

Superelektrophile**

Von George A. Olah*

In memoriam Hans Meerwein

Elektrophile, die Wechselwirkungen (Koordination) mit starken Brønsted- oder Lewis-Säuren – also ebenfalls Elektrophilen – eingehen können, lassen sich auf diese Weise so aktivieren, daß sie viel reaktiver werden, als sie es unter üblichen Bedingungen sind. Dies läßt auf die Bildung von zweifach positiv geladenen *Superelektrophilen* schließen, deren Reaktivität die der ursprünglichen Elektrophile bei weitem übertrifft. Repräsentativ diskutiert wird in diesem Beitrag die Aktivierung folgender Verbindungstypen in supersauren oder ähnlich stark elektrophilen Medien: Oxonium-, Carboxonium-, Sulfonium-, Selenonium- und Telluronium-Ionen, Acyl-Kationen, protoniertes CO, CO₂, COS, protonierte Kohlen- und Trithiokohlensäure, heteroatomsubstituierte Carbokationen (und einige der Bor-Analoga), Halonium-Ionen, Azonium- (einschließlich Nitronium-) und Carbazonium-Ionen. Neben den Ergebnissen experimenteller Studien werden auch die von MO-Berechnungen an diesen Systemen vorgestellt. Als Prototypen der „protisch“ aktivierten Onium-Ionen sind das Protohydronium-Dikation (diprotoniertes Wasser) und sein Schwefel-Analogon, das Protosulfonium-Dikation, besonders interessant. Das Protoacetyl- und das Protoformyl-Dikation (diprotoniertes Kohlenmonoxid), die diprotonierten Formen von Kohlensäure und Kohlendioxid, von Cyanwasserstoff und Nitrilen sowie das Protonitronium-Dikation werden unter anderem als Beispiele für Superelektrophile vorgestellt.

1. Einleitung und allgemeine Konzepte

Elektrophile sind Reagentien, die in einer heterolytischen (ionischen) Reaktion Elektronenpaare „aufnehmen“, d.h. als Elektronenacceptoren reagieren^[1, 2]. Die Rundle zugeschriebene Aussage „there are no electron deficient compounds, only theory deficient chemists“ mag zwar den Standpunkt der fünfziger Jahre widerspiegelt haben, doch

seitdem ist vieles passiert, was zu neuen Einsichten beigetragen hat.

Das Proton ist der Prototyp des Elektrophils, da es gar keine Elektronen besitzt. In flüssiger Phase allerdings kann ein „nacktes“ Proton nicht existieren, sondern es liegt immer solvatisiert (assoziiert) vor. Ebenso sind trivalente Carbokationen in hohem Maße elektronendefiziente Elektrophile, obgleich sie dazu neigen, ihren Elektronenmangel durch intra- oder intermolekulare Wechselwirkungen teilweise auszugleichen. Carboxonium-Ionen, Acyl-Kationen etc. wiederum sind besser stabilisiert und deshalb weniger elektrophil.

Seit 35 Jahren untersucht meine Arbeitsgruppe langlebige elektrophile Zwischenstufen. Hierzu gehören Carbokationen^[3], Acyl-Kationen, Carboxonium-Ionen, Onium-Ionen^[4], darunter Oxonium-, Sulfonium-, Halonium-^[5], Nitronium-

[*] Prof. Dr. G. A. Olah
Loker Hydrocarbon Research Institute
University of Southern California
University Park, Los Angeles, CA 90089 (USA)
Telefax: Int. +213/740-6679

[**] In Auszügen vorgetragen im Rahmen der LeBel-Vorlesungen an der Louis-Pasteur-Universität Strasbourg (Frankreich) im Mai 1991 und des Symposiums über „Carbocations, Carboxonium und Onium Ions“ am Loker Hydrocarbon Research Institute im Januar 1992.

und Azonium-Ionen, sowie andere elektronendefiziente Spezies. Unsere Untersuchungen wurden meist in Supersäuren durchgeführt, deren geringe Nucleophilie für die Erzeugung der Ionen wesentlich ist^[6], denn nur in einer solchen Umgebung können extrem elektronenarme, d. h. saure Verbindungen in kondensierter Phase existieren. Wir etablierten damit ein Forschungsgebiet, das heute üblicherweise als „superacidic, stable ion chemistry“ (Chemie stabiler Ionen in Supersäuren) oder Chemie stabiler Carbokationen bezeichnet wird^[3, 6]. In Tausenden von Publikationen aus aller Welt wurde und wird aus diesem sehr aktiven Forschungsgebiet berichtet.

Bei unseren Untersuchungen an supersauren Systemen beobachteten wir, daß Supersäuren nicht nur stark ionisierende und schwach nucleophile Medien sind, sondern auch in bestimmten Fällen Elektrophile durch weitere protische oder elektrophile Wechselwirkung (Koordination) unerwartet stark aktivieren können. 1975 gelang es uns erstmals zu zeigen^[7], daß das Acetyl-Kation (MeCO^+) und das Nitronium-Ion (NO_2^+) in supersauren Medien sehr viel reaktiver als üblich sind, was auf ihre protische oder durch Protosolvatation^[*] induzierte Aktivierung unter Bildung von Dikationen, MeCOH^{2+} bzw. NO_2H^{2+} , hinwies. Ähnliche Beobachtungen machten wir später für das Protoformyl-Dikation HCOH^{2+} . 1986 berichteten wir über das Protohydronium-Dikation H_4O^{2+} ^[8] und nachfolgend über das Tetrahydrosulfonium-Dikation H_4S^{2+} ^[9]. Eine kurze Übersicht über protonierte oder protosolvatisierte Onium-Ionen (Onium-Dikationen) erschien 1989^[10]. Das Gesamtkonzept und die Bedeutung dieser Studien haben jedoch bisher bei Chemikern relativ wenig Anklang und Interesse gefunden. Das hängt wahrscheinlich damit zusammen, daß die Untersuchungen als hochspezialisiert gelten und üblicherweise in „exotischen“ superaciden Systemen durchgeführt werden. Ähnlich wie die Gasphasen-Ionenchemie im Massenspektrometer betrachtet die Mehrheit der Chemiker auch diese Art von Chemie immer noch als ein Gebiet, auf dem man zwar verblüffende (eben „magische“) Beobachtungen machen kann, das aber nicht notwendigerweise etwas mit „echter“ Chemie zu tun hat.

Die „Solvatation“ von Elektrophilen wie Onium-, Carboxonium- und verwandten Ionen mit Protonen oder anderen Elektrophilen setzt die Wechselwirkung der Ausgangs-

elektrophile mit Brønsted- bzw. Lewis-Supersäuren voraus. Im Extremfall kann dies zur Bildung außerordentlich reaktiver de-facto-Dikationen führen, obgleich polarisierte Donor-Acceptor-Komplexe, die durch elektrophile Wechselwirkung mit diesen starken Säuren entstehen, sich ähnlich verhalten würden. Eine elektrophile Aktivierung kann sowohl bei Friedel-Crafts-Reaktionen und bei supersäurekatalysierten Umsetzungen als auch bei durch feste Säuren katalysierten und sogar bei enzymatischen Reaktionen eine bedeutende Rolle spielen. Diese Übersicht stellt das relativ neue Forschungsgebiet vor und macht auf die allgemeine Bedeutung der protischen/elektrophilen Aktivierung und die Rolle von Superelektrophilen aufmerksam. Diese sind formal zweifach elektronendefiziente (zweifach positiv geladene) Elektrophile, die weitaus reaktiver sind als die analogen Monokationen in aprotischen oder den üblichen sauren Medien. Wie auch bei den Supersäuren ist die Definition willkürlich, beschreibt jedoch die bemerkenswert höhere Reaktivität formal zweifach positiv geladener, aktivierter Elektrophile.

Wie bereits erwähnt, kann das „freie“ Proton, der Prototyp des Elektrophils, in flüssiger Phase nicht existieren, sondern wechselwirkt mit jedem beliebigen Elektronendonator in der Umgebung. Der Einfachheit halber verwenden wir dennoch „ H^+ “ als Kurzform in dieser Übersicht. In flüssiger Phase muß natürlich die Ladung der Kationen durch geeignete Anionen (Gegenionen) ausgeglichen werden, doch wir werden Einflüsse der Gegenionen (Bildung von Ionenpaaren, Dissoziation etc.) ebenfalls vernachlässigen. Natürlich gilt keine der genannten Einschränkungen für die Gasphase. So lassen sich beispielsweise freie Ionen, inklusive H^+ , und deren Reaktionen ohne weiteres z. B. massenspektrometrisch untersuchen. Die Unterschiede zwischen Molekül-Ionen-Reaktionen in der Gasphase und Reaktionen in kondensierter Phase sind hinlänglich bekannt. Diese Übersicht behandelt schwerpunktmäßig die Eigenschaft von Elektrophilen in flüssiger Phase und die Möglichkeiten ihrer Aktivierung. Nur gelegentlich, vorwiegend im Zusammenhang mit Ergebnissen quantenmechanischer Rechnungen, wird ein Vergleich zum Verhalten elektronendefizienter Ionen in der Gasphase gezogen. Quantenmechanische Rechnungen, die immer häufiger als nützliches Werkzeug in der Chemie dienen, werden üblicherweise immer noch unter der Annahme idealer Gasphasenbedingungen durchgeführt. Sie gewähren zwar wertvolle Einsichten in charakteristische Eigenschaften elektrophiler reaktiver Zwischenstufen und

[*] Bei der Protosolvatation ist die Wechselwirkung zwischen dem Heteroatom und dem zweiten Proton nicht so stark wie bei der Protonierung, reicht aber zur Bildung eines Superelektrophils aus.



George Olah wurde 1927 in Budapest, Ungarn, geboren, wo er auch seine Ausbildung erhielt. 1956 ging er nach Kanada und später in die USA. Seit 1977 ist er Direktor des Loker Hydrocarbon Research Institute und Distinguished Professor of Organic Chemistry an der University of Southern California in Los Angeles. Er ist Mitglied der US National Academy of Sciences, ausländisches Mitglied der Italienischen Academia dei Lincei und Ehrenmitglied der Ungarischen Akademie der Wissenschaften sowie Ehrendoktor der Universitäten von Durham, England, und München und von seiner alma mater, der Technischen Universität in Budapest. Zu seinen zahlreichen Anerkennungen gehören der Roger Adams Award, der Creative Work in Organic Chemistry Award und der Petroleum Chemistry Award der American Chemical Society. Seine Forschungsinteressen liegen auf den Gebieten der synthetischen und mechanistischen Organischen Chemie, der reaktiven Zwischenstufen (Carbokationen) sowie der Supersäuren- und Kohlenwasserstoffchemie. Seine Publikationsliste umfaßt knapp 1000 wissenschaftliche Artikel und 100 Patente. Außerdem ist er Autor oder Coautor von 15 Büchern.

deren Reaktionen, vernachlässigen jedoch notgedrungen Ionenpaarwechselwirkungen, Clusterbildungen, Solvationseffekte etc. Allerdings hat man kürzlich angefangen, Lösungsmittelleffekte in die Rechnungen einzubeziehen (z.B. mit dem GAUSSIAN-92-Programm von Pople).

Neue Gasphasentechniken – einschließlich massenspektrometrischer Methoden bei relativ hohem Druck^[11] – ermöglichen inzwischen die experimentelle Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Ionen und ungeladenen Molekülen. Zu den Gleichgewichten zwischen Ionen und Molekülen, die in der Gasphase untersucht wurden, gehören die Systeme $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ und $\text{CH}_5^+(\text{CH}_4)_n$ mit zwanzig oder mehr mit dem Kation assoziierten Neutramolekülen. Näherungsweise kann man dies als Solvation mit einer selbstverständlich sehr begrenzten Zahl von Molekülen betrachten.

Säure-Base-Wechselwirkungen spielen eine zentrale Rolle für das Verständnis der Chemie. Das Konzept der Acidität und Basizität und dessen allgemeinere Anwendung auf die Wechselwirkung von Elektrophilen mit Nucleophilen stellt den Kern dessen dar, was man unter heterolytischer (ionischer) Chemie versteht. Da diese Konzepte zum Standardwissen zählen, werden sie hier nicht mehr wiederholt. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß die Betonung der Unterschiede zwischen der Chemie in der Gasphase und der in der kondensierten Phase das Verständnis der zugrundeliegenden allgemeinen Konzepte sowie deren logische Anwendung zur Entwicklung einer neuartigen Chemie erschwert hat.

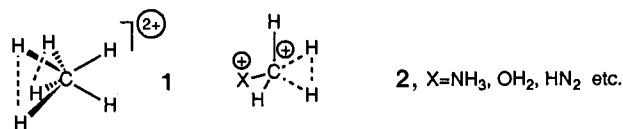
Säure-Base-Theorien wurden ursprünglich für Lösungen entwickelt und beziehen sich auch heute noch vorwiegend auf wäßrige Systeme. Zu den „starken“ Mineralsäuren zählen Säuren wie H_2SO_4 , HCl und HNO_3 . Diese Säuren decken jedoch nur einen relativ begrenzten Aciditätsbereich ab. Während man früher angenommen hatte, daß Gasphasenreaktionen, an denen „freie“ Protonen beteiligt sind, für das Verständnis der Chemie in flüssiger Phase wenig oder gar nicht von Bedeutung sind, trug die Entwicklung der „Supersäuren“ seit Beginn der sechziger Jahre, die neue Einblicke in die Chemie der flüssigen Phase eröffnete, dazu bei, Zusammenhänge zwischen Reaktionen in der Gasphase und in flüssiger Phase herzustellen^[6].

Die Definition von Supersäuren ist willkürlich und wurde für Säuren eingeführt, die stärker als 100proz. Schwefelsäure (bei Brønsted-Säuren) oder als AlCl_3 (bei Lewis-Säuren) sind^[6]. Die logarithmische Hammett-Aciditätsskala (H_0 -Skala) wurde von -12 für 100proz. H_2SO_4 bis auf -25 für bestimmte „magische Säuren“ (Systeme mit Antimonfluoriden oder verwandten Lewis-Säuren) erweitert. Wie allgemein in kondensierter Phase, sind Protonen auch in supersauren Medien wie HF , HSO_3F etc. stets solvatisiert; es liegen Kationen wie H_2F^+ , $\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+$ etc. zusammen mit den entsprechenden Gegenionen vor. Diese unterschiedlich solvatisierten Protonen zeigen deutlich verschiedene sterische und chemische Eigenschaften unter Bedingungen, die keinen Austausch zulassen. Die Anionen assoziieren in diesen Medien im allgemeinen über Fluoridbrücken zu oligomeren Einheiten. Dies trägt dazu bei, die negative Ladung zu delokalisieren und das Protonendonorvermögen der Systeme zu steigern. Auch bei festen, polymeren Supersäuren wie Nafion-H findet eine derartige Delokalisation statt. Supersäuren und deren elektrophile Reaktionen wurden bereits umfassend behandelt^[6].

Die Protonierung oder Protosolvation und die damit verwandte Lewis-Säure-Komplexierung (Alkylierung) von einfach positiv geladenen Elektrophilen führt zur Bildung dikationischer Superelektrophile. Sie unterscheiden sich deutlich vom großen Spektrum der Dikationen, die man durch das Entfernen von Elektronen aus Neutramolekülen (oder Atomen) erhält.

Carbodikationen werden sowohl für die Chemie in Lösung als auch für die in der Gasphase immer wichtiger. Strukturmerkmale dieser Spezies wurden in zwei in den achtziger Jahren erschienenen Übersichten diskutiert^[12, 13]. Darin wurden vor allem solche organischen Dikationen behandelt, die unter supersauren Bedingungen beobachtbar sind oder in der Gasphase durch Methoden wie die „Charge-stripping“-Massenspektrometrie nachgewiesen werden können. Darüber hinaus wurde gezeigt, daß sich die Bindungskonzepte für Carbodikationen deutlich von denen für Neutramoleküle unterscheiden.

Außer durch Protonierung/Alkylierung nichtbindender Elektronenpaare von Onium-, Carboxonium- und ähnlichen Ionen^[14] (siehe die folgenden Abschnitte) können geminale Onium-Dikationen auch durch Protonierung/Alkylierung kovalenter Bindungen dieser Ionen oder bestimmter Carbokationen erzeugt werden. Zu den typischen Beispielen gehören diprotoniertes Methan **1**^[15] und die diprotonierten heteroatomsubstituierten Methanderivate **2**^[16].



Bei **1** liegen zwei Dreizentren-Zweielektronen(3z-2e)-Bindungen zwischen je zwei der sechs Wasserstoffatome und dem Kohlenstoffatom vor. Bei **2** findet man sowohl die Protonierung eines nichtbindenden Elektronenpaares am Heteroatom als auch eine 3z-2e-Bindung.

Um die Existenzfähigkeit zweifach geladener Spezies abschätzen zu können, ist es lehrreich, sich daran zu erinnern, daß Pauling bereits 1933 vorhersagte, daß das Heliumdimer-Dikation kinetisch stabil sei^[17a]. He_2^{2+} ist zum Wasserstoffmolekül isoelektronisch. Quantenmechanische Rechnungen und Coulomb-Explosions-Experimente stützen die Vorhersage^[17b]. Für die exotherme Dissoziation von He_2^{2+} ($-200 \text{ kcal mol}^{-1}$) wurde eine Barriere von $33.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ berechnet. Darüber hinaus ist die He^+-He^+ -Bindung mit einer Länge von 0.741 Å um 0.037 Å kürzer als die H-H-Bindung im Wasserstoffmolekül. Dies zeigt, daß die bindende Wechselwirkung in einem Dikation sehr stark sein muß, wenn die erhebliche elektrostatische Abstoßung zweier positiver Ladungen ausgeglichen werden soll.

2. Oxonium-Dikationen

Um das Spektrum der elektrophilen oder protischen Aktivierung abzuschätzen, werden wir zuerst diskutieren, inwieweit eine weitere Alkylierung oder Protonierung der Heteroatome in Onium-Ionen möglich ist. Bei der Bildung dieser Ionen wird wie bei der Protonierung von Ammoniak das

Proton vom freien Elektronenpaar des Heteroatoms gebunden. Es stellt sich dann die Frage, ob Heteroatome mit mehreren freien Elektronenpaaren trotz der resultierenden starken Ladungsabstoßung ein zweites Mal protoniert werden können.

2.1. Alkyloxonium-Dikationen

Alkyloxonium-Ionen leiten sich formal vom Hydronium-Ion H_3O^+ ab, indem man ein, zwei oder alle drei Wasserstoffatome durch Alkylgruppen ersetzt und so zu primären, sekundären bzw. tertiären Oxonium-Ionen (ROH_2^+ , R_2OH^+ , R_3O^+) gelangt. ROH_2^+ und R_2OH^+ werden dabei als acide Oxonium-Ionen bezeichnet.

Alkyl-Kationen, die in supersauren Medien als stabile, langlebige Spezies vorliegen^[18], sind extrem starke Alkylierungsmittel. Alkyloxonium-Ionen dagegen werden durch die Alkylsubstituenten beträchtlich stabilisiert und sind deshalb weniger reaktiv^[14]. So sind Meerwein-Salze aus z.B. Trimethyloxonium- oder Triethyloxonium-Ionen und Gegenionen wie SbF_6^- , BF_4^- , SbCl_6^- und PF_6^- ausgezeichnete Alkylierungsmittel für heteroatomhaltige Nucleophile, reagieren jedoch nicht mit den Kohlenstoffatomen aromatischer oder aliphatischer Verbindungen. In starken Protonensäuren wie FSO_3H , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ oder $\text{FSO}_3\text{H}\cdot\text{SbF}_5$ (magische Säure) werden aromatische Verbindungen, z.B. Benzol und Toluol^[19], von ihnen jedoch alkylt. Die Methylierung von Toluol lieferte ein Isomerengemisch aus 60 % *ortho*-, 11 % *meta*- und 21 % *para*-Xylol, wie es für eine aromatische Substitution mit einem reaktiven Elektrophil typisch ist. Die protische Aktivierung von Trialkyloxonium-Ionen kann als Hinweis auf die Protonierung oder Protosolvation des freien Elektronenpaares am Sauerstoffatom gewertet werden (Schema 1), wodurch die Elektrophilie der Alkylgruppen ver-

stärkt wird. Die Komplexierung durch Lewis-Säuren (Schema 1) hat ähnliche Auswirkungen.



Schema 1. Aktivierung von Oxonium-Ionen durch Protonierung oder Lewis-Säuren (LA).

Die Energien von Wasser, Methanol, Dimethylether und dem Trimethyloxonium-Ion sowie von ihren protonierten Formen wurden quantenmechanisch berechnet und die entsprechenden Protonenaffinitäten bestimmt (Tabelle 1)^[20a].

Die aciden Methyloxonium-Dikationen MeOH_3^{2+} und $\text{Me}_2\text{OH}_2^{2+}$ sind hinsichtlich einer Dissoziation in das monoprotonierte Ion und ein Proton thermodynamisch nicht stabil. Allerdings weisen die Deprotonierungsreaktionen beträchtliche kinetische Barrieren auf. Für H_4O^{2+} beträgt diese Barriere sogar ca. 39 kcal mol^{-1} . Die Daten beziehen sich allerdings auf isolierte Moleküle in der Gasphase. In Supersäuren könnte eine Clusterbildung zwischen den Di- und den Monokationen eine Delokalisation der zusätzlichen Ladung bewirken. Die ab-initio-optimierten Strukturen aller mono- und diprotonierten oder -methylierten Oxonium-Ionen, die Minima auf der Energiehyperfläche entsprechen (Zwischenstufen), sind in Schema 2 zusammengefaßt.

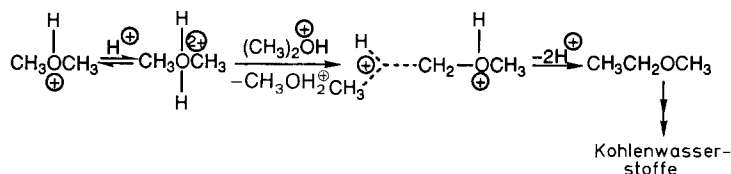
Die säurekatalysierte Alkylierung von Arenen mit Alkoholen ist eine gängige Synthesemethode. Während tertiäre (und sekundäre) Alkohole relativ leicht über Carbokationen reagieren, gelingt eine Alkylierung mit primären Alkoholen normalerweise nur bei reaktiveren Arenen, und selbst dann nur unter energiereichen Bedingungen.

Tabelle 1. Absolutenergien E [Hartree] [a] und Nullpunktsschwingungsenergien [kcal mol^{-1}] [20b] [b] in Klammern sowie Protonenaffinitäten PA [kcal mol^{-1}] [a] in der Gasphase [20c, d] und Enthalpien aus isodesmischen Gleichungen [kcal mol^{-1}] [20e] [a] (mit der G2-Methode bestimmt) für in dieser Übersicht diskutierte protonierbare und protonierte Moleküle und Ionen.

| Base B | E_0 | E_{0H^+} | $E_{0H_2^{2+}}$ | 1. PA ber. | exp. | 2. PA ber. | ΔH_1^{iso} | ber. ΔH_2^{iso} |
|----------------------------|--|---------------------------------------|--|----------------------|----------------------|----------------------|---------------------------|-----------------------------------|
| H_2O | −76.19596 (12.9) [−76.33205] [c] | −76.47382 (20.6) [−76.59193] [c] | −76.38558 (25.7) [−76.49330] [c] | 168.1 (164.6) [d] | 166.5 | −58.9 (−60.4) [d] | 0.0 | 0.0 |
| MeOH | −115.34495 (31.0) | −115.64418 (38.5) | −115.59182 (41.7) | 181.8 | 181.9 | −34.6 | −13.4 | −22.5 |
| Me_2O | −154.50207 (48.3) | −154.81314 (55.7) | −154.84654 (64.3) [e] −154.82683 (59.9) [e] | 189.3 | 192.1 | 9.5 [c] | −20.8 | −67.8 [e] |
| Me_3O^+ | −193.98172 (73.0) | −194.02561 (72.9) | — | 29.1 | — | — | — | −82.9 |
| HCHO | −114.16527 (16.3) | −114.44283 (24.6) | −114.40516 (30.1) | 167.4 | 171.7 | −27.7 | 0.0 | 0.0 |
| CH_3CHO | −153.34284 (33.5) | −153.64287 (41.3) | −153.64380 (46.0) | 182.0 | 186.6 | −2.6 | −14.1 | −24.2 |
| $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ | −192.52161 (50.4) | −192.83541 (57.8) | −192.86592 (62.3) | 191.0 | 196.7 | 15.8 | −22.7 | −42.8 |
| COOH | −189.23823 (20.8) | −189.52656 (28.3) | −189.53034 (33.6) | 174.9 | 178.8 | −1.5 | −6.8 | −26.0 |
| CH_3COOH | −228.41544 (37.5) | −228.72008 (44.7) | −228.74990 (49.8) | 185.4 | 190.2 | 15.1 | −17.0 | −42.3 |
| CO | −113.01803 (3.1) [−113.17749] [c] | −113.25354 (10.2) [−113.39965] [c] | −113.13663 (14.2) [−113.34039] [c] | 142.2 | 141.9 (140.9) [d] | −75.9 | 26.4 (−69.3) [d] | 49.0 |
| H_2CO_3 | −264.29462 (19.9) | −264.59336 (31.4) | −264.61027 (36.3) | 185.4 | 190.2 | 15.1 | −17.0 | −42.3 |
| CO_2 | −188.10220 (7.1) | −188.30729 (12.9) | −188.24468 (16.5) | 177.4 | — | 7.2 | −13.3 | −34.3 |
| H_2S | −398.78821 (9.2) [−398.93073] [c] | −399.06253 (16.3) [−399.19796] [c] | −399.01724 (21.4) [−399.15060] [c] | 166.5 (169.2) [d] | 170.2 | −32.0 (−28.2) [d] | 0.0 | 0.0 |
| MeSH | −437.95235 (27.8) −438.26575 (36.9) [e] | −438.24988 (34.4) | −438.23706 (38.8) [e] | 181.6 | 187.4 | −18.4 [e] | −14.6 | −10.4 [e] |
| Me_2S | −477.12066 (45.7) −477.45799 (56.0) [c] | −477.43700 (52.1) | −477.49478 (61.2) [e] | 193.6 | 200.6 | 19.4 [e] | −26.4 | −51.5 [e] |
| Me_3S^+ | −516.62408 (69.4) | −516.69001 (74.4) | — | 37.9 | — | — | — | −69.8 |

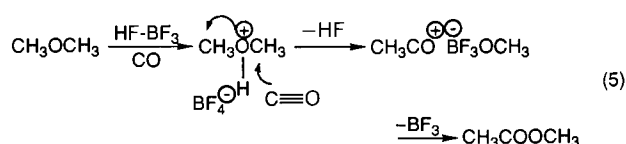
[a] Rechnungen auf dem MP2/6-31G**/HF/6-31G*-Niveau. [b] Rechnungen auf dem HF/6-31G*-Niveau. [c] Diese Werte stammen aus Gaussian-2(G2)-Rechnungen. [d] Diese Werte stammen aus G2-Rechnungen. [e] Rechnungen auf dem MP2/6-31G**/MP2/6-31G*-Niveau.

Kohlenwasserstoffe. Dies kann durch weitere Alkylierung oder durch Dehydratisierung zu Ethylen geschehen, wobei Ethylen bekanntlich unter Säurekatalyse elektrophil weiterreagiert. Dimethylether kann ähnlich wie Methanol reagieren (Schema 5).



Schema 5. Mechanismus der Selbstkondensation von Dimethylether in Supersäuren.

Eine entsprechende Aktivierung ist auch bei der Carbonylierung von Dimethylether (oder Methanol) zu Methylacetat in supersaurer Lösung (HF-BF₃) möglich [Gl. (5)]^[24].



Methyloxonium-Ionen reagieren nämlich nur mit CO, wenn sie durch Supersäuren in superelektrophile Dikationen überführt werden.

2.2. Das Protohydronium-Dikation (H₄O²⁺)

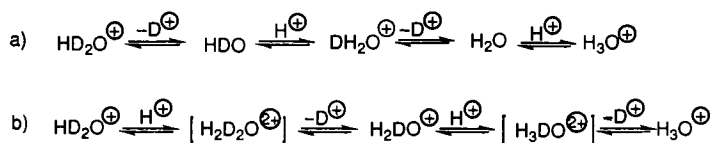
Von fundamentaler Bedeutung für das Verständnis der Chemie protonierter oder protosolvatisierter Alkyloxonium-Ionen ist die Stammverbindung, das Tetrahydrooxonium-Dikation H₄O²⁺ (Protohydronium-Dikation, diprotoniertes Wasser).

Die Existenz des einfach protonierten Wassermoleküls H₃O⁺ (Hydronium-Ion) wurde zum ersten Mal 1907 postuliert^[25]. Seine herausragende Rolle bei säurekatalysierten Reaktionen in wässrigen Medien wurde zuerst in der Säure-Base-Theorie von Brønsted und Lowry berücksichtigt^[26]. Den direkten Beweis für die Existenz des Hydronium-Ions in Lösung und im Festkörper lieferten vorwiegend IR-^[27], Raman-^[28] und Neutronenbeugungsuntersuchungen^[29]. In der Gasphase wurde das Ion massenspektrometrisch nachgewiesen^[30]. Anhand von ¹H- und ¹⁷O-NMR-Studien konnte gezeigt werden, daß das Hydronium-Ion in supersaurem Medium extrem stabil ist^[6, 31–33]. Christe et al. konnten sogar Salze von Hydronium-Ionen mit Gegenionen wie SbF₆[–], AsF₆[–] und BF₄[–] isolieren^[34]. Alle experimentellen Daten sowie die Ergebnisse von ab-initio-Rechnungen auf hohem Niveau weisen auf eine pyramidale Struktur des Hydronium-Ions (Schema 6) hin^[33, 35, 36].



Schema 6. Strukturen von H₃O⁺ und H₄O²⁺

Gold et al. konnten langlebige, isotopomere Hydronium-Ionen wie H₃O⁺, H₂DO⁺ und HD₂O⁺ in HSO₃F-SbF₅-D₂O/SO₂ClF herstellen, die ohne miteinander auszutauschen, durch ¹H- und ²H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen wurden^[31a, c]. Später zeigten wir anhand von ¹⁷O-NMR-Untersuchungen, daß in noch stärker supersauren Medien (HF/DF-SbF₅ mit steigendem SbF₅-Gehalt) ein H/D-Austausch zwischen isotopomeren Hydronium-Ionen und den Supersäuren stattfindet^[37a]. Für eine 1:1-Mischung aus HSO₃F und SbF₅ beträgt der Wert von H₀ ca. – 21, für eine 1:1-Mischung aus HF und SbF₅ dagegen ca. – 25. Zwei Mechanismen sind für den beobachteten H/D-Austausch möglich (Schema 7): a) Deprotonierungs-Protonierungs-Gleichgewichte zwischen Monokationen und Neutralmolekülen oder b) Protonierungs-Deprotonierungs-Gleichgewichte zwischen Mono- und Dikationen. Da der H/D-Austausch nur in extrem aciden Medien abläuft, d. h. mit HF/DF-SbF₅, nicht aber mit HSO₃F/DSO₃F-SbF₅, liegt ein Austausch nach Mechanismus (b) über isotopomere H₄O²⁺-Dikationen nahe. In sehr stark saurem Medium wird das noch verbliebene freie Elektronenpaar am Sauerstoffatom von H₃O⁺ offenbar zusätzlich protoniert.



Schema 7. Zwei mögliche Mechanismen für den H/D-Austausch bei Wasser in Supersäuren.

Über Struktur und Stabilität des H₄O²⁺-Dikations geben ab-initio-Rechnungen Auskunft^[37]. Das zu NH₄⁺, CH₄ und BH₄[–] isoelektronische Dikation ist wie diese T_d-symmetrisch (Schema 6); das Isomer mit planarer D_{4h}-Symmetrie dagegen entspricht auf dem HF/6-31G*-Niveau keinem Minimum (Tabelle 2). Die Tetraederstruktur ermöglicht offenbar eine günstige Verteilung der beiden positiven Ladungen, so daß eine spontane Fragmentierung verhindert wird. Es sei daran erinnert, daß das Sauerstoffatom im H₃O⁺-Ion immer noch eine hohe negative Partialladung trägt und die positive Ladung im wesentlichen auf die Wasserstoffatome verteilt ist.

H₄O²⁺ ist thermodynamisch hinsichtlich der Deprotonierung nicht stabil. Die Deprotonierung zu H₃O⁺ ist mit einem Energiegewinn von 59.8 kcal mol^{–1} (HF/6-31G*-Niveau) verbunden (siehe Tabelle 2). Allerdings beträgt die Aktivierungsenergie 39.4 kcal mol^{–1}, so daß eine beträchtliche kinetische Stabilität resultiert. Auch unter Berücksichtigung der Elektronenkorrelation ändern sich diese Werte kaum: Auf dem MP4SDTQ/6-31G**//HF/6-31G*-Niveau sind die entsprechenden Energiewerte – 52.9 bzw. 43.9 kcal mol^{–1}. Die planare Struktur des H₄O²⁺-Ions ist auf demselben Theorieniveau gegenüber der tetraedrischen um 94.6 kcal mol^{–1} destabilisiert. Die Bildungswärme von H₄O²⁺ ergibt sich aus ΔH_f⁰(H₃O⁺) = 139 kcal mol^{–1}, ΔH_f⁰(H⁺) = 365.2 kcal mol^{–1} und der für die Deprotonierung berechneten Reaktionsenergie und wird auf 557 kcal mol^{–1} geschätzt.

Neuere Rechnungen mit der GAUSSIAN-2-Methode ergaben einen Energiegewinn von 61.9 kcal mol^{–1} für die De-

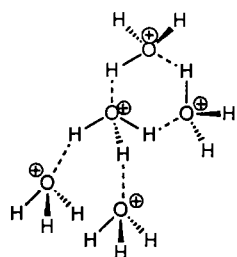
Tabelle 2. Absolutenergien [Hartree] und Relativenergien [kcal mol⁻¹] in Klammern von H₄O²⁺ und H₃O⁺ auf unterschiedlichen Theorieniveaus berechnet.

| Symmetrie | | | 3-21G// 3-21G | 6-31G*// 6-31G* | auf der Grundlage von 6-31G*-Geometrien | | | MP4SDTQ/6-31G** |
|--|-----------------|--|----------------------|----------------------|---|----------------------|---------------------|----------------------|
| | | | | | HF/6-31G** | MP2/6-31G** | MP3/6-31G** | |
| H ₄ O ²⁺ | T _d | Minimumstruktur | -75.80958 (0.0) | -76.19498 (0.0) | -76.22033 (0.0) | -76.42139 (0.0) | -76.42910 (0.0) | -76.43474 (0.0) |
| H ₃ O ⁺ ... H ⁺ | | Übergangszustand der H ⁺ -Abgabe | -75.73475 (47.0) | -76.13220 (39.4) | -76.15110 (43.4) | -76.35243 (43.4) | -76.35841 (44.4) | -76.36474 (43.9) |
| H ₄ O ²⁺ | D _{4h} | planare Struktur | -75.67607 (83.8) | -76.05481 (88.0) | -76.07569 (90.8) | -76.27164 (93.7) | -76.27911 (94.1) | -76.28400 (94.6) |
| H ₃ O ⁺ | C _{3v} | (auf 6-31G*-Niveau) | -75.89123 (-51.2) | -76.28934 (-59.2) | -76.31005 (-56.3) | -76.50583 (-53.0) | -76.51394 (53.2) | -76.51902 (-52.9) |

protonierung und eine etwas niedrigere Aktivierungsenergie von 38.2 kcal mol⁻¹. Die auf demselben Niveau für eine Temperatur von 298 K berechnete Protonenaffinität von H₃O⁺ beträgt 60.4 kcal mol⁻¹. Diese Daten stützen die Schlußfolgerungen aufgrund früherer Untersuchungen über einen assoziativen Mechanismus des H/D-Austausches von H₃O⁺ in supersauren Medien.

Obwohl die Aktivierungsenergie für eine Deprotonierung von H₄O²⁺ beträchtlich ist, könnten Tunnelprozesse die kinetische Stabilität beeinflussen. Innerhalb eines Bereichs von 5 kcal mol⁻¹ unterhalb der klassischen Barriere fällt die Reaktionsgeschwindigkeit drastisch von 10⁹ auf 10³ ab, wenn man von der maximalen Deprotonierungsbarriere für H₄O²⁺ (Born-Oppenheimer-Barriere + Nullpunktschwingungsenergie der Übergangsstruktur) ausgeht. Auch der berechnete H/D-Isotopeneffekt bei der Dissoziation in H⁺/D⁺ und H₃O⁺ ist nur direkt unterhalb der klassischen Barriere relevant. Aus diesen nur kleinen Tunnelleffekten für die Deprotonierung von H₄O²⁺ wurde auf dessen große kinetische Stabilität geschlossen.

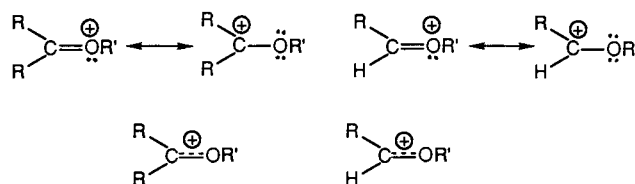
Trotz der kinetischen Stabilität von H₄O²⁺ zeigten die Rechnungen, daß eine Protonierung von H₃O⁺ aus thermodynamischer Sicht ungünstig ist. Die rechnerisch ermittelten Werte beziehen sich jedoch auf die ideale Gasphase und lassen sich daher nicht unbedingt auf die flüssige Phase übertragen, in der Solvationseffekte sowie Clusterbildung eine entscheidende Rolle spielen können. Vor allem bei kleinen Dikationen wird die Ladungsabstoßung durch Assoziation stark verringert, so daß die Bildung des H₄O²⁺-Ions thermodynamisch günstiger werden könnte. Supersaure Lösungen von H₃O⁺ könnten hochstrukturiert sein, d. h. die Protonen eines H₄O²⁺-Ions werden möglicherweise über dynamische Prozesse mit mehr als einem H₃O⁺-Ion geteilt (Schema 8).

Schema 8. Mögliche Stabilisierung von H₄O²⁺ durch H₃O⁺-Ionen in Supersäuren.

3. Carboxonium-Dikationen (diprotonierte/alkylierte Carbonylverbindungen)

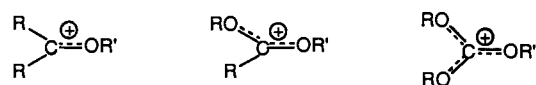
Carboxonium-Ionen wurden zum ersten Mal von Meerwein untersucht. Im Vergleich zu Alkyl-Kationen sind sie

stark stabilisiert^[17]. Sie vereinen die Charakteristika von Oxonium- und Carbenium-Ionen, wobei die ersteren überwiegen (Schema 9). Ergebnisse physikalischer (spektroskopischer) Untersuchungen sowie das chemische Verhalten rechtfertigen durchaus die Beschreibung als delokalisierte Ionen. Nach Perst^[14a, b] können Carboxonium-Ionen als „acid“ oder „neutral“ klassifiziert werden. Man kann sie als Carbenium-Ionen betrachten, in denen das carbokationische Zentrum Hydroxy-, Alkoxy- oder Aryloxy-substituenten trägt (Schema 9). In Abhängigkeit von der Zahl der an das



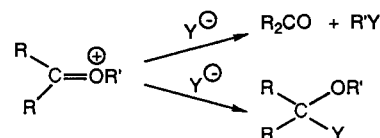
Schema 9. Oben: Mesomere Grenzstrukturen von protonierten/alkylierten Ketonen und Aldehyden. Unten: Formulierung als delokalisierte Carbenium-Ionen. R' = H, Alkyl, Aryl.

carbokationische Zentrum gebundenen Sauerstoffatome spricht man von primären, sekundären und tertiären Carboxonium-Ionen (Schema 10).



Schema 10. Primäre, sekundäre und tertiäre Carboxonium-Ionen. R' = H, Alkyl.

Carboxonium-Ionen sind ambidente Elektrophile, die sowohl den an das Sauerstoffatom gebundenen Liganden (H, Alkyl, Aryl) auf ein Nucleophil Y⁻ übertragen als auch das Nucleophil an das carbokationische Zentrum addieren können (Schema 11). Der carbokationische Charakter von

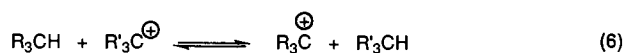


Schema 11. Carboxonium-Ionen als ambidente Elektrophile.

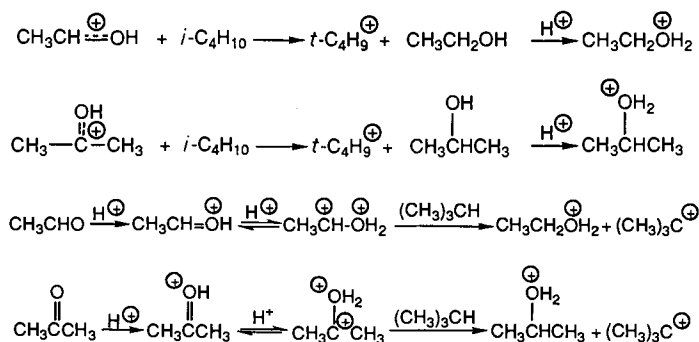
Carboxonium-Ionen ist wegen der starken Ladungsdelokalisierung durch den Beitrag der Oxonium-Resonanzstruktur nicht sehr ausgeprägt. Additionsreaktionen am carbokationischen Zentrum sind daher auf relativ starke Nucleophile beschränkt.

Acide Carboxonium-Ionen sind normalerweise effiziente Protonentransferreagentien. Ein nucleophiler Angriff am carbokationischen Zentrum wurde dagegen nur selten beobachtet; er führt in stark sauren Lösungen vorwiegend zu Umlagerung. Durch Protonierung oder Protosolvatation in supersauren Lösungen läßt sich jedoch die Reaktivität des carbokationischen Zentrums von Carboxonium-Ionen enorm erhöhen.

Trivalente Carbokationen (Carbenium-Ionen) sind seit langem als effiziente Hydridabstraktoren bekannt. Mit ihnen können beispielsweise aus tertiären Isoalkanen die entsprechenden Carbokationen erzeugt werden [Gl. (6)]. Im



Gegensatz dazu sind Carboxonium-Ionen als schwächere Elektrophile nicht in der Lage, in aprotischen Solventien (SO_2 oder SO_2ClF) Hydrid-Ionen aus Isoalkanen zu abstrahieren. Brouwer und Kiffen^[38] haben jedoch gezeigt, daß protonierter Acetaldehyd sowie protoniertes Aceton in 9:1-Mischungen aus HF und SbF_5 oder HF und BF_3 sehr leicht mit Isobutan unter Bildung des *tert*-Butyl-Kations reagieren. Hierfür wurde der in Schema 12 oben skizzierte Reaktionsmechanismus vorgeschlagen.



Schema 12. Oben: Mechanismusvorschlag für die Hydridabstraktion aus Isobutan durch Acetaldehyd oder Aceton in Supersäuren (nach [38]). Unten: Alternativer Mechanismusvorschlag unter Beteiligung von Dikationen.

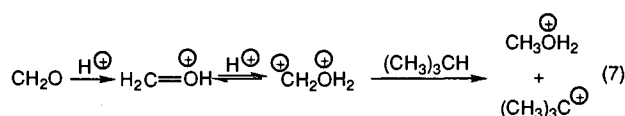
Brouwer und Kiffen stellten fest: „The hydride transfer from an alkane molecule to a hydroxycarbonium ion to form an alkylcarbenium ion and an alcohol molecule is thermodynamically a very unfavorable reaction. The equilibrium of this reaction as such would lie completely to the side of the starting compounds. It is the high degree of the protonation of the alcohol that renders the hydride transfer thermodynamically possible.“

Die geringe Reaktivität des carbokationischen Zentrums im Methylcarboxonium- $MeCHOH^+$ und im Dimethylcarboxonium-Ion Me_2COH^+ sowie thermodynamische Betrachtungen lassen es inzwischen als sehr wahrscheinlich scheinen, daß der in einem Überschuß an Supersäure beobachtete Hydridtransfer durch superelektrophile Spezies induziert wurde, d. h. durch die diprotonierten und nicht durch die monoprotonierten Formen von Acetaldehyd bzw. Aceton (Schema 12 unten).

Die Reaktionen unter Beteiligung diprotonierter Superelektrophile sind thermodynamisch günstiger, da sich der

protonierte Alkohol durch einen direkten Hydridtransfer und nicht durch Protonierung des Neutramoleküls bildet. Die diprotonierten Carbonylverbindungen reagieren dabei als extrem reaktive Superelektrophile.

Protonierter Formaldehyd reagiert auf ganz ähnliche Weise [Gl. (7)]. Wir beobachteten^[39], daß bei der Reaktion von

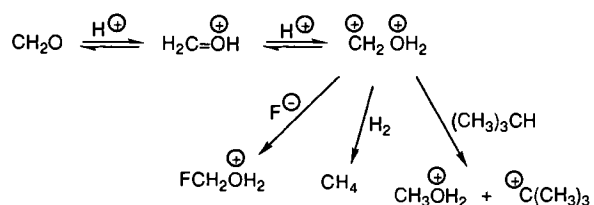


monomerem Formaldehyd mit 3:1-Mischungen aus HF und SbF_5 oder HSO_3F und SbF_5 (das etwas HF enthält) in SO_2ClF bei -78 bis $-40^\circ C$ protoniertes Fluormethanol $FCH_2OH_2^+$ entsteht. Damals nahmen wir an, daß die Reaktion über Fluormethanol verläuft, das nachfolgend protoniert wird [Gl. (8)]. Analog dazu lieferte die Reaktion mit HCl protoniertes Chlormethanol $ClCH_2OH_2^+$ ^[40].



Nach den Betrachtungen zu Schema 12 unten scheint es nunmehr möglich, daß auch Reaktion (8) über diprotonierten oder protosolvatisierten Formaldehyd verläuft. Dieses Superelektrophil würde F^- an sein extrem reaktives carbokationisches Zentrum addieren. Stabiles protoniertes Fluormethanol würde so auf direktem Wege gebildet.

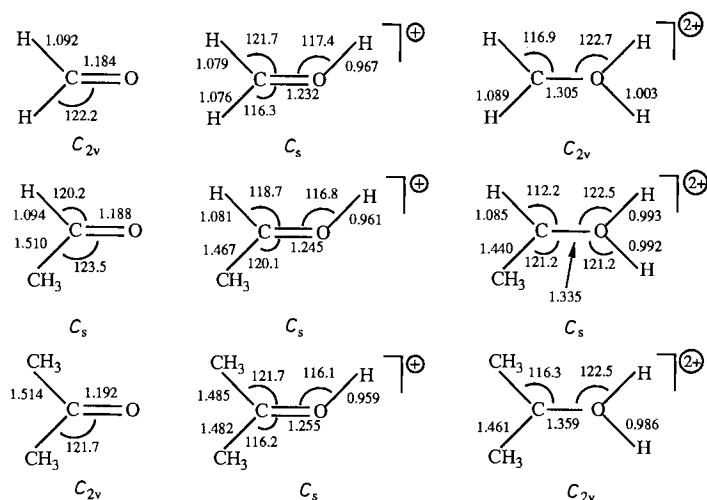
Formaldehyd wird bereits bei Raumtemperatur unter den für eine ionische Hydrierung erforderlichen Bedingungen leicht zum Methyloxonium-Ion (und anschließend zu Methan) reduziert^[22]. Man vermutet, daß auch in diesem Fall der carbokationische Charakter von monoprotoniertem Formaldehyd zu schwach ist, um die Reaktion auszulösen, und sie deshalb über diprotonierten Formaldehyd abläuft (Schema 13).



Schema 13. Reaktionen mit Formaldehyd in supersauren Medien.

Die Diprotonierung von Carbonylverbindungen wurde für Formaldehyd, Acetaldehyd und Aceton auch anhand quantenmechanischer Rechnungen untersucht (siehe Tabelle 1)^[20]. Dabei wurde gefunden, daß die Diprotonierung von Formaldehyd über Acetaldehyd zu Aceton thermodynamisch immer günstiger wird. Die optimierten Strukturen der neutralen, mono- und diprotonierten Carbonylverbindungen sind in Schema 14 abgebildet.

Auch Krivdin, Facelli et al.^[41] führten vor kurzem theoretische Untersuchungen zur Protonierung von Aceton durch und berechneten sowohl die NMR-Verschiebungen als auch die Kopplungskonstanten der mono- und der diprotonierten

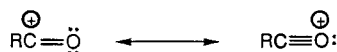


Schema 14. Optimierte Strukturen (HF/6-31G*) von neutralem, mono- und diprotoniertem Formaldehyd, Acetaldehyd und Aceton.

Spezies. NMR-spektroskopisch konnte diprotoniertes Aceton nicht nachgewiesen werden. Dies ist jedoch nicht verwunderlich, da die Gleichgewichtskonzentration sehr niedrig sein dürfte und ein schneller Austausch mit der monoprotinierten Form auch bei tiefen Temperaturen kaum eingefroren werden kann.

4. Protonierte oder Lewis-Säure-komplexierte Acyl-Dikationen

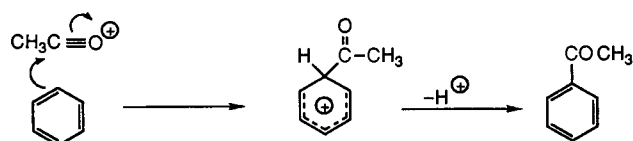
Acyl-Kationen sind relativ schwache Elektrophile, was in Anbetracht der Tatsache, daß sie am besten durch die mesomere Grenzstruktur eines linearen Carboxonium-Ions beschrieben werden (Schema 15), leicht verständlich ist^[42]. Bei



Schema 15. Mesomere Grenzstrukturen von Acyl-Kationen. Die rechte ist die dominierende.

der Reaktion mit geeigneten Nucleophilen wie π -Arenen oder Heteroatom-Nucleophilen wird ein bindendes π -Elektronenpaar des leicht polarisierbaren linearen Acyl-Kations zum Sauerstoff „verschoben“. Der Angriff des Nucleophils (Schema 16) wird von einer Abwinkelung des Kations unter Bildung eines leeren Orbitals am carbokationischen Zentrum begleitet. Es überrascht daher nicht, daß Acyl-Kationen wie das Acetyl-Kation nicht mit deaktivierten Arenen oder mit gesättigten Kohlenwasserstoffen reagieren.

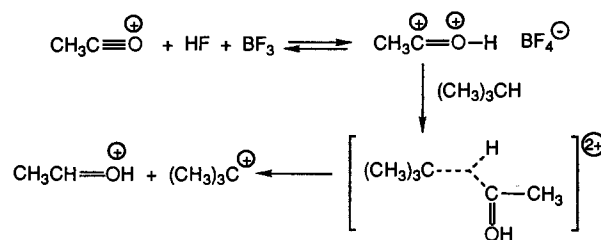
Unter stark sauren Bedingungen, d.h. bei einer Aktivierung des Acetyl-Kations zu einem Superelektrophil, werden diese Reaktionen jedoch stark beschleunigt. Beispielsweise



Schema 16. Nucleophiler Angriff an Acyl-Kationen am Beispiel der Acetylierung von Benzol.

wird die Friedel-Crafts-ähnliche Acetylierung von Benzol und Chlorbenzol mit Acetyliumhexafluoroantimonat $\text{MeCO}^+\text{SbF}_6^-$ erleichtert, wenn man statt des relativ schwach sauren $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ supersaures $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ als Medium verwendet: Nach Shudo^[43] verlaufen diese Umsetzungen in $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ selbst bei kurzen Reaktionszeiten (15–30 min) in hohen Ausbeuten (78–81 %), während in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ auch bei 10- bis 50fachen Reaktionszeiten die Ausbeuten nur 1–8 % betragen.

Brouwer und Kiffen^[44a] berichteten über den Hydridtransfer zwischen Isobutan und dem Acetyl-Kation, das durch Reaktion von Essigsäure mit einem Überschuß an HF-BF_3 erzeugt wurde. Wir wiederum zeigten^[44b], daß isolierte Acetyliumsalze in aprotischen Solventien wie SO_2 , SO_2ClF , AsF_3 und CH_2Cl_2 nicht auf diese Weise reagieren und daß ein Hydridtransfer zwischen Isobutan und dem Acetyl-Kation in der Gasphase mit $8.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ endotherm ist. Aller Wahrscheinlichkeit nach verläuft die Reaktion deshalb über eine Protonierung oder Protosolvation des Acetyl-Kations durch das supersaure HF-BF_3 -System (Schema 17).

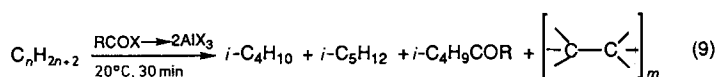


Schema 17. Mechanismus des Hydridtransfers zwischen MeCO^+ und Me_3CH in HF-BF_3 .

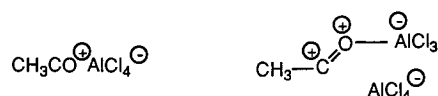
Das superelektrophile Protoacetyl-Dikation konnte NMR-spektroskopisch bisher nicht nachgewiesen werden. Im IR-Spektrum des Acetyl-Kations in Supersäuren trat jedoch eine Verschiebung der CO-Valenzschwingungsbande auf. Quantenmechanische Rechnungen zeigen, daß $\text{CH}_3\text{COH}^{2+}$ dem globalen Minimum auf der Energiehyperfläche entspricht. Dies ist in Einklang mit den Ergebnissen von massenspektrometrischen „Charge-stripping“-Experimenten, bei denen das $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^{2+}$ -Dikation nachgewiesen wurde^[45]. Interessanterweise ist das C-protonierte Isomer $^+\text{CH}_4-\text{C}^+=\text{O}$ nur $24.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ weniger stabil als die O-protonierte Form. $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^{2+}$ ist isoelektronisch zu diprotoniertem Diazomethan $\text{CH}_4\text{N}_2^{2+}$, das ebenfalls theoretisch untersucht wurde.

Außer durch Brønsted-Säuren lassen sich das Acetyl- und andere Acyl-Kationen auch durch Lewis-Säuren aktivieren. Während ein 1:1-Friedel-Crafts-Komplex aus CH_3COX und AlX_3 Alkane nicht zu isomerisieren vermag, erwies sich ein von Vol'pin et al.^[46, 47] untersuchter Komplex mit zwei Äquivalenten AlX_3 für die Isomerisierung gesättigter Kohlenwasserstoffe und andere elektrophile Reaktionen als extrem reaktiv [Gl. (9)].

Der $\text{CH}_3\text{COCl} \cdot 2 \text{AlCl}_3$ -Komplex wurde von Vol'pin als aprotische Supersäure bezeichnet. Die Ergebnisse legen na-

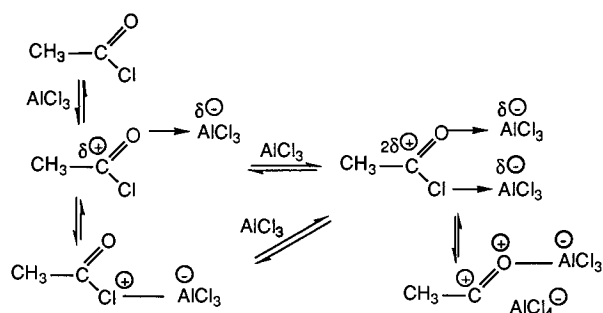


he, daß das Acetyl-Kation durch Koordination eines zweiten Moleküls AlX_3 an das Sauerstoffatom (Schema 18) sehr stark aktiviert wird. Dies entspricht einer Protonierung oder



Schema 18. Links: Friedel-Crafts-Komplex; rechts: Aktivierung durch ein zweites Molekül AlCl_3 .

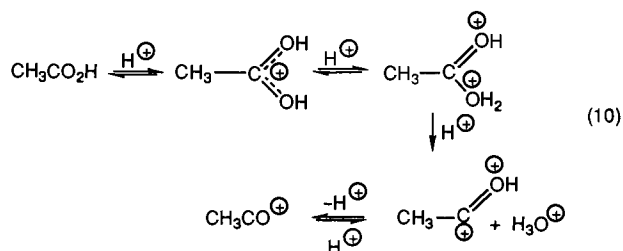
Protosolvation. Alternativ könnte die Ionisierung von Acetylchlorid mit einem Überschuß an AlCl_3 über eine zweizählige Koordination verlaufen (Schema 19).



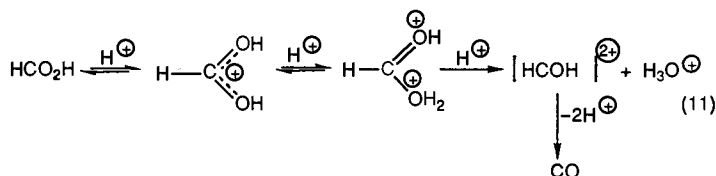
Schema 19. Aktivierung von Acetylchlorid über eine zweizählige Koordination von AlCl_3 .

5. Diprotonierte Carbonsäuren

Essigsäure und andere Carbonsäuren werden in Supersäuren am Carbonylsauerstoffatom protoniert und bilden stabile, NMR-spektroskopisch nachweisbare Carboxonium-Ionen. Bei Temperaturerhöhung setzt eine Spaltung zu den entsprechenden Acyl-Kationen ein. In einem Überschuß an Supersäure kann ein Gleichgewicht mit diprotonierten Spezies hierfür eine Rolle spielen [Gl. (10)]^[42].

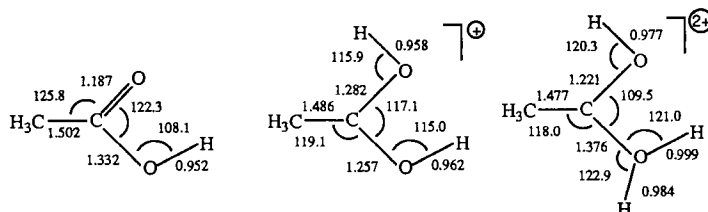


Die Protonierung von Ameisensäure in Supersäuren führt über die Bildung des Carboxonium-Ions bei tiefen Temperaturen zur Abspaltung von Kohlenmonoxid. Ein Formyl-Kation als Zwischenstufe ist NMR-spektroskopisch nicht



nachweisbar (siehe Abschnitt 7). Auch hier könnten diprotonierte Spezies über ein Gleichgewicht beteiligt sein [Gl. (11)].

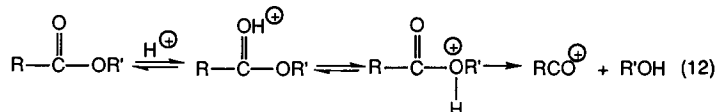
Die Protonierung und Diprotonierung von Ameisensäure und Essigsäure waren auch Gegenstand theoretischer Untersuchungen (siehe Tabelle 1)^[40]. In Schema 20 sind die optimierten Strukturen von neutraler, mono- und diprotonierter Essigsäure zum Vergleich abgebildet.



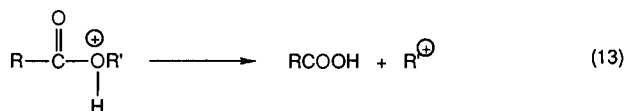
Schema 20. Berechnete Gleichgewichtsstrukturen von neutraler, mono- und diprotonierter Essigsäure.

6. Diprotonierte Ester

Bei der säurekatalysierten Hydrolyse von Estern [Gl. (12)] wird ein Gleichgewicht zwischen Acyl- und Alkylsauerstoff-Protonierung angenommen. Die Spaltung der Acyl-Sauer-

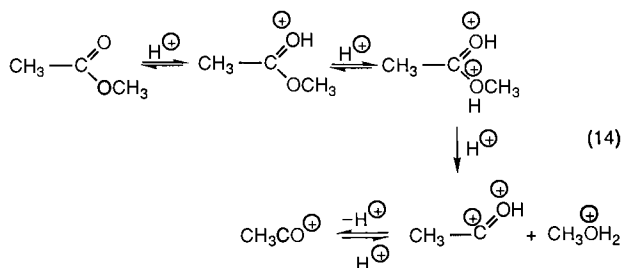


stoff-Bindung erfolgt über die am Alkylsauerstoffatom protonierte Spezies. Eine Spaltung der Alkyl-Sauerstoff-Bindung tritt ein, wenn das entstehende Carbokation R'^+ genügend stabilisiert ist [Gl. (13)].



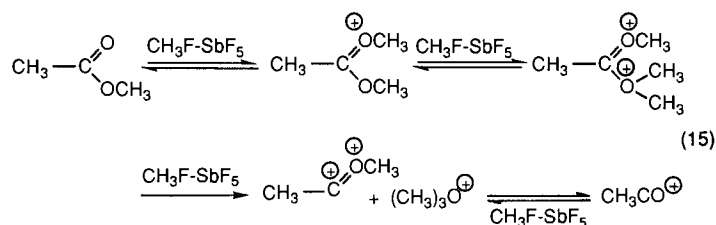
Am Carbonylsauerstoffatom protonierte Ester wurden unter supersauren Bedingungen beobachtet und untersucht^[6]. Die isomeren Acyloxonium-Ionen wurden als Zwischenstufen vorgeschlagen, ließen sich jedoch bisher spektroskopisch nicht fassen. Man nahm an, daß sie in Gegenwart von Nucleophilen rasch zu den entsprechenden Produkten weiterreagieren.

In supersauren Lösungen, in denen Ester vollständig am Carbonylsauerstoffatom protoniert vorliegen, können di-



protonierte Spezies an ihrer Protolyse beteiligt sein. Dies ist exemplarisch für Methylacetat in Gleichung (14) dargestellt.

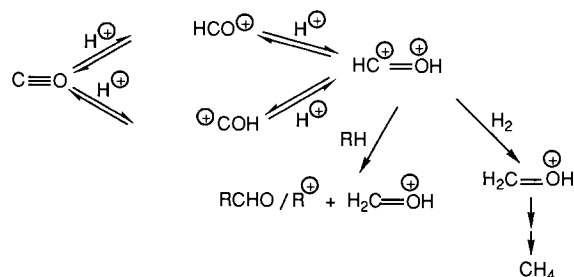
Ein analoges Verhalten zeigt sich bei der Methylierung von Methylacetat mit dem sehr reaktiven Methylfluorid-Antimonpentafluorid-Komplex [Gl. (15)].



7. Diprotoniertes Kohlenmonoxid

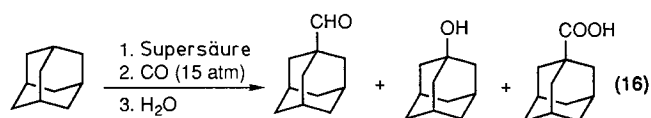
Die Protonierung von Kohlenmonoxid am C-Atom führt zum Formyl-Kation HCO^+ . Die energetisch ungünstigere Protonierung am O-Atom ergibt das Isoformyl-Kation ^+COH . Beide sind in der Gasphase stabil, und das Isoformyl-Kation wurde auch im interstellaren Raum nachgewiesen^[48]. Keines der beiden Ionen konnte jedoch in supersauren Lösungen, in denen die Mehrzahl der Acyl-Kationen stabil und problemlos zu untersuchen ist, bisher NMR-spektroskopisch identifiziert werden^[42]. Als Grund dafür, daß alle Versuche, ein statisches Formyl-Kation ^1H -NMR-spektroskopisch nachzuweisen, bisher fehlschlagen, wurde ein rascher Wasserstoffaustausch angenommen, der auch bei tiefen Temperaturen nicht eingefroren werden kann. ^{13}C -NMR-Untersuchungen ergaben einen schnellen intermolekularen Austausch über das „Protoformyl“-Dikation (diprotoniertes Kohlenmonoxid), das durch Protonierung des Monokations entsteht^[49].

Die Existenz des Protoformyl-Dikations würde auch die hohe Reaktivität von Kohlenmonoxid in supersauren Medien erklären (Schema 21). Mit gesättigten Kohlenwasser-



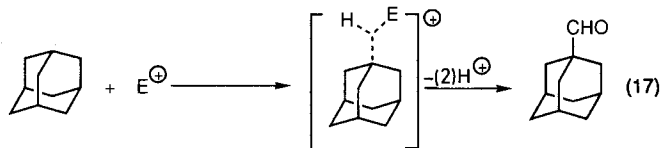
Schema 21. Reaktionen mit CO in supersauren Medien.

stoffen entstehen sowohl carbonylierte als auch formylierte Produkte. Adamantan beispielsweise reagiert in supersauren Lösungen unter Druck mit CO zu einem Gemisch aus 1-Adamantancarbaldehyd, 1-Adamantanol und 1-Adamantancarbonsäure [Gl. (16)]^[50]. Letztere sind die erwarteten



Koch-Haaf-Produkte, die über das durch Hydridabstraktion gebildete Brückenkopf-1-Adamantyl-Kation entstehen.

Die Ausbeute an 1-Adamantancarbaldehyd steigt von 9.1 über 14.5 auf 21 %, wenn man von $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ als Säure über $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}-\text{B}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$ zu $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$ übergeht. Die Steigerung der Ausbeute mit zunehmender Acidität spricht dafür, daß die C-H-Bindung von Adamantan direkt durch das Formyl-Kation oder wahrscheinlicher durch das reaktivere protosolvatisierte Dikation formyliert wird [Gl. (17) mit $\text{E}^+ = \text{HCO}^+$ oder HCOH^{2+}]. Wie im Falle des Acetyl-Kations (siehe Abschnitt 4) würde man erwarten, daß das lineare Formyl-Kation selbst zu unreaktiv ist, um C-H- σ -Bindungen anzugreifen.

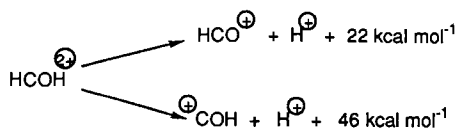


Alternativ könnte 1-Adamantancarbaldehyd aus dem bei der Koch-Reaktion entstehenden 1-Adamantanoyl-Kation (oder aus dessen protosolvatisierter Form) gebildet werden, indem letzteres ein Hydrid-Ion von überschüssigem Adamantan abspaltet. Dieser Reaktionsweg wurde durch Markierungsexperimente unter Verwendung von 1,3,5,7-Tetra-deuterioadamantan ausgeschlossen, da kein signifikanter Deuteriumeinbau in die CHO-Gruppe festzustellen war^[50].

Man kann annehmen, daß es sich bei dem tatsächlichen Formylierungsmittel entweder um das protosolvatisierte Formyl-Kation oder um das Formyl-Dikation handelt, die in supersauren Medien im Gleichgewicht vorliegen. Eine Protosolvatation kann das Formyl-Kation in ein hochreaktives Molekül überführen. Tatsächlich ergab die Formylierung von Toluol (T) und Benzol (B) mit CO in dem stark sauren Medium $\text{HF}-\text{SbF}_5$ bei -95°C ^[51] ein k_T/k_B -Verhältnis von nur 1.6 und einen erhöhten Anteil an *ortho*-Substitutionsprodukt. In dem weniger aciden System $\text{HF}-\text{BF}_3$ betrug das k_T/k_B -Verhältnis bei einer Reaktionstemperatur von 0°C dagegen 860, und man erhielt überwiegend das *para*-Substitutionsprodukt. Dies weist darauf hin, daß das Formylierungsmittel im ersten Fall sehr stark aktiviert sein muß^[52], da es kaum zwischen Benzol und Toluol unterscheidet.

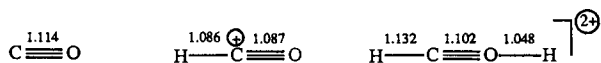
Bei der Formylierung von Arenen wie Benzol und Toluol mit HCOF und einem Überschuß an BF_3 beobachtet man Substratselektivität ($k_T/k_B = 36$) und erhält vermehrt *ortho*-Substitutionsprodukte^[51]. Dies läßt sich durch Lewis-Säure-Komplexierung des Formyl-Kations erklären ($\text{HCO}^+ \rightarrow \text{BF}_3$). Das durch überschüssige Lewis-Säure komplexierte Formyl-Kation ist reaktiver als das Formyl-Kation selbst oder der 1:1 Komplex aus HCOF und BF_3 und erinnert an Vol'pins $\text{RCOCl} \cdot 2\text{AlCl}_3$ -System^[46, 47].

Die Protonierung von Kohlenmonoxid zum Formyl- oder Isoformyl-Kation ist exotherm. Rechnungen zufolge ist das Formyl-Kation 38 kcal mol^{-1} stabiler als das Isoformyl-Kation. Da jedoch die Aktivierungsbarriere für die Umlagerung in das Formyl-Kation zu 36 kcal mol^{-1} berechnet wurde (MP3/6-31G**) ^[53, 54], sollte das Isoformyl-Kation, wenn es sich einmal gebildet hat, eine relativ langlebige Spezies sein. Auch für die Deprotonierung des Dikations (Schema 22) bestehen beträchtliche kinetische Barrieren.



Schema 22. Reaktionsenergien der Deprotonierung des Formyl-Dikations.

In Tabelle 1 sind auch die auf dem MP2/6-31G**/6-31G*-Niveau berechneten Energien von neutralen, mono- und diprotoniertem CO sowie die entsprechenden Protonenaffinitäten und Enthalpien aus isodesmischen Reaktionen zusammengefasst. Die auf dem HF/6-31G*-Niveau optimierten Strukturen zeigt Schema 23. Auch nach den quantenmecha-

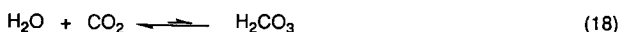


Schema 23. Optimierte Strukturen von neutralem, mono- und diprotoniertem CO, jeweils mit $C_{\infty v}$ -Symmetrie.

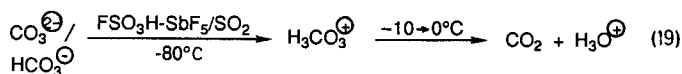
nischen Rechnungen ist das Protoformyl-Dikation kinetisch stabil^[53]; es wurde auch massenspektrometrisch nachgewiesen^[55]: Bei diesem Dikation, das mit 1.102 Å eine sehr kurze C-O-Bindung aufweist, beträgt die Aktivierungsenergie für die Deprotonierung mehr als 20 kcal mol⁻¹.

8. Protonierung und Diprotonierung von Kohlensäure und Kohlendioxid

Kohlensäure nimmt in der Natur eine außerordentlich wichtige Stellung ein. Das Gleichgewicht zwischen Kohlendioxid und Wasser [Gl. (18)] und dessen Bedeutung sind hinlänglich bekannt.

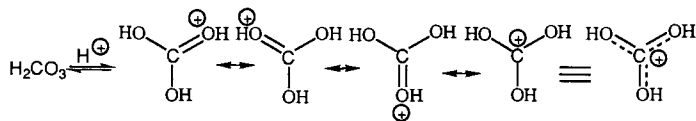


Obwohl Carbonate zu den am häufigsten vorkommenden Mineralien auf der Erde gehören, ist die freie Kohlensäure spektroskopisch nur schwer nachweisbar. Lediglich eine NMR-Untersuchung des Ether-Komplexes $\text{H}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ist bekannt^[56]. In supersauren Medien dagegen ist protonierte Kohlensäure bemerkenswert stabil^[57]. Sie bildet sich, wenn man Carbonate oder Hydrogencarbonate in FSO_3H - SbF_5 oder anderen Supersäuren löst. Erst oberhalb von ca. 0 °C zersetzt sie sich in diesen Lösungen zu Kohlendioxid und Hydronium-Ionen [Gl. (19)]. Das Hexafluoroantimonat



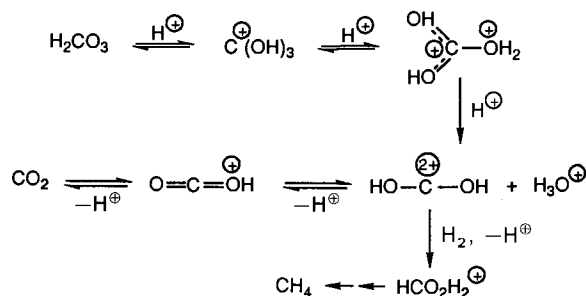
von H_3CO_3^+ ist sogar isolierbar. Die Stabilität der protonierten Kohlensäure lässt sich über die enge Analogie zum Guanidinium-Ion erklären. Beide Verbindungen sind hoch resonanzstabilisiert (Schema 24).

Das Guanidinium-Ion wird in supersauren Lösungen zu einem Dikation protoniert, das NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde. Auch protonierte Kohlensäure kann



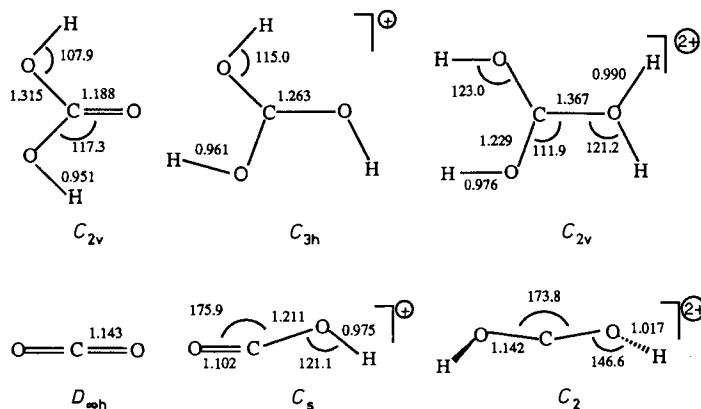
Schema 24. Mesomere Grenzstrukturen von protonierter Kohlensäure.

sehr leicht ein zweites Mal protoniert werden^[58]. Quantenchemische Rechnungen belegen die Ähnlichkeit zwischen diprotoniertem Guanidin und diprotonierter Kohlensäure. Wegen des schnelleren Protonenaustausches (Schema 25) konnte bisher jedoch NMR-spektroskopisch kein statisches $\text{H}_4\text{CO}_3^{2+}$ -Dikation nachgewiesen werden. Die Beobachtung, daß Kohlensäure in supersauren Medien unter bestimmten Bedingungen carboxylierend wirkt oder leicht zu Methan reduziert wird, ist deshalb wichtig, weil sie auf das intermediäre Auftreten von protoniertem (diprotoniertem) Kohlendioxid hinweist (Schema 25). Auch die protische Spaltung von Kohlensäure zu Kohlendioxid läßt auf eine Beteiligung von protoniertem und diprotoniertem CO_2 , d.h. $\text{O}=\text{C}=\text{OH}^+$ bzw. $\text{HO}=\text{C}=\text{OH}^{2+}$, schließen. Koch und Schwarz untersuchten als erste $\text{CO}_2\text{H}_2^{2+}$ mit ab-initio-Rechnungen^[59].



Schema 25. Gleichgewichte und Reaktionen mit protonierter und diprotonierter Kohlensäure.

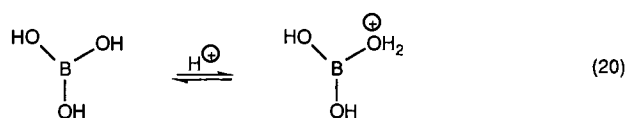
Die Ergebnisse unserer Berechnungen zu Kohlensäure und Kohlendioxid in neutraler, mono- und diprotonierter Form sind ebenfalls in Tabelle 1 enthalten. Die auf dem HF/6-31G*-Niveau optimierten Strukturen zeigt Schema 26. Die Mono- und Diprotonierung von Kohlendioxid bewirkt eine gewisse Abwinkelung des Moleküls, so daß sich reaktive Carboxylierungsmittel bilden.



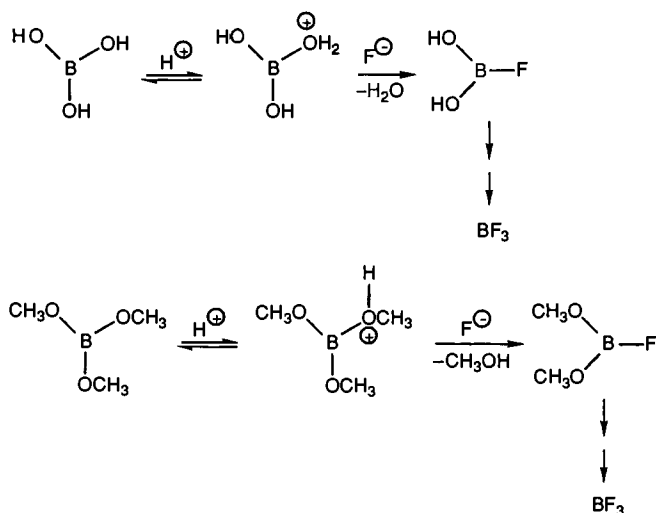
Schema 26. Optimierte Strukturen von Kohlensäure und Kohlendioxid in neutraler, mono- und diprotonierter Form.

Die protonierten und diprotonierten Kohlensäure- und Kohlendioxidspezies sind möglicherweise auch für biologische Carboxylierungsprozesse von Bedeutung. Das Verhalten in stark aciden Solventien kann zwar nicht auf in-vivo-Bedingungen übertragen werden, doch sind hier entsprechende multidentate Wechselwirkungen mit Enzymen denkbar.

Das Bor-Analogon der diprotonierten Kohlensäure ist die protonierte Borsäure [Gl. (20)]. Sie wurde von Attina, Caca-



ce und Ricci in der Gasphase untersucht^[60]. In Lösung reagiert Borsäure^[61] oder Trimethylborat^[59] mit HF oder mit Fluorsulfonsäure, der HF zugesetzt ist, sehr leicht zu Bortrifluorid. Dies weist darauf hin, daß die Reaktion über protonierte Borsäure bzw. protoniertes Trimethylborat verläuft. Durch Protonierung wird die Reaktivität der schwachen Lewis-Säure H_3BO_3 gegenüber Nucleophilen wie F^- enorm gesteigert (Schema 27).



Schema 27. Erhöhung der Nucleophilie von Borsäure und Trimethylborat durch Protonierung.

9. Sulfonium-, Selenonium- und Telluronium-Dikationen

Ähnlich wie Oxonium- können auch Sulfonium-Ionen in Supersäuren zu den entsprechenden Superelektrophilen protoniert oder protosolvatisiert werden [Gl. (21)]. Die Stamm-



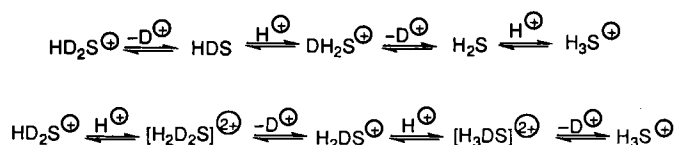
verbindung der Sulfonium-Ionen ist das Trihydrosulfonium-Ion, d. h. protoniertes H_2S . Es wurde sowohl in supersaurem $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5/\text{SO}_2$ bei niedrigen Temperaturen ^1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesen als auch in der Gasphase massenspektrometrisch untersucht^[62]. Christe^[63] gelang es,

$\text{H}_3\text{S}^+\text{SbF}_6^-$ bei niedrigen Temperaturen als weißen, kristallinen Feststoff zu isolieren. Mit Wasser reagiert die Verbindung unter Freisetzung von H_2S . Der pyramidale Bau des Sulfonium-Ions **3** wurde durch sein Schwingungsspektrum bestätigt^[63].



Ähnlich wie beim Hydronium-Ion^[37] liegt auch beim Sulfonium-Ion in Supersäuren ein schneller H/D-Austausch zwischen den Isotopomeren vor, der ^1H -NMR-spektroskopisch beobachtet wurde^[64]. Wenn man die Acidität erhöht, indem man von $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SO}_2$ über die 4:1- zur 1:1-Mischung aus FSO_3H und SbF_5/SO_2 geht, wird der H/D-Austausch erheblich beschleunigt.

Wiederum sind zwei Mechanismen für diesen H/D-Austausch möglich (Schema 28): eine Deprotonierung/Dedeutierung der Ionen zu Schwefelwasserstoff, der durch das Säuresystem reprotoniert/redeutert wird, oder eine Protonierung/Deuterierung isotopomerer Sulfonium-Ionen zu Dikationen wie **4** und deren Deprotonierung/Dedeutierung. Nur anhand des beobachteten Isotopenaustausches kann nicht eindeutig zwischen den beiden Mechanismen entschieden werden. Daß mit zunehmender Säurestärke der magischen Säure (von 4:1 auf 1:1) der Austausch schneller wird, stützt jedoch den Mechanismus, an dem $\text{H}_4\text{S}_2^{2+} **4** beteiligt ist. Der H_0 -Wert des 1:1-Systems beträgt -21.5 , der des 4:1-Systems ca. -18 . Würde der Isotopenaustausch über H_2S erfolgen, sollte er mit zunehmender Säurestärke langsamer werden, da die Dissoziation von H_3S^+ erschwert würde. NMR-Untersuchungen zufolge gibt es außerdem keinerlei Anzeichen dafür, daß H_3S^+ in supersauren Lösungen mit dem Neutramolekül im Gleichgewicht steht.$



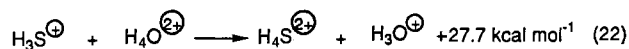
Schema 28. Mechanismen für den H/D-Austausch von H_2S in Supersäuren.

Um Struktur und Stabilität von $\text{H}_4\text{S}_2^{2+} **4** zu untersuchen, wurden ab-initio-Rechnungen mit dem GAUSSIAN-Programm von Pople durchgeführt. Die isoelektronischen Moleküle der ersten Langperiode BH_4^- , CH_4 , NH_4^+ ^[65] und das bereits diskutierte H_4O^{2+} sowie die entsprechenden der zweiten Langperiode, AlH_4^- , SiH_4 , PH_4^+ ^[66] und $\text{H}_4\text{S}_2^{2+}$ ^[67], sollten alle tetraedrisch gebaut sein. Tatsächlich entspricht auf dem HF/6-31G*-Niveau das T_d -Isomer von $\text{H}_4\text{S}_2^{2+}$ einem Minimum.$

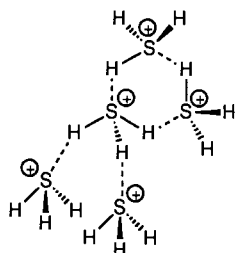
$\text{H}_4\text{S}_2^{2+}$ ist thermodynamisch nicht stabil; die Deprotonierung ist mit einem Energiegewinn von $59.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ verbunden. Allerdings wurde eine Aktivierungsenergie von $25.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ berechnet, so daß $\text{H}_4\text{S}_2^{2+}$ eine beträchtliche kinetische Stabilität zeigt. Die Bildungswärme von $\text{H}_4\text{S}_2^{2+}$ wird auf ca. $584 \text{ kcal mol}^{-1}$ geschätzt.

Die S-H-Bindung in der tetraedrischen Struktur ist 1.396 Å lang.

Der Vergleich von H_4S^{2+} und H_4O^{2+} unter thermodynamischen Gesichtspunkten legt nahe, daß H_4S^{2+} leichter aus H_3S^+ zugänglich sein müßte als H_4O^{2+} aus H_3O^+ [Gl. (22)]. Vermutlich läßt sich beim größeren Schwefelatom



die zusätzliche Ladung besser verteilen. Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß sich die Rechnungen auf isolierte Moleküle in der Gasphase beziehen, in der eine Protonierung von H_3S^+ thermodynamisch ungünstig ist. In der flüssigen Phase kann jedoch Assoziation (Clusterbildung) stabilisierend wirken, so daß in supersauren Lösungen sehr strukturierte, dikationenähnliche Spezies mit C_{3v} -Symmetrie vorliegen könnten (Schema 29).



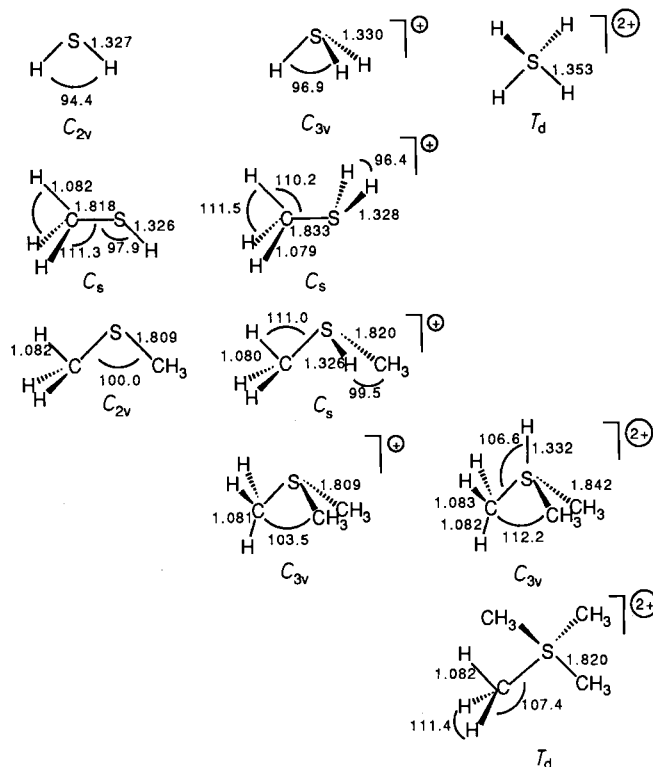
Schema 29. Mögliche Stabilisierung von H_4S^{2+} durch H_3S^+ -Ionen in Supersäuren.

Berechnungen für das planare H_4S^{2+} -Dikation ergaben, daß dieses D_{4h} -Isomer $245 \text{ kcal mol}^{-1}$ weniger stabil als das T_d -Isomer ist. Dieser Wert ist im Vergleich zur Energiedifferenz von $94.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ zwischen den entsprechenden H_4O^{2+} -Isomeren erstaunlich groß. Obwohl planares H_4S^{2+} thermodynamisch sehr instabil ist, entspricht es einem lokalen Minimum auf der Energiehyperfläche^[68]. Überraschenderweise sind die S-H-Bindungen in planarem H_4S^{2+} (1.379 Å) um 0.017 Å kürzer als im T_d -Isomer. Während man tetraedrisches H_4S^{2+} als diprotonierte Form von Sulfan H_2S betrachten kann, handelt es sich bei planarem H_4S^{2+} eher um dioxidiertes Sulfuran H_4S .

Trialkylsulfonium-Ionen sind allenfalls schwache Alkylierungsmittel und nicht imstande, aromatische Kohlenwasserstoffe zu alkylieren. Laali et al.^[69] konnten jedoch zeigen, daß sie in Supersäuren, ähnlich wie die Oxonium-Analoga, enorm aktiviert werden und ohne weiteres aromatische Verbindungen alkylieren [Gl. (23)]. Dies weist auf eine protische Aktivierung der Sulfonium-Ionen unter Bildung der Dikationen hin.



Tabelle 1 enthält die quantenchemisch berechneten Energien^[20a] und Protonenaffinitäten für eine Reihe von neutralen mono- und diprotonierten Sulfanen. Es zeigt sich, daß die diprotonierten Sulfane wesentlich stabiler als ihre Oxo-Ana-

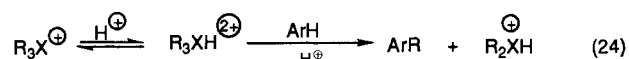


Schema 30. Auf dem HF/6-31G*-Niveau optimierte Strukturen der stabilsten Isomere freier, mono- und diprotonierter oder -methylierter Schwefelbasen.

loga sind. Die optimierten Strukturen sind in Schema 30 abgebildet.

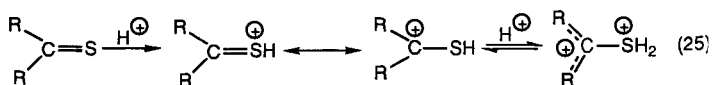
Das Tetrahydroselenonium-Dikation H_4Se^{2+} wurde von Radom^[68a] theoretisch untersucht. Experimentelle Studien liegen allerdings bisher nicht vor.

Laali et al.^[69] befaßten sich mit der durch Supersäuren katalysierten Alkylierung von Arenen durch Trialkylselenonium- und -telluronium-Ionen. Die Autoren folgerten, daß die Ionen – ähnlich wie bereits für die Alkylierung mit Trialkyloxonium- und Trialkylsulfonium-Ionen diskutiert (siehe Abschnitt 3 und oben) – durch eine weitere Protonierung zu den entsprechenden Onium-Dikationen aktiviert werden und auf diese Weise eine Alkylierung der Arene möglich wird [Gl. (24), $\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$].

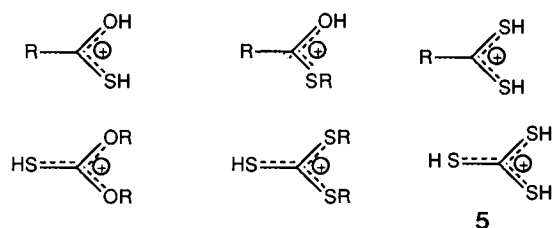


10. Diprotonierung/Dialkylierung von Thiocarbonylverbindungen, Thiocarbonsäuren, Thiokohlensäuren und Carbonylsulfid

In Supersäuren werden Thioketone protoniert und können ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersucht werden^[70]. Die Erhöhung der elektrophilen Reaktivität der Ionen durch überschüssige Supersäure weist auf deren weitere Protonierung gemäß Gleichung (25) hin.

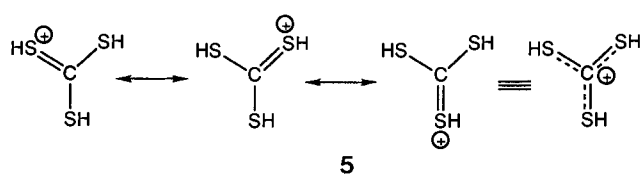


Auch Thiocarbonsäuren werden in supersaurem Medium protoniert^[71] und bilden, ähnlich wie die Sauerstoff-Analoga, stabile Ionen (Schema 31). Ebenso werden Trithiocarbo-

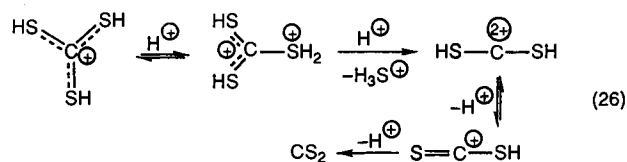


Schema 31. Mesomeriestabilisierte monoprotonierte Thiocarbonsäuren und Thiokohlensäuren sowie deren Ester.

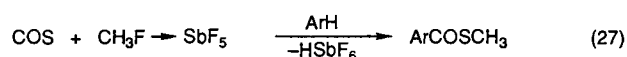
nate durch Supersäuren sehr leicht in protonierte Trithiokohlensäure **5** überführt^[72], die auch durch Spaltung von Dialkyltrithiocarbonaten zugänglich ist.



Es gibt Hinweise, daß die bei höheren Temperaturen einsetzende Freisetzung von Schwefelkohlenstoff über ein Gleichgewicht mit diprotonierter Trithiokohlensäure erfolgt [Gl. (26)]. Bei dieser protischen Spaltung soll zuerst di- und anschließend monoprotonierter Schwefelkohlenstoff entstehen.



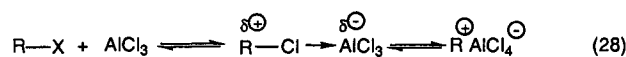
Die Protonierung von Schwefelkohlenstoff und Carbonylsulfid in Supersäuren wird von einer raschen Oxidation der Verbindungen begleitet. Mit dem $\text{CH}_3\text{F}\cdot\text{SbF}_5$ -Komplex konnte COS jedoch methyliert werden und erwies sich dann als sehr reaktives elektrophiles Thiocarboxylierungsmittel für Arene [Gl. (27)]^[73].



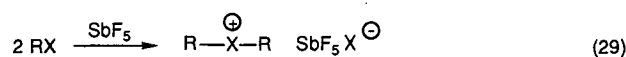
11. Protonierte/alkylierte Dialkylhalonium-Dikationen

In Gegenwart von Lewis-Säuren sind Halogenalkane wirksame Alkylierungsmittel. Bereits 1877 hatten Friedel und Crafts die katalytische Wirkung von wasserfreiem Aluminiumchlorid bei Alkylierungsreaktionen entdeckt (Friedel-Crafts-Reaktionen)^[74]. Nach dem gegenwärtigen Kenntnisstand verläuft die Reaktion über die Koordination

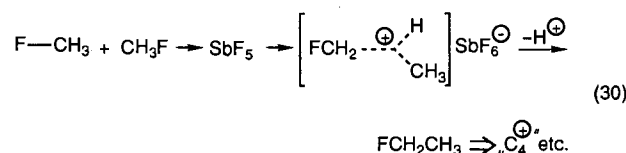
eines freien Elektronenpaares des Halogensubstituenten an die Lewis-Säure, so daß ein polarisierter Donor-Acceptor-Komplex oder ein Alkylcarbenium-Ionenpaar gebildet wird [Gl. (28), $\text{X} = \text{Cl}$]. Dies ist abhängig von der Art des Halo-



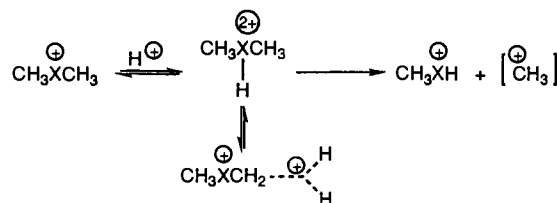
genalkans, der Lewis-Säure und des Reaktionsmediums. Wird in schwach nucleophilen Solventien (SO_2 , SO_2ClF etc.) eine sehr starke Lewis-Säure wie SbF_5 im Überschuß zugegeben, so erhält man Alkyl-Kationen als persistente, langlebige Spezies^[75, 76]. Setzt man im Gegensatz dazu das Halogenalkan im Überschuß ein, dann wird dieses selbst alkyliert, und es bilden sich Dialkylhalonium-Ionen, die oft in Form stabiler Salze isolierbar sind [Gl. (29), $\text{X} = \text{Cl}$, Br , I].



Fluoralkane dagegen reagieren wegen der hohen Elektro-negativität des Fluors nicht zu Dialkylfluoronium-Ionen. Statt dessen wird eine C-H- (oder C-C-)Bindung alkyliert. Beispielsweise führt dies bei Fluormethan gemäß Gleichung (30) zur Selbstkondensation^[77].

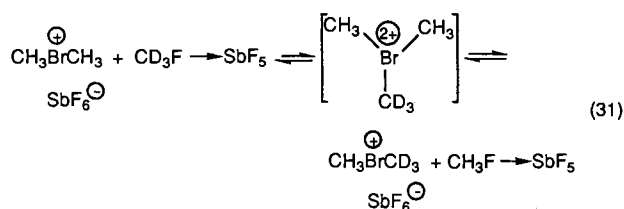


Halogenmethane stellen einen Spezialfall dar. Da die Bildung des „nackten“ Methyl-Kations energetisch extrem ungünstig ist, ließ sich ein persistentes Methyl-Kation bisher in supersauren Medien nicht nachweisen. Statt dessen bilden sich polarisierte Donor-Acceptor-Komplexe oder Dimethylhalonium-Ionen. Letztere zeigen in supersauren Medien eine stark erhöhte Reaktivität. Man nimmt an, daß hierfür eine protische oder elektrophile Aktivierung am freien Elektronenpaar des Halogensubstituenten ursächlich ist (Schema 32).



Schema 32. Mögliche Erklärung für die starke Reaktivitätssteigerung bei der Methylierung mit Halogenmethanen in Supersäuren.

Bei der Reaktion des Dimethylbromonium-Ions mit dem deuterierten Komplex $\text{CD}_3\text{F}\cdot\text{SbF}_5$ beobachtet man einen Methylgruppenaustausch, der auf die Bildung eines Super-elektrophils durch weitere Alkylierung am Br-Atom [Gl. (31)] hinweist^[59].



12. Protonierte oder Lewis-Säure-komplexierte Halogencarbenium-Dikationen und ihre Analoga

Nicht nur Onium- und Carboxonium-Ionen, sondern auch bestimmte heteroatomsubstituierte Carbokationen werden in Supersäuren protisch aktiviert.

Trivalente Alkyl-Kationen (Trialkylcarbenium-Ionen) R_3C^+ mit einem Elektronensextett am carbokationischen Zentrum sind sehr starke Elektrophile. Der formale Elektronenmangel am carbokationischen Zentrum wird jedoch durch Elektronendonorsubstituenten verringert. Neben π -Donoren wie Arenen und Vinylgruppen, die durch konjugative Wechselwirkungen stabilisieren, oder n -Donoren wie Halogen-, Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefelatomen, die über eine n - p -Rückbindung wechselwirken, kommen auch σ -Donoren (Alkyl-, Cycloalkylgruppen etc.), die durch Hyperkonjugation über C-H- oder C-C-Bindungen zur Delokalisation der Ladung beitragen, als Substituenten in Frage. Nur im Falle des Methyl-Kations fehlen solche stabilisierenden Wechselwirkungen, weshalb CH_3^+ das elektrophilste aller Alkyl-Kationen ist und in kondensierter Phase nicht beobachtet werden kann (zumindest nicht mit spektroskopischen Methoden wie NMR, IR etc.). Die meisten anderen Alkyl-Kationen sind in supersaurem Medium als stabile, langlebige Spezies nachweisbar, wobei allerdings primäre und sekundäre Alkyl-Kationen rasch in die entsprechenden stabileren tertiären bzw. sekundären isomeren Ionen umlagern. Stabile Carbokationen waren Gegenstand mehrerer Übersichten, auf die der Leser für weitere Informationen verwiesen sei^[3, 6, 78].

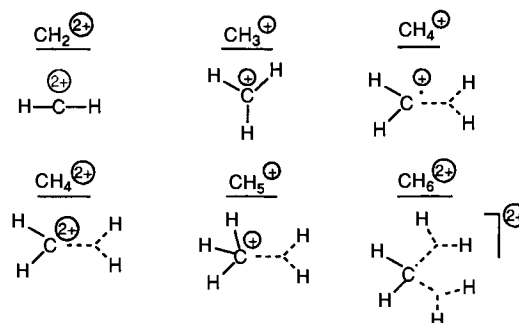
1972 schlug ich vor^[79], Carbokationen in zwei Kategorien einzuteilen: trivalente Carbokationen (Carbenium-Ionen) mit dem Methyl-Kation CH_3^+ als Stammverbindung und fünffach (oder höher) koordinierte Carbokationen (Carbonium-Ionen) mit dem Methonium-Ion CH_5^+ als Stammverbindung. Erstere werden üblicherweise als klassische, letztere als nichtklassische Ionen bezeichnet.

Die Protonierung von Methan zu CH_5^+ **1** wurde sowohl theoretisch als auch experimentell untersucht. CH_5^+ wurde in supersauren Matrices mit ESCA-Spektroskopie untersucht^[80]. Die Diprotonierung von Methan zu CH_6^{2+} wurde ebenfalls studiert^[81]. Schmidbaur et al. gelang es, ein dem CH_5^+ analoges Pentakis(triphenylphosphanaurio)-methonium-Salz herzustellen [Gl. (32), HMPA = Hexamethylphosphorsäuretriäthyläther] und dessen Kristallstruktur zu bestimmen^[82b]. Außerdem erhielten sie auch ein dem CH_6^{2+} **1** analoges Salz^[81a].

Bei massenspektrometrischen Untersuchungen von CH_4 ist das CH_4^+ -Radikalkation das Molekülion. Theoretische

Untersuchungen von uns^[83a] wiesen erstmals auf seine planare Struktur (siehe Schema 33) hin. Stahl, Schwarz, Vogel et al.^[83b] untersuchten CH_4^+ , CH_4^{2+} und CH_5^{2+} experimentell in der Gasphase sowie mit ab-initio-MO-Methoden. Das planare CH_4^{2+} -Dikation wurde auch von Wang und Radom theoretisch untersucht^[83c].

An dieser Stelle seien die stabilsten Strukturen der C_1 -Stammcarbokationen CH_2^{2+} , CH_3^+ , CH_4^+ , CH_4^{2+} , CH_5^+ und CH_6^{2+} in Erinnerung gerufen (Schema 33). CH_5^+ und CH_6^{2+}

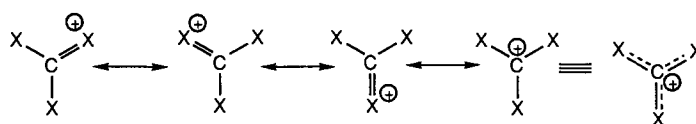


Schema 33. Stabilste Strukturen der C_1 -Carbokationen.

sind durch Protonierung bzw. Diprotonierung von Methan zugänglich. Durch H_2 -Abspaltung aus CH_6^{2+} erhält man CH_4^{2+} . Das Radikalion CH_4^+ entsteht dagegen durch Abspaltung eines Elektrons aus Methan. Das CH_2^{2+} -Dikation wurde sowohl experimentell in der Gasphase als auch theoretisch untersucht^[84]. Es gibt Hinweise, daß substituierte Analoga von CH_2^{2+} in supersauren Systemen gebildet werden (siehe unten).

Während das freie Methyl-Kation CH_3^+ in Lösung nicht nachweisbar ist, konnten alkyl- oder halogensubstituierte Analoga wie Me_2CH^+ , Me_3C^+ , Me_2CX^+ , MeCX_2^+ und CX_3^+ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) in supersauren Medien als stabile Ionen erzeugt und untersucht werden. Wenn die Substituenten eine weitere protische oder elektrophile Wechselwirkung eingehen können, wird der Elektronenmangel am carbokationischen Zentrum verstärkt. Dies hat eine erhöhte, superelektrophile Reaktivität zur Folge.

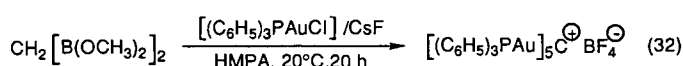
Trihalogenmethyl-Kationen CX_3^+ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)^[85, 86] sind durch „Rückbindung“ über nichtbindende Elektronenpaare der Halogenatome beträchtlich resonanzstabilisiert (Schema 34) und daher nur schwache Elektrophile. Die De-



Schema 34. Mesomere Strukturen von Trihalogenmethyl-Kationen.

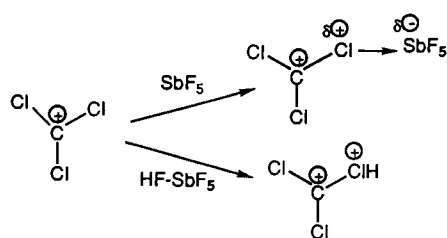
lokalisierung wird auch in den ^{13}C -NMR-Spektren deutlich. Während CCl_3^+ eine chemische Verschiebung von $\delta = 236$ aufweist und damit gegenüber HCCl_3 um $\Delta\delta = 159$ entschirmt ist, beträgt die Entschirmung bei Me_3C^+ gegenüber Me_3CH mehr als $\Delta\delta = 320$.

Bach et al. fanden, daß $\text{CCl}_4/\text{AlCl}_3$ extrem reaktiv bei Hydridabstraktionen und ionischen Chlorierungen von Adamantan ist^[87a]. Bei Verwendung von $\text{CCl}_4/\text{HF-SbF}_5$ (und ähnlichen Supersäuren) stellten Sunko et al. eine Zunahme



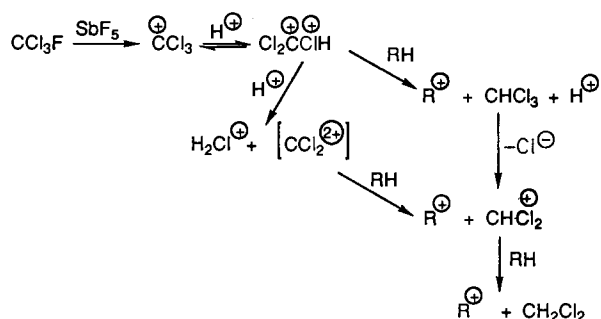
der Hydridabstraktion aus Kohlenwasserstoffen unter Bildung von Carbokationen fest^[87b]. Bei der Carbonylierung von Propan fanden Sommer et al. eine ähnliche Aktivierung^[87c]. Dichlormethan und Chloroform zeigen ähnliche Reaktivität^[87e].

Die Interpretation dieser Ergebnisse bereitet Schwierigkeiten, wenn man CCl_3^+ als die aktivierte reaktive Zwischenstufe dieser Reaktionen annimmt, denn ^{13}C -NMR-Untersuchungen zufolge ist das stabile CCl_3^+ -Ion nur ein relativ schwaches Elektrophil. Als Erklärung für die unerwartete Reaktivität wird vorgeschlagen, daß das durch Ionisierung von CCl_4 mit AlCl_3 oder SbF_5 gebildete CCl_3^+ -Ion weiter durch überschüssige Lewis-Säure (oder die entsprechende konjugierte protische Säure) komplexiert wird und auf diese Weise ein Superelektrophil entsteht (Schema 35).



Schema 35. Aktivierung von CCl_3^+ durch Lewis-Säuren oder Supersäuren.

Durch Spaltung des $\text{Cl}_2\text{CCl}_2^{2+}$ -Dikations aus Schema 35 kann sogar ein „naszierendes“ CCl_2^{2+} -Dikation entstehen, das ein noch reaktiveres Superelektrophil wäre. Dieses würde einen intermolekularen Hydridtransfer unter Bildung von HCCl_2^+ , das dann weiterreagieren könnte, enorm begünstigen (Schema 36). Chloroform und Dichlormethan (oder

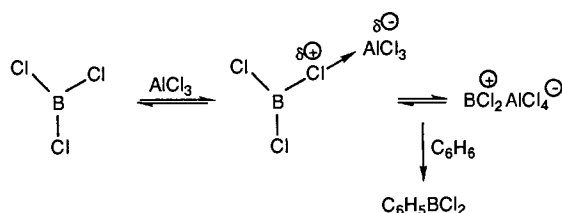


Schema 36. Reaktionen ausgehend von CCl_3^+ in Supersäuren.

CH_2F_2 , das durch Cl/F -Austausch daraus entsteht) wurden tatsächlich als Nebenprodukte dieser Reaktionen nachgewiesen. Es wäre jedoch auch möglich, daß die Bildung von CH_2Cl_2 aus einer protischen Ionisierung von Chloroform, dem Produkt der ersten Hydridtransferreaktion, resultiert (siehe Schema 36).

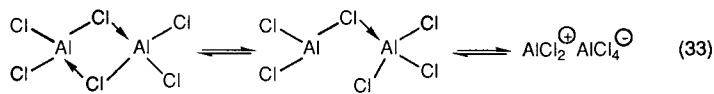
Das Bor-Analogon von CCl_2^{2+} ist BCl_2^+ . Eine Ionisierung oder Donor-Acceptor-Komplexierung von BCl_3 durch starke Lewis-Säuren führt zu einem Superelektrophil und ist ein Teilschritt bei der Friedel-Crafts-Reaktion von BCl_3 mit Arenen (Schema 37)^[88].

Das Aluminium-Analogon zu BCl_3 , wasserfreies Aluminiumtrichlorid, ist der gängigste Friedel-Crafts-Katalysator^[89a]. Seine Lewis-Säure-Aktivität wird üblicherweise der

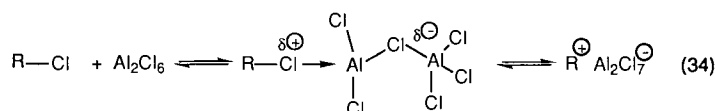


Schema 37. Friedel-Crafts-Borylierung von Arenen.

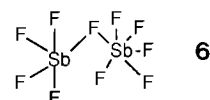
monomeren Form zugeschrieben. Allerdings ist seit langem bekannt, daß AlCl_3 , außer in stark koordinierenden Lösungsmitteln, bis 440°C dimer vorliegt^[89a]. Das Dimer ist aber katalytisch inaktiv, da beide Aluminiumatome vierfach koordiniert sind. Da die Dissoziation von Al_2Cl_6 zu AlCl_3 eine Energie von $29 \pm 1 \text{ kcal mol}^{-1}$ erfordert, ist anzunehmen, daß die Chlorbrücken energetisch günstiger schrittweise gelöst werden [Gl. (33)].



Das resultierende einfach überbrückte Al_2Cl_6 enthält ein dreifach koordiniertes, elektronenarmes Aluminiumzentrum und kann im Grenzfall in das ionisch aufgebaute $\text{AlCl}_2^+\text{AlCl}_4^-$ übergehen. Al_2Cl_6 kann somit als starke Lewis-Säure wirken und leicht an Halogenalkane oder andere geeignete Elektronendonoren koordinieren [Gl. (34)].

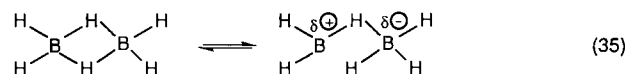


Auch supersaures Antimonpentafluorid und verwandte Lewis-Säure-Fluoride liegen assoziiert vor. Allerdings sind sie wie in **6** nur einfach halogenverbrückt^[89a].



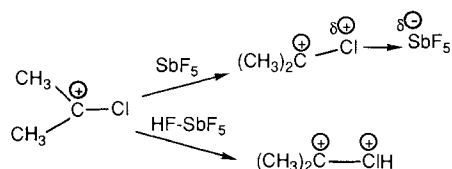
Mukaiyama et al.^[89b] fanden, daß $\text{GaCl}_3\text{-AgClO}_4$ und $\text{SbCl}_5\text{-AgClO}_4$ hochwirksame Katalysatoren für Friedel-Crafts-Acylierungen und Beckmann-Umlagerungen sind. Man nimmt an, daß sich hierbei die ionischen Verbindungen $\text{GaCl}_2^+\text{ClO}_4^-$ bzw. $\text{SbCl}_4^+\text{ClO}_4^-$ bilden. Stark polarisierte Donor-Acceptor-Komplexe wären jedoch ähnlich aktiv.

Bei der Hydroborierung von Olefinen mit Diboran wird ein Gleichgewicht zwischen B_2H_6 und monomerem BH_3 angenommen. Wiederum besteht die Möglichkeit, daß das Lösen nur einer der beiden Wasserstoffbrücken entsprechend Gleichung (35) in bestimmten Fällen Ursache für die elektrophile Reaktivität von Diboran ist. Dies ist vor allem bei



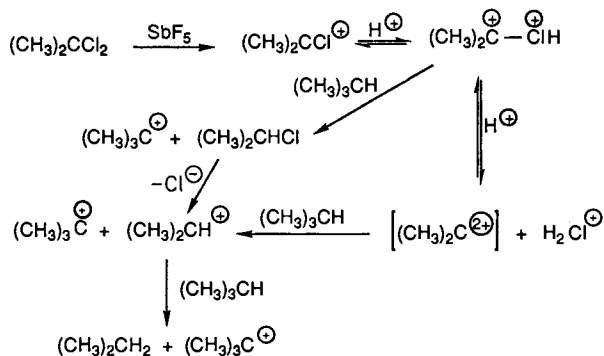
Reaktionen in Abwesenheit von Ether oder anderen komplexierenden Solventien der Fall. Die frühen Arbeiten von Hurd zeigten, daß bei höheren Temperaturen nicht nur Ethen, sondern auch Benzol und sogar Methan ohne zusätzliche Solventien mit Diboran zu borierten Verbindungen reagieren^[90a]. Später konnten wir zeigen, daß auch Silane mit Diboran reagieren^[90b].

Aus Me_2CCl_2 entsteht in SbF_5 -haltigen Supersäuren^[86] Me_2CCl^+ . Dieses System ist gegenüber Alkanen wiederum extrem reaktiv und vermag diese leicht zu ionisieren. Das weist auf eine Aktivierung des Chlordimethylcarbenium-Ions durch superelektrophile Solvation hin oder sogar auf die Bildung eines „naszierenden“ superelektrophilen Me_2C^{2+} -Dikations (Schema 38). Die Reaktion mit Isobutan



Schema 38. Aktivierung von Me_2CCl^+ durch Lewis-Säuren oder Supersäuren.

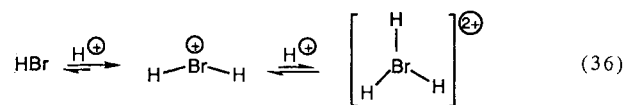
könnte dann entsprechend der Reaktionssequenz von Schema 39 ablaufen.



Schema 39. Durch Supersäure katalysierte Reaktion von Me_2CCl_2 mit Isobutan.

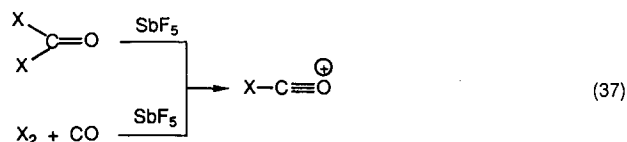
Sommer et al. beobachteten, daß der Zusatz von Br^- oder Br_2 zu supersauren HF-SbF_5 -Lösungen die Carbonylierung von Alkanen wie Propan enorm beschleunigt^[87a]. Als Ursache hierfür nahmen sie die Bildung eines „ Br^+ “-Ions (von den Autoren als Superelektrophil bezeichnet) an, das ein Hydrid-Ion von Propan abstrahiert. Das resultierende Carbokation würde dann im Folgeschritt carbonyliert. Es gibt jedoch keinen Hinweis auf ein einatomiges Br^+ -Ion in Lösung. Wie wir mit Ken Hauk zeigten^[91], würde dieses Ion, falls existent, im Triplett- und nicht im Singulettzustand vorliegen. Eine unselektive Carbonylierung von Propan wäre die Folge, was jedoch experimentell nicht beobachtet wird. Wahrscheinlicher ist, daß die höhere Reaktivität von aus Br^- oder Br_2 gebildetem H_2Br^+ bzw. Br_2H^+ (sowie von Br_3^+) gegenüber Kohlenwasserstoffen die Folge weiterer protischer Aktivierung ist. Vor allem Gold et al.^[92a] und Kramer^[92b] machten auf die hohe Acidität von flüssigem HBr in Lösungsmitteln wie SO_2ClF aufmerksam^[92c]. In einem Überschuß an Säure könnte jedoch ein weiteres Protonie-

rungsgleichgewicht vorliegen [Gl. (36)], das einige der unerwarteten Ergebnisse erklären würde.

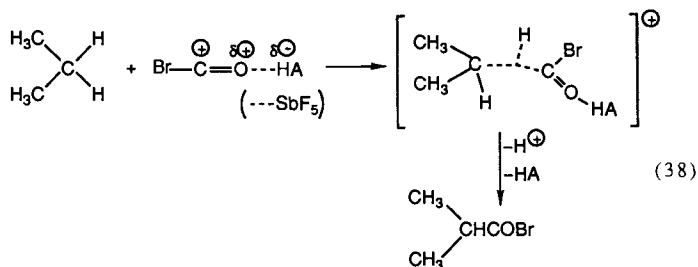


Wie von Lowry und Richardson^[93] erörtert, versteht man unter dem *nivellierenden Effekt*, daß „keine Säure, die stärker als die konjugate Säure des Lösungsmittels ist, in diesem Lösungsmittel in größerer Menge existieren kann“. In wäßriger Lösung kann folglich keine Säure, die stärker als H_3O^+ ist, existieren, in HSO_3F keine stärkere als $\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+$, in HBr keine stärkere als H_2Br^+ etc. In einem Überschuß an Supersäure, in der „Basen“ vollständig monoprotoniert vorliegen, sind jedoch Gleichgewichte mit den diprotonierten „Basen“ wie H_4O^{2+} , $\text{H}_3\text{SO}_3\text{F}^{2+}$ und H_3Br^{2+} möglich.

Ein alternativer Mechanismus für die durch Brom katalysierte Carbonylierung von Propan in Supersäuren^[87c, d] beinhaltet die intermediäre Bildung des Bromcarbonyl-Kations. Halogencarbonyl-Kationen XCO^+ , $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, wurden vor kurzem bei tiefen Temperaturen unter stabilen Ionen-Bedingungen als langlebige Spezies erhalten [Gl. (37)] und ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersucht^[87e].

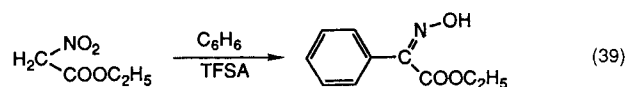


Das Bromcarbonyl-Kation ist aber vermutlich nicht reaktiv genug, um mit Propan zu reagieren. Durch Koordination an protische oder Lewis-saure Supersäuren läßt es sich jedoch aktivieren. Das resultierende Superelektrophil ist hochreaktiv und reagiert selektiv mit den Methylen-C-H-Bindungen von Propan zu dem in 2-Stellung carbonylierten Produkt [Gl. (38)].

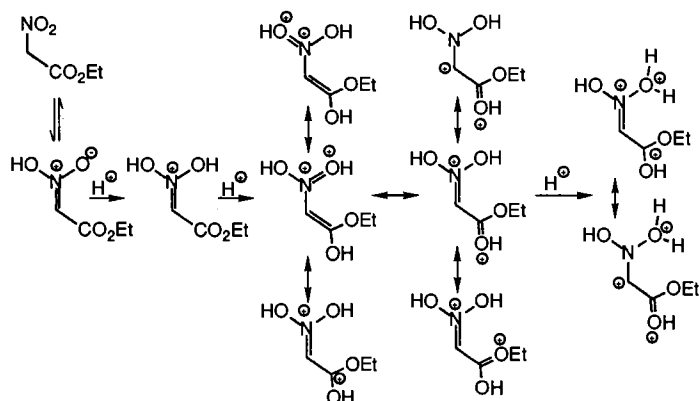


13. Dikationische Stickstoffverbindungen

Substituierte Nitromethane reagieren in supersaurer Trifluormethansulfonsäure TFSA in hohen Ausbeuten mit Benzol zu den entsprechenden Oximen [Gl. (39)]^[94a]. Die

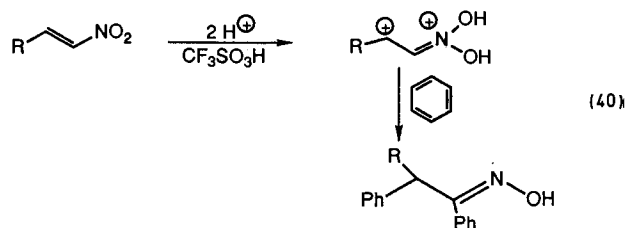


bemerkenswerte Reaktivität erklärten Shudo et al. mit einer Protonierung beider Nitro-O-Atome (Schema 40).

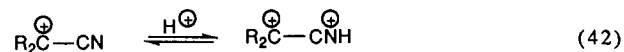
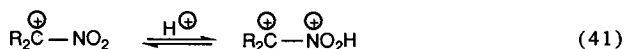


Schema 40. Mehrfachprotonierung von Nitroessigsäureethylester und wichtige mesomere Strukturen der Kationen.

Auch α,β -ungesättigte Nitroolefine reagieren in TFSA mit Benzol. Als Intermediate der Reaktion wurden dicationische, O,O-diprotonierte Nitroolefine vorgeschlagen [Gl. (40)]^[94b]. Derartige Reaktionen nutzten Shudo et al. für hochinteressante Transformationen organischer Moleküle^[95, 96].



Auch andere heteroatomsubstituierte Carbokationen^[97] werden durch Supersäuren aktiviert. Beispielsweise nimmt man an, daß α -Nitro- und α -Cyancarbenium-Ionen am O- bzw. N-Atom protoniert werden [Gl. (41) bzw. (42)] und die Elektrophilie des carbokationischen Zentrums auf diese Weise drastisch erhöht wird.

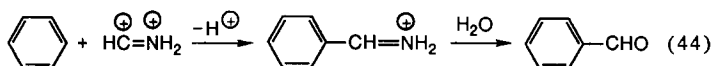


Die säurekatalysierten Reaktionen von Cyanwasserstoff und Nitrilen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen (Gattermann- bzw. Houben-Hoesch-Reaktion) sind hinlänglich bekannt. Man geht allgemein davon aus, daß HCN bzw. die Nitrile dabei am N-Atom protoniert werden und so die entsprechenden Nitrilium-Ionen entstehen. Protonierte Nitrile wurden erstmals von Meerwein in Form der BF_4^- -Salze untersucht^[14b], und uns gelang die Protonierung von HCN in supersaurem Medium [Gl. (43), $\text{R} = \text{H}$, Alkyl]^[6, 14]. Die

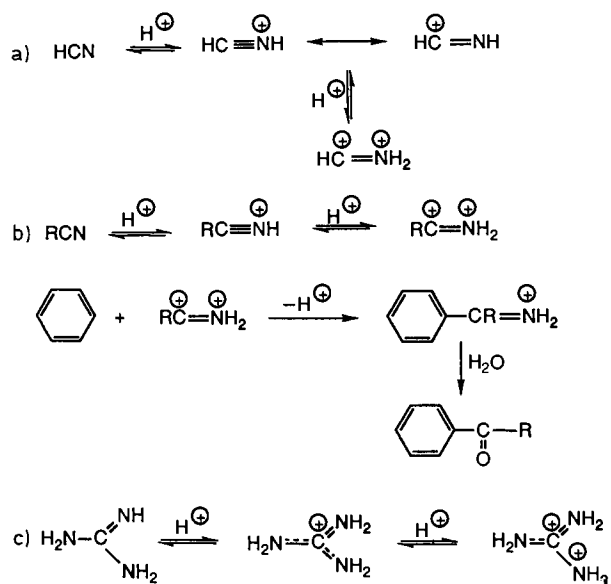


mesomeriestabilisierten Nitrilium-Ionen zeigen nur wenig Iminocarbenium-Charakter und sind daher relativ schwache Elektrophile.

Um die experimentell beobachtete hohe Reaktivität von HCN und Alkylnitrilen unter supersauren Bedingungen zu erklären, führten Shudo et al. Untersuchungen durch^[98], deren Ergebnisse darauf hinweisen, daß diprotoniertes HCN das tatsächliche Reagens bei der Gattermann-Reaktion ist. Der Mechanismus der Gattermann-Reaktion in supersaurem Medium läßt sich unter Beteiligung des superelektrophilen HCNH_2^{2+} -Ions als tatsächlichem Reagens gemäß Gleichung (44) formulieren.



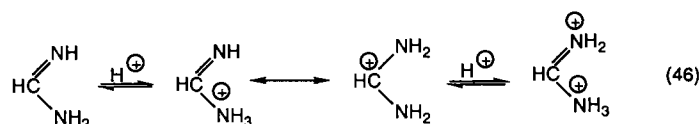
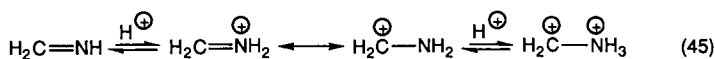
Die Existenz des N,N-diprotonierten HCN wurde erstmals von Schwarz et al. vorgeschlagen (Schema 41 a)^[99]. Analog dazu schlugen Shudo et al. N,N-diprotonierte Nitrile als eigentliche Reagentien der Houben-Hoesch-Reaktion in Supersäuren vor (Schema 41 b).



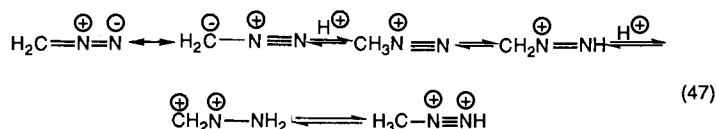
Schema 41. Protonierungs-/Deprotonierungsgleichgewichte für a) HCN, b) RCN, c) Guanidin sowie bei b) Mechanismsvorschlag für die Houben-Hoesch-Reaktion.

Auch Guanidin wird in Supersäuren diprotoniert (Schema 41 c). Das resultierende, stabile Dikation wurde NMR-spektroskopisch untersucht^[100]. Diprotoniertes Guanidin und dessen Derivate ähneln den in Abschnitt 5 diskutierten diprotonierten Carbonsäuren.

Theoretische Berechnungen sagen auch für Formimin eine stabile diprotonierte Spezies voraus [Gl. (45)]^[59], ebenso kann Formamidin diprotoniert werden [Gl. (46)].



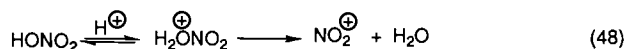
Experimentellen Untersuchungen zufolge wird Diazomethan entweder am Stickstoff oder am Kohlenstoff protoniert^[101]. Die gegenseitige Umwandlung der Isomere verläuft in Supersäuren vermutlich über die diprotonierte Form [Gl. (47)] und nicht über Deprotonierungs-/Reprotonierungs-Reaktionen, für die es keine experimentellen Hinweise gibt.



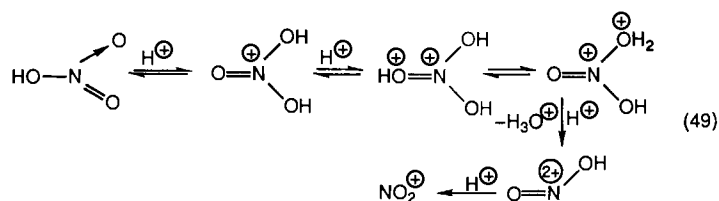
Durch Protonierung von Stickstoffwasserstoffsäure wird nach unseren Untersuchungen das Aminodiazonium-Ion H_2NN_2^+ gebildet^[102]. In einer Folgereaktion, die wahrscheinlich durch Protosolvation unterstützt werden kann, wird Stickstoff abgespalten.

14. Diprotonierte Salpetersäure und das Protonitronium-Dikation

Die Protonierung von Salpetersäure und salpetriger Säure ist von besonderem Interesse, da die nachfolgende Spaltung zum Nitronium- bzw. Nitrosonium-Ion führt^[103]. Die Pionierarbeiten auf diesem Gebiet gehen auf Hantzsch und Ingold zurück. Seit dieser Zeit nimmt man an, daß bei der Protonierung von Salpetersäure das Nitracidium-Ion gebildet wird, das als an der Hydroxygruppe protonierte Salpetersäure aufgefaßt werden kann [Gl. (48)]. Die nachfolgende



Spaltung des Nitracidium-Ions zum Nitronium-Ion erfordert so gut wie keine Aktivierungsenergie. Dies wird auf die Struktur des Ions zurückgeführt, die der eines durch Wasser solvatisierten Nitronium-Ions entspricht. Neuere theoretische Berechnungen^[104] weisen jedoch darauf hin, daß das Dihydroxynitrosonium-Ion die stabile Form protonierter Salpetersäure ist. Es wäre denkbar, daß die Spaltung dieses Ions zum Nitronium-Ion in einem Überschuß an Supersäure über eine diprotonierte Spezies verläuft [Gl. (49)]^[104].

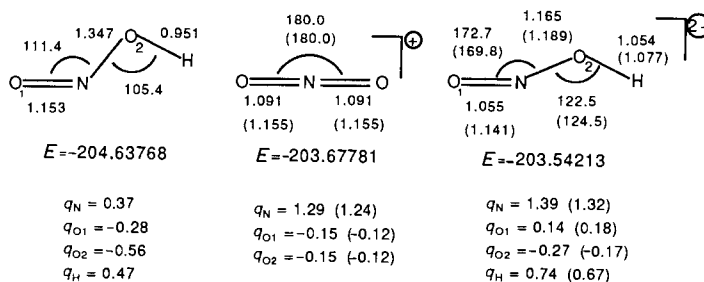


Nitroniumsalze wie $\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$ wurden von uns als hochreaktive Nitrierungsmittel eingeführt. Üblicherweise werden sie in aprotischen Solventien wie Nitromethan, Sulfolan (= S,S-Dioxotetrahydrothiophen) oder Dichlormethan eingesetzt^[103], wo sie eine Vielzahl aromatischer Verbindungen in exzellenten Ausbeuten nitrieren. Stark desaktivierte Arene wie *meta*-Dinitrobenzol reagieren unter diesen Bedingungen jedoch nicht. In supersaurer FSO_3H hingegen wird *meta*-

Dinitrobenzol von Nitroniumsalzen in 70 % Ausbeute glatt zu 1,3,5-Trinitrobenzol umgesetzt^[105].

Auch Fluornitrobenzole werden in TFSA in hohen Ausbeuten durch $\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$ nitrirt^[106], während sie in Sulfolan nicht reagieren. Ebenso reagieren Nitroniumsalze, die in aprotischen Solventien keinerlei Reaktivität gegenüber Methan zeigen, mit ihm in FSO_3H – in allerdings geringer Ausbeute – zu Nitromethan^[107]. Diese Ergebnisse lassen auf eine Aktivierung des Nitronium-Ions durch das supersaure Medium schließen. Die wesentlich höhere Reaktivität des Ions in Supersäuren läßt vermuten^[107], daß das linear gebaute Nitronium-Ion, obwohl es bereits positiv geladen ist, noch protoniert oder protosolvatisiert werden kann. Das resultierende Protonitronium-Dikation NO_2H^{2+} ist ein extrem reaktives Superelektrophil. Das lineare Nitronium-Ion besitzt weder ein leeres Atomorbital am Stickstoff noch ein energetisch tief liegendes leeres Molekülorbital. Seine Elektrophilie ist vor allem eine Folge seiner Polarisierbarkeit, wenn es mit aromatischen π -Donor-Nucleophilen wechselwirkt. Im Gegensatz zu reaktiven Arenen sind stark desaktivierte Arene zu schwache Elektronendonoren, um eine derartige Polarisierung zu induzieren. Ein „reaktives“ Nitronium-Ion sollte daher gewinkelt sein und dadurch ein leeres p-Orbital am Stickstoff ausbilden. Die Triebkraft für die Bildung dieses reaktiven Ions ist, daß die nicht-bindenden Elektronenpaare der beiden Sauerstoffatome an die starke Protonensäure des Nitrierungsgemisches koordinieren können.

Von Simonetta et al.^[108] auf niedrigem Theorieniveau durchgeführte Berechnungen ergaben für das vermutete Protonitronium-Dikation kein Minimum. Neuere ab-initio-Rechnungen auf höherem Theorieniveau zeigen jedoch, daß NO_2H^{2+} einem Energieminimum entspricht (Schema 42)^[104].



Schema 42. Mit ab-initio-Methoden bestimmte Geometrien (Bindungslängen in Å, Bindungswinkel in °), Energien E (in Hartree) und Partialladungen q von salpetriger Säure, dem Nitronium-Ion und dem Protonitronium-Dikation (auf dem 6-31G**/6-31G*-Niveau, in Klammern MP2/6-31G**//MP2/6-31G*-Werte).

Charakteristisch für das Protonitronium-Dikation, ein Analogon der salpetrigen Säure, sind die verhältnismäßig kurzen $\text{N}-\text{O}^1$ - (1.055 Å) und $\text{N}-\text{O}^2$ -Bindungen (1.165 Å). Der kleinere $\text{N}-\text{O}^1$ -Abstand resultiert aus der starken Wechselwirkung der (formal) doppelt besetzten p_y - und p_z -Orbitale des Sauerstoffs mit den unbesetzten Orbitalen am Stickstoff, so daß die $\text{N}-\text{O}^1$ -Bindung einen partiellen Dreifachbindungscharakter erhält. Der kurze $\text{N}-\text{O}^2$ -Abstand resultiert dagegen aus der Wechselwirkung des unbesetzten p_y -Orbitals am Stickstoff mit dem besetzten p_y -Orbital des Hydroxy-Sauerstoffatoms und führt zu einem partiellen Doppelbindungscharakter der $\text{N}-\text{O}^2$ -Bindung. Diese Wech-

selwirkung spiegelt sich auch im O-N-O-Winkel wider, der in NO_2H^{2+} mit 170° wesentlich größer ist als in HNO_2 (111°). Mit anderen Worten: die repulsive Wechselwirkung zwischen freien Elektronenpaaren und Bindungselektronenpaaren in HNO_2 führt dazu, daß sich der O-N-O-Winkel dem Tetraederwinkel nähert.

Obwohl das Protonitronium-Dikation wesentlich energiereicher als das Nitronium-Ion ist, wurde für die Deprotonierung eine Barriere von 17 kcal mol^{-1} berechnet. Es sei nochmals betont, daß die Ergebnisse der Rechnungen für die Gasphase gelten. In supersauren Lösungsmitteln können Dikationen dagegen stabilisiert werden, indem die Ladung durch Solvation oder Clusterbildung delokalisiert wird. Statt der vollständigen Bildung eines Dikations kann auch eine Protosolvatation die Aktivierung bewirken^[109].

15. Di- und multidentate Aktivierung von Elektrophilen durch feste Supersäuren und ihre Bedeutung für katalytische und enzymatische Systeme

Die Diskussion von Superelektrophilen hat sich bisher auf die Aktivierung von Elektrophilen in supersaurer Lösung konzentriert. Supersaure Systeme sind jedoch nicht auf Lösungen beschränkt. Feste Supersäuren, die sowohl Brønsted- als auch Lewis-Säure-Elemente aufweisen, gewinnen zunehmend an Bedeutung. Hierzu zählen auf feste Träger aufgezoogene Verbindungen oder Einlagerungsverbindungen sowie die stark aciden perfluorierten Sulfonsäureharze (z.B. Nafion-H und seine Analoga) und bestimmte Zeolithe (z.B. H-ZSM-5). Eine detailliertere Behandlung dieser Systeme, die im Rahmen dieser Übersicht nicht möglich ist, findet sich in Lit.^[6]. Eine der Hauptschwierigkeiten bei festen Säuren besteht darin, ihre Acidität genau zu bestimmen. Die gebräuchlichsten Methoden basieren auf kinetischen und nicht auf thermodynamischen Messungen. Sie können Aufschluß über die katalytische Aktivität der festen Säuren geben, aber nicht notwendigerweise über deren thermodynamische Aciditäten. Auch die Extrapolation von Meßergebnissen, die auf vermuteten Analogien zu Gleichgewichtsuntersuchungen in Lösung basiert, ist ein fragwürdiges Vorgehen. Dies betrifft vor allem die Bestimmung von H_0 und verwandten Aciditätsfunktionen^[110]. Spektroskopische Untersuchungen von Säure-Base-Wechselwirkungen auf der Oberfläche, kalorimetrische Messungen sowie seit kurzem Festkörper-NMR-Methoden (z.B. ^1H -MAS-NMR-Untersuchungen an Zeolithen) haben in letzter Zeit die Situation verändert^[111].

Feste Säuren wie Nafion-H oder H-ZSM-5 haben nachweislich supersaure Eigenschaften. Um die zum Teil bemerkenswerte Reaktivität dieser aciden Feststoffe, die beispielsweise die katalytische Umsetzung von extrem schwach nucleophilen Alkanen (sogar von Methan) ermöglichen, zu erklären, sollte die Aktivität ihrer Säurezentren weiter untersucht werden. Man weiß, daß in Nafion-H die SO_3H -Gruppen clusterähnlich angeordnet sind (Abb. 1).

Haag et al.^[112] konnten zeigen, daß der ebenfalls supersaure Zeolith H-ZSM-5 Alkane sehr leicht isomerisiert und alkyliert. Dabei wird H_2 als Nebenprodukt der Protolyse in stöchiometrischer Menge gebildet. Auch in diesem Zeolith befinden sich aktive Brønsted- und Lewis-Säure-Zentren in enger räumlicher Nachbarschaft (ca. 2.5 \AA) (Schema 43). Man kann daher annehmen, daß in festen Supersäuren di-

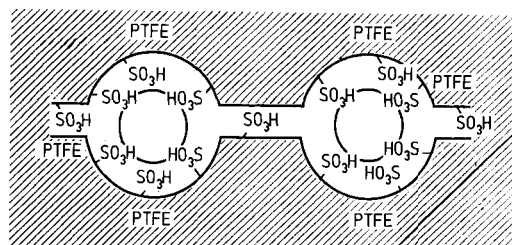
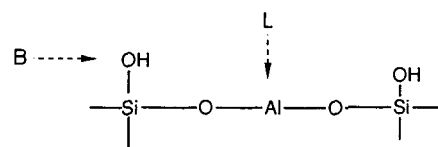


Abb. 1. Nafion-H-artiges, perfluoriertes Sulfonsäureharz mit clusterähnlicher SO_3H -Anordnung; PTFE = Poly(tetrafluorethylen).

und multidentate Wechselwirkungen möglich sind, die zur Bildung hochreaktiver Zwischenstufen führen. Dies wäre das Festkörper-Analogon zu der für Lösungen diskutierten Protosolvatation oder Protonierung.



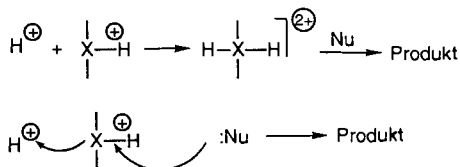
Schema 43. Brønsted- und Lewis-Säure-Zentren (B bzw. L) in Zeolithen.

Transformationen in der Natur laufen auf eine ganz eigene Weise ab, die die Chemiker gerade erst zu verstehen beginnen. Viele wichtige enzymatische Transformationen sind säurekatalysiert. Verallgemeinert zählen hierzu auch durch elektronenarme Metall-Kationen katalysierte Prozesse. Aufgrund der Geometrie der aktiven Zentren in Enzymen sind bi- und multidentate Wechselwirkungen leicht möglich. Die in dieser Übersicht diskutierten Prinzipien könnten daher auch zu einem besseren Verständnis bestimmter enzymatischer Prozesse führen.

16. Schlußbemerkungen und Ausblick

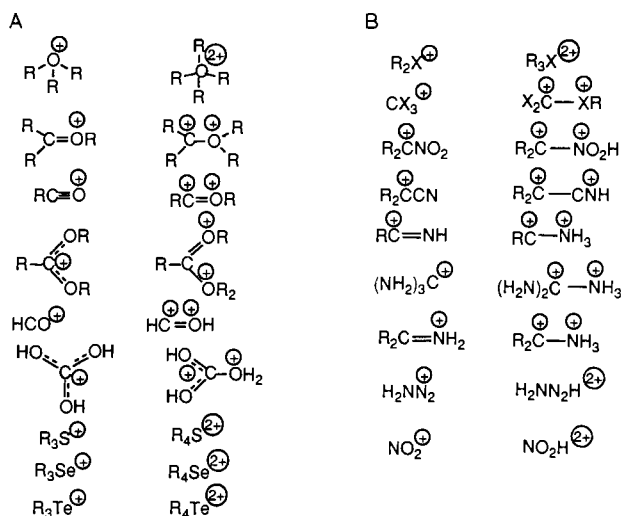
Ich habe hier eine Übersicht über die zunehmende Fülle experimenteller Daten und theoretischer Berechnungen gegeben, die zeigen, daß eine Reihe von Elektrophilen wie Onium- und Carboxonium-Ionen, Acyl-Kationen, Halonium-, Azonium-, Carbazonium-Ionen und sogar bestimmte substituierte Carbokationen, die eine weitere Wechselwirkung (Koordination) mit Brønsted- oder Lewis-Supersäuren eingehen können, durch diese Säuren enorm aktiviert werden. Dies führt zur Bildung von *Superelektrophilen*, d.h. zweifach positiv geladenen Elektrophilen, deren Reaktivität die der Stammverbindungen (Monokationen), die unter den üblichen Reaktionsbedingungen gebildet werden, bei weitem übertrifft (Schema 44 oben). Superelektrophile sind hochreaktive, sehr energiereiche Zwischenstufen. Sie sind die eigentlichen *reaktiven Zwischenstufen* vieler elektrophiler Reaktionen in supersauren Systemen (einschließlich fester Supersäuren) und sollten von energetisch tiefliegenden, viel *stabileren Zwischenstufen* unterschieden werden. Letztere sind sehr häufig beobachtbar und sogar isolierbar, aber ohne weitere Aktivierung nicht unbedingt reaktiv.

Man sollte jedoch beachten, daß für viele der superelektrophilen Reaktionen auch eine lediglich „elektrophile Unterstützung“ durch Supersäuren in Betracht kommt, ohne daß dabei notwendigerweise diskrete, zweifach positiv gela-



Schema 44. Aktivierung durch Supersäuren. Oben: Bildung eines Dikations; unten: elektrophile Unterstützung.

dene Zwischenstufen auftreten müssen (Schema 44 unten). Dies scheint vor allem für Reaktionen mit effektiven aromatischen und olefinischen π -Donoren und n -Donor-Heteroatomverbindungen, nicht aber für solche mit schwachen σ -Donoren wie Alkanen oder stark desaktivierten π -Systemen zuzutreffen. Einige repräsentative Beispiele für die bisher untersuchten Superelektrophile sowie die Elektrophile, aus denen sie sich ableiten, sind in Schema 45 zusammengestellt.



Schema 45. Repräsentative Beispiele für Superelektrophile (jeweils rechts) und die Elektrophile, aus denen sie sich ableiten (jeweils links). A: $R = H$, Alkyl, Lewis-Säure; B: $X = Cl, Br, I$; $R = H$, Alkyl.

Ich danke all meinen in den Literaturzitaten aufgeführten Mitarbeitern, die zur Entwicklung der hier diskutierten Chemie beigetragen haben. Besonders möchte ich mich bei meinem Kollegen Prof. G. K. S. Prakash für die von ihm geleisteten Beiträge im Rahmen unserer jahrelangen Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Supersäuren und stabilen Ionen bedanken. Für finanzielle Unterstützung danke ich der National Science Foundation, den National Institutes of Health, dem Office of Naval Research und dem Loker Hydrocarbon Research Institute.

Eingegangen am 27. April 1992 [A 902]
Übersetzt von Dipl.-Chem. Daniele Hoffmann, Erlangen

- [1] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3. Aufl., Wiley, New York, **1985**, S. 179.
- [2] G. A. Olah, K. Wade, R. E. Williams, *Electron Deficient Boron and Carbon Clusters*, Wiley-Interscience, New York, **1991**, zit. Lit.
- [3] G. A. Olah, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 183; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 173; *Carbocations and Electrophilic Reactions*, Verlag Chemie, Weinheim, **1973**/Wiley, New York, **1974**, zit. Lit.; das Buch erschien auch auf Deutsch: *Carbokationen und elektrophile Reaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim, **1973**.
- [4] G. A. Olah, A. M. White, D. H. O'Brien, *Chem. Rev.* **1970**, 70, 561.
- [5] G. A. Olah, *Halonium Ions*, Wiley-Interscience, New York, **1975**.
- [6] a) G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. Sommer, *Superacids*, Wiley-Interscience, New York, **1985**, zit. Lit.; b) R. I. Gillespie, *Acc. Chem. Res.* **1968**, 1, 202.

- [7] G. A. Olah, A. Germain, H. C. Lin, D. A. Forsyth, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 2928.
- [8] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, M. Barzaghi, K. Lammertsma, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1062.
- [9] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, M. Marcelli, K. Lammertsma, *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 878.
- [10] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, K. Lammertsma, *Res. Chem. Intermed.* **1989**, 12, 141.
- [11] a) H. M. Hogg, P. Kabarle, *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, 449; b) H. M. Hogg, R. N. Hanes, P. Kabarle, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 2838; c) P. Kabarle, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1977**, 28, 445; d) *Gas Phase Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: M. T. Bowers), Academic Press, Orlando, FL, USA, **1979**.
- [12] G. K. S. Prakash, T. N. Rawdah, G. A. Olah, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 356; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 390.
- [13] K. Lammertsma, P. von R. Schleyer, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1313; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1321.
- [14] a) H. Perst, *Oxonium Ions in Organic Chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim, **1971**; b) in *Carbonium Ions*, Vol. 5 (Hrsg.: G. A. Olah, P. von R. Schleyer), Wiley-Interscience, New York, **1976**; c) G. A. Olah, D. H. O'Brien, A. M. White, *Chem. Rev.* **1970**, 70, 561 zit. Lit.; in *Carbonium Ions*, Vol. 4 (Hrsg.: G. A. Olah, P. von R. Schleyer), Wiley-Interscience, New York, **1973**.
- [15] a) M. Guihas, A. G. Brenton, H. J. Beynon, M. Raberovic, P. von R. Schleyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 210; *J. Phys. B* **1984**, 17, L605; b) K. Lammertsma, M. Barzaghi, G. A. Olah, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, M. Simonetta, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 105, 5258.
- [16] K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4619.
- [17] a) L. Pauling, *J. Chem. Phys.* **1933**, 1, 56; b) J. F. Babb, M. L. Du, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 167, 273.
- [18] a) G. A. Olah, 44th Reaction Mechanism Conference, Brookhaven, NY, USA, **1962**; b) G. A. Olah, W. S. Tolgyesi, S. J. Kuhn, M. E. Moffat, I. J. Bastien, E. B. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 1328; c) G. A. Olah, E. B. Baker, J. E. Evans, W. S. Tolgyesi, J. S. McIntyre, I. J. Bastien, *ibid.* **1964**, 86, 1360.
- [19] G. A. Olah, J. R. De Member, Y. K. Mo, J. J. Svoboda, P. Schilling, J. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 884.
- [20] a) N. Hartz, R. Golam, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1277; b) Nullpunktsschwingungsenergien auf dem HF/6-31G**//HF/6-31G*-Niveau wurden mit dem Faktor 0.8929 skaliert; c) Protonenaffinitäten der Reaktion $B + H^+ \rightarrow BH^+$ wurden nach folgender Gleichung berechnet:

$$PA = -\Delta H_{298} = -\Delta E_0^{\text{elec}} - \Delta ZPE + 5/2 RT$$

Hierbei enthält der Term $-\Delta E_0^{\text{elec}}$ alle elektronischen Beiträge, der Term $-\Delta ZPE$ ist die Differenz der Nullpunktsschwingungsenergien von B und BH^+ , und der dritte Term liefert die Temperaturkorrektur. Alle genannten Rechnungen wurden für eine Temperatur von 300 K durchgeführt (D. A. Dixon, A. Komornicki, W. P. Kraemer, *J. Chem. Phys.* **1984**, 81, 3603); d) experimentelle Protonenaffinitäten stammen aus S. G. Lias, F. J. Liebman, R. D. Levin, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1984**, 13, 695; e) ΔH_1^{iso} ist die für die isodesmische Gleichung $B + H_2XH^+ \rightarrow BH^+ + H_2X$ erhaltene Enthalpie, ΔH^{iso} die für die isodesmische Gleichung $BH^+ + H_2XH_2^+ \rightarrow BH_2^+ + H_2XH^+$; $X = O$ für die Onium-Reihe, $X = C = O$ für die Carboxonium-Reihe, $X = S$ für die Sulfonium-Reihe.

- [21] J. Kaspi, D. D. Montgomery, G. A. Olah, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 3147.
- [22] G. A. Olah, A.-H. Wu, *Synlett* **1990**, 599.
- [23] D. E. Pearson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 397.
- [24] A. Bagno, J. Bukala, G. A. Olah, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 4384.
- [25] A. Hantzsch, K. S. Caldwell, *Z. Phys. Chem.* **1907**, 58, 575; H. Goldschmidt, O. Uddy, *ibid.* **1907**, 60, 728.
- [26] a) J. N. Brønsted, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1923**, 42, 718; J. N. Brønsted, *J. Phys. Chem.* **1926**, 30, 777; b) T. M. Lowry, *Trans. Faraday Soc.* **1924**, 20, 13; *Chem. Ind. (London)* **1923**, 1048.
- [27] D. E. Bethell, N. Sheppard, *Chem. Phys.* **1953**, 21, 1321; C. C. Ferisso, D. F. Horning, *ibid.* **1955**, 23, 1464; P. A. Giguere, *Rev. Chim. Miner.* **1966**, 3, 627; M. Fourmier, J. C. R. Roziere, *C. R. Seances Acad. Sci. Ser. C* **1970**, 270, 729.
- [28] a) R. C. Taylor, G. L. Vidale, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 5999; b) P. A. Giguere, C. Madec, *Chem. Phys. Lett.* **1976**, 37, 569, zit. Lit.
- [29] J. O. Lundgren, J. M. Williams, *J. Chem. Phys.* **1973**, 58, 788; J. O. Lundgren, R. Tellgren, I. Olovsson, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, 34, 2945.
- [30] a) P. Kebarle, R. M. Haynes, J. G. Colling, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 5753; b) A. W. Castelman, Jr., I. N. Tang, H. R. Munkelwitz, *Science* **1971**, 173, 1025.
- [31] a) V. Gold, J. L. Grant, K. P. Morris, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 397, zit. Lit. b) G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. Sommer, *Superacids*, Wiley-Interscience, New York, **1985**, zit. Lit.; c) für neuere Aciditätsmessungen siehe V. Gold, K. Laali, K. P. Morris, L. Z. Zdunek, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1985**, 859.
- [32] G. D. Mateescu, G. M. Benedikt, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 3959.
- [33] G. A. Olah, A. L. Berrier, G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2373.
- [34] K. O. Christe, C. K. Schack, R. D. Wilson, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 2224.

- [35] M. C. R. Symons, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3982.
- [36] a) R. R. Rodwell, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2865; b) R. A. Whiteside, M. J. Frisch, J. A. Pople, *The Carnegie-Melon Quantum Chemistry Archive*, 3. Aufl., **1983**.
- [37] a) G. A. Olah, G. K. S. Prakash, M. Barzaghi, K. Lammertsma, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1032; b) W. Koch, N. Heinrich, H. Schwarz, F. Maquin, D. Stahl, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Processes* **1985**, *67*, 305.
- [38] D. M. Brouwer, A. A. Kiffen, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1973**, *92*, 809.
- [39] G. A. Olah, G. D. Mateescu, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 781.
- [40] G. A. Olah, S. H. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2793.
- [41] L. B. Krivdin, S. V. Zinchenko, G. A. Kalabin, J. C. Facelli, M. F. Tufno, R. H. Contreras, A. Yu. Denisov, O. A. Gavriluk, V. I. Mamatyuk, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, *88*, 2459.
- [42] G. A. Olah, A. Germain, A. M. White in *Carbonium Ions*, Vol. 5 (Hrsg.: G. A. Olah, P. von R. Schleyer), Wiley-Interscience, New York, **1976**, S. 2049–2133, zit. Lit.
- [43] K. Shudo, Vortrag beim Loker Hydrocarbon Research Institute Symposium, University of Southern California, Los Angeles, Januar **1992**.
- [44] a) D. M. Brouwer, A. A. Kiffen, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1973**, *92*, 689, 809, 906; b) G. A. Olah, A. Germain, H. C. Lin, D. A. Forsyth, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2928.
- [45] W. Koch, G. Frenking, H. Schwarz, F. Maquin, D. Stahl, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1985**, *63*, 59.
- [46] a) I. S. Akhrem, A. V. Orlinkov, L. V. Afanaseva, M. E. Vol'pin, *Dokl. Acad. Nauk SSSR* **1988**, *298*, N1, 107; b) M. Vol'pin, I. Akhrem, A. Orlinkov, *New J. Chem.* **1989**, *13*, 771.
- [47] M. E. Vol'pin, I. S. Akhrem, *Proc. Fifth Int. Symp. Rel. Homogeneous Heterogeneous Catal.* (Novosibirsk), VNU Science Press NV, Utrecht, **1986**, S. 136.
- [48] P. W. Hartland, N. D. Kim, S. A. H. Petric, *Aust. J. Chem.* **1989**, *43*, 9.
- [49] G. A. Olah, A. Germain, H. C. Lin, D. A. Forsyth, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2928.
- [50] a) O. Farooq, M. Marcelli, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 864; b) H. Koch, W. Haaf, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 628.
- [51] G. A. Olah, F. Pelizza, S. Kobayashi, J. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 296.
- [52] G. A. Olah, K. Dunne, Y. K. Mo, P. Szilagy, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4200.
- [53] a) M. W. Wong, B. F. Yates, R. H. Nobes, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3181; b) W. J. Bouma, L. Radom, *ibid.* **1983**, *99*, 5484; c) P. N. L. Summers, J. Tyrrell, *ibid.* **1977**, *99*, 3960; d) P. Cremaschin, M. Simonetta, *Theor. Chim. Acta* **1971**, *43*, 351.
- [54] W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley-Interscience, New York, **1986**.
- [55] D. Stahl, F. Maquin, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *106*, 531.
- [56] a) G. Gattow, V. Gerevath, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 132; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 149; b) A. G. Galinos, A. A. Carotti, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 752.
- [57] G. A. Olah, A. M. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *90*, 1884.
- [58] G. A. Olah et al., unveröffentlichte Ergebnisse.
- [59] W. Koch, H. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *125*, 443.
- [60] M. Attina, F. Cacace, A. Ricci, vorgestellt auf dem Kongreß der Italienischen Chemischen Gesellschaft 1990 in San Benedetto del Tronto.
- [61] W. Kwasnik in *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Vol. 1 (Hrsg.: G. Brauer), Enke, Stuttgart, **1975**, S. 234.
- [62] G. A. Olah, D. H. O'Brien, C. U. Pittman, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2996.
- [63] K. O. Christe, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2230.
- [64] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, M. Marcelli, K. Lammertsma, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 878.
- [65] M. B. Krogh-Jespersen, J. Chandrasekhar, E. U. Würthwein, J. B. Collins, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2263.
- [66] D. B. Adams, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1977**, *73*, 991.
- [67] H. F. Prest, W.-B. Tzeng, M. J. Brom, C.-Y. Ng, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7531.
- [68] a) L. Radom, unveröffentlichte Ergebnisse; b) S. A. Pope, I. H. Hillier, M. F. Guest, *Faraday. Symp. Chem. Soc.* **1984**, *19*, 1.
- [69] K. Laali, H.-Y. Chen, R. J. Gerzina, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4126.
- [70] G. A. Olah, T. Nakajima, G. K. S. Prakash, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 837; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 811.
- [71] G. A. Olah, A. M. White, D. H. O'Brien, *Chem. Rev.* **1970**, *70*, 561, zit. Lit.
- [72] G. A. Olah, A. Ku, A. M. White, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 1827.
- [73] G. A. Olah, M. R. Bruce, F. L. Clouet, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 438.
- [74] a) *Friedel-Crafts and Related Reactions*, Vols. 1–4 (Hrsg.: G. A. Olah), Wiley-Interscience, New York, **1963–1965**; b) G. A. Olah, *Friedel-Crafts Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, **1973**.
- [75] G. A. Olah, J. R. DeMember, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2113.
- [76] Siehe [5], zit. Lit.
- [77] G. A. Olah, J. R. DeMember, R. H. Schlosberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2112.
- [78] G. A. Olah, *Chem. Scr.* **1981**, *18*, 97.
- [79] G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 808.
- [80] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, R. E. Williams, L. D. Field, K. Wade, *Hypercarbon Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, **1987**.
- [81] a) K. Lammertsma, G. A. Olah, M. Barzaghi, M. Simonetta, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6851; b) K. Lammertsma, M. Barzaghi, G. A. Olah, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, M. Simonetta, *ibid.* **1983**, *105*, 5258.
- [82] a) F. Scherbaum, A. Grokmann, B. Huber, C. Krüger, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1544; b) F. Scherbaum, A. Grokmann, G. Müller, H. Schmidbaur, *ibid.* **1989**, *101*, 464 bzw. **1989**, *28*, 463.
- [83] a) G. A. Olah, G. Klopman, *Chem. Phys. Lett.* **1971**, *11*, 604; b) D. Stahl, F. Maquin, T. Gäumann, H. Schwarz, P. W. Carrupt, P. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5049; c) M. W. Wang, L. Radom, *ibid.* **1989**, *111*, 1155.
- [84] K. Lammertsma, *Rev. Chem. Intermed.* **1988**, *9*, 141, zit. Lit.
- [85] G. A. Olah, L. Heiliger, G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8020.
- [86] G. A. Olah, Y. K. Mo in *Carbonium Ions*, Vol. 5 (Hrsg.: G. A. Olah, P. von R. Schleyer), Wiley-Interscience, New York, **1976**, S. 2135–2262, zit. Lit.
- [87] a) R. D. Bach, R. C. Badger, *Synthesis* **1979**, 529; b) H. Vancik, K. Percac, D. E. Sunko, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7418; c) J. Sommer, Vortrag beim Loker Hydrocarbon Research Institute Symposium, University of Southern California, Los Angeles, January 1992; d) J. Sommer, J. Bukala, S. Rouba, R. Graff, A. Ahlberg, *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht; e) S. Delavarenne, M. Simon, M. Fauconet, J. Sommer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1049; J.-C. Culman, M. Simon, J. Sommer, *ibid.* **1990**, 1098; J. Sommer, J.-C. Culman, S. Delavarenne, M. Fauconet, M. Simon, *Actual. Chim.* **1991**, *55*; J. Bukala, J.-C. Culman, J. Sommer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, im Druck; e) G. K. S. Prakash, J. W. Bausch, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3203; f) G. A. Olah, A. Wu, O. Farooq, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1463; G. A. Olah, O. Farooq, Q. Wang, A. Wu, *ibid.* **1990**, *55*, 1224; G. A. Olah, Q. Wang, *Synthesis*, im Druck.
- [88] BCl₃⁺ wurde nicht direkt beobachtet, aber Analoga mit starken Elektrophilen als Substituenten wie [tmpBN(CH₃)₂]⁺ wurden beschrieben (tmp = Tetramethylpiperidiny): H. Nöth, R. Staudigl, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 830; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 794.
- [89] a) Siehe [74b]; b) T. Harada, T. Ohno, S. Kobayashi, T. Mukaiyama, *Synthesis* **1991**, 1216.
- [90] a) D. T. Hurd, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 2053; b) G. A. Olah, L. D. Field, K. Lammertsma, D. Pacquin, K. Suemmerman, *Nouv. J. Chim.* **1983**, *7*, 279.
- [91] Y. Li, X. X. Wang, F. Jensen, K. Houk, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3922.
- [92] a) J. Emsley, V. Gold, M. J. B. Jais, L. Z. Zdunek, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1982**, 881; J. Emsley, V. Gold, M. J. B. Jais, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 1961; b) G. M. Kramer, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 298, 302. c) Von reinem, wasserfreiem HBr gibt es noch keine verlässlichen H₀-Werte. 1 M in Sulfolan gelöst ist es jedoch eine stärkere Säure als H₂SO₄, aber schwächer als FSO₃H oder HClO₄: R. W. Alder, G. R. Chalkey, M. C. Whiting, *Chem. Commun.* **1966**, 405.
- [93] T. H. Lowry, K. S. Richardson, *Mechanismen und Theorie in der Organischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1980**, S. 89.
- [94] a) T. Ohwada, N. Yamagata, K. Shudo, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1364; b) K. Okabe, T. Ohwada, T. Ohta, K. Shudo, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 733.
- [95] T. Ohwada, T. Ohta, K. Shudo, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 297.
- [96] M. Yato, T. Ohwada, K. Shudo, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5341.
- [97] Für eine Übersicht siehe X. Creary, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1625.
- [98] a) M. Yato, T. Ohwada, K. Shudo, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 691; b) K. Shudo et al., persönliche Mitteilung.
- [99] W. Koch, N. Heinrich, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5400.
- [100] G. A. Olah, A. M. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2642.
- [101] J. F. McGarrity, D. P. Cox, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3961.
- [102] A. Mertens, K. Lammertsma, M. Arvanaghi, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5657.
- [103] G. A. Olah, R. Malhotra, S. C. Narang, *Nitration: Methods and Mechanisms*, VCH, New York, **1989**, zit. Lit.
- [104] G. A. Olah, G. Rasul, R. Anisfeld, G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5608.
- [105] G. A. Olah, H. C. Lin, *Synthesis* **1974**, 444.
- [106] G. A. Olah, K. Laali, G. Sanford, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1992**, *89*, 6670.
- [107] G. A. Olah, A. Germain, H. C. Lin, D. Forsyth, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3928.
- [108] P. Cremaschin, M. Simonetta, *Theor. Chim. Acta* **1974**, *34*, 175.
- [109] NO₂H²⁺ wurde nun auch experimentell in massenspektrometrischen Untersuchungen beobachtet: T. Weiske, W. Koch, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht.
- [110] K. Tanabe, *Solid Acids and Bases*, Academic Press, New York, **1970**.
- [111] a) E. M. Arnett, R. A. Haaksma, B. Chawla, M. H. Healy, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4888; b) P. Batamack, C. Doremieux-Morin, J. Fraissard, *Catal. Lett.* **1991**, *11*, 119.
- [112] W. O. Haag, R. H. Dessau, *Int. Catal. Congr. (Berlin 1984)*, Abstracts Band II, S. 105.