

# Meine Suche nach Carbokationen und deren Bedeutung in der Chemie (Nobel-Vortrag)\*\*

George Andrew Olah\*

## Einleitung

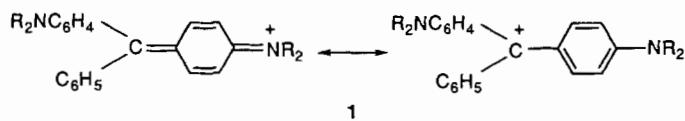
Kohlenwasserstoffe sind Verbindungen, die aus den Elementen Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen. Sie sind Hauptbestandteil von natürlich vorkommendem Erdgas und Erdöl und somit unentbehrlich für unser heutiges Leben. Durch Verbrennung von Kohlenwasserstoffen erzeugen wir elektrische Energie in Kraftwerken und heizen unsere Wohnungen. Aus Kohlenwasserstoffen bestehendes Benzin und Dieselöl treibt unsere Autos, Lkws und Flugzeuge an. Kohlenwasserstoffe sind auch das Ausgangsmaterial für nahezu jede künstlich hergestellte Substanz, vom Kunststoff bis zum Arzneimittel. Allerdings muß das, was uns die Natur gibt, bearbeitet und modifiziert werden. Möglicherweise müssen wir eines Tages Kohlenwasserstoffe auch selbst herstellen, da sich die natürlichen Vorkommen erschöpfen werden. Viele der verwendeten Prozesse sind säurekatalysiert, und die beteiligten chemischen Reaktionen verlaufen über positive Ionen als Zwischenstufen. Folglich ist die Kenntnis dieser Intermediate von besonderer Bedeutung sowohl für die Grundlagenforschung als auch für die Anwendung.

Carbokationen sind die positiven Ionen von Kohlenstoffverbindungen. Im Jahr 1901 entdeckten Norris<sup>[1a]</sup> sowie Kehrmann und Wentzel<sup>[1b]</sup> unabhängig voneinander, daß farbloser Triphenylmethylalkohol in konzentrierter Schwefelsäure intensiv gelbe Lösungen ergab. Ferner bildete Triphenylmethylchlorid orangefarbene Komplexe mit Aluminium- und Zinnchloriden. Der Verdienst Adolf von Baeyers – er erhielt den Nobelpreis 1905 – ist es, zusammen mit V. Villiger im Jahr 1902 den salzartigen Charakter der Verbindungen [Gl. (1)] erkannt zu haben<sup>[1c]</sup>.

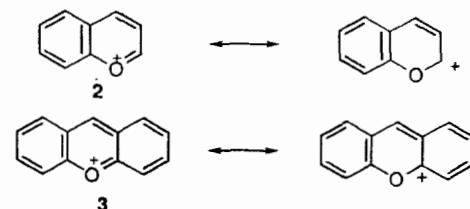


Darüber hinaus schlug er eine Korrelation zwischen dem Auftreten von Farbe und der Salzbildung vor – die sogenannte „Halochromie“. Gomberg<sup>[1d]</sup>, der kurz zuvor das stabile Triphenylmethylradikal entdeckt hatte, und Walden<sup>[1e]</sup> trugen zum Verständnis kationischer Farbstoffe wie Malachitgrün 1 bei.

Man fand bald heraus, daß stabile carbokationische Farbstoffe selbst in der Natur vorkommen. Die Farbe von rotem Wein ist ebenso wie die vieler Blüten, Früchte, Blätter etc. zum Teil auf die Bildung von Flavylium- und Anthocyaninverbindungen bei der Spaltung der entsprechenden Glycoside zurückzuführen.



Die Kenntnis der Zusammensetzung von Flavylium- und Anthocyaninverbindungen basiert auf den richtungsweisenden Untersuchungen von Robinson und Willstätter. Werner<sup>[1f]</sup> formulierte die zugrundeliegenden Benzopyrylium- und Xanthylumsalze **2** und **3** als Oxoniumsalze, während Baeyer<sup>[1g]</sup> ihre große Ähnlichkeit mit Triarylmethylumsalzen betonte und sie als Carbeniumsalze betrachtete. Im Laufe der Zeit wurden dann tatsächlich beide Ansichten bestätigt, als man die Bedeutung des Resonanzbeitrags sowohl der Oxonium- als auch der Carbeniumform erkannte.



Wurde die Existenz von ionischen Triarylmethylfarbstoffen und anderen verwandten Farbstoffen zu Beginn des 20. Jahrhunderts erkannt, so blieb doch die allgemeine Bedeutung von Carbokationen noch lange im Dunkeln. Triarylmethylkationen wurden, wie Gombergs Triarylmethylradikale, als chemische Kuriosität betrachtet. Man glaubte, daß einfache Kohlenwasserstoffkationen instabil wären, selbst eine kurzlebige Existenz wurde von vielen bezweifelt.

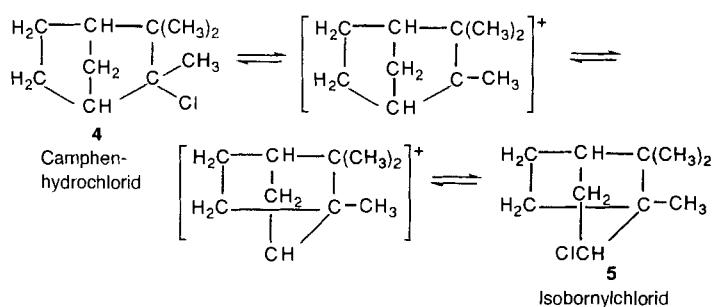
Eine der originellsten und bedeutendsten Ideen in der Organischen Chemie war der Vorschlag, daß Carbokationen – so nennen wir die positiven Ionen der Kohlenstoffverbindungen heute – Zwischenstufen im Verlauf von Reaktionen sein können, die mit nichtionischen Reaktanten beginnen und mit nichtionischen

\* Prof. Dr. G. A. Olah

Loker Hydrocarbon Research Institute and Department of Chemistry  
University of Southern California  
Los Angeles, CA 90089-1661 (USA)

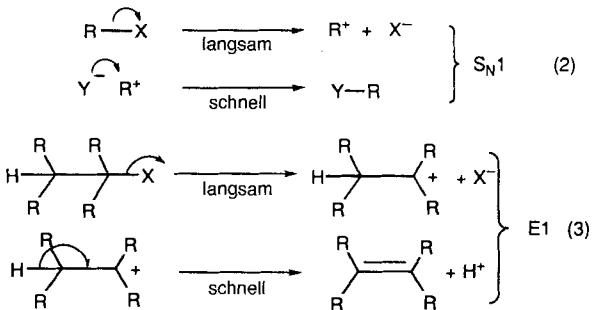
\*\* Copyright © The Nobel Foundation 1995. – Wir danken der Nobel-Stiftung, Stockholm, für die Genehmigung zum Druck einer deutschen Fassung des Vortrags.

Produkten enden. Es war Hans Meerwein<sup>[2]</sup>, der 1922 mit van Emster bei der Untersuchung der Wagner-Umlagerung von Camphenhydrochlorid **4** in Isobornylchlorid **5** fand, daß die Geschwindigkeit der Reaktion proportional zur Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels anstieg. Darüber hinaus zeigte sich, daß bestimmte Lewis-Säure-Chloride, z.B.  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{SbCl}_3$  (jedoch nicht  $\text{BCl}_3$  oder  $\text{SiCl}_4$ ), sowie trockenes  $\text{HCl}$ -Gas, die die Ionisation von Triphenylmethylchlorid durch Bildung carbokationischer Komplexe unterstützen, auch die Umlagerung von Camphenhydrochlorid in Isobornylchlorid erheblich beschleunigen. Meerwein folgerte, daß die Isomerisierung nicht durch Wanderung des Chloratoms, sondern durch Umlagerung einer kationischen Zwischenstufe erfolgt.



Damit war das moderne Konzept carbokationischer Zwischenstufen geboren. Meerweins Kollegen in Deutschland begegneten seinen Ansichten jedoch mit großer Skepsis, was ihn entmutigte, seine Untersuchungen weiter zu verfolgen. C. K. Ingold, E. H. Hughes und ihre Mitarbeiter in England begannen Ende der zwanziger Jahre mit ihren ausführlichen kinetischen und stereochemischen Untersuchungen über Reaktionen, die später als nucleophile Substitution am gesättigten Kohlenstoff und als polare Eliminierung bekannt wurden<sup>[3]</sup>. Ihre Arbeiten zur unimolekularen nucleophilen Substitution ( $\text{S}_{\text{N}}1$ ) und Eliminierung (E1) [Gl. (2) und (3)] schufen die Grundlagen zur Erkenntnis der Bedeutung elektronenarmer carbokationischer Zwischenstufen in organischen Reaktionen.

F. C. Whitmore<sup>[4]</sup> in den Vereinigten Staaten verallgemeinerte diese Konzepte in den dreißiger Jahren in einer Reihe von



Veröffentlichungen. Carbokationen wurden allerdings im allgemeinen als instabil und transient (kurzlebig) angesehen, da man sie nicht direkt beobachten konnte. Viele führende Chemiker, darunter auch Roger Adams, bezweifelten entschieden ihre Existenz und weigerten sich sogar, sie auch nur zu erwähnen. Folglich war es Whitmore in keiner seiner Veröffentlichungen im renommierten „Journal of the American Chemical Society“ möglich, die Ionenschreibweise  $\text{R}_3\text{C}^+$  zu verwenden. Das Konzept der Carbokationen gewann allerdings durch kinetische und stereochemische Untersuchungen und Analyse von Reaktionsprodukten zunehmend an Bedeutung. Führende Forscher wie P. D. Bartlett, C. D. Nenitzescu, S. Winstein, D. J. Cram, M. J. S. Dewar, J. D. Roberts, P. von R. Schleyer und andere haben entscheidend zur Entwicklung der modernen Carbokationenchemie beigetragen. Die Rolle der Carbokationen als eines der elementaren Konzepte der modernen Chemie wurde eindeutig gesichert und ist in zahlreichen Publikationen beschrieben<sup>[5-7]</sup>. Mit der Weiterentwicklung der Massenspektrometrie wurde die Existenz von Carbokationen in der Gasphase bewiesen, allerdings ermöglicht diese Methode keine Hinweise auf ihre Struktur oder ihr Verhalten in Lösung. Die direkte Beobachtung und die Untersuchung stabiler, langlebiger Carbokationen, z.B. Alkylkationen, in kondensierter Phase blieben ein schwer erreichbares Ziel.

Meine Untersuchungen an Carbokationen begannen in den fünfziger Jahren und führten zur ersten direkten Beobachtung von Alkylkationen und in der Folge zur Untersuchung des gesamten Spektrums an langlebigen Spezies in extrem sauren („supersäuren“) Lösungen<sup>[5, 8, 9]</sup>. Die niedrige Nucleophilie der Gegenionen ( $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$  etc.) trug erheblich zur Stabilität der



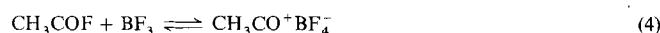
George A. Olah wurde 1927 in Budapest, Ungarn, geboren, wo er auch seine Ausbildung erhielt. 1956 ging er nach Kanada und später in die USA. Seit 1977 ist er Direktor des Loker Hydrocarbon Research Institute und Distinguished Professor of Organic Chemistry an der University of Southern California in Los Angeles. Er ist Mitglied der US National Academy of Sciences, ausländisches Mitglied der Italienischen Accademia dei Lincei und Ehrenmitglied der Ungarischen Akademie der Wissenschaften sowie Ehrendoktor der Universitäten von Durham, England, München und Kreta sowie von seiner Alma mater, der Technischen Universität in Budapest. Zu seinen zahlreichen Auszeichnungen gehören der Roger Adams Award, der Creative Work in Organic Chemistry Award und der Petroleum Chemistry Award der American Chemical Society sowie der Nobelpreis für Chemie 1994. Seine Forschungsinteressen liegen auf den Gebieten der synthetischen und mechanistischen Organischen Chemie, der reaktiven Zwischenstufen (Carbokationen) sowie der Supersäuren- und Kohlenwasserstoffchemie. Seine Publikationsliste umfaßt über 1000 wissenschaftliche Artikel und 100 Patente. Außerdem ist er Autor oder Coautor von 15 Büchern.

carbokationischen Salze bei, die in einigen Fällen sogar kristallin isoliert werden konnten. Die von uns entwickelte Verwendung von Supersäure zur Erzeugung der stabilen Ionen fand auch weite Anwendung bei der Darstellung anderer ionischer Zwischenstufen: Nitronium-, Halonium-, Oxoniumionen etc. Darstellung und Untersuchung einer ständig zunehmenden Zahl von Carbokationen ermöglichte die Entwicklung eines allgemeinen Konzepts zu Carbokationen, welches ich 1972 in einer Veröffentlichung präsentierte<sup>[10]</sup>; dort schlug ich auch die Bezeichnung der Kationen von Kohlenstoffverbindungen als „Carbokationen“ vor<sup>[10]</sup>. Carbokationen ist mittlerweile der von der IUPAC anerkannte Oberbegriff für alle kationischen Kohlenstoffverbindungen, so wie die anionischen Verbindungen „Carbanionen“ genannt werden<sup>[11]</sup>.

### Von Acyl- zu Alkylkationen

Die Kurzlebigkeit der Carbokationen in ihren Reaktionen führt von ihrer hohen Reaktivität gegenüber den im System vorhandenen Nucleophilen. Die Anwendung von wenig nucleophilen Gegenionen, insbesondere Tetrafluoroborat ( $\text{BF}_4^-$ ), ermöglichte es Meerwein schon in den vierziger Jahren, eine Reihe von Salzen und Oxonium- und Carboxoniumionen –  $\text{R}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$  bzw.  $[\text{HC}(\text{OR})_2]^+\text{BF}_4^-$  – herzustellen<sup>[12]</sup>. Diese „Meerwein-Salze“ sind gute Alkylierungsreagentien, die Alkylgruppen in  $\text{S}_{\text{N}}2$ -artigen Reaktionen übertragen. Meerwein konnte jedoch keine Acyl- oder Alkylkationensalze ( $\text{RCO}^+\text{BF}_4^-$  bzw.  $\text{R}^+\text{BF}_4^-$ ) erhalten.

Es wurde gezeigt, daß Essigsäure oder Essigsäureanhydrid mit Lewis-Säuren wie Bortrifluorid Komplexe bildet. Das Verhalten von Essigsäure und Essigsäureanhydrid in starken protischen Säuren (Schwefelsäure, Oleum, Perchlorsäure etc.) wurde ebenfalls ausführlich untersucht. Keine dieser Studien führte jedoch zur Isolierung oder eindeutigen Charakterisierung des Acetylkations oder anderer, verwandter, homologer Acylkationen. F. Seel berichtete 1943 als erster über die Reaktion von Acetylfluorid mit Bortrifluorid zu Acetylumtetrafluoroborat<sup>[13]</sup> [Gl. (4)].



Anfang der fünfziger Jahre arbeitete ich am organisch-chemischen Institut der Technischen Universität Budapest, das von dem mittlerweile verstorbenen Professor G. Zemplén geleitet wurde, einem anerkannten Kohlenhydratchemiker und Schüler von Emil Fischer (Nobelpreis 1902), als dessen „wissenschaftlichen Enkel“ ich mich daher betrachten kann. Damals begann mein Interesse an Organofluorverbindungen. Zemplén war davon gar nicht beeindruckt; er hielt die Untersuchung von Fluorverbindungen, die die Anwendung von so „schrecklichen“ Reagentien wie Fluorwasserstoff erfordert, schlicht für dumm. Letztendlich setzte ich mich aber durch und erhielt die Erlaubnis, einen offenen Balkon an der Rückseite des obersten Geschosses des Chemiegebäudes in ein kleines Laboratorium zu verwandeln, wo ich dann mit zwei meiner frühen engagierten Mitarbeiter, A. Pavlath und S. Kuhn, die Untersuchung von organischen Fluoriden als Reagentien begann. Besonders faszinierte mich Seels frühe Arbeit. Da Zempléns Interessen der Gly-

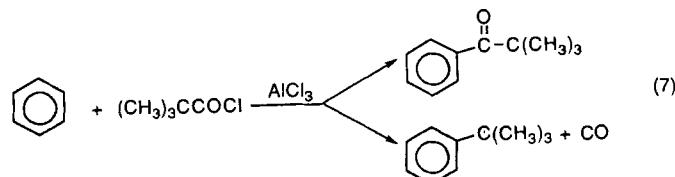
cosidsynthese und verwandten Gebieten der Kohlenhydratchemie galten, dachte ich, daß man eine selektive  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Glycosidsynthese durch Reaktionen entweder von Acetofluoroglucose (sowie weiterer fluorierter Kohlenhydrate) oder den desacylierten stabilen Fluorhydrinen mit den entsprechenden Aglyconen erreichen könnte. Da Seel seine frühere Untersuchung nicht weiter zu verfolgen schien, begann ich mich allgemein für Acylierungen mit Acylfluoriden zu interessieren. Diese Arbeiten wurden dann auf die Alkylierung mit Alkylfluoriden unter Verwendung von Bortrifluorid als Katalysator, um Friedel-Crafts-artige Reaktionen zu erreichen, erweitert. Diese Untersuchungen weckten auch mein Interesse an den mechanistischen Aspekten dieser Reaktionen, einschließlich der Komplexe von  $\text{RCOF}$  und  $\text{RF}$  mit  $\text{BF}_3$  und nachfolgend mit anderen Lewis-Säure-Fluoriden [Gl. (5) und (6)]. So begann meine Begeisterung für die Chemie der carbokationischen Komplexe.



Kurz nach dem Zweiten Weltkrieg war die Forschung in Ungarn nicht einfach. Es gab keinen Zugang zu Chemikalien wie wasserfreiem HF,  $\text{FSO}_3\text{H}$  oder  $\text{BF}_3$ , wir mußten sie selbst herstellen: HF aus Flußpat ( $\text{CaF}_2$ ) und Schwefelsäure,  $\text{FSO}_3\text{H}$ , dann aus HF und  $\text{SO}_3$ , das aus Oleum gewonnen wurde. Durch Reaktion von Borsäure mit Fluorschwefelsäure stellten wir  $\text{BF}_3$  her. Die Handhabung dieser Reagentien und die Durchführung der entsprechenden Reaktionen in unserem Labor, das nur mit dem Allernotwendigsten ausgestattet war, ist in der Tat nicht leicht gewesen. Erst etwa 1955 erhielten wir von Meerwein, der einige meiner frühen Veröffentlichungen gelesen hatte, eine Korrespondenz begann und seine Hilfe anbot, einen Zylinder  $\text{BF}_3$ -Gas. Was für ein wertvolles Geschenk war das damals<sup>[14]</sup>!

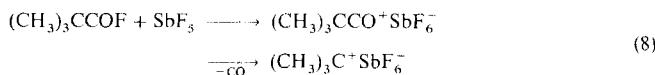
Meine frühen Arbeiten befaßten sich auch mit Formylfluorid,  $\text{HCOF}$ <sup>[15]</sup>, das zuerst von Nesmejanov und Kahn in den dreißiger Jahren hergestellt worden war<sup>[16]</sup>, aber keinen Eingang in die Synthese gefunden hatte. Wir stellten auch eine Reihe von höheren homologen Acylfluoriden her und untersuchten ihre Chemie<sup>[15]</sup>.

Von der Friedel-Crafts-Chemie her war bekannt, daß man bei der Reaktion von Pivaloylchlorid mit Aren in Gegenwart von Aluminiumchlorid neben den zu erwartenden Ketonen auch *tert*-Butyl-substituierte Produkte erhält [Gl. (7)]<sup>[17]</sup>. Man nahm



an, daß bei deren Bildung eine Decarbonylierung des intermedialen Pivaloylkomplexes oder -kations beteiligt ist. Ende der fünfziger Jahre, ich arbeitete jetzt in den Labors der Dow Chemical Company in Sarnia, Ontario (Kanada), konnte ich meine Studien wieder aufnehmen und jetzt auch IR- und NMR-Spektroskopie nutzen; die Untersuchungen isolierbarer Acylfluorid-

Lewis-Säure-Fluorid-Komplexe schloß auch solche höhervalenter Lewis-Säure-Fluoride wie  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{AsF}_5$  und  $\text{PF}_5$  ein. Es war dann nicht ganz unerwartet, daß der  $(\text{CH}_3)_3\text{CCOF-SbF}_5$ -Komplex, den wir erzeugen konnten, eine beträchtliche Neigung zur Decarbonylierung zeigte<sup>[18]</sup>. Besonders aufregend war dann, daß wir diesen Prozeß NMR-spektroskopisch verfolgen und das beobachten konnten, was sich als das erste, stabile, langlebige Alkylkationsalz herausstellte: das *tert*-Butylhexafluoroantimonat<sup>[18–20]</sup>.



Über diesen Durchbruch wurde zuerst in meinen Veröffentlichungen im Jahr 1962 berichtet<sup>[18, 19]</sup>; es folgten weitere Untersuchungen, die zu Methoden führten, langlebige Alkylkationen in Lösung zu erhalten<sup>[20]</sup>. Bevor ich aber diese aufregende Entwicklung beschreibe, sei kurz die lange währende Suche nach diesen schwer faßbaren Alkylkationen geschildert.

### Frühere, erfolglose Versuche, Alkylkationen in Lösung zu beobachten

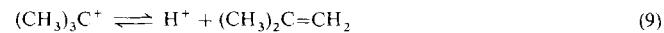
Bis in die frühen sechziger Jahre wurden Carbokationen nur als kurzlebige Spezies angesehen. Ihre Existenz wurde indirekt aus kinetischen und stereochemischen Untersuchungen abgeleitet<sup>[3]</sup>. Trotz Jahrzehntelangen ausführlichen Studien (unter anderem kryoskopische und Leitfähigkeitsmessungen) wurde nie über zuverlässige spektroskopische oder andere physikochemische Messungen berichtet. Massenspektrometrisch wurden seit den fünfziger Jahren Alkylkationen durch Elektronenbeschluß von Alkanen, Alkylhalogeniden und anderen Vorläufern in der Gasphase erzeugt, was aber natürlich keine Informationen über Strukturen ergab<sup>[21]</sup>.

Die Existenz von Friedel-Crafts-Alkylhalogenid/Lewis-Säure-Halogenid-Komplexen wurde durch zahlreiche Beobachtungen, wie die der Dampfdruckerniedrigung von  $\text{CH}_3\text{Cl}$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  in Gegenwart von Galliumchlorid durch Brown et al.<sup>[22]</sup>, bewiesen. Leitfähigkeitsmessungen wurden für Aluminiumchlorid in Alkylchloriden<sup>[23]</sup> und für Alkylfluoride in Bortrifluorid<sup>[24]</sup> durchgeführt, und der Effekt von Ethylbromid auf das Dipolmoment von Aluminiumbromid wurde untersucht<sup>[25]</sup>. In keinem dieser Fälle konnten jedoch wohldefinierte, stabile Komplexe von Alkylkationen nachgewiesen oder gar – auch nicht bei sehr tiefen Temperaturen – erhalten werden.

Elektronenspektren von Alkoholen und Olefinen in starken protischen Säuren wie Schwefelsäure wurden von Rosenbaum und Symons erhalten<sup>[26]</sup>. Sie beobachteten, daß eine Reihe von einfachen aliphatischen Alkoholen und Olefinen ein Absorptionsmaximum um 290 nm aufweist, und schrieben diese charakteristische Absorption den entsprechenden Alkylkationen zu. Bei einer erneuten Untersuchung zeigten Finch und Symons<sup>[27a]</sup> allerdings, daß Kondensationsprodukte mit Essigsäure, die als Lösungsmittel für die als Vorläufer verwendeten Alkohole und Olefine benutzt wurde, und nicht die einfachen Carbokationen die Absorptionen verursachten. Außerdem wurde das protonierte Mesityloxid als die absorbierende Spezies in dem System Isobuten/Essigsäure/Schwefelsäure identifiziert.

Deno und seine Mitarbeiter<sup>[27b]</sup> untersuchten ausführlich das Schicksal von Carbokationen, die in unverdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Oleum aus Alkoholen oder Olefinen gebildet werden, und wiesen die Entstehung gleicher Anteile einer in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unlöslichen Mischung gesättigter Kohlenwasserstoffe ( $\text{C}_4$ – $\text{C}_{18}$ ) und einer Mischung von Cyclopentenylkationen ( $\text{C}_9$ – $\text{C}_{20}$ ) in der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Schicht nach. Diese Kationen zeigen eine starke UV-Absorption um 300 nm. Olah, Pittman und Symons überprüften und klärten schließlich das Problem der Elektronenspektren carbokationischer Systeme und das Schicksal der Vorläufer in verschiedenen Säuren<sup>[27c]</sup>.

Zu diesem Zeitpunkt war klar, daß alle früheren Versuche, die Existenz langlebiger, wohldefinierter Alkylkationen in Säuren wie Schwefelsäure, Perchlorsäure etc. nachzuweisen, erfolglos und im Fall der Wechselwirkung von Alkylkationen mit Lewis-Säure-Halogeniden bestenfalls nicht schlüssig waren. Die Abspaltung eines Protons von einem intermediären Alkylkation unter Bildung eines Olefins, das sofort weiter reagiert, führt zu komplexen Systemen; die Reaktionsfolge kann die Leitfähigkeit ebenso wie andere chemische und physikalische Eigenschaften beeinflussen. Bis zum Durchbruch in der Supersäurechemie (siehe unten) erkannte man allerdings nicht, daß viel stärkere Säuren benötigt werden, als zu dieser Zeit bekannt waren oder verwendet wurden, um die Deprotonierung von Alkylkationen zu Olefinen [Gl. (9)] mit nachfolgender Bildung sehr komplexer Systeme über Reaktionen wie Alkylierung, Oligomerisierung, Polymerisation, Cyclisierung etc. von Olefinen mit Alkylkationen zu unterdrücken.

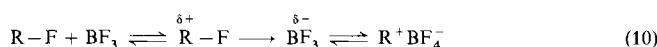


Solche extrem starken Säuren – die „Supersäuren“ – aufzufinden, war der entscheidende Schritt auf dem Weg zu stabilen, langlebigen Alkylkationen und Carbokationen im allgemeinen. Sollte allerdings immer noch, in einem begrenzten Ausmaß, Deprotonierung auftreten, würde das Alkylkation (eine starke Säure) sofort mit dem Olefin (einer guten  $\pi$ -Base) reagieren, was zu der erwähnten Vielfalt an Reaktionen führt.

### Langlebige Alkylkationen aus Alkylfluoriden in Antimonpentafluorid und verwandten konjugaten Supersäuren

Die Idee, daß die Ionisierung von Alkylfluoriden zu stabilen Alkylkationen mit einem Überschuß an starken Lewis-Säuren, die gleichzeitig als Lösungsmittel fungierten, möglich sein könnte, kam mir erstmals Anfang der fünfziger Jahre in Ungarn, als ich die Bortrifluorid-katalysierte Alkylierung von Arenen mit Alkylfluoriden untersuchte. Im Verlauf dieser Studien versuchte ich,  $\text{RF:BF}_3$ -Komplexe zu isolieren. In Anbetracht der Schwierigkeiten, geeignete Lösungsmittel zu finden, die die Ionisation ermöglichen, aber nicht mit den entstehenden, potentiell hochreaktiven Alkylkationen reagieren würden, wurden die reinen Alkylfluoride mit Bortrifluorid bei tiefen Temperaturen cokondensiert. Zu dieser Zeit hatte ich keinen Zugang zu Methoden wie IR- oder NMR-Spektroskopie, beide steckten noch in den Kinderschuhen. Ich erinnere mich an einen Besuch von Costin Nenitzescu. (Dieser hervorragende, aber nie richtig gewürdigte

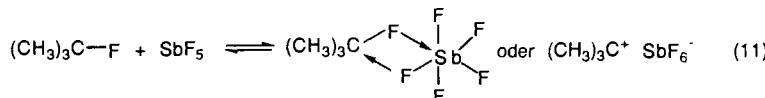
rumänische Chemiker leistete bahnbrechende Forschungsarbeiten über säurekatalysierte Reaktionen.) Wir bedauerten, daß wir nicht einmal Zugang zu einem IR-Spektrometer hatten. (Nenitzescu erzählte später noch die Geschichte seines Cyclobutadien- $\text{Ag}^+$ -Komplexes, der im Orientexpresß zu einem Kollegen in Wien reiste, sich aber unterwegs zersetzte.) Alles, was wir zu dieser Zeit tun konnten, war Leitfähigkeitsmessungen an unseren  $\text{RF-BF}_3$ -Systemen durchzuführen. Das Ergebnis war, daß Methylfluorid und Ethylfluorid Komplexe mit nur niedriger Leitfähigkeit ergaben, wogegen die Komplexe von Isopropylfluorid und *tert*-Butylfluorid hohe Leitfähigkeit aufwiesen [Gl. (10)], allerdings auch etwas zur Polymerisation neigten (Deprotonierung der beteiligten Carbokationen zu Olefinen etc., siehe oben). Die Daten der Leitfähigkeitsmessungen müssen daher durch Bildung von Säure beeinflußt worden sein<sup>[24]</sup>.



Nach der Niederlage der ungarischen Revolution von 1956 floh ich mit meiner Familie; nachdem wir einige Monate in London verbracht hatten, zogen wir nach Kanada, und ich konnte meine Forschungsarbeit in den Laboratorien der Dow Chemical Company in Sarnia, Ontario, fortsetzen. Nach langer, ausführlicher Suche unter vielen Lewis-Säure-Halogeniden kam ich schließlich auf Antimonpentafluorid<sup>[18-20]</sup>. Es stellte sich als extrem starke Lewis-Säure heraus und ermöglichte erstmals die Ionisierung von Alkylfluoriden in Lösung zu stabilen, langlebigen Alkylkationen. Reine  $\text{SbF}_5$ -Lösungen von Alkylfluoriden sind viskos, verdünnt mit flüssigem Schwefelkohlenstoff konnten die Lösungen aber gekühlt und bei Temperaturen bis zu  $-78^\circ\text{C}$  untersucht werden. Später führte ich Lösungsmittel mit noch niedrigerer Nucleophilie wie  $\text{SO}_2\text{ClF}$  oder  $\text{SO}_2\text{F}_2$  ein, welche die Untersuchung bei noch viel niedrigeren Temperaturen erlaubten. Der bereits erwähnten Beobachtung der Decarbonylierung des Pivaloylkations, die zum ersten spektroskopischen Hinweis auf das *tert*-Butylkation führte, folgend, wurde *tert*-Butylfluorid in Antimonpentafluorid ionisiert. Die Lösung des *tert*-Butylkations stellte sich als bemerkenswert stabil heraus und ermöglichte sowohl chemische als auch spektroskopische Untersuchungen<sup>[28, 29]</sup>.

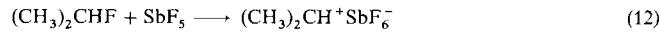
Ende der fünfziger Jahre war der Forschungsleiter der kanadischen Dow-Laboratorien noch nicht von der Nützlichkeit der NMR-Spektroskopie überzeugt. Folglich hatten wir kein eigenes Gerät zur Verfügung. Glücklicherweise waren die Dow-Laboratorien in Midland (Michigan), nur 100 Meilen jenseits der Grenze, exzellent ausgestattet, und E. B. Baker, ein Pionier der NMR-Spektroskopie, bot uns seine Unterstützung an. Um herauszufinden, ob unsere  $\text{SbF}_5$ -Lösungen von Alkylfluoriden tatsächlich Alkylkationen enthielten, fuhren wir regelmäßig am frühen Morgen mit unseren Proben nach Midland und beobachteten Ned Baker bei der Aufnahme ihrer Spektren. Das *tert*-Butylfluorid selbst zeigt in seinem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wegen der Fluor-Wasserstoff-Kopplung von  $J_{\text{HF}} = 20$  Hz ein charakteristisches Dublett. In  $\text{SbF}_5$ -Lösung von  $(\text{CH}_3)_3\text{CF}$  verschwand das Dublett, und die Methylprotonen wurden deutlich von etwa  $\delta = 1.5$  nach  $\delta = 4.3$  entschirmt. Das war sehr ermutigend, aber noch nicht völlig überzeugend, um das Vorliegen des *tert*-Butyl-

kations zu beweisen. Nimmt man an, daß *tert*-Butylfluorid mit  $\text{SbF}_5$  nur einen polarisierten Donor-Acceptor-Komplex bildet, der einen (auf der NMR-Zeitskala) raschen Fluoraustausch aufweist, dann würde die Fluor-Wasserstoff-Kopplung „verwaschen“ werden, während man immer noch eine deutliche Entschirrmung der Methylprotonen erwarten würde. Die Unterscheidung eines polarisierten, schnell austauschenden Donor-Acceptor-Komplexes von dem lange gesuchten tatsächlich ionischen  $t\text{-C}_4\text{H}_9^+ \text{SbF}_6^-$  wurde damit zu der nächsten bedeutenden Herausforderung [Gl. (11)].



Ned Baker, obwohl selbst Physiker, zeigte großes Interesse an unserem chemischen Problem. Er ersann eine Möglichkeit, um  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren unserer verdünnten Lösungen zu erhalten, was eine äußerst schwierige Aufgabe vor der Einführung der Fourier-Transformations-NMR-Techniken war. Markierung mit Kohlenstoff-13 war zu dieser Zeit im allgemeinen nur bis zu ca. 50% (aus  $\text{Ba}^{13}\text{CO}_3$ ) möglich. Wenn wir 50%  $^{13}\text{C}$ -markiertes *tert*-Butylfluorid synthetisierten, konnten wir bestenfalls 5proz. Lösungen in  $\text{SbF}_5$  herstellen. Der  $^{13}\text{C}$ -Gehalt der Lösung war also hochverdünnt. Baker ließ sich dadurch aber nicht entmutigen und dachte sich eine INDOR-Methode (INDOR = internuclear double resonance) aus. Unter Verwendung der hohen Empfindlichkeit für das Protonensignal gelang es ihm mit der Doppelresonanztechnik die  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen unserer verdünnten Lösungen zu beobachten – eine enorme Leistung um 1960! Zu unserer großen Freude stellte sich heraus, daß die chemische Verschiebung des tertiären Kohlenstoffatoms ( $\delta(^{13}\text{C}) = 335.2$ ) in  $(\text{CH}_3)_3\text{CF-SbF}_5$  um mehr als  $\Delta\delta = 300$  gegenüber der des kovalenten Ausgangsmaterials entschirmt war. Eine derart große chemische Entschirrmung (das am stärksten entschirmt  $^{13}\text{C}$ -Signal zu dieser Zeit) konnte nicht mehr mit einem Donor-Acceptor-Komplex in Einklang gebracht werden; sie weist vielmehr auf eine Umhybridisierung von  $\text{sp}^3$  zu  $\text{sp}^2$  hin und zeigt gleichzeitig den Effekt einer erheblichen positiven Ladung am carbokationischen Kohlenstoffzentrum. Der Einfachheit halber gehe ich hier nicht auf die Natur des Gegenions – es kann ein Dimer ( $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ ) oder sogar ein Oligomer sein – oder andere Fragen ein, wie Bildung oder Trennung von Ionenpaaren (Konzepte hierzu wurden von S. Winstein entwickelt).

Neben dem *tert*-Butylkation gelang es uns auch, die verwandten *sec*-Isopropyl- und *tert*-Amylkationen herzustellen und zu untersuchen [Gl. (12) und (13)]. Das Isopropylkation war be-



sonders interessant, denn während im *tert*-Butylkation die Methylprotonen an Kohlenstoffatome gebunden sind, die dem carbokationischen Zentrum nur benachbart sind, ist im Isopropylkation ein Proton direkt daran gebunden. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des *i*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{F-SbF}_5$ -Systems zeigte für das CH-Proton ein enorm entschirmtes Septet bei  $\delta = 13.5$ , was das Vorliegen eines polarisierten Donor-Acceptor-Komplexes aus-

schloß und für ein  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}^+$ -Ion sprach. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum war ebenfalls überzeugend und zeigte eine stark (um mehr als  $\Delta\delta = 300$ ) entschirmte chemische Verschiebung für  $\text{C}^+$  ( $\delta^{13}\text{C} = 320.6$ ). Im Fall des *tert*-Amylkations gab es eine weitere interessante Eigenschaft zu beobachten: eine starke, weitreichende H-H-Kopplung der Methylprotonen in Nachbarschaft zum carbokationischen Zentrum mit den Methylenprotonen. Gäbe es nur einen Donor-Acceptor-Komplex, wäre eine solche weitreichende Kopplung über ein  $\text{sp}^3$ -Kohlenstoffatom klein (1–2 Hz). Die starke Kopplung ( $J_{\text{H}-\text{H}} = 10$  Hz) wies hingegen darauf hin, daß die untersuchte Spezies tatsächlich ein  $\text{sp}^2$ -Zentrum enthält, über das eine weitreichende H-H-Kopplung ermöglicht wird. Abbildung 1 zeigt die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von *tert*-Butyl-, *tert*-Amyl- und Isopropylkation. Die Originalspektren hängen eingerahmt zur Erinnerung in meinem Büro, ebenso wie das ESCA-Spektrum des Norbornylkations (siehe unten).

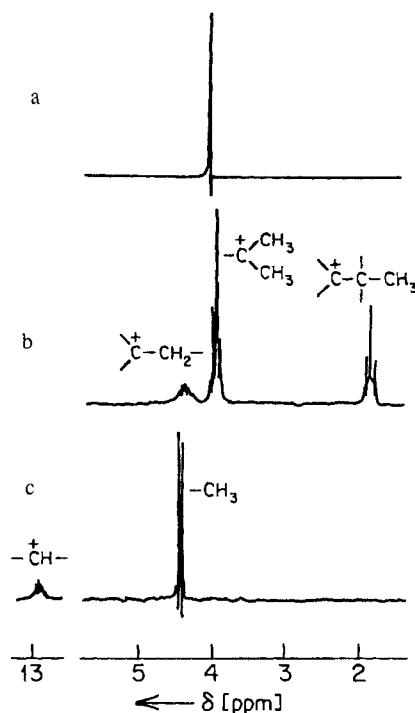


Abb. 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (60 MHz, in  $\text{SbF}_5/\text{SO}_2\text{ClF}$ -Lösung,  $-60^\circ\text{C}$ ) von a) *tert*-Butylkation [Trimethylcarbenium-Ion  $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ ], b) *tert*-Amylkation [Ethyl-(dimethyl)carbenium-Ion  $(\text{CH}_3)_2\text{C}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$ ] und c) Isopropylkation [Dimethylcarbenium-Ion  $(\text{CH}_3)_2\text{C}^+ - \text{H}$ ].

Wir untersuchten die Kationen auch IR-spektroskopisch<sup>[29]</sup> (Abb. 2). John Evans, zu jener Zeit Spektroskopiker in den Midland-Dow-Laboratorien, bot uns seine Unterstützung an, und es gelang ihm, die Schwingungsspektren unserer Alkylkationen zu erhalten und zu analysieren. Es ist befriedigend zu

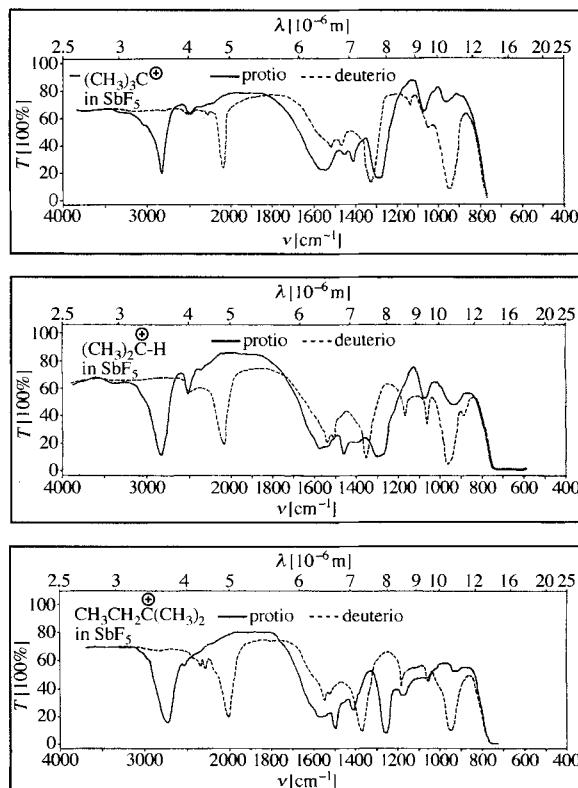


Abb. 2. IR-Spektren von *tert*-Butylkation (oben), Isopropylkation (Mitte) und *tert*-Amylkation (unten).  $T$  = Transmission.

sehen, daß die FT-IR-Spektren, die Denis Sunko und seine Kollegen in Zagreb mit ihrer Tieftemperatur-Matrixtechnik erhielten<sup>[30a]</sup> und Schleyers berechnete Spektren<sup>[30b]</sup> gut mit unseren frühen Ergebnissen übereinstimmen, insbesondere wenn man bedenkt, daß unsere Arbeiten in reinem  $\text{SbF}_5$  bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, lange vor der Verwendung von FT-IR-Methoden.

Später (1968–1970) gelang es uns, mit Jack DeMember und August Commeyras<sup>[31]</sup>, ausführlichere und detailliertere IR- und Laser-Raman-spektroskopische Untersuchungen von Alkylkationen durchzuführen. Der Vergleich der Daten von unmarkierten und Deuterium-markierten *tert*-Butylkationen **6** mit denen des isoelektronischen Trimethylborans **7** bewies, daß das carbokationische Zentrum von **6** planar umgeben sein muß (Tabelle 1).

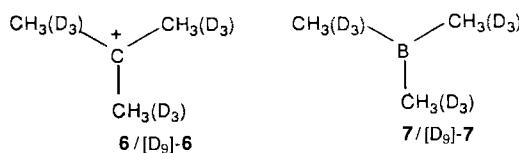


Tabelle 1. Raman- und IR-Frequenzen  $\nu$  [cm $^{-1}$ ] von **6**/[D<sub>9</sub>]-**6** und **7**/[D<sub>9</sub>]-**7**.

Spezies	$\nu_1, \nu_{12}, \nu_7, \nu_{10}$	$\nu_2, \nu_{13}$	$\nu_{21}$	$\nu_{14}$	$\nu_{15}$	$\nu_{17}$	$\nu_5$	$\nu_{16}$	$\nu_6$	$\nu_9$	$\nu_{10}$	$\nu_{18}$
$(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ <b>6</b>	2947	2850		1450		1295		866	667		347	306
$(\text{CH}_3)_3\text{B}$ <b>7</b>	2975	2875	1060	1440	1300	1150	906	675	973 (486?)	336 [a]	320	
$(\text{CD}_3)_3\text{C}^+$ [D <sub>9</sub> ]- <b>6</b>	2187	2090		1075		980		720		347	300	
$(\text{CD}_3)_3\text{B}$ [D <sub>9</sub> ]- <b>7</b>	2230	2185		1033	1018	1205		620	870	(289) [b]	(276) [b]	

[a] IR-Frequenz. [b] Berechnet.

Der Vergleich war eine frühe Frucht der Erkenntnis, daß für nahezu jedes Carbokation ein neutrales, isoelektronisches und isostrukturelles Boran-Analogon existiert; für R. E. Williams und andere erwies sich dieses Konzept später als sehr nützlich.

Als ich im Sommer 1962, zuerst auf der Brookhaven Organic Reaction Mechanism Conference<sup>[28a]</sup> und später in einer Anzahl von Präsentationen und Veröffentlichungen<sup>[28b–e, 29]</sup>, unsere Ergebnisse der Öffentlichkeit vorstellen konnte, hatte ich überzeugende Beweise dafür in der Hand, daß wir, nach langer und häufig frustrierender Suche, stabile, langlebige Alkylkationen in supersauren Lösungen erhalten hatten.

Die Chemie langlebiger Carbokationen, wie sie genannt wurde, begann und machte schnelle Fortschritte. Wenn man in einem Industrielabor arbeitet, ist es nicht immer einfach, Forschungsergebnisse zu veröffentlichen. Ich möchte deshalb der Dow Chemical Company dafür danken, daß ich diese Arbeiten durchführen und vor allem die Ergebnisse auch veröffentlichen durfte.

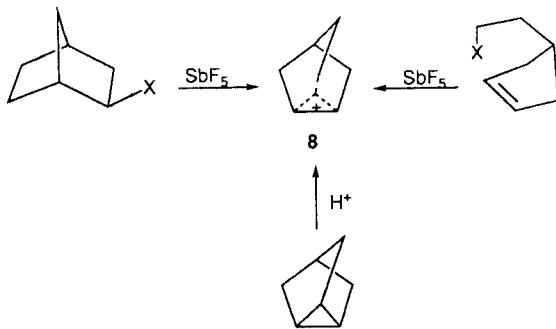
Nach der erfolgreichen Herstellung von langlebigen, stabilen Carbokationen in Antimonpentafluoridlösungen wurde die Untersuchung auf eine Vielfalt anderer Supersäuren ausgedehnt. Protische Supersäuren wie  $\text{FSO}_3\text{H}$  (Fluorschwefelsäure) und  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  (Trifluormethansulfonsäure) sowie konjugate Säuren wie  $\text{HF-SbF}_5$ ,  $\text{FSO}_3\text{H-SbF}_5$  („magische Säure“),  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H-B(O}_3\text{SCF}_3)_3$  etc. wurden ausgiebig benutzt, um Kationenvorläufer, darunter auch Alkohole, zu ionisieren. Supersäuren, die auf Fluoriden wie  $\text{AsF}_5$ ,  $\text{TaF}_5$ ,  $\text{NbF}_5$  und anderen starken Lewis-Säuren wie  $\text{B(O}_3\text{SCF}_3)_3$  basieren, waren ebenfalls geeignet. Den Namen „Magic Acid“ (magische Säure) erhielt das System  $\text{FSO}_3\text{H-SbF}_5$  von J. Lukas, einem deutschen Postdoc-Stipendiaten, der mit mir in den sechziger Jahren in Cleveland arbeitete; nach einem Laborfest gab er die Reste einer Weihnachtskerze in die Säure. Die Kerze löste sich auf, und die entstandene Lösung ergab ein ausgezeichnetes NMR-Spektrum des *tert*-Butylkations. Diese Beobachtung weckte verständlicherweise einiges an Interesse, und so nannte er die Säure „Magic“. Wir verwendeten den Namen dann in unseren Labors. Ich denke, es war Ned Arnett, der ihn später in die Literatur einführte, wo er zunehmend benutzt wurde. Als einer meiner früheren Absolventen, J. Svoboda, eine kleine Firma aufbaute („Cationics“), um einige unserer ionischen Reagentien kommerziell herzustellen, ließ er den Namen Magic Acid, unter dem die Säure seitdem vermarktet wird, als Warenzeichen schützen.

Viele haben zur Untersuchung langlebiger Carbokationen beigetragen. Das Gebiet entwickelte sich sehr schnell, und es war möglich, praktisch jedes carbokationische System zu untersuchen. Die Zeit reicht nicht aus, um alle meiner früheren Mitarbeiter und die vielen Forscher auf der ganzen Welt zu würdigen, die so viel zur Entwicklung auf diesem Gebiet beigetragen haben. Ihre Arbeiten findet man in der umfangreichen Literatur. Ich möchte allerdings besonders die Pionierarbeiten von D. M. Brouwer, H. Hogeveen und ihrer Kollegen in den Shell-Laboratorien in Amsterdam in den sechziger und siebziger Jahren würdigen. Sie haben erheblich zur Untersuchung langlebiger Carbokationen und der verwandten Supersäure/Kohlenwasserstoffchemie beigetragen. Die erste Veröffentlichung aus den Shell-Laboratorien zu Alkylkationen erschien 1964 in *Chemical Communications*<sup>[32]</sup>, nicht lange nach meinen ersten Berichten in den Jahren 1962–1964. In gleicher Weise möchte ich die fun-

damentalen Beiträge von R. J. Gillespie zur Chemie der starken Säuren (Supersäuren)<sup>[33]</sup> hervorheben, aber mich auch für seine großzügige Hilfe während meiner Zeit in den Dow-Labouranien in Kanada bedanken. Ich nahm damals den Kontakt zu ihm wieder auf, nachdem ich ihn zum ersten Mal im Winter 1956 am University College in London getroffen hatte, wo er bei C. K. Ingold arbeitete. Anschließend ging er an die McMaster University in Hamilton, Ontario. Ende der fünfziger Jahre hatte er bereits ein NMR-Spektrometer, und wir durften uns bei der Untersuchung von stark sauren Carbokationensystemen in  $\text{SbF}_5$  seiner Hilfe erfreuen, indem wir die Möglichkeit hatten, einige unserer Spektren auf seinem Gerät zu messen. Sein lange währendes Interesse an Fluorschwefelsäure und unsere Untersuchungen von  $\text{SbF}_5$  enthaltenden Systemen fanden eine gemeinsame Basis in der Untersuchung von  $\text{FSO}_3\text{H-SbF}_5$ -Systemen<sup>[34]</sup>. Es war auch Gillespie, der vorschlug, Protonensäuren, die stärker als 100proz. Schwefelsäure sind, als Supersäuren zu bezeichnen<sup>[33]</sup>. Diese willkürliche, aber äußerst nützliche Definition wird nun allgemein verwendet. Es sollte allerdings darauf hingewiesen werden, daß der Name „Supersäure“ auf J. B. Conant von der Harvard University zurückgeht. Er prägte den Begriff im Jahr 1927 zur Bezeichnung von Säuren wie Perchlorsäure, die, wie er fand, stärker waren als konventionelle Mineralsäuren und selbst schwache Basen wie Carbonylverbindungen protonieren konnten<sup>[35]</sup>. Das Buch „Superacids“, das ich 1985 zusammen mit Surya Prakash und Jean Sommer veröffentlichte<sup>[33c]</sup>, wurde dementsprechend dem Gedenken an Conant gewidmet. Heutzutage sind sich nur wenige Chemiker seiner Beiträge zu diesem Gebiet bewußt.

Ich erinnere mich noch gut an die bereits erwähnte Brookhaven Mechanism Conference von 1962, wo ich erstmals in der Öffentlichkeit über langlebige Carbokationen berichtete. Das angekündigte „Hauptereignis“ der Konferenz war eine Fortsetzung der andauernden Debatte zwischen Saul Winstein und Herbert C. Brown (dem Pionier der Hydroborierung, er erhielt den Nobelpreis im Jahr 1979) über die klassische oder nichtklassische Natur einiger Carbokationen (oder Carboniumionen, wie sie damals noch genannt wurden<sup>[36]</sup>). Es muß für sie und andere Zuhörer eine ziemliche Überraschung gewesen sein, daß ein junger Chemiker aus einem unbekannten Industrielabor eingeladen worden war, einen der Hauptvorträge zu halten, und zudem behauptete, er habe langlebige Carboniumionen (Carbokationen) mit einer einfachen, neuen Methode unter Verwendung stark saurer (supersaurer) Systeme erhalten und untersucht. Ich erinnere mich, daß mich sowohl Winstein als auch Brown während der Konferenz unabhängig voneinander beiseite nahmen und warnten, daß ein junger Chemiker sehr vorsichtig sein sollte, solche Behauptungen aufzustellen. Beide wiesen darauf hin, daß ich mich höchstwahrscheinlich irren müsse und keine langlebigen Carbokationen erhalten haben könnte. Sollte sich allerdings meine Methode als erfolgreich herausstellen, würde ich sicherlich Beweise für die „nichtklassische“ bzw. „klassische“ Natur des umstrittenen 2-Norbornylkations **8** (siehe Schema 1) finden. Ihre groß angekündigte Kontroverse<sup>[36b, c]</sup> drehte sich um die Frage, ob die experimentell beobachtete erhöhte Hydrolysegeschwindigkeit von 2-*exo*- gegenüber 2-*endo*-Norbornylestern und die hohe *exo*-Selektivität in diesem System, wie von Winstein vorgeschlagen, durch  $\sigma$ -Beteiligung der  $\text{C}_1-\text{C}_6$ -Einfachbindung unter Delokalisierung zu einem ver-

brückten, „nichtklassischen“ Ion führt, oder lediglich durch sterische Behinderung im *endo*-System und unter Beteiligung äquivalenter „klassischer“ trivalenter Ionen verursacht würde. Nichtklassische Ionen, ein Begriff, der zuerst von J. D. Roberts verwendet wurde<sup>[37]</sup>, sollten, so der Vorschlag von P. D. Bartlett, zu wenige Elektronen haben, um ein Elektronenpaar pro „Bindung“ zur Verfügung zu stellen, d. h. im Grundzustand müssen  $\sigma$ -Elektronen delokalisiert sein<sup>[36a]</sup>. Da meine Methode es ermöglichte, Carbokationen als langlebige Spezies herzustellen, konnte das Problem jetzt durch direkte Beobachtung des Ions experimentell bearbeitet werden. Zu dieser Zeit hatte ich erst das Protonenspektrum des 2-Norbornylkations in  $\text{SbF}_5$  bei Raumtemperatur erhalten; es zeigte ein einziges breites Signal, was auf einen vollständigen Austausch aller Protonen durch Wasserstoffwanderungen und Wagner-Meerwein-Umlagerungen (gut bekannt aus Solvolysereaktionen und verwandten Umwandlungen von 2-Norbornylsystemen) hinwies. Meine Neugier war allerdings geweckt, und als ich später, 1964, zu Dows Eastern Research Laboratory (das unter Fred McLafferty als Laborleiter zuerst in Framingham, MA, gegründet wurde und dann nach Weyland, MA, umzog) wechselte, wurden diese Arbeiten durch die Kooperation mit Paul Schleyer von der Princeton University und Marty Saunders von der Yale University weiterverfolgt<sup>[38a]</sup>. Paul, der ein lebenslanger Freund wurde, hatte schon damals eine besondere Gabe, als „Katalysator“ Kooperationen zu initiieren. Mit  $\text{SO}_2$  als Lösungsmittel gelang es uns, die Lösungen bis auf  $-78^\circ\text{C}$  abzukühlen; wir stellten das Ion auch durch Ionisierung von Cyclopentenylethylfluorid und durch Protonierung von Nortricyclen in  $\text{FSO}_3\text{H-SbF}_5/\text{SO}_2\text{ClF}$  her (Schema 1).



Schema 1.

Ich hatte immer noch kein eigenes Tieftemperatur-NMR-Gerät, Marty Saunders dagegen hatte eines. So reisten unsere Proben jetzt auf dem Highway durch Massachusetts nach New Haven, wo es Saunders gelang, Lösungen des Norbornylkations mit seiner Eigenbau-NMR-Apparatur, welche im Keller des Yale-Chemiegebäudes untergebracht war, bei immer tieferen Temperaturen zu untersuchen. Schließlich erhielten wir Spektren des Ions bei  $-70^\circ\text{C}$ , einer Temperatur, bei der die 3,2-Wasserstoffverschiebung eingefroren ist. Es dauerte noch bis 1969, als ich nach Cleveland an die Case Western Reserve University ging, bis wir selbst effiziente Tieftemperatur-NMR-Techniken entwickelten. Mit  $\text{SO}_2\text{ClF}$  und  $\text{SO}_2\text{F}_2$  als Lösungsmittel konnten wir dann hochauflöste  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren des

2-Norbornylkations bei Temperaturen bis zu  $-159^\circ\text{C}$  erhalten<sup>[38b, c]</sup>. Sowohl die 1,2,6-Wasserstoffverschiebungen als auch die Wagner-Meerwein-Umlagerung waren bei dieser niedrigen Temperatur ausgefroren, und das statische, verbrückte Ion konnte beobachtet werden (Abb. 3)<sup>[38c]</sup>. Die NMR-spektroskopische Unterscheidung zwischen verbrückten nichtklassischen und rasch äquilibrierenden klassischen Carbokationen ist schwierig, da die NMR-Spektroskopie eine relativ langsame physikalische Methode ist. Wir haben dann die geschätzten chemischen Verschiebungen der beiden Systeme mit denen von Modellsystemen verglichen<sup>[38b, c]</sup>. Natürlich ist die Aufgabe, chemische Verschiebungen von Ionen zu berechnen und mit den experimentellen Daten zu vergleichen, heutzutage, mit der Verfügbarkeit äußerst effizienter theoretischer Methoden wie IGLO, GIAO etc., deutlich einfacher geworden<sup>[38d]</sup>. Es erfüllt mit Genugtuung zu sehen, daß unsere Ergebnisse und Schlußfolgerungen auch gegenüber neuesten Untersuchungen Bestand haben.

Wie bereits erwähnt, führten wir auch schon in unseren frühen Arbeiten über Carbokationen IR-spektroskopische Untersuchungen (schnelle Schwingungsspektroskopie) durch. In unseren Studien des Norbornylkations nahmen wir auch Raman-Spektren auf<sup>[38b]</sup>; obwohl es zu dieser Zeit nicht möglich war, die Spektren theoretisch zu berechnen, wies der Vergleich mit Spektren von Modellverbindungen (das 2-Norbornylsystem bzw. Nortricyclen) auf ein symmetrisch verbrücktes Ion hin. Sunko und Schleyer gelang es kürzlich in einer eleganten Studie, das FT-IR-Spektrum zu erhalten und mit dem Ergebnis von Rechnungen zu vergleichen<sup>[30]</sup>.

Kai Siegbahn's Kernelektronenspektroskopie (ESCA) (für die er den Nobelpreis für Physik 1981 erhielt) war eine weitere schnelle physikalische Methode, die wir zur Untersuchung des

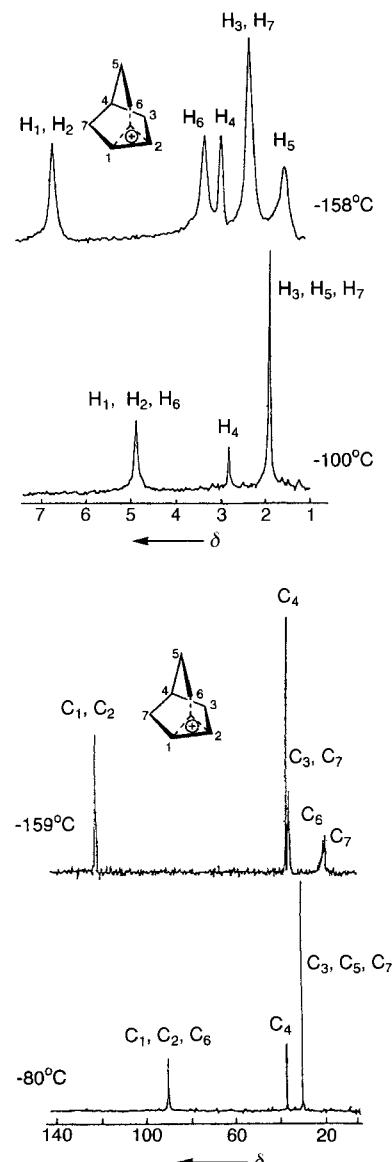


Abb. 3. Oben: 395 MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des 2-Norbornylkations in  $\text{SbF}_5/\text{SO}_2\text{ClF}/\text{SO}_2\text{F}_2$ -Lösung. Unten: 50 MHz- $\{^1\text{H}\}-^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren des 2-Norbornylkations ( $^{13}\text{C}$ -angereichert) in  $\text{SbF}_5/\text{SO}_2\text{ClF}/\text{SO}_2\text{F}_2$ -Lösung.

Problems verbrückte oder rasch äquilibrierende Ionen anwendeten. Ende der sechziger Jahre konnten wir diese Methode mit unserer Supersäurematrixtechnik koppeln und Carbokationen untersuchen. George Mateescu und Louise Riemenschneider bauten in meinem Labor in Cleveland eine ESCA-Apparatur und nahmen Spektren einer Reihe von Carbokationen auf, darunter auch das *tert*-Butylkation und das 2-Norbornylkation (Abb. 4)<sup>[39]</sup>. Diese Untersuchungen zeigten erneut überzeugend die nichtklassische Natur des 2-Norbornylkations, da in dem ESCA-Spektrum kein für ein „klassisches“ Ion charakteristisches, dreibindiges carbokationisches Zentrum (wie im *tert*-Butylkation) beobachtet werden konnte. Obwohl uns unsere Arbeit wieder einiges an Kritik von Seiten der Befürworter des Konzepts äquilibrierender klassischer Ionen eintrug, rechtfertigte eine spätere Untersuchung von Dave Clark vollständig unsere Ergebnisse und Schlußfolgerungen<sup>[39c]</sup>. Das gleiche trifft für den Vergleich der experimentellen Daten mit den Ergebnissen von Rechnungen zu.

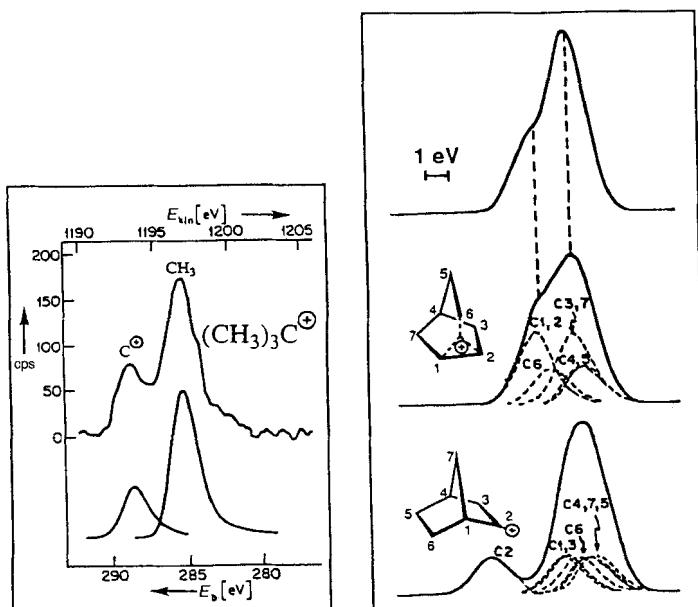


Abb. 4. Links: Kohlenstoff-1s-Photoelektronenspektren (obere Kurve experimentell, untere berechnet) des *tert*-Butylkations. Rechts: Kohlenstoff-1s-Photoelektronenspektrum des 2-Norbornylkations (oben) und Clarks simulierte Spektren für das nichtklassische und das klassische Ion (Mitte bzw. unten).

Es ist angebracht, einige der bedeutenden neueren Untersuchungen zu erwähnen. Saunders Studien ergaben keinen Hinweis auf eine Deuterium-Isotopenstörung, wie sie bei einem klassischen, äquilibrierenden System auftreten sollten<sup>[40]</sup>. Myhre und Yannoni<sup>[41]</sup> gelang es, bei extrem niedrigen Temperaturen (5 K!) ein Festkörper-<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum aufzunehmen; es gab keinen Hinweis darauf, daß äquilibrierende klassische Carbokationen vorliegen. Die Barriere bei dieser Temperatur sollte bei  $200 \text{ cal mol}^{-1}$  liegen (die Energie eines Schwingungsübergangs). Laube gelangen Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von substituierten 2-Norbornylkationen<sup>[42]</sup>. Schleyers theoretische Untersuchungen<sup>[38d]</sup>, die auch IGLO- und andere Berechnungen der NMR-chemischen Verschiebungen umfassen, sowie ein Vergleich der Ergebnisse mit experimentellen

Daten trugen weiter zum Verständnis der  $\sigma$ -Verbrückung im 2-Norbornylkation bei. (Das klassische 2-Norbornylkation wurde nicht einmal als energetisch hochliegende Zwischenstufe gefunden!) Das gleiche gilt für Arnett's kalorimetrische Untersuchungen<sup>[43]</sup>. In einer Veröffentlichung von 1983 mit dem Titel „Conclusion of the Norbornyl Ion Controversy“ konnten wir (Prakash, Saunders und ich) feststellen, daß alle diese Ergebnisse die Kontroverse um die nichtklassischen Ionen beenden. Winstons ursprüngliche Ansichten waren durch die ausführlichen Untersuchungen, die durch meine „Chemie der stabilen Ionen“ möglich geworden war, vollständig bestätigt worden.

Obwohl viele der Ansicht sind, daß zur Lösung dieses Problems zuviel Aufwand getrieben wurde, kann ich dem nicht zustimmen. Die Arbeiten zur Klärung der Kontroverse um das 2-Norbornylkation hatte erhebliche Auswirkungen auf die Chemie. Sie halfen nicht nur, die Methoden zur Strukturaufklärung und zur Berechnung von Moleküleigenschaften zu verbessern, sondern legten auch die Grundlage zur Entwicklung der „elektrophilen Chemie“ der C-H- und C-C-Einfachbindungen und damit der gesättigten Kohlenwasserstoffe (siehe unten). Intensive, kritische Untersuchungen eines umstrittenen Themas tragen immer dazu bei, mögliche Fehler zu eliminieren. Eines meiner Lieblingszitate stammt von Georg von Békésy (Nobelpreis für Physiologie und Medizin 1961)<sup>[45]</sup>:

„[One] way of dealing with errors is to have friends who are willing to spend the time necessary to carry out a critical examination of the experimental design beforehand and the results after the experiments have been completed. An even better way is to have an enemy. An enemy is willing to devote a vast amount of time and brain power to ferreting out errors both large and small, and this without any compensation. The trouble is that really capable enemies are scarce; most of them are only ordinary. Another trouble with enemies is that they sometimes develop into friends and lose a good deal of their zeal. It was in this way the writer lost his three best enemies. Everyone, not just scientists, need a few good enemies!“

Es gab eindeutig keinen Mangel an überzeugten Gegnern (vielleicht ein besserer Begriff als Feinde) auf beiden Seiten der Norbornyl-Kontroverse. Es ist ihr Verdienst, daß wir heute wahrscheinlich mehr über die Strukturen von Carbokationen wissen als über irgendeine andere chemische Spezies. Ihr Eifer führte zu den gründlichsten Untersuchungen und zu Neu-entwicklungen oder Verbesserungen vieler Techniken.

Die für mich bedeutendste Konsequenz der Untersuchungen des 2-Norbornylkations war die Erkenntnis, daß C-H- und C-C-Einfachbindungen als Zweielektronen- $\sigma$ -Donoren fungieren können, und zwar nicht nur in intramolekularen, sondern auch in intermolekularen Umwandlungen und elektrophilen Reaktionen. Die Dreizentren-Zweielektronen(3z2e)-Bindung (bekannt aus der Bor- und metallorganischen Chemie) ist der Schlüssel zu diesen Reaktionen. Es entwickelte sich schnell viel neuartige Chemie, und der volle Umfang und die Bedeutung der Chemie hyperkoordinierter Kohlenstoffverbindungen („hypercarbons“) wurde rasch erkannt<sup>[46]</sup>.

## Das allgemeine Konzept der Carbokationen

Die Untersuchung von Carbokationen durch direkte Beobachtung langlebiger Spezies und verwandte Supersäurechemie machten es offensichtlich, daß das Carbokationenkonzept umfangreicher ist als ursprünglich angenommen und eine allgemeinere Definition benötigt, die ich dann in einer Veröffentlichung von 1972 präsentierte<sup>[10]</sup>. Die Definition nimmt die Existenz zweier Grenzfälle von Carbokationen an mit einem Kontinuum von Spezies zwischen diesen beiden.

a) Dreibindige {„klassische“} *Carbeniumionen* enthalten ein  $sp^2$ -hybridisiertes, elektronenarmes C-Atom, das in Abwesenheit von einschränkender Gerüststeifigkeit oder sterischer Einflüsse versucht, planar umgeben zu sein. (Es sollte angemerkt werden, daß  $sp$ -hybridisierte, lineare *Oxocarboniumionen* und *Vinylkationen* ebenfalls ein sehr elektronenarmes C-Atom haben.) Das Carbenium-C-Atom hat nur sechs Valenzelektronen, ist also besonders elektronenarm. Die Struktur dreibindiger Carbokationen kann immer adäquat mit Zweizentren-Zweielektronen-Bindungen (Lewis-Valenzbindungsstrukturen) beschrieben werden.  $CH_3^+$  ist das Stamm-Carbeniumion.

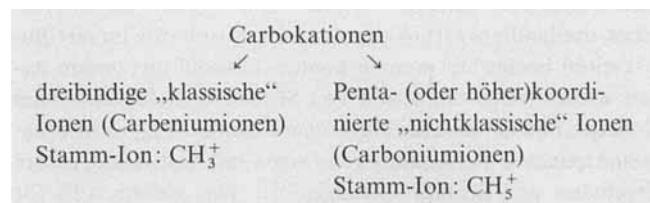
b) Penta- (oder höher)koordinierte {„nichtklassische“} *Carboniumionen* enthalten fünffach (oder höher) koordinierte Kohlenstoffatome. Sie können nicht mehr nur durch Zweizentren-Zweielektronen-Einfachbindungen beschrieben werden, sondern erfordern auch die Verwendung von Drei- (oder Mehr)-zentren-Zweielektronen-Bindungen. Das carbokationische Zentrum ist immer von acht Valenzelektronen umgeben, insgesamt jedoch sind *Carboniumionen* elektronenarm, da drei (oder mehr) Atome zwei Elektronen gemeinsam haben.  $\text{CH}_5^+$  ist das Stamm-*Carboniumion*.

Später, im Jahr 1977, gaben Brown und Schleyer eine ähnliche Definition<sup>[36c]</sup>: „Ein nichtklassisches Carboniumion ist eine positiv geladene Spezies, die nicht adäquat durch eine einzige Lewis-Struktur beschrieben werden kann. Ein solches Kation enthält eine oder mehrere Kohlenstoff- oder Wasserstoffbrücken, die zwei elektronenarme Zentren verbinden. Die verbrückenden Atome haben Koordinationszahlen, die höher als üblich sind, typischerweise fünf oder höher für Kohlenstoff und zwei oder höher für Wasserstoff. Solche Ionen enthalten Drei- oder Mehrzentren-Zweielektronen-Bindungen, die eine Kohlenstoff- oder Wasserstoffbrücke enthalten.“

Lewis' Konzept, daß eine kovalente chemische Bindung aus einem gemeinsamen Elektronenpaar zwischen zwei Atomen besteht, wurde zu einem Meilenstein der Strukturchemie. Chemiker neigen dazu, Verbindungen als anomal zu bezeichnen, die nicht ausschließlich durch solche Bindungen beschrieben werden können. Carbokationen mit zu wenigen Elektronen um ein Paar jeder „Bindung“ zu ordnen zu können, wurden als „nichtklassisch“ bezeichnet, ein Name, der erstmals von J. D. Roberts<sup>[37]</sup> für das Cyclopropylcarbinylkation benutzt und von Winstein für das Norbornylkation übernommen wurde<sup>[47]</sup>. Diese Bezeichnung wird immer noch verwendet, obwohl man inzwischen erkannt hat, daß Carbokationen, wie andere Verbindungen auch, diejenige Struktur annehmen, die für die Anzahl der vorhandenen Elektronen am besten geeignet ist, wobei Zweizentrenbindungen auftreten können (die gleichen Bindungsprinzipien also, die von Lipscomb, der den Nobelpreis für Chemie 1976 erhielt, für Borverbindungen beschrieben haben).

ben wurden). Die Bezeichnungen „klassisch“ und „nichtklassisch“ werden langsam verschwinden, und zwar in dem Maß, in dem die allgemeine Natur der chemischen Bindung erkannt wird.

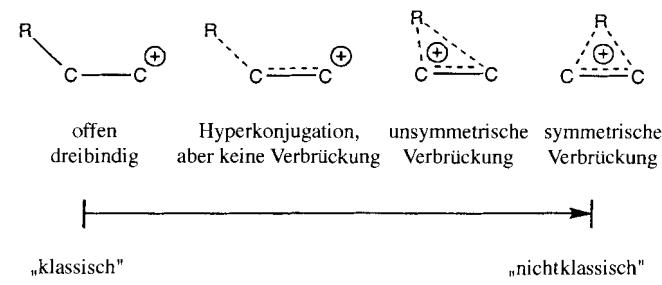
Während die Unterscheidung in dreibindige Carbeniumionen und pentakoordinierte Carboniumionen bei der Definition der Grenzfälle für diese Ionen hilfreich ist, sollte klar sein, daß es in carbokationischen Systemen immer unterschiedliche Grade von Delokalisation gibt. An dieser können n-Donoratome,  $\pi$ -Donorgruppen oder  $\sigma$ -Donor-C-H- oder C-C-Bindungen beteiligt sein.



Carbeniumionen sind die entscheidenden Zwischenstufen der Reaktionen von ungesättigten  $\pi$ -Donor-Kohlenwasserstoffen mit Elektrophilen, Carboniumionen sind der Schlüssel zum Verständnis von Reaktionen von gesättigten  $\sigma$ -Donor-Kohlenwasserstoffen mit Elektrophilen. Daß Einfachbindungen als Elektronendonoren fungieren können, liegt an ihrer Fähigkeit, Carboniumionen durch Bildung von Dreizentren-Zweielektronen-Bindungen zu bilden.

Eine Erweiterung des Kohlenstoffoktetts durch Beteiligung von 3d-Orbitalen erscheint nicht möglich; es finden nur acht Valenzelektronen in der äußeren Schale von Kohlenstoff, einem kleinen Element der ersten Achterperiode, Platz<sup>[46]</sup>. Kohlenstoff kann eine Valenz von vier nicht überschreiten. Kekulés Konzept des vierbindigen Kohlenstoffs bedeutet, daß vier Atome (oder Gruppen) unter Bildung von  $2z2e$ -Bindungen vom Lewis-Typ koordiniert werden können. Es gibt allerdings keinen Grund dafür, daß Kohlenstoff nicht an Mehrzentrenbindungen beteiligt sein sollte. Penta- oder höhere Koordination von Kohlenstoff bedeutet, daß gleichzeitig fünf (oder mehr) Atome oder Liganden daran gebunden sind<sup>[46]</sup>.

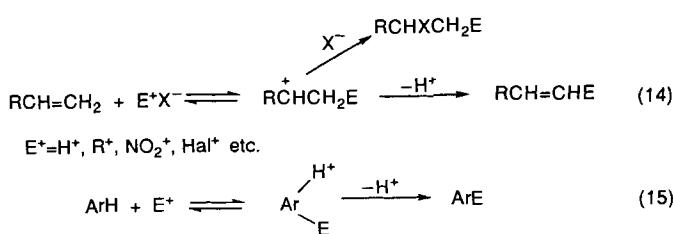
Die Wechselwirkung von Nachbargruppen mit dem unbesetzten  $\pi$ -Orbital eines Carbeniumionenzentrums trägt durch Delokalisation, an der Atome mit einsamen Elektronenpaaren (n-Donoren),  $\pi$ -Elektronensysteme (direkte Konjugation oder allylische Stabilisierung), gebogene  $\sigma$ -Bindungen (wie in Cyclopropylcarbonylkationen) und Hyperkonjugation mit C-H- und C-C- $\sigma$ -Bindungen beteiligt sind, zu seiner Stabilisierung bei. Dreibindige Carbeniumionen weisen daher mit Ausnahme von  $\text{CH}_3^+$  immer unterschiedliche Grade an Delokalisation auf, ohne aber zu pentakoordinierten Carboniumionen zu werden. Diese Grenzfälle definieren die Extreme des Spektrums an Carbokationen (Schema 2).



### Schema 2.

## Die Rolle der Carbokationen bei der Reaktion von Elektrophilen

An säurekatalysierten elektrophilen Reaktionen und Umwandlungen wie Isomerisierung, Alkylierung, Substitution, Addition, Eliminierung, Umlagerungen etc. sind carbokationische Zwischenstufen beteiligt. Viele dieser Reaktionen sind von großer industrieller Bedeutung. Die Chemie aromatischer Verbindungen und die Acetylenchemie bildeten die Grundlage für die industrielle Organische Chemie vor hundert Jahren. Später erst wurde die Olefinchemie wichtig. In all diesen Fällen sind die Elektronendonator-Substrate reaktive  $\pi$ -Systeme. In elektrophilen Reaktionen bilden sie leicht dreibindige carbokationische Intermediate [Gl. (14) und (15)].

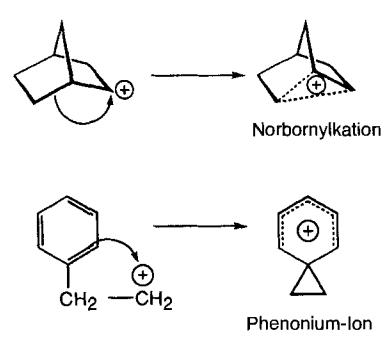


Die Entdeckung der gerade diskutierten pentakoordinierten Carboniumionen führte zu der Erkenntnis, daß sie eine bedeutende Rolle nicht nur für das Verständnis der Strukturen nichtklassischer Ionen spielen, sondern, viel wichtiger, das entscheidende Element bei elektrophilen Reaktionen an Einfachbindungen, z.B. gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen (Alkanen und Cycloalkanen), sind. Solche Reaktionen umfassen nicht nur säurekatalysierte Isomerisierungen, Fragmentierungen und Cyclisierungen von Kohlenwasserstoffen, sondern auch Substitutionen und verwandte elektrophile Reaktionen und Umwandlungen. Bei der Ionisierung von  $\beta$ -Phenylethylverbindungen findet eine  $\pi$ -Wechselwirkung der Phenylgruppe mit dem carbokationischen Zentrum statt, welche als intramolekulare  $\pi$ -Alkylierung betrachtet werden kann und zu Crams Phenonium-Ionen führt. Die entsprechende Ionisierung von 2-Norbornylverbindungen läuft unter Beteiligung einer geeignet angeordneten C-C-Einfachbindung ab (d. h. unter intramolekularer  $\sigma$ -Alkylierung), was zum verbrückten Ion führt (Schema 3).

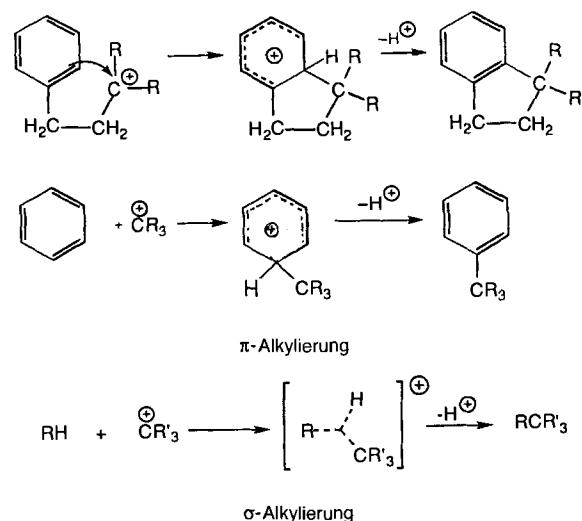
Die Alkylierung von  $\pi$ -Systemen in (inter- oder intramolekularen) Friedel-Crafts-artigen Reaktionen ist lange bekannt und gut untersucht. Erweitert man diese Beziehungen, war es nur logisch, zu fragen, warum intermolekulare Alkylierungen (und

andere elektrophile Reaktionen) von  $\sigma$ -Donor-Kohlenwasserstoffen nicht beeinflußt werden sollten (Schema 4).

Unsere Untersuchungen Ende der sechziger und Anfang der siebziger Jahre ergaben erstmals Beweise für die allgemeine Reaktivität von C-H- und

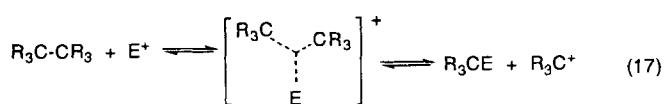
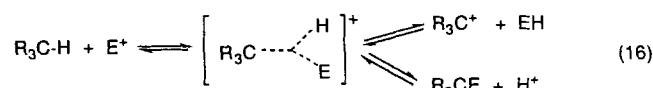


Schema 3.



Schema 4.

C-C-Einfachbindungen von Alkanen und Cycloalkanen in protolytischen Prozessen, ebenso wie in Wasserstoff-Deuterium-Austauschreaktionen, Alkylierungen, Nitrierungen, Halogenierungen etc. [Gl. (16) und (17)]. Diese Reaktivität entstammt der



$\text{E}^+=\text{D}^+, \text{H}^+, \text{R}^+, \text{NO}_2^+, \text{Hal}^+ \text{ etc.}$

Fähigkeit von Einfachbindungen als  $\sigma$ -Donor Elektronenpaare aus Bindungen einem elektronenarmen Reagens für die Bildung einer Dreizentren-Zweielektronen-Bindung zur Verfügung zu stellen ( $\sigma$ -Basizität). Die Reaktivität von Einfachbindungen resultiert also aus der Möglichkeit, sich an der Bildung von pentakoordinierten Carboniumionen zu beteiligen. Eine anschließende Öffnung der Dreizentrenbindung im Fall einer „C-H-Reaktion“ führt zur Bildung der Substitutionsprodukte, bei einer „C-C-Reaktion“ erhält man Bindungsöffnung und Bildung eines Fragment-Carboniumions, welches weiterreagieren kann.

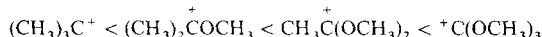
Da Bindungsverschiebungen durch niedrige Barrieren in fünffach koordinierten Carboniumionen leicht ablaufen, können die beteiligten Intermediate komplexer sein. Die Supersäurechemie von Kohlenwasserstoffen unter Bedingungen, die carbokationische Zwischenstufen begünstigen, gewinnt auch in der praktischen Anwendung immer mehr an Bedeutung. Die Isomerisierung von Alkanen bei relativ niedrigen Temperaturen, eine erheblich verbesserte und umweltgerechte Alkylierung, neue Ansätze zur Funktionalisierung von Methan und die Möglichkeit, Methan als Element zum Aufbau höherer Kohlenwasserstoffe und ihrer Derivate zu benutzen, sowie milde Bedingungen zur Kohleverflüssigung sind nur einige wenige Beispiele, die hier erwähnt werden sollen<sup>[48]</sup>.

## Protosolvolytische Aktivierung von carbokationischen Systemen

Carbokationen sind Elektrophile, d. h. elektronenarme Verbindungen. Die Reaktionen ungesättigter  $\pi$ -Donor-Kohlenwasserstoffe und ihrer Derivate wie Acetylene, Olefine und Arene mit Elektrophilen wird durch nucleophile Unterstützung des Substrats erleichtert. In Reaktionen mit zunehmend schwächeren (desaktivierten)  $\pi$ -Donoren und noch mehr mit  $\sigma$ -Donoren (gesättigten Kohlenwasserstoffen) muß das Elektrophil selbst die treibende Kraft für die Reaktion zur Verfügung stellen. Es gibt daher einen Bedarf an sehr starken Elektrophilen und Reaktionsmedien mit vergleichsweise niedriger Nucleophilie (so wie in Supersäuresystemen).

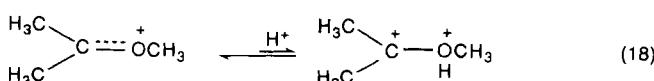
Es wurde erst vor kurzem erkannt<sup>[49]</sup>, daß Elektrophile, die zur weiteren Wechselwirkung (Koordination, Solvatation) mit starken Brønsted- oder Lewis-Säuren in der Lage sind, erheblich aktiviert werden können. Die Erhöhung der Reaktivität kann bedeutend sein im Vergleich mit der der ursprünglichen Elektrophile unter konventionellen Bedingungen, was auf die Bildung von *Superelektronenphilen* hinweist, d. h. Elektrophile mit deutlich erhöhtem Elektronenmangel (häufig doppelt positiv geladen). Ich habe kürzlich in einem Übersichtsartikel<sup>[49]</sup> die Aktivierung von Elektrophilen zu Superelektronenphilen beschrieben und möchte sie hier, mit Ausnahmen die auch die Reaktivität von Carbokationen betreffen, nicht weiter diskutieren.

In Carboxoniumionen, die schon von Meerwein untersucht worden sind, ersetzen Alkoxy-, z.B. Methoxygruppen, die Alkylgruppen eines Alkylkations, z.B. des *tert*-Butylkations. Die Methoxygruppen delokalisieren Ladung (durch Beteiligung benachbarter Sauerstoffatome) und machen diese Ionen so zunehmend stabiler.



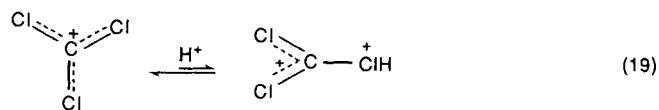
Gleichzeitig nimmt ihre Reaktivität als Kohlenstoffelektrophile ab. Sie alkylieren zum Beispiel keine Arene oder andere Kohlenwasserstoffe. Eine starke Beteiligung von Sauerstoff reduziert daher erheblich die carbokationische Natur.

Die Beteiligung benachbarter Sauerstoffatome kann allerdings erheblich verringert werden, wenn eine starke Säure die freien Elektronenpaare des Sauerstoffs protosolvatisiert (oder protoniert) [Gl. (18)]. Folglich zeigen Carboxoniumionen (und verwandte Ionen wie Acylkationen) in supersauren Medien eine erheblich erhöhte elektrophile Reaktivität des Kohlenstoffs, was auf eine dikationische Natur hinweist.



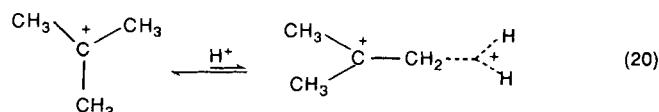
Auch halogensubstituierte Carbokationen, wie das Trichlormethylkation  $\text{Cl}_3\text{C}^+$ <sup>[50]</sup>, werden durch n-p-Rückbindung (ähnlich der in  $\text{BCl}_3$ ) deutlich stabilisiert. Sie können durch supersaure Medien ebenfalls erheblich aktiviert werden; dabei werden die nichtbindenden Elektronenpaare der Halogenatome protosolvatisiert (protoniert), wodurch die stabilisierende

Wechselwirkung zwischen Carbeniumionenzentrum und Halogenatom verringert wird [Gl. (19)].



Dies erklärt zum Beispiel, warum Kohlenstofftetrachlorid die Reaktivität protischer Supersäuren für Alkanumwandlungen erheblich erhöht. Lewis-Säuren haben einen ähnlichen aktivierenden Effekt<sup>[49]</sup>.

Alkylkationen selbst, in denen das elektronenarme Zentrum nur durch hyperkonjugative Wechselwirkungen mit C-H- oder C-C-Einfachbindungen stabilisiert wird, werden durch Solvatation in Supersäuren ebenfalls aktiviert. Die Ergebnisse von Rechnungen und H/D-Austauschreaktionen an langlebigen Alkylkationen in deuterierten Supersäuren (unter Bedingungen, unter denen keine Deprotonierung-Reprotonierung stattfinden kann) sprechen für die Existenz dieser Protoalkyldikationen als reale Zwischenstufen [Gl. (20)]<sup>[51]</sup>.



Die wohlbekannte hohe Isomerisierungs- und Alkylierungsreaktivität von Alkanen in stark sauren Medien wird höchstwahrscheinlich durch Protosolvatation der intermediären Alkylkationen unterstützt. Eine ähnliche Aktivierung kann in anderen säurekatalysierten Kohlenwasserstoffumwandlungen beteiligt sein, welche vorzugsweise in Lösungen mit überschüssiger Säure durchgeführt werden.

## Aktivierung durch feste Supersäuren und eine mögliche Bedeutung für enzymatische Systeme

Die Chemie von Carbokationen und ihre Aktivierung wurde bis hierher für supersaure *Lösungen* diskutiert. Supersaure Systeme sind jedoch nicht auf die Chemie in Lösung beschränkt. Festen Supersäuren, die sowohl Brønsted- als auch Lewis-Säure-Bereiche enthalten, kommt eine zunehmende Bedeutung zu. Es gibt sie von geträgerten und intercalierten Systemen über stark saure, perfluorisierte Sulfonsäureharze (z.B. Nafion-H und seine Analoga) bis zu bestimmten Zeolithen (z.B. H-ZSM-5).

Um ihre bemerkenswerte Aktivität, zum Beispiel in der katalytischen Umwandlung von Alkanen (selbst von Methan), zu erklären, ist eine Beurteilung der wirklichen Aktivität der sauren Bereiche solcher fester Säuren gefragt<sup>[49]</sup>. Von Nafion-H ist bekannt, daß es die sauren  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppen in Clustern angeordnet enthält (Abb. 5).

H-ZSM-5, das ebenfalls Supersäureaktivität aufweist, kann nach einer Beobachtung von Haag et al.<sup>[52]</sup> Alkane leicht isomerisieren und alkylieren ( $\text{H}_2$  entsteht als Nebenprodukt in stöchiometrischen Mengen). In diesem Zeolith liegen Brønsted- und Lewis-Säure-Bereiche wiederum nahe beieinander, ungefähr 2.5 Å voneinander entfernt (Abb. 6).

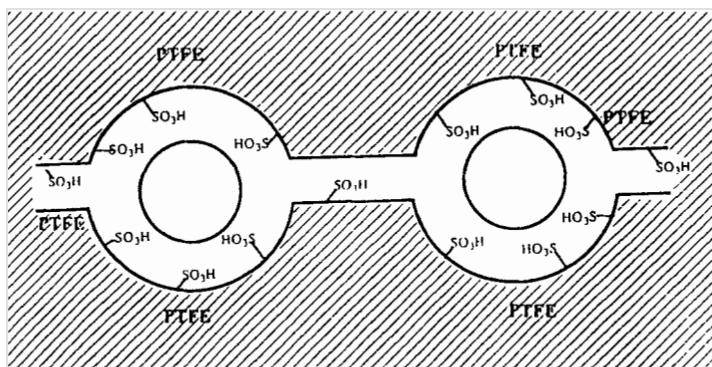
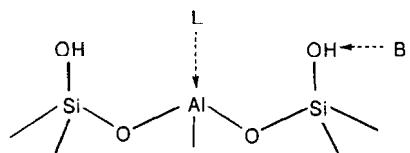
Abb. 5. Cluster von  $\text{SO}_3\text{H}$ -Bereichen in einem perfluorierten Sulfonsäureharz

Abb. 6. Brønsted- (B) und Lewis-Säure-Bereiche (L) in Zeolithen

Es ist einleuchtend, daß in diesen (und anderen) festen, supersauren, katalytischen Systemen die Bildung von hochreaktiven Intermediaten durch zwei- und mehrzähnige Wechselwirkungen möglich ist. Dies entspricht dem Festkörperäquivalent der Protosolvatation (Protonierung)<sup>[49]</sup>.

Die Natur hat ihre eigenen Wege, Umwandlungen durchzuführen, Wege, die Chemiker gerade beginnen zu verstehen und noch nicht annähernd nachahmen können. An enzymatischen Reaktionszentren finden viele bedeutende Umwandlungen statt, welche von Säuren katalysiert werden (einschließlich elektronenarme Prozesse, die metallionenkatalysiert ablaufen). Wegen der einzigartigen Struktur, die in enzymatischen Reaktionszentren vorliegt, sollten zwei- und mehrzähnige Wechselwirkungen möglich sein, und die gerade diskutierten Konzepte könnten auch für das Verständnis einiger enzymatischer Prozesse Bedeutung haben<sup>[49]</sup>.

## Zusammenfassung

Die Chemie langlebiger Carbokationen wurde zu einem sehr aktiven und sich rasch entwickelnden Gebiet mit Beiträgen von Forschern aus der ganzen Welt. Mit verständlicher Befriedigung blicke ich auf das Erreichte zurück und vorwärts auf die vor uns liegenden Möglichkeiten. Was damit begann, eine der wichtigsten Klassen von reaktiven Zwischenstufen, die Carbokationen, als langlebige Spezies zu erhalten und ihre Strukturen zu untersuchen, führte schließlich zur Entwicklung eines allgemeinen Konzepts der Reaktivität von Elektrophilen gegenüber Einfachbindungen, z.B. C-H- und C-C-Bindungen, und zu der damit verbundenen Supersäurechemie der Kohlenwasserstoffe. Trotz all des bereits gemachten Fortschritts glaube ich, daß der größte Teil der aufregenden Chemie auf diesem Gebiet noch vor uns liegt, bereit zur Erforschung durch zukünftige Generationen. Ich wünsche ihnen die Begeisterung und Befriedigung bei ihrer Arbeit, die ich selbst hatte.

Das Konzept des vierbindigen Kohlenstoffs, das von Kekulé vor über einem Jahrhundert formuliert wurde, bleibt weiterhin eine der essentiellen Grundlagen der Organischen Chemie. Kohlenstoff als kleines Element der ersten Achterperiode kann seine Valenzschale nicht erweitern, und nach der Oktettregel sind nur vier Zweizentren-Zweielektronen-Bindungen vom Lewis-Typ (oder die entsprechende Anzahl von Mehrfachbindungen) möglich. Allerdings können ein oder mehrere der Elektronenpaare des Kohlenstoffs an Dreizentren-Zweielektronen-Bindungen beteiligt sein<sup>[46]</sup>. Dies ermöglicht es dem Kohlenstoff, fünf (oder sogar sechs) Atome oder Gruppen gleichzeitig zu binden. Das ist in Carboniumionen der Fall, die ein hyperkoordiniertes Kohlenstoffatom („hypercarbon“) enthalten. Diese Fähigkeit zur Hyperkoordination ist auch der Schlüssel zum Verständnis einer sich rasch entwickelnden Chemie elektrophiler Reaktionen von gesättigten Kohlenwasserstoffen, einschließlich der Stammverbindung Methan, sowie von C-H- und C-C-Bindungen im allgemeinen. Während hyperkoordinierte Carbokationen 8e-Systeme sind, die die Oktettregel nicht verletzen, sind die carbanionischen  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Übergangszustände  $[\text{Y}-\text{CR}_3-\text{X}]^-$  10e-Systeme und folglich keine Intermediate.

Vor mehr als zwanzig Jahren habe ich geschrieben<sup>[19]</sup>:

„The realization of the electron donor ability of shared (bonded) electron pairs (single bonds) could one day rank equal in importance with G. N. Lewis' realization of the electron donor unshared (non-bonded) electron pairs (or for this reason I could add the electron pairs involved in multiple bonding). We can now not only explain the reactivity of saturated hydrocarbons and single bonds in general electrophilic reactions, but indeed use this understanding to explore new areas and reactions of carbocation chemistry.“

Mit einiger Befriedigung sehe ich, daß sich dieses Versprechen erfüllt hat.

*Ich hatte das Glück, auf den Grundlagen aufzubauen, die von vielen anderen gelegt worden waren. Insbesondere möchte ich die fundamentalen Beiträge von Hans Meerwein (1879–1965) und Christopher Kelk Ingold (1893–1970), die die Rolle von Carbokationen in einigen chemischen Reaktionen erkannt hatten, sowie Frank Whitmore (1887–1947), der sie auf viele andere Reaktionen verallgemeinerte, hervorheben. Meinen früheren Studenten und Mitarbeitern, deren Hingabe, harte Arbeit und bedeutende wissenschaftliche Beiträge zum gemeinsamen Erfolg führten, bin ich zu besonderem Dank verpflichtet. Meine Frau Judy war bis zu ihrem Ausscheiden aus dem Arbeitsleben nicht nur wesentlich an unseren wissenschaftlichen Arbeiten beteiligt; jeder, der jemals in der Olah-Gruppe gearbeitet hat, wußte auch ihre Warmherzigkeit, ihre Fürsorglichkeit und Verbundenheit mit unserer „wissenschaftlichen Familie“ sehr zu schätzen. G. K. Surya Prakash, der sich in zwanzig Jahren Zusammenarbeit vom hervorragenden Studenten zum zuverlässigen Freund und Kollegen entwickelte, lieferte unschätzbare Beiträge. Das Loker Hydrocarbon Research Institute der University of Southern California gab uns während der letzten fünfzehn Jahre eine wunderbare Heimat und Unterstützung für unsere Arbeit. Dem Institutsbeirat, insbesondere Katherine Loker, Harold Moulton und Carl Franklin sei für ihre Unterstützung und Freundschaft in all den Jahren gedankt. Ich erinnere mich auch gerne an die Zusammenarbeit mit so wunderbaren Kollegen und Freunden wie Ned Arnett, Joseph Casanova,*

Paul Schleyer, Jean Sommer, Peter Stang, Ken Wade und Robert Williams, die „senior distinguished fellows“ des Loker-Instituts sind. Die National Institutes of Health und die National Science Foundation förderten über all die Jahre unsere Untersuchungen an Carbokationen und das Loker-Institut im wesentlichen unsere Arbeiten über die Kohlenwasserstoffchemie.

Eingegangen am 5. Dezember 1994 [A 97]  
Übersetzt von Dr. Stefan Sieber, Atlanta, USA

**Stichworte:** Carbokationen · Kohlenwasserstoffe · Nobel-Vortrag · Reaktive Zwischenstufen

- [1] a) J. F. Norris, *Am. Chem. J.* **1901**, 25, 117; b) F. Kehrmann, F. Wentzel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, 34, 3815; c) A. Baeyer, V. Villiger, *ibid.* **1902**, 35, 1189, 3013; d) M. Gomberg, *ibid.* **1902**, 35, 2397; e) P. Walden, *ibid.* **1902**, 35, 2018; f) A. Werner, *ibid.* **1901**, 34, 3300; g) A. Baeyer, *ibid.* **1905**, 38, 569.
- [2] H. Meerwein, K. van Emster, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1922**, 55, 2500.
- [3] C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, NY, **1953**, zit. Lit., 2. Aufl., **1969**.
- [4] F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, 54, 3274, 3276; *Annu. Rep. Prog. Chem.* **1933**, 177; *Chem. Eng. News* **1948**, 26, 668.
- [5] *Carbenium Ions, Vols. I–V* (Hrsg.: G. A. Olah, P. von R. Schleyer), Wiley-Interscience, New York, **1968**–**1976**, und die dort publizierten Übersichtsartikel.
- [6] D. Bethell, V. Gold, *Carbenium Ions*, Academic Press, London, **1967**.
- [7] P. Vogel, *Carbocation Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, **1985**.
- [8] G. A. Olah, *Chem. Eng. News* **1967**, 45, 76 (27. März 1967); *Science* **1970**, 168, 1798.
- [9] G. A. Olah, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 183; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 173; *Carbocations and Electrophilic Reactions*, Verlag Chemie, Weinheim, Wiley, New York, **1974**.
- [10] G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 808.
- [11] *Compendium of Chemical Terminology: IUPAC Recommendations*, Blackwell Scientific Publication, Oxford, **1987**.
- [12] H. Meerwein, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. 1952–, Bd. VI/3, **1965**, zit. Lit.
- [13] F. Seel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1943**, 250, 331; *ibid.* **1943**, 252, 24.
- [14] Meine Erinnerungen habe ich beschrieben: In Memory of H. L. Meerwein (*Top. Curr. Chem.* **1979**, 80, 21).
- [15] G. A. Olah, S. Kuhn, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **1956**, 10, 233; *Chem. Ber.* **1956**, 89, 866; *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 2380.
- [16] A. N. Nesmejanov, E. J. Kahn, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1934**, 67, 370.
- [17] D. E. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 4169.
- [18] G. A. Olah, S. J. Kuhn, W. S. Tolgyesi, E. B. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 2733.
- [19] G. A. Olah, *Rev. Chim. (Bucharest)* **1962**, 7, 1139 (Nenitzescu-Heft).
- [20] G. A. Olah, W. S. Tolgyesi, S. J. Kuhn, M. E. Moffatt, I. J. Bastien, E. B. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 1328.
- [21] *Mass Spectrometry of Organic Ions* (Hrsg.: F. W. McLafferty), Academic Press, New York, **1963**.
- [22] H. C. Brown, H. Pearsall, L. P. Eddy, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 5347.
- [23] E. Wertyporoch, T. Firla, *Jusus Liebigs Ann. Chem.* **1933**, 500, 287.
- [24] G. A. Olah, S. J. Kuhn, J. A. Olah, *J. Chem. Soc.* **1957**, 2174.
- [25] F. Fairbrother, *J. Chem. Soc.* **1945**, 503.
- [26] J. Rosenbaum, M. C. R. Symons, *Proc. Chem. Soc. London* **1959**, 92; J. Rosenbaum, M. Rosenbaum, M. C. R. Symons, *Mol. Phys.* **1960**, 3, 205; J. Rosenbaum, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc. London* **1961**, 1.
- [27] a) A. C. M. Finch, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc. London* **1965**, 378. b) Für eine Zusammenfassung siehe M. C. Deno, *Prog. Phys. Org. Chem.* **1964**, 2, 129; c) G. A. Olah, C. U. Pittman, Jr., M. C. R. Symons in *Carbenium Ions*, Vol. I (Hrsg.: G. A. Olah, P. von R. Schleyer), Wiley Interscience, New York, **1968**, S. 153.
- [28] Vorläufige Mitteilungen und Vorträge: a) G. A. Olah, Conference Lecture at 9th Reaction Mechanism Conference, Brookhaven, New York, August **1962**; b) G. A. Olah, Abstract 142nd National Meeting of the American Chemical Society, Atlantic City, NJ, September **1962**, S. 45; c) G. A. Olah, W. S. Tolgyesi, J. S. MacIntyre, I. J. Bastien, M. W. Meyer, E. B. Baker, Abstracts A, XIX International Congress of Pure and Applied Chemistry, London, June **1963**, S. 121; d) G. A. Olah, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 800; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, 2, 629; e) C. D. Nenitzescu's 60th Birthday Issue (*Rev. Chim. (Bucharest)* **1962**, 7, 1139); f) *Repr. Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.* **1964**, 9/7, C31; g) Intermediate Complexes and Their Rôle in Electrophilic Aromatic Substituents, Conference Lecture at Organic Reaction Mechanism Conference, Cork, Ireland, June **1964** (*Spec. Publ. Chem. Soc.* **1965**, (19)); h) G. A. Olah, C. U. Pittman, Jr., *Adv. Phys. Org. Chem.* **1966**, 4, 305.
- [29] G. A. Olah, E. B. Baker, J. C. Evans, W. S. Tolgyesi, J. S. MacIntyre, I. J. Bastien, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 1360.
- [30] a) H. Vancik, D. E. Sunko, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 3742; b) S. Sieber, P. Buzek, P. von R. Schleyer, W. Koch, J. W. de M. Carneiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 259.
- [31] G. A. Olah, J. R. DeMember, A. Commeyras, J. L. Bribes, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 459, zit. Lit.
- [32] D. M. Brouwer, E. L. Mackor, *Proc. Chem. Soc. London* **1964**, 147.
- [33] a) R. J. Gillespie, *Acc. Chem. Res.* **1968**, 1, 202; b) R. J. Gillespie, T. E. Peel, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1972**, 9, 1; *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 5173; c) G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. Sommer, *Superacids*, Wiley, New York, **1985**; d) R. J. Gillespie, *Can. Chem. News* **1991**, Maiheft, 20.
- [34] a) J. Bacon, P. A. W. Dean, R. J. Gillespie, *Can. J. Chem.* **1969**, 47, 1655; b) G. A. Olah, M. Calin, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 938.
- [35] N. F. Hall, J. B. Conant, *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, 49, 3047.
- [36] a) P. D. Bartlett, *Nonclassical Ions*, Benjamin, New York, **1965**; b) S. Winstein, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1969**, 23, 1411; c) H. C. Brown (mit Kommentaren von P. von R. Schleyer), *The Nonclassical Ion Problem*, Plenum, New York, **1977**.
- [37] J. D. Roberts, R. H. Mazur, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 3542.
- [38] a) M. Saunders, P. von R. Schleyer, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 5680; b) G. A. Olah, A. M. White, J. R. DeMember, A. Commeyras, C. Y. Lui, *ibid.* **1970**, 92, 4627; c) G. A. Olah, G. K. S. Prakash, M. Arvanaghi, F. A. L. Anet, *ibid.* **1982**, 104, 7105; d) P. von R. Schleyer, S. Sieber, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1676; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1606, zit. Lit.
- [39] a) G. A. Olah, G. D. Mateescu, L. A. Wilson, M. H. Gross, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 7231; b) G. A. Olah, G. D. Mateescu, J. L. Riemenschneider, *ibid.* **1972**, 94, 2529; c) S. A. Johnson, D. T. Clark, *ibid.* **1988**, 110, 4112.
- [40] M. Saunders, M. R. Kates, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6867.
- [41] C. S. Yannoni, V. Macho, P. C. Myhre, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 7380.
- [42] T. Laube, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 580; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 560.
- [43] E. M. Arnett, N. Pienta, C. Petro, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 398.
- [44] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, M. Saunders, *Acc. Chem. Res.* **1983**, 16, 440.
- [45] G. von Békésy, *Experiments in Hearing*, McGraw Hill, New York, **1960**, S. 8.
- [46] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, R. E. Williams, L. D. Field, K. Wade, *Hypercarbon Chemistry*, Wiley, New York, **1987**.
- [47] S. Winstein, D. Trifan, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 1154.
- [48] a) G. A. Olah, A. Molnár, *Hydrocarbon Chemistry*, Wiley, New York, **1995**, zit. Lit.; b) I. Bucsi, G. A. Olah, *Catal. Lett.* **1992**, 16, 27; c) G. A. Olah, *Acc. Chem. Res.* **1987**, 20, 422; d) G. A. Olah, M. Bruce, E. H. Edelson, *Fuel* **1984**, 63, 1130.
- [49] G. A. Olah, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 767, zit. Lit.
- [50] G. A. Olah, L. Heiliger, G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8020.
- [51] a) G. A. Olah, N. Hartz, G. Rasul, G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6985; b) G. A. Olah, N. Hartz, G. Rasul, G. K. S. Prakash, M. Burkhardt, K. Lammertsma, *ibid.* **1994**, 116, 3187.
- [52] W. O. Haag, R. H. Dessau, *Int. Catal. Congr. Proc. 8th 1984* **1984**, II, 105.