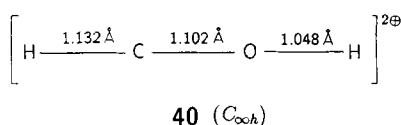


3.2.2. Halogenhaltige C₂-Dikationen

Mehrere Fluorethylen-Dikationen C₂H_nF_{4-n}²⁺ (n = 0–4) sind sowohl experimentell nachgewiesen als auch durch MO-Berechnungen strukturell charakterisiert worden [50]. Für einige Systeme ist die Übereinstimmung zwischen den für die Monokationen gemessenen Q_{\min} -Werten [50c] und ihren (jeweils in Klammern angegebenen) theoretisch bestimmten Ionisationsenergien [50a] recht zufriedenstellend: CH₂CHF₂⁺ 18.7 eV (19.1 eV), CH₂CF₂⁺ 18.7 (19.0), CHF₂CF₂⁺ 20.4 (18.4), CF₂CF₂⁺ 19.0 (18.2). Im Gegensatz zum Ethylen-Dikation bevorzugt C₂F₄²⁺ eine planare D_{2h}-Struktur; die dem Übergangszustand der Rotation um die C-C-Bindung entsprechende D_{2d}-Struktur ist 2.3 kcal mol⁻¹ energiereicher [50a, b]. Die Dehnung der C-C- und Verkürzung der C-F-Bindungen in C₂F₄²⁺ (1.587 bzw. 1.199 Å) resultieren aus einer effektiven Wechselwirkung zwischen den freien Elektronenpaaren der Fluoratome und den kationischen Zentren; Hyperkonjugation, die bei C₂H₄²⁺ maßgeblich ist, spielt bei C₂F₄²⁺ praktisch keine Rolle.

3.2.3. Monosubstituierte Methylen-Dikationen

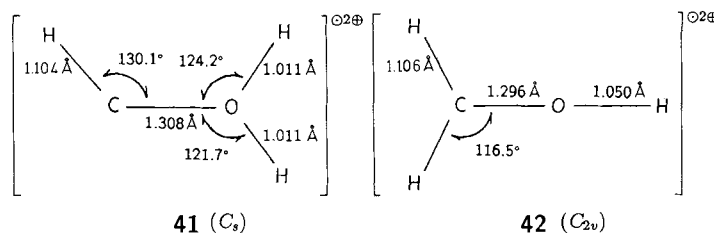
Das Methylderivat des Methylen-Dikations, HCCH₃²⁺ **34**, wurde bereits in Abschnitt 3.2.1 besprochen. Für das Hydroxymethylen-Dikation **40** liegen sowohl experimentelle



als auch theoretische Studien vor [51]. Die berechnete vertikale (IE_v = 18.9 eV) und die adiabatische Ionisierungsenergie (IE_a = 17.2 eV) [52] stimmen akzeptabel mit dem Q_{\min} -Wert von 17.7 eV [51] überein. **40** entspricht auch dem globalen Minimum auf der CH₂O²⁺-Potentialhyperfläche (die übrigens in Einklang mit den experimentellen Befunden kein Mi-

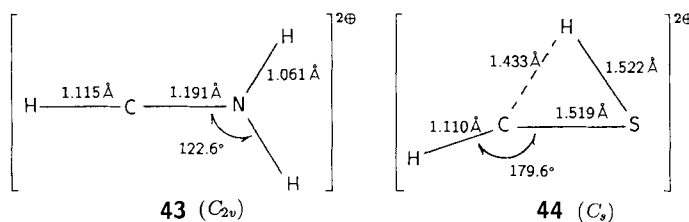
nimum für das Formaldehyd-Dikation aufweist [51]). Für die Deprotonierung von **40** zu HCO⁺ beträgt die Barriere 20 kcal mol⁻¹ [52]. Für den (formalen) Ladungsabstand *R* im Übergangszustand dieser Reaktion erhält man aus dem Wert $E_T = 3.6$ eV [51] nach Gleichung (6) den Wert 4.0 Å. MP2/6-31G*-Rechnungen [52] schätzen den H-H-Abstand im Übergangszustand [HCO⁺...H⁺]⁺ der Reaktion **40** → HCO⁺ + H⁺ auf 4.104 Å. Zufall oder glänzende Bestätigung für die Symbiose von Theorie und Experiment, das ist hier die Frage!

Von den isomeren CH₃O²⁺-Spezies **41** und **42** ist nach MP2/6-31G**-Rechnungen das Oxoniomethylen-Dikation **41** 22.7 kcal mol⁻¹ stabiler als das Hydroxymethyl-Dikation **42**. Da die Barriere der Reaktion **42** → **41** immerhin



24 kcal mol⁻¹ beträgt, überrascht es nicht, daß es durch CS gelang, aus protoniertem Formaldehyd CH₂OH⁺ durch Oxidation **42** herzustellen. Der Q_{\min} -Wert von 22.5 eV stimmt gut mit der theoretisch abgeschätzten Ionisationsenergie IE_v von 22.2 eV überein [53a].

Das Aminomethylen-Dikation **43** liegt nach Aussage von MP4/6-311G**-Rechnungen [53b] in einem tiefen Minimum mit einer Barriere von 42 kcal mol⁻¹ für die Deprotonierung zu HCNH⁺. Die vorausgesagten Ionisationsenergien (IE_v = 18.7 eV, IE_a = 17.3 eV) konnten bisher nicht überprüft werden, weil es keine geeigneten Monokationen für ein CS-Experiment gibt. Auch die Halogenmethylen-Dikationen HCF₂²⁺ (C-F 1.138 Å; IE_v = 21.0 eV) und HCCl₂²⁺ (C-Cl 1.459 Å; IE_v = 17.8 eV) sowie das H-überbrückte Dikation CH₂S₂²⁺ **44** sollten nach den Ergebnissen von MP3/6-31G**-Rechnungen experimentell zugänglich sein [43d].

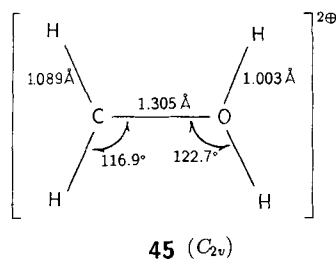


3.2.4. Dikationen von Yliden, H₂C-XH²⁺

Ionen der allgemeinen Form H₂C-XH²⁺ (X = Halogen, OH, SH, NH₂) können als zweifach oxidierte Ylide angesehen werden. Die formale Entfernung des Elektronenpaares vom Ylid-C-Atom bewirkt, daß die Ionen H₂C-XH²⁺ im Gegensatz zu den neutralen Yliden (schwache Wechselwirkung H₂C...XH [54]) durch eine starke Bindung zwischen den Schweratomen gekennzeichnet sind.

CH₂OH₂²⁺ **45** entsteht beim Charge-Stripping sowohl aus CH₂OH₂⁺ [55] als auch aus CH₃OH⁺, vorausgesetzt, man

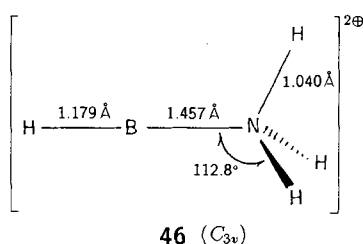
verwendet Sauerstoff als Stoßgas^[55c]. Während die Potentialhyperfläche von $\text{CH}_3\text{OH}^{2+}$ repulsiv ist, liegt $\text{CH}_2\text{OH}_2^{2+}$ in einer tiefen Potentialmulde^[55c]. Die abgeschätzte vertikale Ionisationsenergie IE_v der Reaktion $\text{CH}_2\text{OH}_2^{2+} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}_2^+$ ist nahezu identisch mit dem experimentellen Q_{\min} -Wert (16.6 bzw. 16.5 eV)^[55c]. Für **45**, das mit C_2H_4 isoelektronisch ist, wurde eine C-O-Bindungslänge von 1.314 Å berechnet (MP2/6-31G*)^[56]. Im neutralen Ylid (C_2) dagegen, das besser als schwach gebundener van-der-Waals-Komplex $\text{H}_2\text{C} \cdots \text{OH}_2$ angesehen werden sollte, ist der C-O-Abstand 1.805 Å (MP2/6-31G*)^[54c].



Auch für viele andere Ylide wurden die Q_{\min} -Werte gemessen^[55c], ohne daß allerdings immer eine befriedigende Übereinstimmung mit den IE_v -Daten^[56] (jeweils in Klammern) erzielt werden konnte; eine Erklärung für die vor allem bei den Sulfonium- und Ammonium-Yliden großen Diskrepanzen steht aus: $\text{CH}_2\text{SH}_2^{2+}$ 19.8 eV (15.7 eV); $\text{CH}_2\text{NH}_3^{2+}$ 18.9 (16.2), $\text{CH}_2\text{FH}^{2+}$ 17.9 (18.8), $\text{CH}_2\text{ClH}^{2+}$ 17.5 (17.2), $\text{CH}_2\text{BrH}^{2+}$ 17.6, $\text{CH}_2\text{IH}^{2+}$ 16.3. Die ab-initio-Rechnungen ergeben ferner sowohl für die Deprotonierung als auch für den homolytischen Bruch der C-X-Bindung zu $\text{CH}_2^+ + \text{XH}^{2+}$ recht große Barrieren. Wie nach der Argumentation zu Beginn dieses Abschnitts zu erwarten war, sind die C-X-Bindungen der Dikationen tatsächlich generell kürzer als die der analogen Neutramoleküle. Einige auf dem HF/6-31G*-Niveau berechnete C-X-Bindungslängen [Å] seien genannt: $\text{H}_2\text{C-NH}_3^{2+}$ 1.420, $\text{H}_2\text{C-SH}_2^{2+}$ 1.738, $\text{H}_2\text{C-FH}^{2+}$ 1.348, $\text{H}_2\text{C-ClH}^{2+}$ 1.673, $\text{H}_2\text{C-PH}_3^{2+}$ 1.879^[56]. Im Gegensatz zu den übrigen Ylid-Dikationen ist das Phosphonium-Derivat bisher noch nicht experimentell nachgewiesen worden.

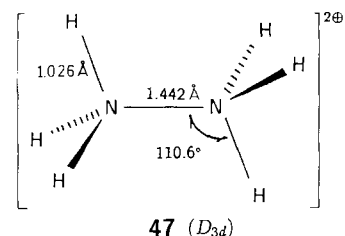
3.2.5. Diheterodikationen

Aminoboran NH_2BH_2 ist isoelektronisch zu Ethylen. Ein Dikation der Summenformel BNH_4^{2+} läßt sich durch CS bequem aus BNH_4^+ herstellen. Der gemessene Wert $Q_{\min} = 15.2$ eV stimmt recht gut mit dem IE_v -Wert überein, den man für das Ammonio-boren $\text{H}_3\text{NBH}^{2+}$ **46** berechnet (15.8 eV, MP4/6-311G**), wenn man als Vorläufer-Ion ein vibronisch angeregtes (ca. 0.5 eV) H_3NBH^+ annimmt^[57]. Daß $\text{H}_3\text{N-BH}^{2+}$ (isoelektronisch mit dem energiereichen



$\text{H}_3\text{C-CH}^{2+}$ **34**) energetisch günstiger als $\text{H}_2\text{N-BH}_2^{2+}$ ist, hängt mit der außerordentlich starken Donor-Acceptor-Wechselwirkung zwischen NH_3 und BH^{2+} zusammen, die der bei $\text{H}_2\text{N-BH}_2^{2+}$ möglichen Hyperkonjugation weit überlegen ist (siehe auch Abschnitt 3.3.6).

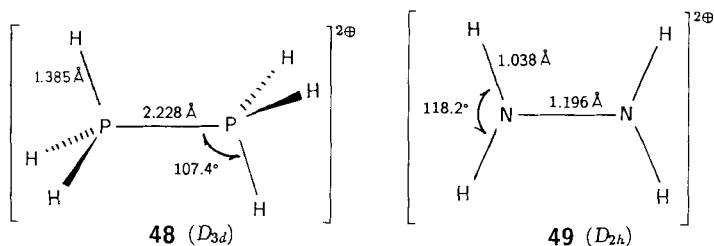
Das doppelt protonierte Hydrazin **47** ist Gegenstand vieler spektroskopischer Untersuchungen gewesen, die auch ei-



ne Röntgenstrukturanalyse des $\text{N}_2\text{H}_6\text{F}_2$ -Salzes einschließen^[58]. Die berechnete (HF/6-31G*)^[59], mit 1.442 Å recht kurze N-N-Bindung entspricht der experimentell beobachteten. Die Theorie sagt voraus, daß **47** durch CS nicht herstellbar ist, da die vertikale Ionisation von $\text{H}_3\text{N-NH}_3^+$ aufgrund von dessen langer N-N-Bindung (2.164 Å) zur Dissoziation von $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ führen sollte^[59]. Aber auch $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ in der Gasphase durch Protonierung von N_2H_5^+ herzustellen, ist aus elektrostatischen Gründen unmöglich. Mit anderen Worten, obwohl **47** in einem tiefen Potentialtal liegt (die Dissoziation von **47** in zwei NH_3^+ erfordert nach MP4/6-311G**-Rechnungen 41 kcal mol⁻¹^[60]), wird sein experimenteller Nachweis nicht leicht fallen.

Auch die gestaffelte Form von $\text{P}_2\text{H}_6^{2+}$ (**48**) wird durch hohe Barrieren an spontanen Coulomb-Explosionen gehindert; dies gilt allerdings nicht für $\text{H}_2\text{O-OH}_2^{2+}$, $\text{H}_2\text{S-SH}_2^{2+}$, HF-FH^{2+} und HCl-ClH^{2+} , die nach der Theorie nur in recht flachen Potentialmulden vorliegen^[60].

Für das zu Ethylen isoelektronische Dikation des Hydrazins, $\text{H}_2\text{N-NH}_2^{2+}$ **49**, wurde eine planare D_{2h} -Gleichgewichtsstruktur berechnet^[61]. Die auf dem HF/6-31G*-Niveau berechnete Ionisationsenergie IE_v beträgt 16.2 eV; im CS-Experiment erhält man für die Gasphasenoxidation von N_2H_4^+ einen Q_{\min} -Wert von 15.8 eV^[61].



3.3. Ein Aufbauprinzip für Dikationen

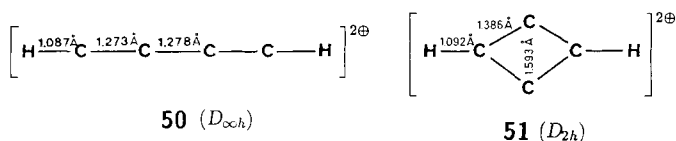
Die bisher diskutierten Dikationen lassen in ihren strukturellen Details Trends erkennen, die nun auf die Charakterisierung größerer Systeme angewendet werden sollen. Um dieses Prinzip, das in der vergleichenden Strukturanalyse von Neutramolekülen und einfach geladenen Kationen weit verbreitet ist, zu vertiefen, werden zunächst noch einige Klassen größerer Dikationen besprochen. Als Beispiele wäh-

len wir die in vielen Dikationen-MS-Untersuchungen^[3d, 62] vorkommenden Ionenserien $C_nH_2^{2+}$, $C_nH_4^{2+}$ und $C_nH_6^{2+}$, und wir werden zeigen, daß diese Dikationen durch einfache Regeln und ein Aufbauprinzip zu beschreiben sind, das vermutlich allgemeinere Gültigkeit hat.

3.3.1. $C_nH_2^{2+}$ -Ionen

Doppelt geladene Ionen $C_nH_2^{2+}$ ($n = 2-9$) sind eingehend studiert worden^[63-66]. Es ist nicht überraschend, daß – abgesehen von $C_4H_2^{2+}$ – lineare, acetylenähnliche Strukturen des Typs $H-C_n-H^{2+}$ gegenüber isomeren Strukturen favorisiert werden^[64]. Das in Charge-Separation-Experimenten für gerad- und ungeradzählige $C_nH_2^{2+}$ beobachtete unterschiedliche Verhalten^[64] bestätigt die von der Theorie gemachte Voraussage, daß diese Kationen in Abhängigkeit von n im Singulett- oder Triplett-Zustand vorliegen^[64]. Ferner soll die Deprotonierung von $C_nH_2^{2+}$ für gerade n über angeregte Dikationen ablaufen, und die Reaktion $C_nH_2^{2+} \rightarrow C_nH^+ + H^+$ soll für alle $n > 2$ endotherm sein, wenn die $C_nH_2^{2+}$ -Ionen im Grundzustand vorliegen^[65].

$C_4H_2^{2+}$ und invertierte, dreifach koordinierte Kohlenstoffatome: Für $C_4H_2^{2+}$ wurden experimentell zwei Ladungstrennungsreaktionen beobachtet, die Dissoziation in $C_3H^+ + CH^+$ und die in $C_3H_2^{\oplus+} + C^{\oplus+}$ ^[64]. Für den zweiten Prozeß wird vermutet, daß er aus einer cyclischen Form des Ions erfolgt. Die beiden Prozesse weisen unterschiedliche E_T -Werte auf, was darauf hindeutet, daß sich die Ladungsabstände R in den beiden Übergangszuständen unterscheiden (um ca. 0.4 \AA)^[64]. Eine theoretische Untersuchung^[67] der $C_4H_2^{2+}$ -Potentialhyperfläche ergab, daß die lineare Form **50** (als Triplett) nur $13.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ (MP3/6-31G*) stabiler ist als die rhombische D_{2h} -Struktur **51**. Für die Energetik der beiden



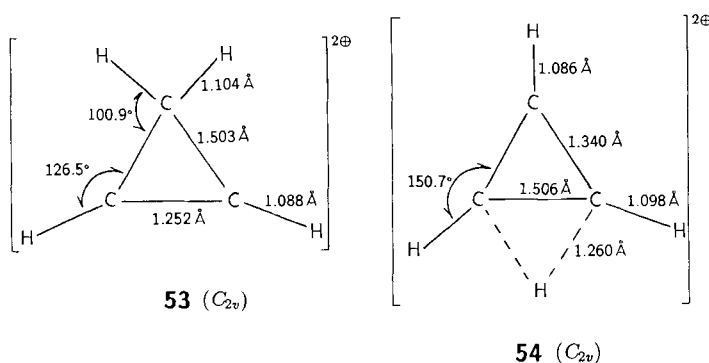
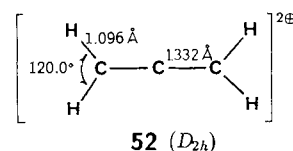
Coulomb-Explosionen liefern Theorie und Experiment übereinstimmende Ergebnisse. Der Zerfall von **50** in $C_3H^+ + CH^+$ erfordert $36.7 \text{ kcal mol}^{-1}$, der von **51** in $C_3H_2^{\oplus+} + C^{\oplus+}$ $14.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[67].

51 kann als ein zweifach protonierter C_4 -Rhombus angesehen werden; das Dikation ist nicht zuletzt deshalb interessant, weil es gleich zwei invertierte, dreifach koordinierte C-Atome enthält^[68]. Seine Stabilität resultiert aus einer effizienten π -Elektronendelokalisierung, die die Ringspannung überkompensiert, obwohl diese noch durch das „nicht-bindende“ σ -Orbital zwischen den beiden „Brückenkopf-C-Atomen“ verstärkt wird. Die in **51** angegebenen C-C-Abstände, 1.593 und 1.386 \AA (HF/6-31G*), sind für cyclische Dikationen bemerkenswert klein^[67, 68].

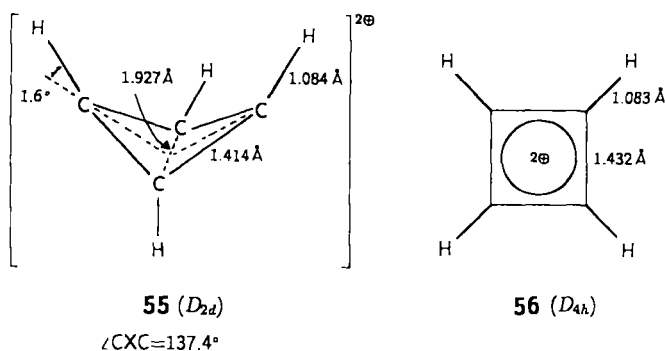
3.3.2. $C_nH_4^{2+}$ -Ionen

Die $2E$ -Spektren^[62, 69] von vielen Kohlenwasserstoffen sind reich an Signalen für Carbodikationen der allgemeinen Formel $C_nH_4^{2+}$, die auch schon wiederholt Gegenstand theoretischer Untersuchungen waren.

Die Glieder mit $n = 1$ und 2 (CH_4^{2+} bzw. $C_2H_4^{2+}$) wurden bereits in den Abschnitten 3.1.1 und 3.2.1 besprochen. Detaillierte Untersuchungen liegen auch für das nächsthöhere Glied, das Dikation $C_3H_4^{2+}$, vor: Die bei der Deprotonierung von $C_3H_4^{2+}$ gemessene Translationsenergie $E_T = 4.44 \text{ eV}$ ^[70] entspricht einem Ladungsabstand von 3.24 \AA ; dieser ist deutlich kleiner als der für vermutlich lineares $C_3H_2^{2+}$ aus der Deprotonierung abgeleitete Wert (4.29 \AA aus $E_T = 3.36 \text{ eV}$), und es wurde deshalb für $C_3H_4^{2+}$ eine cyclische Struktur postuliert^[70]. Es sollte allerdings erwähnt werden, daß sowohl Stoßaktivierungs- als auch CS-Experimente mit $C_3H_4^{\oplus+}$ (erzeugt aus Allen, Propin oder Cyclopropan) auf die Existenz isomerer Ionen hinweisen^[71]. Durch Koinzidenz-Experimente^[72] konnte das Vorliegen von mindestens zwei isomeren Dikationen wahrscheinlich gemacht werden. $C_3H_4^{2+}$ -Ionen wurden auch in $2E$ - und in ganz normalen 70 eV -Massenspektren beobachtet, und eine Auftrittsenergie von 30.2 eV wird in einer Arbeit erwähnt^[73]. Für den in stark saurem Medium stattfindenden H/D-Austausch bei Donor-substituierten Cyclopropenium-Ionen wird eine C-protonierte dikationische Zwischenstufe, d.h. ein $C_3H_4^{2+}$ -Analogon, angenommen^[74]. Kürzlich durchgeführte ab-initio-Rechnungen^[75] lassen es jedoch unwahrscheinlich erscheinen, daß $C_3H_4^{2+}$ als protoniertes Cyclopropenium-Ion existenzfähig ist. Das globale Minimum (alle Daten stammen aus MP4/6-31G*-Rechnungen) entspricht dem planaren Allen-Dikation **52**; die Aktivierungsenergie der Deprotonierung von **52** beträgt 83 kcal mol^{-1} , und auch das über **53** und **54** verlaufende C- und H-Scrambling weist eine Barriere von immerhin 15 kcal mol^{-1} auf^[75].

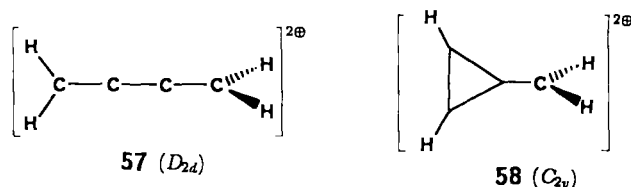


Das Cyclobutadien-Dikation $C_4H_4^{2+}$ hat als kleinstes Hückel-aromatisches Dikation lange Zeit beträchtliches Interesse gefunden. Während es Olah et al. gelang^[76], in supersaurem Medium Fluor-, Methyl- und Phenyl-substituierte Cyclobutadien-Dikationen herzustellen, konnte die Stammverbindung selbst bisher nicht nachgewiesen werden. Berechnungen^[77, 78] lassen keinen Zweifel daran, daß die gefaltete Struktur **55** $9.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ (MP4/6-31G*)^[78] stabiler ist als die D_{4h} -Struktur **56**. Auch für $C_4(CH_3)_4^{2+}$ weisen jüngere ab-initio-Rechnungen^[77c, 78] darauf hin, daß die be-

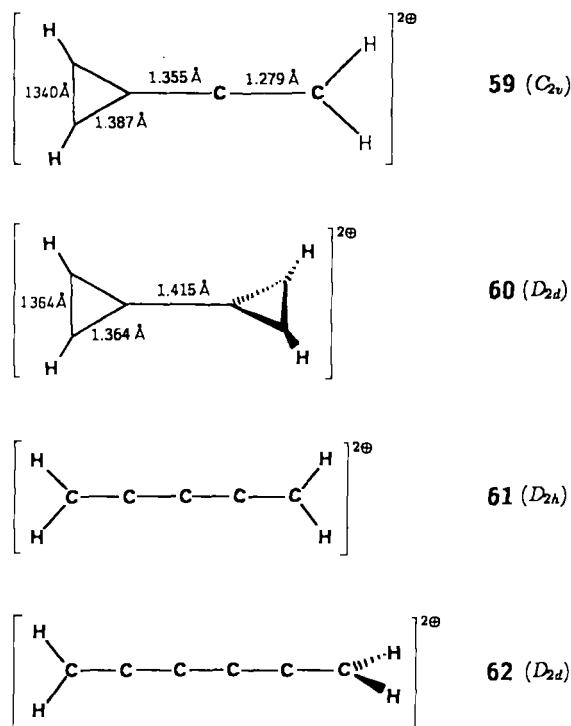


vorzuzugte Struktur nicht planar sondern gefaltet ist. Dies wird unterstützt durch einen Vergleich der experimentellen ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen ($\delta = 18.8$ und $209.7^{[78]}$) mit den für die HF/6-31G*-Geometrie mit IGLO $^{[79]}$ berechneten Verschiebungen. Das lange existierende Tetramethylcyclobutadien-Dikation ist also gefaltet $^{[78]}$.

In der Gasphase sind $\text{C}_4\text{H}_4^{2+}$ -Ionen aus vielen Vorläufern, einschließlich Aren, hergestellt worden $^{[62a]}$. CS-Experimente lieferten $Q_{\min} = 16.5$ eV für die Oxidation von $\text{C}_4\text{H}_4^{\oplus}$ $^{[7]}$, und die Auftrittsenergie für $\text{C}_4\text{H}_4^{2+}$ wurde aus dem 2E-Spektrum von *n*-Butan zu 32.6 eV bestimmt $^{[69]}$. Obwohl keine Strukturuntersuchungen durchgeführt worden sind, wurde für $\text{C}_4\text{H}_4^{2+}$ oft die Struktur des Kumulen-Dikations **57** angenommen $^{[3d]}$. Nach ab-initio-Rechnungen (MP2/6-31G*) ist **57** allerdings mindestens 19.7 kcal mol $^{-1}$ weniger stabil als **55**, und seine Rotationsbarriere wurde auf demselben Niveau zu 19.1 kcal mol $^{-1}$ bestimmt $^{[77a]}$. Das Methylencyclopropan-Dikation **58** dagegen, das wie **56** von einer aromatischen Delokalisierung profitiert, ist nach MP2/6-31G*-Rechnungen nur 9.1 kcal mol $^{-1}$ weniger stabil als das gefaltete Cyclobutadien-Dikation **55** $^{[77a]}$.



Die Neigung, 2π -Elektronen-Hückel-Arene zu bilden, folgt auch aus den theoretischen Untersuchungen der nächsthöheren Dikationen $\text{C}_3\text{H}_3^{2+}$ und $\text{C}_6\text{H}_4^{2+}$. Die globalen Minima entsprechen den Strukturen **59** bzw. **60** $^{[80]}$. In Lösung wurden dikationische Derivate der Trifulvalenstruktur **60** bereits nachgewiesen $^{[81]}$. Auch kumulenartige Strukturen wurden berechnet, sind aber generell energiereicher, z. B. **61** verglichen mit **59** um 9.4 kcal mol $^{-1}$ (MP2/6-31G*) und **62** verglichen mit **60** um 16.1 kcal mol $^{-1}$ (HF/6-31G*). Experimentelle Studien an $\text{C}_n\text{H}_4^{2+}$ -Ionen in der Gasphase wurden so interpretiert, als lägen generell Methyl-substituierte Polyalkyne des Typs $\text{CH}_3\text{-C}_{n-1}\text{-H}^{2+}$ vor $^{[3d]}$. Dies ist zumindest für $\text{C}_5\text{H}_4^{2+}$ und $\text{C}_6\text{H}_4^{2+}$ recht wenig wahrscheinlich, da bei ihnen die Alkinstrukturen um 55.6 bzw. 77.2 kcal mol $^{-1}$ energiereicher als die Strukturen **59** bzw. **60** sind $^{[80]}$. Die Q_{\min} -Werte für die CS-Erzeugung von $\text{C}_5\text{H}_4^{2+}$ und $\text{C}_6\text{H}_4^{2+}$ betragen 15.6 bzw. 15.0 eV $^{[7]}$; bezüglich geeigneter Vorläufer scheint es keinen Mangel zu geben, da sowohl $\text{C}_5\text{H}_4^{\oplus}$ als auch $\text{C}_6\text{H}_4^{\oplus}$ in den 2E-Spektren von *n*-Alkanen $^{[69]}$, Olefinen $^{[62b]}$ und Arenen $^{[62a]}$ nachweisbar sind.



Es hat den Anschein, daß die globalen Minima aller $\text{C}_n\text{H}_4^{2+}$ -Ionen nicht mit einem gemeinsamen Strukturtyp beschrieben werden können. Obwohl die Q_{\min} -Daten (aus CS-Experimenten) in Abhängigkeit von *n* für $\text{C}_n\text{H}_4^{2+}$ eine stetige Kurve ergeben (im Gegensatz zu denen für $\text{C}_n\text{H}_2^{2+}$, die zu einer Zickzackkurve führen (Abb. 8) $^{[7]}$ mit den Minima für

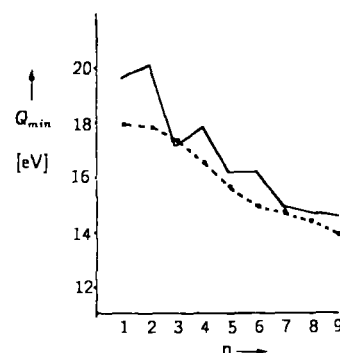


Abb. 8. Zusammenhang zwischen den Q_{\min} -Werten und der Zahl *n* der C-Atome für die Oxidationen von $\text{C}_n\text{H}_2^{\oplus}$ (---) und $\text{C}_n\text{H}_4^{\oplus}$ (····) zu den entsprechenden Dikationen (aus [7]).

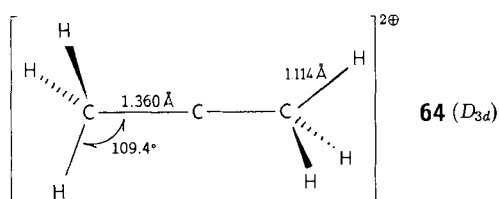
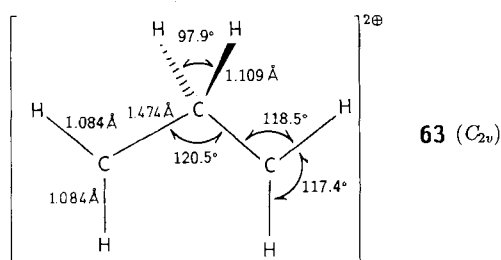
die ungeraden und den Maxima für die geraden *n*), sind weitere experimentelle Untersuchungen angezeigt, um die theoretischen Befunde zu stützen. Auch der Befund, daß die Q_{\min} -Werte in der Reihe der $\text{C}_n\text{H}_m^{2+}$ -Ionen (*n* = 1–9; *m* = 0–8) für die $\text{C}_n\text{H}_2^{2+}$ -Spezies am kleinsten sind $^{[7]}$, harret einer befriedigenden Erklärung.

3.3.3. $\text{C}_n\text{H}_6^{2+}$ -Ionen

Viele massenspektrometrische Studien belegen, daß Ionen der Zusammensetzung $\text{C}_n\text{H}_6^{2+}$ aus den unterschiedlichsten Vorläufern in der Gasphase entstehen $^{[3d, 62, 69, 82]}$. Einige Q_{\min} -Werte [eV], die für die Oxidation $\text{C}_n\text{H}_6^{\oplus} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_6^{2+} + e^-$ mit N_2 als Stoßgas bestimmt wurden $^{[7a]}$, sind

18.2 ($n = 3$), 16.0 ($n = 5$), 16.4 ($n = 6$), 14.7 ($n = 7$), 15.4 ($n = 8$) und 14.6 ($n = 9$). Der Fall $n = 2$ wurde bereits in Abschnitt 3.2.1 besprochen. Die Auftretensenergien, die aus 2E-Spektren bestimmt wurden, zeigen – nicht überraschend – eine Abhängigkeit vom Vorläufer^[62]. Da $C_nH_6^{2+}$ -Ionen leicht CH_3^+ abspalten und durch einen großen Ladungsabstand charakterisiert sind, wurde vorgeschlagen^[13d], daß sie ganz allgemein eine lineare Struktur $H_3C-C_{n-2}-CH_3^{2+}$ aufweisen sollten. Die beim Zerfall freigesetzte Translationsenergie E_T wurde für $n = 6$ und 8 bestimmt, und die entsprechenden R -Werte wurden berechnet: $n = 6$: $E_T = 2.6$ eV ($R = 5.5$ Å); $n = 8$: 2.0 eV (7.3 Å)^[13d]. Diese Werte beziehen sich möglicherweise auf den Zerfall energiereicher Isomere. Erwähnenswert ist, daß $C_8H_6^{2+}$ auch in $C_5H_3^+ + C_3H_3^+$ zerfällt; für diesen Prozeß wurde $E_T = 3.0$ eV gemessen, was nach Ansicht der Autoren^[13a] einem Ladungsabstand R von 4.8 Å entspricht. Theoretische Untersuchungen geben, wie beim $C_nH_4^{2+}$ -System, keinen Hinweis darauf, daß alle $C_nH_6^{2+}$ vom gleichen Strukturtyp sind.

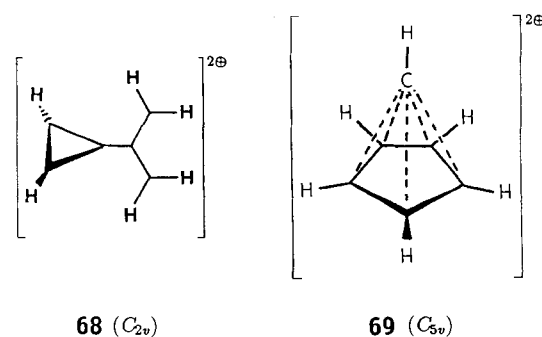
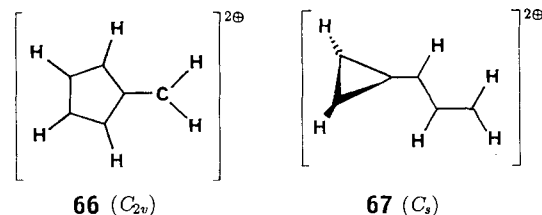
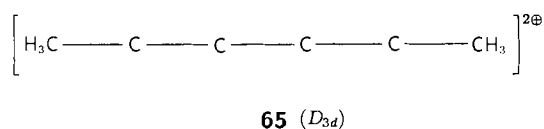
Für $C_3H_6^{2+}$ ergab eine kürzlich abgeschlossene ab-initio-Untersuchung^[83], daß das globale Minimum einem an C(2) protonierten Allyl-Kation entspricht (**63**); die beiden positiven Ladungen sind (formal) an C(1) und C(3) lokalisiert. Die berechneten (HF/6-31G*) Strukturdaten von **63** mit einem CCC-Winkel von 120.5° und 1.474 Å langen C-C-Bindungen sind denen des Allyl-Kations ähnlich und weisen auf die Bedeutung eines *bis-hyperkonjugativen* Effektes hin, d. h. auf eine Wechselwirkung zwischen C-H-Bindungen und den leeren p_z -Orbitalen zweier benachbarter kationischer C-Atome. Im Propylen-Dikation **64** liegt hingegen eine Kreuzhyperkonjugation vor: Das zentrale C-Atom besitzt formal zwei



leere, orthogonale p -Orbitale, und diese treten jeweils mit den C-H-Bindungen einer Methylgruppe in Wechselwirkung. Als Folge resultieren kurze C-C-Bindungen (1.360 Å), die den Vergleich mit $C_2H_4^{2+}$ **32** und CH_3CH^{2+} **34** nahelegen (1.398 bzw. 1.296 Å). Auf dem (MP4/6-31G* + ZPVE)-Niveau sind **63** und **64** energetisch fast identisch. Als bevorzugte Zerfallsprozesse für $C_3H_6^{2+}$ wurden die Bildung von $CH_3^+ + C_2H_3^{2+}$ oder $H_3^+ + C_3H_3^{2+}$ vorausgesagt, die beide mit ca. 60 kcal mol⁻¹ stark exotherm sind (MP3/6-31G*), aber vermutlich beträchtliche Barrieren aufweisen.

Die berechnete Ionisationsenergie ($IE_a = 15.9$ eV) für die Bildung von **63** aus dem Cyclopropan-Radikalkation weicht erheblich vom experimentellen Q_{min} -Wert (18.2 eV)^[7] ab. Diese Diskrepanz ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß die vertikale Ionisation ein angeregtes $C_3H_6^{2+}$ liefert. Unstimmigkeiten zwischen Theorie und Experiment gibt es auch bei der Interpretation der Deprotonierung von $C_3H_6^{2+}$. Die aufgrund des dafür ermittelten R von 2.36 Å ($E_T = 6.1$ eV) vorgeschlagene^[70] cyclische Struktur entspricht nicht den ab-initio-Befunden. Kein Zweifel, daß weitere, verfeinerte Experimente erforderlich sind, um die $C_3H_6^{2+}$ -Potentialhyperfläche präziser zu charakterisieren.

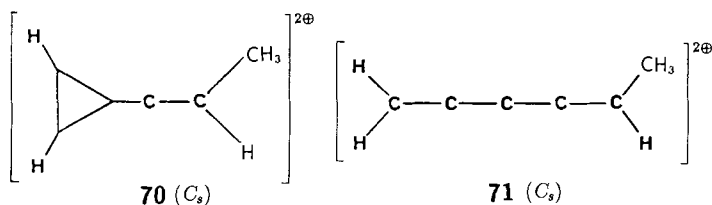
$C_6H_6^{2+}$ -Ionen: Das unstrittig bekannteste Derivat ist das $C_6(CH_3)_6^{2+}$ -Ion^[84], das von Hogeveen und Kwiat synthetisiert wurde. Die pyramidale Struktur der Verbindung mit einem sechsfach koordinierten, apikalen Kohlenstoffatom ergibt sich zwingend aus dem Syntheseweg, spektroskopischen Daten, Abfang-Experimenten und theoretischen Argumenten^[84]. Die Art der Bindung in dieser hochsymmetrischen, pentagonalen Pyramide ist ausführlich diskutiert worden^[85, 86]. Für die Stammverbindung $C_6H_6^{2+}$ dagegen liegen sehr viel weniger verlässliche Daten vor^[7, 62, 82]. In frühen massenspektrometrischen Untersuchungen^[13d] wurde vor allem versucht, aus dem Zerfall von $C_6H_6^{2+}$ in $C_5H_3^+$ und CH_3^+ Strukturinformationen abzuleiten. So wurde aus der freigesetzten Translationsenergie $E_T = 2.6$ eV auf einen Ladungsabstand von 5.5 Å geschlossen, der mit der Alkadiin-Struktur $CH_3CCCCCH_3^{2+}$ **65** verträglich wäre. Diese Spezies mit Triplett-Zustand ist allerdings nach ab-initio-Rechnungen^[85a] 45.1 kcal mol⁻¹ (3-21G) energiereicher als das Fulven-Dikation **66**, das dem globalen Minimum entspricht. Die beiden Allyl-substituierten Cyclopropenyl-Isoomere **67** und **68** sind nur 5–6 kcal mol⁻¹ instabiler als **66**. Um die Energiedifferenz zwischen **66** und der nicht-klassischen Hogeveen-Struktur **69** verlässlich bestimmen zu kön-



nen, wären Rechnungen auf einem hohen Niveau erforderlich; HF/3-21G-Rechnungen ergeben für **69** eine Destabilisierung relativ zu **66** von 29 kcal mol⁻¹.

Die Entfernung von zwei Elektronen aus dem entarteten HOMO von Benzol liefert ein D_{6h} -Triplett-Dikation, das 17.5 kcal mol⁻¹ instabiler ist als **66** (HF/3-21G mit Triplett-Korrektur). Das Singulett-Benzol-Dikation ist praktisch isoenergetisch zur Triplett-Form, unterliegt allerdings einer Jahn-Teller-Verzerrung zu einer D_{2h} -Geometrie mit Bis-(allyl)-Struktur. Auf dem HF/3-21G-Niveau betragen die C-C-Bindungslängen 1.418 (4 ×) und 1.525 Å (2 ×)^[85a]. MINDO/3-Rechnungen liefern für dieses Dikation eine Cyclohexan-artige C_{2h} -Sesselkonformation^[86a]. Die experimentellen Daten sind rar, sieht man von einer Studie ab^[82a], bei der aus dem oberflächeninduzierten Zerfall von schnellen $C_6H_6^{2+}$ -Partikeln geschlossen wurde, daß die zerfallenden Ionen „dieselbe“ cyclische Struktur wie das Benzol-Radikal-kation haben sollten. Ein Beweis steht noch aus.

Um den experimentell nachgewiesenen Zerfall von $C_6H_6^{2+}$ in CH_3^+ und $C_5H_3^+$ interpretieren zu können, wurden mehrere Methylgruppen enthaltende $C_6H_5^{2+}$ -Strukturen auf dem HF/3-21G-Niveau analysiert^[85a]. Für zwei mögliche Kandidaten, **70** und **71**, wurden die Reaktionsenthalpien der De-



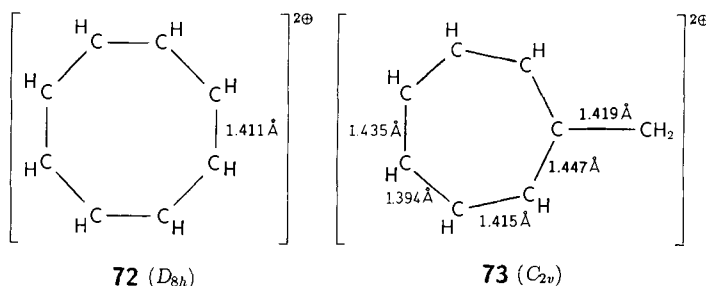
methylierung zu 47 bzw. 25 kcal mol⁻¹ berechnet. Nimmt man für die Fragmentierung eine niedrige Barriere an, dann ist die freigesetzte Translationsenergie von 60 kcal mol⁻¹ vernünftig in Einklang mit der für **70** berechneten Reaktionsenthalpie von 47 kcal mol⁻¹.

Aus dem schon erwähnten Befund, daß die ab-initio- und die *semiempirischen* Rechnungen (MINDO/3, MNDO) deutlich unterschiedliche relative Energien der $C_6H_6^{2+}$ -Isomere liefern, und da strikt zwischen „explodierenden“ und nicht zerfallenden Spezies zu unterscheiden ist sowie aus der Tatsache, daß Experimente in Lösung und in der Gasphase zu unterschiedlichen Dikationen-Strukturen führen, ergibt sich die Notwendigkeit weiterer Untersuchungen, bevor ein definitiver Schluß gezogen werden kann.

3.3.4. $C_nH_8^{2+}$ -Ionen

Abgesehen von der Tatsache, daß die 2E-Spektren von Alkanen und Arenen Signale für $C_nH_8^{2+}$ ($n = 6, 8, 10$ und 12) enthalten^[62, 69], ist kaum etwas über diese Dikationen bekannt. MINDO/3-Rechnungen, die zur Analyse eines solchen Problems eigentlich wenig geeignet sind, für eine Reihe von mono- und bicyclischen sowie käfigartigen Strukturen ergaben als stabilste $C_8H_8^{2+}$ -Struktur diejenige des Cyclooctatetraen-Dikations **72**^[87]. In supersaurem Medium sind die Di- und Tetramethyl- und -phenyl-Analoga von **72** schon lange bekannt^[88]. Auch die isomeren Octamethyldihydropentalen- und Bis(tetramethylhomocyclopropenyl)-Dikationen sind experimentell nachgewiesen worden^[88], während sich **72** bisher einer Charakterisierung in Lösung entzog.

MO-Berechnungen (STO-3G) ergaben, daß **72** 25 kcal mol⁻¹ instabiler ist als das Heptafulven-Dikation **73**^[89]. Dagegen treten Signale für $C_8H_8^{2+}$ in vielen 2E-Spektren



auf^[90], und $C_8H_8^{2+}$ zerfällt stoßinduziert in die Ionenpaare $C_5H_3^+/C_3H_5^+$ ($E_T = 2.4$ eV), $C_6H_5^+/C_2H_3^+$ (3.3 eV) und $C_7H_5^+/CH_3^+$ (3.2 eV)^[91]. Es wurde vorgeschlagen, daß die zerfallenden $C_8H_8^{2+}$ -Ionen cyclische Strukturen haben^[91].

3.3.5. Die Anti-van't-Hoff-Regel

van't Hoff's 1875 formulierte stereochemische Regeln^[92] legen fest, daß Kumulene mit einer geraden Zahl von Doppelbindungen (Allen, Pentatetraen etc.) D_{2d} -symmetrisch sind, während Kumulene mit einer geraden Zahl von Kohlenstoffatomen (Ethylen, Butatrien etc.) durch eine planare Struktur (D_{2h}) ausgezeichnet sind. Auch Methan (T_d) gehört in die Kategorie der nicht-planaren „Kumulene“. Werden zwei Elektronen aus einem Kumulen entfernt, so kehrt sich die Stereochemie um: orthogonale Neutalmolekülen entsprechen planare Dikationen und vice versa^[80]. Eine analoge Umkehr tritt natürlich auch dann ein, wenn die endständige CH_2 -Gruppe des Kumulens durch eine Allyl- oder Cyclopropenyl-Gruppe ersetzt wurde. Einige Beispiele für planare und orthogonale Dikationen zeigt Abbildung 9.

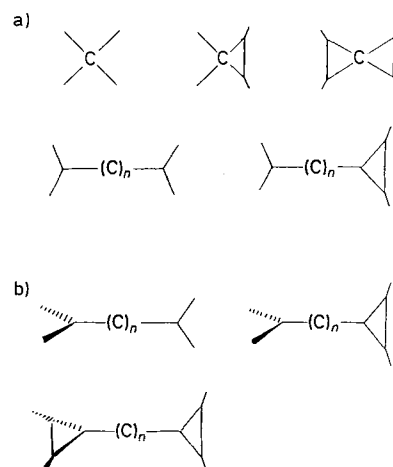


Abb. 9. Anti-van't-Hoff-Strukturen einiger Dikationen. a) Planare Dikationen, n = ungerade. b) Kationen mit allenartiger Anordnung der Substituenten, n = 0, gerade.

3.3.6. CH_2^{2+} und CH_4^{2+} als „Bausteine“ von Dikationen

Gesättigte Kohlenwasserstoffe und viele ihrer Derivate haben C-Ketten, die an den Enden Methylgruppen tragen. Kationen, bei denen sich die Ladung formal am C-Terminus

befindet, entstehen daraus, indem eine Methylgruppe entweder durch Hydrid-Abstraktion in eine Carbenium- ($\text{H}_2\text{C}^+-\text{R}$) oder durch Protonierung in eine Carbonium-Gruppe ($\text{H}_4\text{C}^+-\text{R}$) umgewandelt wird. Folglich überrascht es nicht, daß man viele Dikationen als eine Kombination der Bausteine CH_2^{2+} oder CH_4^{2+} mit neutralen Molekülen ansehen kann. Solche Bausteine lassen sich didaktisch und heuristisch extrem hilfreich für die Beschreibung von Dikationen als Donor-Acceptor-Komplexe verwenden und ermöglichen es, viele Bindungs- und Struktureigenschaften von Dikationen zwanglos und einheitlich zu beschreiben^[3a-c, e, f, 43, 48, 53, 93, 94]. Als Acceptor fungiert entweder lineares CH_2^{2+} oder planares CH_4^{2+} ; beide weisen ein leeres p-Orbital senkrecht zur Molekülachse bzw. -ebene auf. Wie in Abbildung 10 schematisch gezeigt, können drei Typen von Zweielektronendonoren bei den Neutralmolekülen X unterschieden werden: σ , π - und n-Donoren.

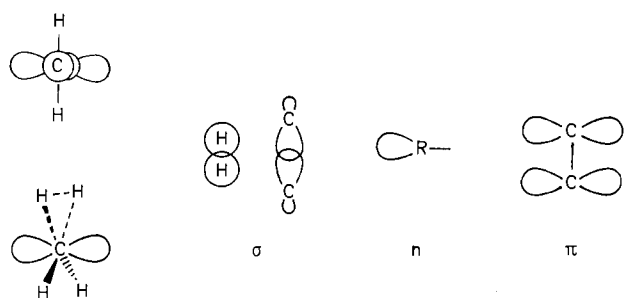
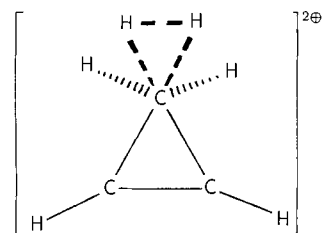


Abb. 10. σ -, n- und π -Zweielektronendonoren (rechts), die mit den leeren p-Orbitalen von CH_2^{2+} und CH_4^{2+} (links) Donor-Acceptor-Wechselwirkungen eingehen können.

Bevor das „Baukastenprinzip“ an einigen Beispielen verdeutlicht wird, ist es angebracht, darauf hinzuweisen, daß die Dikationen CH_2X^{2+} und CH_4X^{2+} ebenfalls miteinander verwandt sind: Das substituierte Methonium-Dikation CH_4X^{2+} entspricht einem hydrierten Ylid-Dikation CH_2X^{2+} (Abb. 10)^[93]. Alternativ kann CH_4X^{2+} aber auch als Derivat des Methonium-Ions CH_5^+ angesehen werden, in dem ein H-Atom durch eine X^+ -Einheit ersetzt worden ist. Da im pentakoordinierten, vierwertigen CH_5^+ eine $3z/2e$ -Bindung vorliegt – deren Ausmaß durch eine ca. 40 kcal mol^{-1} starke Wechselwirkung von CH_3^+ mit H_2 verdeutlicht wird –, ist es nicht unvernünftig, eine analoge Bindungssituation für CH_4X^{2+} anzunehmen^[93].

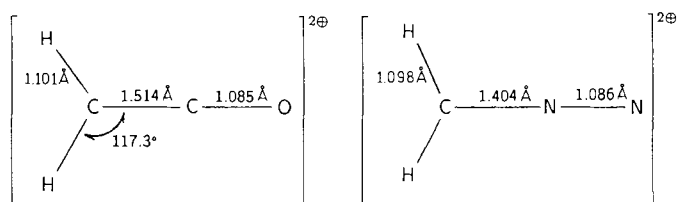
Diskutieren wir nun einige Beispiele. Bereits an dem in Abschnitt 3.2.1 erwähnten Ethan-Dikation lassen sich die wichtigsten Prinzipien verdeutlichen. Zunächst bauen wir das uns schon vertraute Ethylen-Dikation **32** aus neutralem CH_2 und dem CH_2^{2+} -Ion **3** auf. Eins der beiden CH_2^{2+} -Enden von **32** kann nun „hydriert“ werden, wobei die Carbenium-Carbenium-Struktur **37** ($\text{H}_4\text{C}^+-\text{CH}_2^+$) resultiert. Dasselbe Ergebnis erhält man sowohl durch formale Kombination von CH_2 mit dem planaren Methan-Dikation **5** als auch durch formalen Ersatz eines Wasserstoffatoms in CH_5^+ durch eine CH_2^{2+} -Gruppe. Andere illustrative Beispiele sind die in Abschnitt 3.2.4 vorgestellten Ylid-Dikationen $\text{CH}_2\text{-X}^{2+}$: Sie sind das Resultat einer Wechselwirkung von CH_2^{2+} mit den neutralen n-Donoren X ($\text{X} = \text{FH}, \text{ClH}, \text{OH}_2, \text{SH}_2, \text{NH}_3$ etc.)^[94]. Auch weniger vertraute, manchmal energiereiche Strukturen können mit diesem „Baukastenprinzip“ leicht verstanden werden. So lassen sich die Strukturen der

cyclischen Dikationen $\text{C}_3\text{H}_6^{2+}$ **53** und $\text{C}_3\text{H}_8^{2+}$ **74** – die vermutlich bei einigen Coulomb-Explosionen durchlaufen werden – durch eine π -Wechselwirkung von Acetylen mit CH_2^{2+} bzw. CH_4^{2+} erklären^[83]. Ganz ähnlich führt die Kombination von atomarem Kohlenstoff mit CH_4^{2+} zu $\text{CH}_4\text{-C}^{2+}$, das als exotisches, energiereiches Isomer des Ethylen-Dikations angesehen werden kann^[43c].



74 (C_{2v})

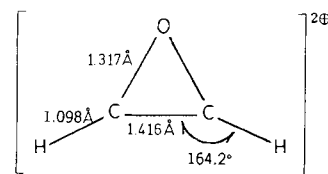
Dikationen des Typs $\text{CH}_n\text{-XY}^{2+}$ ($n = 2, 4$): Das Keten-**75** und das Diazomethan-Dikation **76** lassen sich analog als Resultat einer Wechselwirkung von CH_2^{2+} mit CO bzw. N_2 auffassen^[93]. Bei **75** stimmen die für $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}^{2+}$ gemessene



75 (C_{2v})

76 (C_{2v})

(Q_{\min}) und berechnete (MP2/6-31G*) Ionisationsenergie perfekt überein (jeweils 18.6 eV)^[95]. **75** entspricht auch dem globalen Minimum der $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}^{2+}$ -Potentialhyperfläche. Das isomere Oxiren-Dikation **77** ist 27 kcal mol^{-1} instabiler (MP2/6-31G*); Versuche, **77** experimentell nachzuweisen,

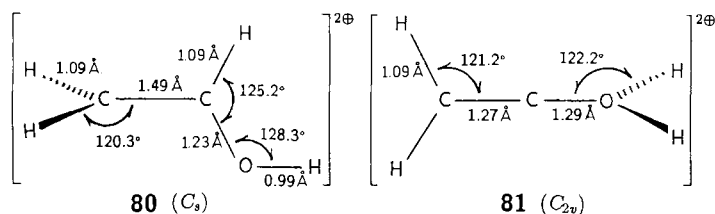
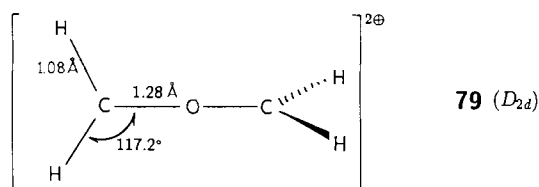
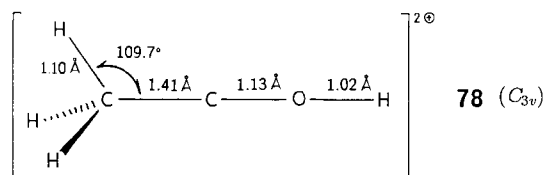


77 (C_{2v})

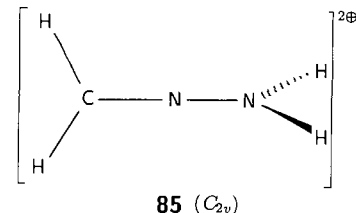
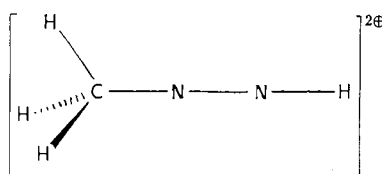
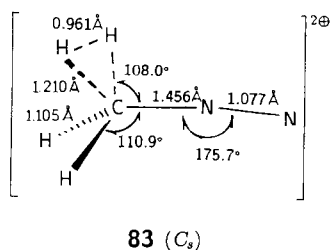
scheiterten, da bisher kein geeigneter Vorläufer gefunden werden konnte^[95]. Dagegen gelang es 1986^[96], als zweites $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}^{2+}$ -Ion das Dikation von Hydroxyacetylen HCCOH herzustellen. HCCOH^{2+} ist 59 kcal mol^{-1} weniger stabil als **75**, wird aber durch beträchtliche Barrieren an einer Isomerisierung zu **75** gehindert. Auch das zu HCCOH^{2+} analoge Dikation von Aminoacetylen HCCNH_2 wurde experimentell nachgewiesen; der Q_{\min} -Wert von 17.9 eV stimmt recht gut mit der berechneten Ionisationsenergie überein^[97].

Dikationen der Zusammensetzung $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^{2+}$ sind sowohl durch CS-Massenspektrometrie als auch durch ab-initio-MO-Berechnungen charakterisiert worden^[98]. Da sie zu

$C_3H_6^{2+}$ isoelektronisch sind, darf eine Reihe von Gemeinsamkeiten erwartet werden, was tatsächlich der Fall ist. Das globale Minimum entspricht bei $C_2H_4O^{2+}$ dem Hydroxyethyliden-Dikation CH_3-C-OH^{2+} **78**, das laut MP2/6-31G**//HF/4-31G-Rechnung $14.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabiler ist als **79**, das ringgeöffnete Ethylenoxid-Dikation. Letzteres kann als Komplex zwischen CH_2^{2+} und Formaldehyd angesehen werden^[98]. Diese Stabilitätssequenz (**78** > **79**) unterscheidet sich allerdings von der für $C_3H_6^{2+}$ berechneten: Bei $C_3H_6^{2+}$ sind die entsprechenden Isomere auf dem (MP4/6-31G**//HF/6-31G*)-Niveau praktisch energiegleich; außerdem ist das Propylen-Dikation gewinkelt, $CH_2OCH_2^{2+}$ dagegen D_{2d} -symmetrisch linear^[83]. Andere stabile $C_2H_4O^{2+}$ -

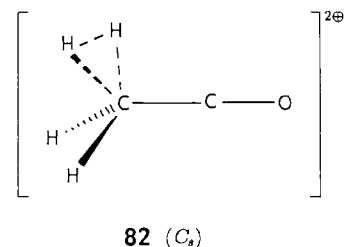


Isomere sind das Vinylalkohol-Dikation **80** und die Allenartige Struktur $CH_2-C-OH_2^{2+}$ **81**^[83]. Die Oxidation von $CH_2OCH_2^{2+}$ und CH_2CHOH^{2+} unter CS-Bedingungen ergibt Q_{min} -Werte, die bei CH_2CHOH^{2+} sehr gut mit den



vertikalen Ionisationsenergien (in Klammern) übereinstimmen: 16.3 eV (15.6) bzw. 17.1 eV (17.2)^[83]. Auch CH_3COH^{2+} **78** konnte experimentell nachgewiesen werden; jedoch war die Ionenausbeute für eine Bestimmung des Q_{min} -Wertes zu gering. Derivate von $C_2H_4O^{2+}$ werden in Abschnitt 3.4.2 besprochen.

Ein anderer Typ von $C_2H_4O^{2+}$ -Ion entsteht, wenn CH_4^{2+} und CO als „Bausteine“ verwendet werden^[93]. Das Dikation **82**, das auch als hydriertes Keten-Dikation angesehen



werden kann, ist nach HF/6-31G*-Rechnungen $24.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ weniger stabil als **78**. Der relativ kleine Energieunterschied zu **78** und die Tatsache, daß viele der $C_2H_4O^{2+}$ -Isomere durch beträchtliche Barrieren voneinander getrennt sind, lassen es nicht aussichtslos erscheinen, daß das bisher experimentell noch nicht nachgewiesene **82** doch noch erzeugt und charakterisiert werden könnte. Die Trends, die bei den bisher besprochenen, Sauerstoff enthaltenden Dikationen sichtbar wurden, setzten sich auch beim Radikaldikation $C_2OH_3^{2+}$ fort^[99]. Beispielsweise läßt sich das 1-Hydroxyvinyl-Kation mit einem Q_{min} von 18.7 eV zum entsprechenden Radikaldikation oxidieren; hingegen ist das 29 kcal mol^{-1} (MP2/6-31G*) weniger stabile CH_3CO^{2+} durch Oxidation des Acylium-Ions CH_3CO^+ nicht zugänglich. Statt dessen führt Charge-Stripping zu CH_2COH^{2+} [99b, c].

Mit $C_2H_4O^{2+}$ verwandt ist das Diazomethan-Dikation **76**, für das bisher allerdings keine experimentellen Resultate vorliegen. **76** kann als Komplex von CH_2^{2+} **3** und N_2 angesehen werden, und die formale 1,1-„Hydrierung“ am C-Zentrum wandelt **76** in **83** um. **83** läßt sich aber auch als end-on-Komplex von N_2 und planarem CH_4^{2+} und als di-C-protoniertes Diazomethan ansehen^[93]. **83** ist nach HF/3-21G-Rechnungen wohl 12 kcal mol^{-1} stabiler als **84**, das N-protonierte Methyldiazonium-Ion (das einem Übergangszustand entspricht), aber es ist $49.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ (HF/6-31G*) weniger stabil als **85**^[93], das sich wiederum auch als di-N-protoniertes Diazomethan ansehen läßt. Theorie und Experimente in supersaurem Medium liefern übereinstimmende Ergebnisse^[100].

3.4. Einige spezielle Dikationen

In den vorhergehenden Abschnitten haben wir mehrere experimentell nachgewiesene und berechnete Dikationen diskutiert und gezeigt, daß ihre Strukturen aus ihren elektronischen Eigenschaften abgeleitet werden können und daß sie sich im allgemeinen stark von den Strukturen der neutralen Analoga unterscheiden. Eine Frage stellt sich nun noch: Können sich Dikationen als ähnlich vielseitig erweisen wie

die vielen Monokationen, die Generationen von Chemikern fasziniert haben. Im letzten Teil dieses Aufsatzes werden einige Höhepunkte der aktuellen Dikationenchemie vorgestellt.

3.4.1. Klassische versus nicht-klassische Carbodikationen

Vielfalt und Reichtum der Chemie von Carbokationen hängen damit zusammen, daß die elektronenarmen Zentren *intramolekular* durch Hyperkonjugation stabilisiert werden können („nicht-klassisches“ Verhalten) und damit eine effizientere Ladungsdelokalisierung resultiert. Deshalb sind praktisch alle primären, die meisten sekundären und viele tertiäre Carbenium-Ionen nicht-klassische Ionen, bei denen H- und/oder C-verbrückte Strukturen dominieren^[101]. Auch auf Dikationen läßt sich dieses Prinzip – allerdings bedingt durch die Coulomb-Abstoßung nur eingeschränkt – anwenden. Der Konkurrenz zweier formal positiver Zentren um Ladungsdelokalisierung und damit der Abstoßung zwischen gleichen Ladungen kann in einigen Fällen durch effiziente π -Delokalisierung entgegengewirkt werden. Beispiele dafür sind das Hooergeveense Dikation **69** und das in Abschnitt 3.4.3 noch zu diskutierende Dehydroamantandiyldikation **104**. Die σ -Ladungsdelokalisierung sei nun an den Dikationen von Ethylen und Ethan erläutert.

Wie schon in Abschnitt 3.2.1 ausgeführt, ist die orthogonale D_{2d} -Form von $C_2H_4^{2+}$ (**32**) durch Hyperkonjugation mit den benachbarten C-H-Bindungen stabilisiert und 12 kcal mol^{-1} (MP4/6-311G**) stabiler als die zweifach Protonen-überbrückte (nicht-klassische) Struktur **33**^[43c], in der die Ladungsverteilung offenbar weniger effizient ist. Daß hierfür tatsächlich repulsive Coulomb-Wechselwirkungen ursächlich sind, zeigt ein Vergleich mit dem isoelektronischen B_2H_4 . Nach MP2/6-31G**-Rechnungen ist bei B_2H_4 die doppelt H-überbrückte Form nur $1.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ weniger stabil als das D_{2d} -Isomer^[102]. In das Bild passen auch die schon lange bekannten Befunde, daß $C_2H_5^+$ und $C_2H_3^+$ jeweils die H-überbrückten (nicht-klassischen) Strukturen aufweisen^[103].

Auch das schon erwähnte $H_4C-CH_2^+$ **37** ist 7 kcal mol^{-1} (MP4/6-31G**) stabiler als das mit Diboran verwandte Isomer **38**^[48]. Der Großteil der positiven Ladung befindet sich an den Wasserstoffatomen, und diese sind in **37** so weit wie nur möglich voneinander entfernt. Aus einem anderen Blickwinkel betrachtet, bedeutet dies, daß die Protonierung einer C-H-Bindung der Methylgruppe im Ethyl-Kation günstiger ist als die der C-C-Bindung.

3.4.2. Distanzeffekte (Coulomb-Wechselwirkung) kationischer Zentren

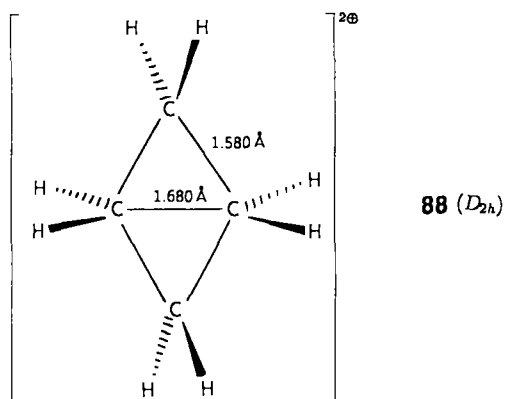
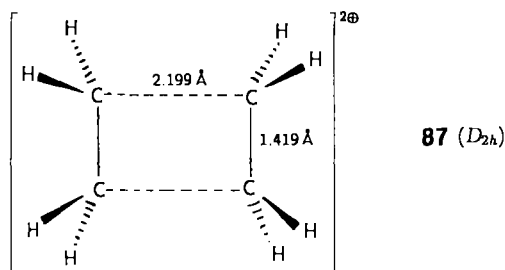
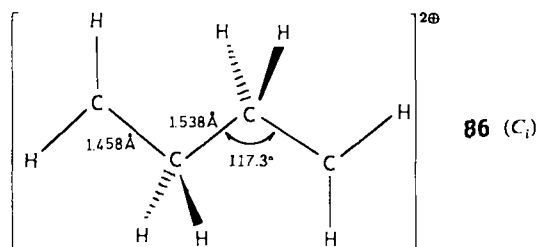
Um diesen Aspekt zu verdeutlichen, ist es angebracht, noch einmal das orthogonale $C_2H_4^{2+}$ **32** in Erinnerung zu rufen. Die bei **32** unmittelbar benachbarten positiven Ladungen werden durch Kreuzhyperkonjugation zur Peripherie gelenkt, so daß die C-C-Bindung trotz der „benachbarten“ Ladungszentren 0.14 \AA kürzer ist als eine C-C-Einfachbindung in regulären gesättigten Kohlenwasserstoffen. Dieser theoretischen Voraussage entsprechen experimentelle Resultate an mehreren Aryl-substituierten Ethylen-Dikationen. So liefert eine Röntgenstrukturanalyse^[104a] des Tetra(*p*-methoxyphenyl)ethylen-Dikations (Gegenion ICl_2^-) für die zentrale C-C-Bindung einen Verdrehungswinkel von

41° und eine Länge von 1.43 \AA (für $C_2H_4^{2+}$ **32** wurde auf dem HF/6-31G*-Niveau eine Länge von 1.432 \AA berechnet!). Kristalle (allerdings ohne Röntgenstrukturanalyse) wurden auch von einer verwandten Spezies erhalten, in der zwei Tetraakis(dimethylamino)allyl-Kation-Einheiten über ihre C2-Atome miteinander verknüpft sind^[104b].

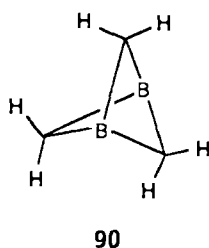
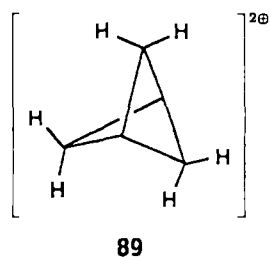
Wird zwischen die beiden Ladungszentren eine CH_2 -Gruppe eingeschoben, z. B. im protonierten Allylkation **63**, so resultieren immer noch kurze C-C-Abstände; die Ursache hierfür ist die Bishyperkonjugation der zentralen CH_2 -Gruppe mit den beiden kationischen Zentren an C1 und C3. Versuche, in supersaurem Medium ein 1,1,3,3-Tetramethyl-Analogon von **63** zu erzeugen, schlugen bisher wegen schneller Deprotonierungs- und Disproportionierungsreaktionen fehl^[105]. Es gelang allerdings, bei diprotoniertem 1,6-Methano[10]annulen den theoretisch vorausgesagten bishyperkonjugativen Effekt experimentell nachzuweisen^[106]. Das erzeugte Dikation enthält in einer „eingefrorenen“ Konformation ein Cyclopropyl-1,1-diallyl-Dikation-Fragment; im Cyclopropan-Teil wird eine signifikante Verlängerung der C-C-Bindung auf 1.602 \AA (HF/6-31G*) festgestellt. Der Ersatz der zentralen CH_2 -Gruppe in $C_3H_6^{2+}$ **63** durch einen isoelektronischen Baustein, z. B. ein Sauerstoffatom, liefert mehrere, experimentell charakterisierte Dikationen der allgemeinen Formel $R_2C-O-CR_2^{2+}$ ($R = NH_2, N(CH_3)_2, C_5H_{10}N, C_6H_5$) und $R-O-R^{2+}$ ($R = c-C_3H_5, c-C_7H_7, \text{Pyridin}$ etc.). Für einige Triflate der Serie ROR^{2+} liegen Röntgenstrukturanalysen vor^[107]. Der C-O-C-Bindungswinkel beträgt beispielsweise für $R = 1,2\text{-Bis(dimethylamino)-3-cyclopropenyl}$ 116.7° ^[107a], für $R = \text{Bis(dimethylamino)methyl}$ 122.4° ^[107b], für $R = c-C_7H_7$ 125.3° ^[107f] und für $R = 1,3\text{-Dimethyl-2-imidazolinyli}$ 120.3° ^[107e]. Diese Winkel sind vergleichbar mit dem für $C_3H_6^{2+}$ **63** berechneten von 120.5° (HF/6-31G*)^[83]. Die Energiedifferenz zwischen der linearen und der gewinkelten $R-O-R^{2+}$ -Struktur ist klein; nach MINDO/3-Rechnungen^[107d] ist bei $c-C_7H_7-O-c-C_7H_7^{2+}$ die lineare Form $3.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabiler als die gewinkelte. Dies steht im Gegensatz zum Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse^[107f]. Es sei auch daran erinnert, daß für die Stammverbindung $CH_2OCH_2^{2+}$ auf dem 4-31G-Niveau die lineare D_{2d} -Struktur **79** ermittelt wurde (Abschnitt 3.3.6)^[98].

Dikationen $R_2\overset{+}{C}-CH_2CH_2-\overset{+}{C}R_2$, bei denen die positiven Zentren durch eine CH_2CH_2 -Einheit separiert sind, wurden für $R = \text{Me}$ sowie eine Reihe von Arylsubstituenten in supersaurem Medium erzeugt^[105]. Auch das vicinale 1,2-Bis-(diphenylmethyl)cyclopropan wurde unter diesen Bedingungen nachgewiesen^[105]. Jüngere MO-Berechnungen^[108a] weisen darauf hin, daß unter den $C_4H_8^{2+}$ -Ionen **86–88** das 1,4-Butandiyldikation **86** dem globalen Minimum entspricht. Auch in dieser Struktur liegt eine beträchtliche hyperkonjugative Wechselwirkung der beiden kationischen Zentren mit den benachbarten CH_2 -Gruppen vor. Dies schlägt sich beispielsweise in dem C-C-C-Winkel von 117.3° , der C-C-Bindungslänge von 1.458 \AA und der Länge der zentralen C-C-Bindung von 1.538 \AA (HF/6-31G*) nieder.

Mehrere cyclische und polycyclische aliphatische Carbodikationen sind experimentell und theoretisch studiert worden, um Hinweise auf „through-space“-Wechselwirkungen der kationischen Zentren zu erhalten. So lieferten die aus [1.1.1]-, [2.2.2]- und [3.3.3]Propellanen hergestellten Dikationen Informationen darüber, was passiert, wenn die La-



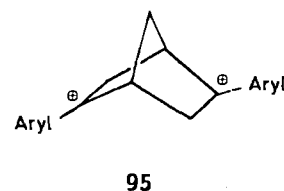
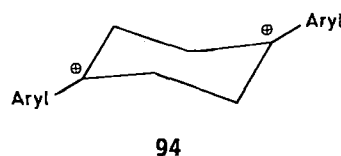
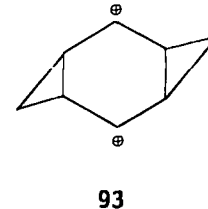
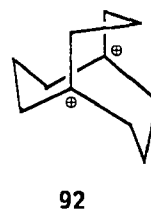
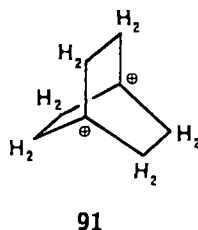
dungszentren durch eine C_1 -, C_2 - bzw. C_3 -Brücke separiert sind. Besonders gründlich wurde das hochgespannte [1.1.1]Propellan untersucht. Da im neutralen [1.1.1]Propellan die zentrale C-C-Bindung nur 1.548–1.570 Å lang (MP2-FU/6-31G*)^[109a-c] und das HOMO von nicht-bindendem σ -Charakter ist^[109d], sollte die Oxidation zum Dikation **89** keine wesentliche Strukturveränderung nach sich ziehen, sieht man einmal von den Effekten der Coulomb-Abstoßung ab. Während dieses Dikation bisher weder theoretisch noch experimentell untersucht worden ist, wurde für das isoelektronische Diborabicyclo[1.1.1]pentan **90** ein B-B-



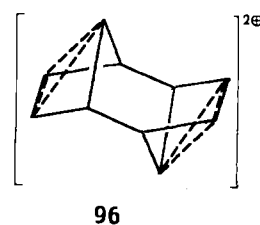
Abstand von nur 1.61 Å (HF/6-31G*) berechnet, der praktisch einer normalen C-B-Bindungsstärke entspricht^[109d]. Während durch doppelten Elektronenentzug aus [1.1.1]Propellan also das Dikation **89** entstünde, würde eine zweifache Protonierung zum Bicyclo[1.1.1]pentan-Dikation $C_5H_8^{2+}$ führen, für das in D_{2h} -Symmetrie ein kleiner C1-C3-Abstand

resultiert (1.452 Å; 6-31G*); der entsprechende nicht-bindende Abstand in Bicyclo[1.1.1]pentan ist 1.869 Å (6-31G*). Allerdings weisen erste ab-initio-Rechnungen^[108b] darauf hin, daß dieses Dikation keinem Minimum auf der Potentialhyperfläche entspricht.

Obwohl MINDO/3-Rechnungen beim 1,4-Bicyclo[2.2.2]octandiyl-Dikation $C_8H_{12}^{2+}$ **91** eine besondere Stabilisierung erwarten lassen, ist es bisher nicht gelungen, das Dikation in supersaurem Medium nachzuweisen^[110]. Der berechnete Abstand zwischen den beiden kationischen Brückenkopf-C-Atomen beträgt 1.990 (MINDO/3)^[110b], 2.147 (3-21G) oder 2.118 Å (6-31G*)^[110c] und ist somit wesentlich größer als der für das neutrale [2.2.2]Propellan bestimmte Wert von 1.512–1.570 Å (HF/- und TCSCF/6-31G*)^[109a-c]. Auch die mit der IGLO-Methode berechneten chemischen Verschiebungen^[110c] lassen es unwahrscheinlich erscheinen, daß **91** in Lösung erzeugt worden ist. Sind die beiden Ladungszentren hingegen durch C_3 -Brücken verbunden, wie in **92**, ist das Dikation in Lösung stabil^[111]. Dies ist allerdings nicht der Fall, wenn die drei C_3 -Brücken Cyclopropan-Ringe sind^[112a], obwohl nach MINDO/3-Rechnungen^[112b] ein solches Dikation 12 kcal mol⁻¹ stabiler als **91** sein sollte. Sind hingegen die kationischen Zentren nur durch zwei Cyclopropan-Ringe verknüpft, z. B. im 2,6-*anti*-Tricyclo[5.1.0.0^{3,5}]octandiyl-Dikation **93**, läßt sich das Dikation in supersaurem Medium erzeugen^[113]. Auch 1,4-Diarylcyclohexan-Dikationen **94** und 2,5-Diarylnorbornan-2,5-diyl-Dikationen **95**, bei denen die Ladungszentren durch C_2 -Einheiten getrennt sind, wurden in Lösung nachgewiesen^[114].

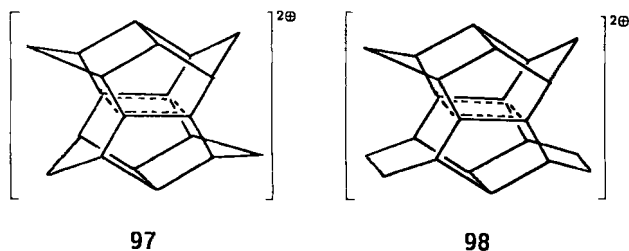


Ein bishomoaromatisches Dikation mit „Sandwich-Struktur“: Im *anti*-Tricyclo[4.2.1.1^{2,5}]deca-3,7-dien-9,10-diyl-Dikation **96** ($C_{10}H_{10}^{2+}$), das in supersaurem Medium erzeugt und NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde^[115], sind zwei bishomoaromatische Monokationen, von denen jedes eine $3z/2c$ -Bindung enthält, sandwichartig durch zwei C_2 -



Einheiten verknüpft. Die NMR-Daten weisen darauf hin, daß die beiden Ladungszentren in **96** voneinander weitgehend unabhängig sind. Leider liegen bisher weder theoretische noch Gasphasenstudien zu **96** und verwandten Dikationen vor.

$C_4H_8^{2+}$ und das Pagoda-Dikation: Die Oxidation von [1.1.1.1]Pagoda^[116] liefert im supersauren Medium das Dikation **97**, das durch NMR- und Abfangexperimente charakterisiert wurde^[117]. CS-Massenspektrometrie belegte darüber hinaus, daß nicht nur **97**, sondern auch **98**, das Dikation des [2.2.1.1]Pagodans, in der Gasphase herstellbar ist^[118]. Leider sind die Fehlergrenzen für die Q_{\min} -Werte der Reaktionen $C_{20}H_{20}^{2+} \rightarrow \mathbf{97}$ (13.4 ± 0.7 eV) und $C_{22}H_{24}^{2+} \rightarrow \mathbf{98}$ (13.2 ± 1.0 eV) zu groß, um die Frage nach den Strukturen der entsprechenden Radikalkationen beantworten zu

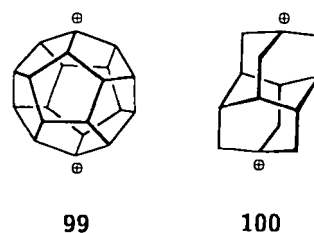


können^[118]. MNDO- und ab-initio-Rechnungen (STO-3G und 3-21G) ergaben, daß der Pagoda-Käfig von **97** ein substituiertes, rechteckiges (D_{2h}) Cyclobutan-Dikation enthält. Gegen die Annahme von σ -Aromatizität^[117, 118] spricht, daß die Wechselwirkung der beiden Olefin-Radikalkationen in **97** klein sein muß, da die C-C-Abstände recht groß sind: 2.21 (3-21G)^[108a] oder 2.58 Å (MNDO).

Eine theoretische Arbeit über $(CH_2)_4^{2+}$ -Isomere hat kürzlich ergeben^[108a], daß die offene, C_{2h} -symmetrische *trans*-Struktur **86** $22.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ (MP2/6-31G*) stabiler ist als die rechteckige D_{2h} -Cyclobutan-Struktur **87**, in der die C-C-Bindungen 1.419 und 2.199 Å lang sind (HF/6-31G*). Der Energieunterschied zwischen der cyclischen Form **87** und einem offenen, C_{2v} -symmetrischen *cis*-Tetramethylen-Dikation mit berechneten C-C-Bindungslängen von 1.477 ($2 \times$) und 1.632 Å dagegen beträgt nur $2.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ zugunsten von **87**. Allerdings ergeben sich sowohl für diese offene *cis*-Form als auch für **87** drei imaginäre Frequenzen (HF/3-21G), d. h. beide Isomere entsprechen keinem stationären Punkt der $C_4H_8^{2+}$ -Potentialhyperfläche. Eine recht interessante cyclische Struktur mit D_{2h} -Symmetrie, die vier periphere (1.580 Å) und eine transannuläre C-C-Bindung (1.680 Å) enthält (HF/6-31G*), ist **88**, das als Kandidat für den Übergangszustand einer dyotropen Umlagerung der offenen C_{2h} -Form **86** angesehen werden könnte. Auf dem MP2/6-31G*-Niveau ist diese Spezies $15.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ energiereicher als **86**^[108a], aber leider weist sie zwei imaginäre Frequenzen auf (MP2/6-31G*).

Das 1,16-Dodecahedryl-Dikation $C_{20}H_{18}^{2+}$: Von allen organischen Molekülen hat das pentagonale Dodecahedran^[119] die höchste Symmetrie (I_h). Ionisation und Protonierung von Chlordodecahedran^[120] in supersaurem Medium liefert das diapikale 1,16-Dodecahedryl-Dikation **99**^[121], und aus NMR-Analysen folgt, daß die positiven Ladungen auf entgegengesetzten Seiten des Kohlenwasserstoffkäfigs „lokalisiert“ sind. Diese Folgerung wird durch

die Ergebnisse von MNDO-Rechnungen gestützt^[121]. CS-Experimente mit dem Ziel, in der Gasphase $C_{20}H_{18}^{2+}$ zu erzeugen, sind bisher nicht bekannt geworden.



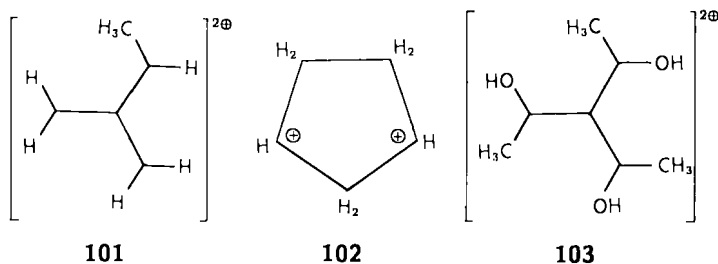
Auch im 4,9-Dikation des Diadamantans, $C_{14}H_{20}^{2+}$ **100**, das in Lösung aus entsprechenden Dichlor-substituierten Vorläufern hergestellt werden konnte^[122], sind die Ladungen an entgegengesetzten Zentren, in Brückenkopf-C-Atomen, lokalisiert^[84]. Für **100** liegen ebenfalls keine Experimente in der Gasphase vor. Die im Vergleich zu den monokationischen Analoga verminderte C-C-Hyperkonjugation bei **99** und **100** wurde der Coulomb-Abstoßung zugeschrieben, die offenbar bei Dikationen gesättigter Kohlenwasserstoffkäfige eine große Rolle spielt, vor allem, wenn es keine Möglichkeit zur Delokalisierung der Ladung über das Kohlenstoffgerüst gibt.

3.4.3. Aromatische Dikationen

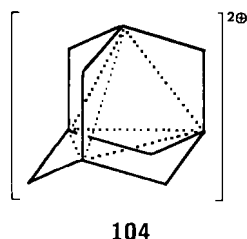
In anderen Übersichten^[2] wurden bereits viele zweifach oxidierte oder protonierte Arene mit $(4n + 2)\pi$ -Elektronen beschrieben. Hier sollen deshalb nur die weniger bekannten, zwei π -Elektronen enthaltenden Dikationen behandelt werden.

Bereits besprochen wurden die Systeme mit zwei σ -Elektronen, abgeleitet von [1.1.1.1]- und [2.2.1.1]Pagoda, und σ/π -delokalisierte Dikationen. Die Strukturen letzterer wurden mit dem Konzept der Bishyperkonjugation erklärt; diese Dikationen können aber auch als Beispiele gemischter σ, π -Y-Aromatizität angesehen werden. Wie bekannt, lassen sich aromatische $(4n + 2)\pi$ -Elektronensysteme in drei topologische Gruppen einteilen: 1) Ringsysteme; 2) Systeme, die einen Knoten enthalten; 3) dreidimensionale Systeme (Käfigverbindungen). Zur ersten Kategorie gehört das bereits diskutierte Cyclobutadien-Dikation **56** (Abschnitt 3.3.2). Als Beispiel für die zweite Kategorie kann das Y-aromatische planare Dikation von Trimethylenmethan, $C_4H_6^{2+}$, angesehen werden^[123]. Obwohl von großem theoretischem Interesse, konnte dieses Dikation bisher experimentell nicht nachgewiesen werden. MNDO-Rechnungen sagen voraus, daß doppelt geladene, Y-konjugierte Systeme wesentlich stabiler als ihre cyclischen Isomere sein sollten^[124]. Unveröffentlichten HF/6-31G*-Rechnungen zufolge entspricht **101**, das Methyl-Analogon des Trimethylenmethan-Dikations, sogar dem globalen Minimum der $C_5H_8^{2+}$ -Potentialhyperfläche^[108b]. **101** ist $0.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabiler als das Cyclopentadiyl-Dikation **102**. Während alle Versuche scheiterten, Methyl- oder Phenyl-substituierte Trimethylenmethan-Dikationen herzustellen, gelang es, das Hydroxy-substituierte Dikation **103** in supersaurem Medium zu erzeugen^[125].

Das Dehydroadamantandiyldikation $C_{10}H_{12}^{2+}$: Die Suche nach diesem höchst ungewöhnlichen Dikation^[122] wurde



kürzlich von Erfolg gekrönt^[126]. Es gelang, **104** durch Oxidation von Difluordehydroadamantan zu erzeugen. Dieses Dikation ist der Prototyp für 2 π -Elektronen-Aromatizität in drei Dimensionen! Alle vier p-Orbitale der Brückenkopf-C-Atome weisen nach innen zum Zentrum des Moleküls und überlappen beträchtlich, und das resultierende HOMO ist mit zwei Elektronen besetzt. Theoretische Untersuchungen hatten diese tetraedrische 2 π -Elektronen-Aromatizität innerhalb des Kohlenwasserstoffkäfigs bereits vorhergesagt^[126]. Der berechnete Abstand zwischen den Brückenkopf-C-Atomen beträgt 2.052 Å (HF/6-31G*). Die übrigen C-C-Bindungen sind nur 1.504 Å lang, so daß das Dikation eine kompaktere Struktur als neutrales Adamantan selbst hat! **104** kann auch als ein C₄²⁺-Tetraeder, dessen sechs Kanten durch CH₂-Brücken ersetzt sind, angesehen werden. Untersuchungen zu **104** in der Gasphase sind noch nicht bekannt geworden.



4. Zusammenfassung und Ausblick

Im letzten Jahrzehnt sind immense Fortschritte bei der Erzeugung und Charakterisierung kleiner organischer Dikationen erzielt worden, und das fruchtbare Zusammenspiel zwischen Gasphasenexperimenten und ab-initio-MO-Berechnungen kann nicht übersehen werden. In vielen Fällen ist die Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Ionisationsenergien der Monokationen M^+ gut. Daß ein besseres Verständnis kleiner Dikationen erreicht wurde, ist ebenfalls ein unmittelbares Resultat der Symbiose von Theorie und Experiment, und man kennt heute die herausragenden Charakteristika von Dikationen, die kinetisch (und teilweise sogar thermodynamisch) stabil sind. Daher können auch die mit dem Übergang Neutramolekül \rightarrow Dikation einhergehenden – oft beträchtlichen – Strukturänderungen (Stichwort *Anti-van't-Hoff*-Strukturen) heute leicht verstanden werden. Daß kleine, in der Gasphase zugängliche Dikationen teilweise auch mit analogen, in Lösung beobachteten, thermodynamisch stabileren substituierten Dikationen gewisse Gemeinsamkeiten haben, überrascht nicht. Die Prognose, daß mit der Entwicklung neuer spektroskopischer Methoden und der Verbesserung der Rechenmethoden (z. B.

IGLO) das Zusammenspiel von Experiment und Theorie zunehmen wird, ist ebenso wenig vermessen wie die Vermutung, daß in Zukunft mehrfach geladene Kationen eine an Höhepunkten reiche Chemie erwarten lassen.

Für die kontinuierliche Unterstützung unserer Arbeit danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Petroleum Research Fund der American Chemical Society und der Research Corporation. Ein Stipendium des Deutschen Akademischen Austauschdienstes (DAAD) für K. L. hat die Fertigstellung dieses Aufsatzes wesentlich erleichtert.

Eingegangen am 17. April 1989 [A 736]

- [1] E. Friedlander, H. Kalmann, W. Lasareff, B. Rosen, *Z. Phys.* 76 (1932) 60, 70; R. Conrad, *ibid.* 31 (1930) 888; W. Bleakney, *Phys. Rev.* 36 (1936) 1303.
- [2] G. K. S. Prakash, T. N. Rawdah, G. A. Olah, *Angew. Chem.* 95 (1983) 356; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 356; R. M. Pagni, *Tetrahedron* 40 (1984) 4161; G. A. Olah, G. K. S. Prakash, K. Lammertsma, unveröffentlicht.
- [3] a) K. Lammertsma, *Rev. Chem. Intermed.* 9 (1988) 141; b) W. Koch, H. Schwarz in P. Ausloos, S. G. Lias (Hrsg.): *Structure/Reactivity and Thermochemistry of Ions*, Reidel, Dordrecht 1987, S. 413; c) P. von R. Schleyer, *Adv. Mass Spectrom.* 10 (1986) 287; d) T. Ast, *ibid.* 8 (1980) 555; *ibid.* 10 (1986) 471; e) W. Koch, F. Maquin, D. Stahl, H. Schwarz, *Chimia* 39 (1985) 376; f) P. von R. Schleyer *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.* 28 (1983) 413.
- [4] M. Guilhaus, A. G. Brenton, J. H. Beynon, M. Rabrenović, P. von R. Schleyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 210; *J. Phys. B* 17 (1984) L 605.
- [5] L. Radom, P. M. W. Gill, M. W. Wong, R. H. Nobes, *Pure Appl. Chem.* 60 (1988) 183; H. Yagisawa, H. Sato, T. Watanabe, *Phys. Rev. A* 16 (1977) 1352.
- [6] a) L. Pauling, *J. Chem. Phys.* 1 (1933) 56; b) J. D. Dunitz, T. K. Ha, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 568.
- [7] a) M. Rabrenović, C. J. Proctor, T. Ast, C. G. Herbert, A. G. Brenton, J. H. Beynon, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 3305; b) S. Singh, R. K. Boyd, F. M. Harris, J. H. Beynon, *Proc. R. Soc. A* 402 (1985) 373.
- [8] C. J. Proctor, C. J. Porter, T. Ast, P. D. Bolton, J. H. Beynon, *Org. Mass Spectrom.* 16 (1981) 454.
- [9] a) R. G. Cooks, T. Ast, J. H. Beynon, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 11 (1973) 490; b) J. Durup, J. Appell, F. C. Fehsenfeld, P. Fournier, *J. Phys. B* 5 (1972) L 110, 1810; c) D. L. Kemp, R. G. Cooks in R. G. Cooks (Hrsg.): *Collision Spectroscopy*, Plenum, New York 1978, S. 257; d) T. Ast, C. J. Porter, C. J. Proctor, J. H. Beynon, *Glas. Hem. Drus. Beograd* 46 (1981) 135; e) K. Levsen, H. Schwarz, *Mass Spectrom. Rev.* 2 (1983) 77.
- [10] F. H. Dorman, J. D. Morrison, *J. Chem. Phys.* 35 (1961) 575.
- [11] A. M. Hanner, T. F. Moran, *Org. Mass Spectrom.* 16 (1981) 512.
- [12] B. P. Mathur, L. E. Abbey, E. M. Burgess, T. F. Moran, *Org. Mass Spectrom.* 15 (1980) 312.
- [13] a) T. Ast, J. H. Beynon, R. G. Cooks, *Org. Mass Spectrom.* 6 (1972) 749; b) J. H. Beynon, A. Mathias, A. E. Williams, *ibid.* 5 (1971) 303; c) T. Ast, J. H. Beynon, *ibid.* 7 (1973) 503; d) H. Sakurai, A. Tatematsu, H. Nakata, *ibid.* 7 (1973) 1109; e) T. Blumenthal, J. H. Bowie, *ibid.* 6 (1972) 1083.
- [14] E. E. Kingston, A. G. Brenton, J. H. Beynon, R. Flammang, A. Maquieu, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 62 (1984) 317.
- [15] J. H. Beynon, R. M. Caprioli, W. E. Baiting, J. W. Amy, *Org. Mass Spectrom.* 3 (1970) 455.
- [16] W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople: *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley-Interscience, New York 1986.
- [17] E. R. Davidson, D. Feller, *Chem. Rev.* 86 (1986) 681.
- [18] M. Rabrenović, C. G. Herbert, C. J. Proctor, J. H. Beynon, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 47 (1983) 125; T. Ast, C. J. Porter, C. J. Proctor, J. H. Beynon, *Chem. Phys. Lett.* 78 (1981) 439.
- [19] S. Leach, *J. Mol. Struct.* 141 (1986) 43; *ibid.* 157 (1986) 197.
- [20] D. Stahl, F. Maquin, T. Gäumann, H. Schwarz, P.-A. Carrupt, P. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5049.
- [21] J. A. Pople, B. Tidor, P. von R. Schleyer, *Chem. Phys. Lett.* 88 (1982) 533.
- [22] D. Mathur, C. Badrinathan, F. A. Rajgara, U. T. Raheja, *Chem. Phys.* 103 (1986) 447; D. Mathur, C. Badrinathan, *J. Phys. B* 20 (1987) 1517; M. Hamdan, A. G. Brenton, D. Mathur, *Chem. Phys. Lett.* 144 (1988) 387.
- [23] R. W. Wetmore, R. K. Boyd, R. J. LeRoy, *Chem. Phys.* 89 (1984) 329.
- [24] W. Koch, B. Liu, T. Weiske, C. B. Lebrilla, T. Drewello, H. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.* 142 (1987) 147.
- [25] M. W. Wong, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 1155.

- [26] P. E. M. Siegbahn, *Chem. Phys.* 66 (1982) 443.
- [27] a) K. Lammertsma, G. A. Olah, M. Barzaghi, M. Simonetta, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6851; b) K. Lammertsma, M. Barzaghi, G. A. Olah, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, M. Simonetta, *ibid.* 105 (1983) 5258.
- [28] a) C. Guenat, F. Maquin, D. Stahl, W. Koch, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 63 (1985) 265; b) T. Drewello, T. Weiske, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 97 (1985) 855; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 869.
- [29] T. Drewello, W. Koch, T. Weiske, H. Schwarz, D. Stahl, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 72 (1986) 313.
- [30] W. J. Griffiths, F. M. Harris, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2 (1988) 29.
- [31] a) K. Leiter, K. Stephan, E. Märk, T. D. Märk, *Plasma Chem. Plasma Process.* 4 (1984) 235, zit. Lit.; b) T. Gäumann, C. Guenat, F. Maquin, D. Stahl, *Spectra* 2000 11 (1983) 17.
- [32] D. M. Curtis, J. H. D. Eland, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 63 (1985) 241.
- [33] C. J. Porter, C. J. Proctor, T. Ast, J. H. Beynon, *Croat. Chem. Acta* 54 (1981) 407.
- [34] W. Koch, G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* 114 (1985) 178.
- [35] P. M. W. Gill, L. Radom, *Chem. Phys. Lett.* 147 (1988) 213; *ibid.* 136 (1987) 294.
- [36] W. Koch, H. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.* 125 (1986) 443.
- [37] a) W. Koch, G. Frenking, H. Schwarz, F. Maquin, D. Stahl, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1986, 757; b) W. Koch, G. Frenking, H. Schwarz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1119; c) W. Koch, G. Frenking, C. C. Chang, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 2703; d) C. J. Porter, C. J. Proctor, T. Ast, J. H. Beynon, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 41 (1982) 251; e) M. Rabrenović, F. M. Harris, G. A. Keenan, J. H. Beynon, *Chem. Phys. Lett.* 102 (1983) 263.
- [38] a) S. A. Pope, I. H. Hillier, M. F. Guest, *Faraday Symp. Chem. Soc.* 19 (1984) 1; b) S. A. Pope, I. H. Hillier, M. F. Guest, J. Kendrick, *Chem. Phys. Lett.* 95 (1983) 247; c) R. K. Boyd, S. Singh, J. H. Beynon, *Chem. Phys.* 100 (1985) 297; d) M. Hamdan, A. G. Brenton, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 84 (1988) 211.
- [39] a) W. Koch, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 68 (1986) 49; b) J. A. Pople, P. von R. Schleyer, erste Rechnungen; R. A. Whiteside, M. J. Frisch, J. A. Pople: *The Carnegie-Mellon Quantum Chemistry Archive*, 3. Aufl., Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, PA, USA 1983.
- [40] a) W. Koch, N. Heinrich, H. Schwarz, F. Maquin, D. Stahl, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 67 (1985) 305; b) G. A. Olah, G. K. S. Prakash, M. Barzaghi, K. Lammertsma, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1032.
- [41] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, M. Marcelli, K. Lammertsma, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 878.
- [42] J. A. Pople, M. J. Frisch, K. Raghavachari, P. von R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* 3 (1982) 468. Für einen detaillierten Vergleich von C_2H_2 , $C_2H_2^{+}$ und $C_2H_2^{+}$ (6-31G*) siehe: A. T. Balaban, G. R. de Maré, R. A. Poisier, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 183 (1989) 103.
- [43] a) K. Lammertsma, M. Barzaghi, G. A. Olah, J. A. Pople, A. J. Kos, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5252; b) M. J. S. Dewar, C. H. Reynolds, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 136 (1986) 209; c) R. H. Nobels, M. W. Wong, L. Radom, *Chem. Phys. Lett.* 136 (1987) 299; d) M. W. Wong, B. F. Yates, R. H. Nobels, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3181; e) T. Ohwada, K. Shudo, *ibid.* 111 (1989) 34.
- [44] M. W. Wong, J. Baker, R. H. Nobels, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2245.
- [45] a) M. Rabrenović, J. H. Beynon, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 54 (1983) 79; b) E. E. Kingston, J. H. Beynon, T. Ast, R. Flammang, A. Maquestiau, *Org. Mass Spectrom.* 20 (1985) 546.
- [46] S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, *J. Chem. Phys.* 49 (1968) 312; G. A. Olah, M. Simonetta, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 330; P. von R. Schleyer, A. J. Kos, J. A. Pople, A. T. Balaban, *ibid.* 104 (1982) 3771; G. C. Shields, T. F. Moran, *Org. Mass Spectrom.* 21 (1986) 479.
- [47] D. Stahl, F. Maquin, *Chimia* 37 (1983) 87.
- [48] K. Lammertsma, F. Maquin, P. von R. Schleyer, D. Stahl, Y.-D. Wu, unveröffentlicht. $C_2H_6^{+}$ soll in der Gasphase nachgewiesen worden sein (M. Rabrenović, J. H. Beynon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1043); eine theoretische Studie ergab aber, daß die Stabilität der postulierten $CH_2CH_2^{+}$ -Form (Methylenmethonium) sehr gering ist (J. Baker, E. E. Kingston, W. J. Bouma, A. G. Brenton, L. Radom, *ibid.* 1985, 1625).
- [49] M. Rabrenović, J. H. Beynon, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 56 (1984) 85.
- [50] a) G. Frenking, W. Koch, H. Schwarz, *J. Comput. Chem.* 7 (1986) 406; b) W. Koch, G. Frenking, F. Maquin, D. Stahl, H. Schwarz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1187; c) F. Maquin, D. Stahl, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [51] D. Stahl, F. Maquin, *Chem. Phys. Lett.* 106 (1984) 531.
- [52] [43d]; für frühere Zitate zu COH_2^{+} siehe W. J. Bouma, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5484; P. Cremaschi, M. Simonetta, *Theor. Chim. Acta* 43 (1977) 351; N. L. Summers, J. Tyrrell, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 3960.
- [53] a) W. Koch, F. Maquin, H. Schwarz, D. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2256; b) W. Koch, N. Heinrich, H. Schwarz, *ibid.* 108 (1986) 5400.
- [54] a) C. Wesdemiotis, R. Feng, P. O. Danis, E. R. Williams, F. W. McLafferty, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 5847; b) J. A. Pople, K. Raghavachari, M. J. Frisch, J. S. Binkley, P. von R. Schleyer, *ibid.* 105 (1983) 6389; c) B. F. Yates, W. J. Bouma, L. Radom, *ibid.* 109 (1987) 2250.
- [55] a) J. L. Holmes, F. P. Lossing, J. K. Terlouw, P. C. Burgers, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2931; b) *Can. J. Chem.* 61 (1983) 2305; c) F. Maquin, D. Stahl, A. Sawaryn, P. von R. Schleyer, W. Koch, G. Frenking, H. Schwarz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 504.
- [56] B. F. Yates, W. J. Bouma, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 6545.
- [57] T. Drewello, W. Koch, C. B. Lebrilla, D. Stahl, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2922.
- [58] Siehe beispielsweise B. Frlce, D. Gantar, L. Golič, I. Leban, *Acta Crystallogr., Sec. B* 37 (1981) 666, zit. Lit.; für wesentliche Arbeiten siehe die Zitate 14, 34 und 37 in [59].
- [59] W. J. Bouma, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 345.
- [60] P. M. W. Gill, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 4613.
- [61] T. Drewello, C. B. Lebrilla, H. Schwarz, D. Stahl, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 77 (1987) R3.
- [62] a) B. P. Mathur, E. M. Burgess, D. E. Bostwick, T. F. Moran, *Org. Mass Spectrom.* 16 (1981) 92; b) J. R. Appling, K. M. Musier, T. F. Moran, *ibid.* 19 (1984) 412.
- [63] B. Brehm, U. Fröbe, H.-P. Neitzke, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 57 (1984) 91.
- [64] M. Rabrenović, J. H. Beynon, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 54 (1983) 87.
- [65] G. W. Burdick, G. C. Shields, J. R. Appling, T. F. Moran, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 64 (1985) 315; J. R. Appling, T. F. Moran, *Chem. Phys. Lett.* 118 (1985) 188; J. R. Appling, G. C. Shields, T. F. Moran, *Org. Mass Spectrom.* 21 (1986) 69; G. C. Shields, T. F. Moran, *Theor. Chim. Acta* 69 (1986) 147.
- [66] P. A. Carrupt, F. Maquin, D. Stahl, *Adv. Mass Spectrom.* 10 (1986) 775.
- [67] K. Lammertsma, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7; *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 136 (1986) 183.
- [68] K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 5127.
- [69] B. E. Jones, L. A. Abbey, H. L. Chatham, A. W. Hanner, L. A. Teleshefsky, E. M. Burgess, T. F. Moran, *Org. Mass Spectrom.* 17 (1982) 10.
- [70] R. E. March, *Org. Mass Spectrom.* 22 (1987) 545.
- [71] A. A. Mommers, P. C. Burgers, J. L. Holmes, J. K. Terlouw, *Org. Mass Spectrom.* 19 (1984) 7.
- [72] B. Brehm, G. De Frènes, *Adv. Mass Spectrom.* 8 (1980) 138.
- [73] J. L. Franklin, A. Mogenis, *J. Phys. Chem.* 71 (1967) 2820.
- [74] R. Weiss, H. Kölbl, C. Schlierf, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 2258; T. Clark, R. Weiss, *ibid.* 45 (1980) 1790.
- [75] P. von R. Schleyer, K. Lammertsma, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [76] G. A. Olah, J. S. Staral, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 6290; G. A. Olah, J. S. Staral, R. J. Spear, G. Liang, *ibid.* 97 (1975) 5489; G. A. Olah, G. D. Matescu, *ibid.* 92 (1970) 1430; G. A. Olah, J. M. Bollinger, A. M. White, *ibid.* 91 (1969) 3667.
- [77] a) J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer, K. Krogh-Jespersen, *J. Comput. Chem.* 2 (1981) 356; b) K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, J. D. Dill, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2589; c) K. Krogh-Jespersen, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, D. Cremer, *ibid.* 100 (1978) 4301; d) B. A. Hess, C. S. Ewig, L. J. Schaad, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 5869.
- [78] M. Bremer, P. von R. Schleyer, V. Fleischer, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 1147.
- [79] W. Kutzelnigg, *Isr. J. Chem.* 19 (1980) 193; M. Schindler, W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 1919; für eine Anwendung auf Carbokationen siehe M. Schindler, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1020.
- [80] K. Lammertsma, P. von R. Schleyer, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 881.
- [81] H. Wolf, R. Weiss, *Chem. Ber.* 113 (1980) 1746; R. Gompper, E. Bartmann, *Angew. Chem.* 90 (1978) 490; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 456; Z.-I. Yoshida, H. Konishi, S.-I. Sawada, H. Ogoshi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 850.
- [82] a) M. J. Hayward, M. A. Mabud, R. G. Cooks, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 1343; b) K. Vékey, A. G. Brenton, J. H. Beynon, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 3569; c) R. G. Kingston, M. Guilhaus, A. G. Brenton, J. H. Beynon, *Org. Mass Spectrom.* 20 (1985) 406; d) M. Guilhaus, R. G. Kingston, A. G. Brenton, J. H. Beynon, *ibid.* 20 (1985) 424, 565; e) J. R. Appling, G. W. Burdick, M. J. Hayward, L. E. Abbey, T. F. Moran, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 13; f) R. Engel, D. Halpern, B.-A. Funk, *Org. Mass Spectrom.* 7 (1973) 177; g) J. H. Beynon, A. E. Fontaine, *Chem. Commun.*, 1966, 717; h) W. Higgins, K. R. Jennings, *ibid.* 1965, 99.
- [83] K. Lammertsma, O. F. Güner, A. F. Thibodeaux, P. von R. Schleyer, unveröffentlicht.
- [84] H. Hogeveen, P. W. Kwant, *Tetrahedron Lett.* 1973, 1665; *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 2208; *Acc. Chem. Res.* 8 (1975) 413; C. Giordano, R. F. Heldeweg, H. Hogeveen, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 5181; H. Hogeveen, E. M. G. A. van Kruchten, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 1350.
- [85] a) K. Lammertsma, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1049; b) H. Schwarz, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1046; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 991.
- [86] a) M. J. S. Dewar, M. K. Holloway, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6619; b) T. W. Bentley, C. A. Wellington, *Org. Mass Spectrom.* 16 (1981) 523; c) H. T. Jonkman, W. C. Nieuwpoort, *Tetrahedron Lett.* 1973, 1671; d) E. D. Jemmis, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4781.

- [87] G. W. Klumpp, J. Fleischhauer, W. Schleker, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 101 (1982) 208.
- [88] G. A. Olah, J. S. Staral, G. Liang, L. A. Paquette, W. P. Melega, M. J. Carmody, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 3349; G. A. Olah, G. Liang, L. A. Paquette, W. P. Melega, *ibid.* 98 (1976) 4327; G. A. Olah, J. S. Staral, L. A. Paquette, *ibid.* 98 (1976) 1267.
- [89] T. Clark, P. von R. Schleyer, *Nouv. J. Chim.* 2 (1978) 665; L. Radom, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 7522; M. Bremer, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg 1989.
- [90] J. R. Appling, K. M. Musier, L. E. Abbey, T. F. Moran, *Org. Mass Spectrom.* 19 (1984) 524.
- [91] F. Borchers, K. Levsen, *Org. Mass Spectrom.* 10 (1975) 584.
- [92] J. H. van't Hoff: *La Chimie dans l'Espace*, Bazendyk, Rotterdam 1875; *The Rearrangement of Atoms in Space*, 2. Aufl., Longmans, Green, and Co., New York 1975, S. 103–105.
- [93] K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4619.
- [94] W. Koch, G. Frenking, J. Gauss, D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 5808.
- [95] W. Koch, F. Maquin, D. Stahl, H. Schwarz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1679.
- [96] B. van Baar, T. Weiske, J. K. Terlouw, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 98 (1986) 275; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 282.
- [97] B. van Baar, W. Koch, C. B. Lebrilla, J. K. Terlouw, T. Weiske, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 98 (1986) 834; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 827.
- [98] W. Koch, G. Frenking, H. Schwarz, F. Maquin, D. Stahl, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 63 (1985) 59.
- [99] a) L. A. Teleshefsky, B. E. Jones, L. E. Abbey, D. E. Bostwick, E. M. Burgess, T. F. Moran, *Org. Mass Spectrom.* 17 (1982) 481; b) W. Koch, H. Schwarz, F. Maquin, D. Stahl, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 67 (1985) 271; c) neueste Ergebnisse belegen, daß das Charge-Stripping von CH_3CO^+ zur Bildung von $\text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{OH}^{+2}$ führt: T. Drewello, H. Schwarz, *ibid.* 87 (1989) 135.
- [100] J. F. McGarrity, D. P. Cox, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3961.
- [101] W. Koch, B. Liu, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 3474; P. von R. Schleyer, J. W. de M. Carneiro, W. Koch, K. Raghavachari, *ibid.* 111 (1989), im Druck; P. von R. Schleyer, W. Koch, B. Liu, U. Fleischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, im Druck; P. von R. Schleyer, J. W. de M. Carneiro, W. Koch, D. A. Forsyth, unveröffentlicht.
- [102] R. R. Mohr, W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 1053.
- [103] K. Raghavachari, R. A. Whiteside, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5649.
- [104] a) N. C. Baenziger, R. E. Buckles, T. D. Simpson, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 3405; b) R. Gompper, J. Schelble, C. S. Schneider, *Tetrahedron Lett.* 1978, 3897.
- [105] G. A. Olah, J. L. Grant, R. J. Spear, J. M. Bollinger, A. Serianz, G. Sipos, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 2501.
- [106] K. Lammertsma, H. Cerfontain, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 3257; K. Lammertsma, O. F. Güner, S.-W. Yang, W. Koch, B. W. Liu, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [107] a) T. Gramstad, S. Husebye, J. Saebø, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 3919; b) T. Gramstad, S. Husebye, K. Maartman-Moc, J. Saebø, *Acta Chem. Scand. Ser. B39* (1985) 35; c) P. J. Stang, G. Maas, T. E. Fisk, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6361; d) P. J. Stang, G. Maas, D. L. Smith, J. A. McCloskey, *ibid.* 103 (1981) 4837; e) G. Maas, P. J. Stang, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 3038; f) R. F. Childs, R. Faggiani, C. J. L. Lock, C. V. Roger-son, *ibid.* 48 (1983) 3043; g) Y. Apeloig, D. Arad, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4258.
- [108] a) P. von R. Schleyer, R. Herges, unveröffentlichte Ergebnisse; b) K. Lammertsma, O. F. Güner, M. F. Burkart, P. von R. Schleyer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [109] a) K. B. Wiberg, R. F. W. Bader, C. D. H. Lau, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 985; b) K. Lammertsma, O. F. Güner, R. F. W. Bader, unveröffentlicht; c) D. Feller, E. R. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4133; d) J. E. Jackson, L. C. Allen, *ibid.* 106 (1984) 591.
- [110] a) A. de Meijere, O. Schallner, P. Gölitz, W. Weber, P. von R. Schleyer, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 5255; b) 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; c) M. Bremer, P. von R. Schleyer, U. Fleischer, unveröffentlichte Kalibrierungen; d) M. Bremer, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg 1989.
- [111] G. A. Olah, G. Liang, P. von R. Schleyer, W. Parker, C. I. F. Watt, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 966.
- [112] a) A. de Meijere, O. Schallner, C. Weitemeyer, W. Spielmann, *Chem. Ber.* 112 (1979) 908; b) A. de Meijere, O. Schallner, G. A. Mateescu, P. Gölitz, P. Bischof, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 1114.
- [113] G. K. S. Prakash, A. P. Fung, T. N. Rawdah, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2920.
- [114] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, T. N. Rawdah, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6127.
- [115] G. K. S. Prakash, M. Farnia, S. Keyanian, G. A. Olah, H. J. Kuhn, K. Schaffner, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 911.
- [116] W.-D. Fessner, G. Sedelmeier, P. R. Spurr, G. Rihs, H. Prinzbach, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4626; H. Prinzbach, B. A. R. C. Murty, W.-D. Fessner, J. Mortensen, J. Heinze, G. Gescheidt, F. Gerson, *Angew. Chem.* 99 (1987) 488; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 457.
- [117] G. K. S. Prakash, V. V. Krishnamurthy, R. Herges, R. Bau, H. Yuan, G. A. Olah, W.-D. Fessner, H. Prinzbach, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 836; *ibid.* 110 (1988) 7764.
- [118] T. Drewello, W.-D. Fessner, A. J. Kos, C. B. Lebrilla, H. Prinzbach, P. von R. Schleyer, H. Schwarz, *Chem. Ber.* 121 (1988) 187.
- [119] R. J. Ternansky, D. W. Balogh, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4503; L. A. Paquette, R. J. Ternansky, D. W. Balogh, G. Kentgen, *ibid.* 105 (1983) 5446; W.-D. Fessner, B. A. R. C. Murty, J. Wörth, D. Hunkler, H. Fritz, H. Prinzbach, W. D. Roth, P. von R. Schleyer, A. B. McEwen, W. F. Maier, *Angew. Chem.* 99 (1987) 484; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 452.
- [120] L. A. Paquette, J. C. Weber, T. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 1303.
- [121] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, T. Kobayashi, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 1304; G. A. Olah, G. K. S. Prakash, W.-D. Fessner, T. Kobayashi, L. A. Paquette, *ibid.* 110 (1988) 8599.
- [122] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. G. Shih, V. V. Krishnamurthy, G. D. Mateescu, G. Liang, G. Sipos, V. Buss, T. M. Gund, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2764.
- [123] P. Gund, *J. Chem. Educ.* 49 (1972) 100.
- [124] a) T. Clark, D. Wilhelm, P. von R. Schleyer, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 3547; b) M. Bremer, P. von R. Schleyer, unveröffentlicht.
- [125] K. Schötz, T. Clark, H. Schaller, P. von R. Schleyer, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 733.
- [126] M. Bremer, P. von R. Schleyer, K. Schoetz, M. Kausch, M. Schindler, *Angew. Chem.* 99 (1987) 795; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 761.