

Bordwell et al., dass die Korrelation der pK_a -Werte dieser Carbanionen mit ihren Oxidationspotentialen eine beträchtliche Streuung zeigt.^[14a]

Konstante Selektivitätsbeziehungen wurden auch bei den S_N2 -Reaktionen Phenylsulfonyl-substituierter Benzylanionen mit 1-Chlorbutan und 1-Brombutan^[15] sowie für die Reaktionen von 9-substituierten Fluorenyl anionen mit acht verschiedenen Benzylchloriden^[16] beobachtet. Nur wenige kinetische Daten für die Addition von Carbanionen an elektronenarme π -Elektronensysteme wurden publiziert.^[17–20] Zwar lassen sich aus einigen dieser Daten konstante Selektivitätsbeziehungen ableiten,^[20] doch sind wegen der geringen Zahl an untersuchten Elektrophilen verlässliche Aussagen über Selektivitätsbeziehungen problematisch.

Nachdem diese Arbeit gezeigt hat, dass für die Reaktionen von Carbanionen mit ungeladenen Elektrophilen analoge Beziehungen gelten wie für die Reaktionen von Carbokationen mit ungeladenen Nucleophilen, möchten wir nun versuchen, die beiden Reaktivitätsskalen miteinander zu verknüpfen.

Eingegangen am 17. Dezember 1999 [Z14416]

- [1] Übersichtsartikel: a) H. Mayr, M. Patz, M. F. Gotta, A. R. Ofial, *Pure Appl. Chem.* **1998**, *70*, 1993–2000; b) H. Mayr, O. Kuhn, M. F. Gotta, M. Patz, *J. Phys. Org. Chem.* **1998**, *11*, 642–654; c) H. Mayr, M. Patz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 990–1010; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 938–957.
- [2] J. Burfeindt, M. Patz, M. Müller, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3629–3634.
- [3] N. Hering, Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt, **1996**.
- [4] a) J. P. Richard, M. M. Toteva, J. Crugeiras, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1664–1674; b) J. P. Richard, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4588–4595; c) J. P. Richard, T. L. Amyes, L. Bei, V. Stubblefield, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9513–9519.
- [5] S. Evans, P. Nesvadba, S. Allenbach (Ciba-Geigy AG), EP-B 744392, **1996** [*Chem. Abstr.* **1997**, *126*, 46968v].
- [6] Synthese analog zu: E. M. Arnett, S. G. Maroldo, S. L. Schilling, A. Harrelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6759–6767.
- [7] Synthese analog zu: a) M. T. Reetz, S. Hütte, R. Goddard, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2475–2478; b) M. T. Reetz, S. Hütte, R. Goddard, *Z. Naturforsch. B* **1995**, *50*, 415–422; c) S. Hütte, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **1993**; d) M. T. Reetz, S. Hütte, R. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9339–9340.
- [8] a) TIDAS DAD 2062 der Fa. J&M; b) 661.502-UV der Fa. Hellma.
- [9] C. D. Ritchie, *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 348–354.
- [10] L. A. P. Kane-Maguire, E. D. Honig, D. A. Sweigart, *Chem. Rev.* **1984**, *84*, 525–543.
- [11] a) J. E. Leffler, E. Grunwald, *Rates and Equilibria of Organic Reactions*, Wiley, New York, **1963**, S. 162–168; b) O. Exner, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 973–979; c) S. J. Formosinho, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1988**, 839–846; d) A. Pross, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1977**, *14*, 69–132; e) C. D. Johnson, B. Stratton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1988**, 1903–1907; f) B. Giese, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 162–173; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 125–136 g) E. Buncel, H. Wilson, *J. Chem. Educ.* **1987**, *64*, 475–480.
- [12] M. Roth, H. Mayr, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2428–2430; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2250–2252.
- [13] a) F. G. Bordwell, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 456–463; b) W. S. Matthews, J. E. Bares, J. E. Bartmess, F. G. Bordwell, F. J. Cornforth, G. E. Drucker, Z. Margolin, R. J. McCallum, G. J. McCallum, N. R. Vanier, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 7006–7014; c) F. G. Bordwell, H. E. Fried, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4327–4331.
- [14] a) F. G. Bordwell, J. A. Harrelson, Jr., A. V. Satish, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3101–3105; b) F. G. Bordwell, J. A. Harrelson, Jr., X. Zhang, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4448–4450.
- [15] F. G. Bordwell, J. C. Branca, T. A. Cripe, *Isr. J. Chem.* **1985**, *26*, 357–366.
- [16] F. G. Bordwell, D. L. Hughes, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3320–3325.
- [17] a) C. F. Bernasconi, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 4017–4090; b) C. F. Bernasconi, J. L. Zitomer, D. F. Schuck, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1132–1139.
- [18] I. Kolb, V. Macháček, V. Štěrba, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1976**, *41*, 1914–1925.
- [19] F. Terrier, R. Goumont, M.-J. Pouet, J.-C. Hallé, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 1629–1637.
- [20] a) M. R. Crampton, J. A. Stevens, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1991**, 1715–1720; b) J. P. L. Cox, M. R. Crampton, P. Wight, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1988**, 25–29.

Gd₈Se₁₅ – eine 24fache Überstruktur des ZrSSi-Typs**

Enkhtsetseg Dashjav, Oliver Oeckler, Thomas Doert,* Hansjürgen Mattausch und Peter Böttcher

In den Strukturen der Seltenerdpolychalkogenide LnX_n ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}–\text{Lu}; \text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) beobachtet man für $n \geq 1.5$ homonukleare Bindungen zwischen den Chalkogenatomen. Alle Verbindungen dieser Substanzklasse können strukturell auf ein gemeinsames Grundmuster zurückgeführt werden: eine Stapelfolge aus gewellten $[\text{LnX}]$ -Doppelschichten und planar-quadratischen $[\text{X}]$ -Schichten. Dieses Grundmuster findet sich unter anderem auch in den tetragonalen Verbindungen vom ZrSSi-, PbFCl-, (anti-)Fe₂As- und (anti-)Cu₂Sb-Typ. Von diesen isopunktalen Strukturtypen bevorzugen wir den ZrSSi-Typ als Aristotyp, da er die größte Ähnlichkeit mit den Verbindungen LnX_2 aufweist. Die chalcogenreicheren Verbindungen $\text{LnTe}_{2.5}$ ($= \text{Ln}_2\text{Te}_5$) und LnTe_3 können als Stapelvarianten der LnX_2 -Struktur aufgefasst werden. LnX_2 -Verbindungen werden seit Mitte der fünfziger Jahre strukturell untersucht. Seit dieser Zeit wurden in einer Reihe von Publikationen immer wieder Hinweise auf Abweichungen von der daltoniden Zusammensetzung der Art $\text{LnX}_{2-\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 0.5$) gefunden, häufig begleitet durch das Auftreten von Überstrukturen. Diese Chalkogendefekte sind bislang ausschließlich in den planar-quadratischen Schichten $[\text{X}]$ beobachtet worden.^[1]

Mit dem CeSe_{1.9}-Typ konnte bisher erst eine vollständig geordnete Überstruktur nachgewiesen werden. Der CeSe_{1.9}-Typ ist eine zehnfache Überstruktur des ZrSSi-Typs ($a = \sqrt{5}a_0$, $b = \sqrt{5}a_0$, $c = 2c_0$; a_0, c_0 : Elementarzellabmessungen der Grundstruktur), in der eines von zehn Atomen in der

[*] Dr. T. Doert, Dipl.-Chem. E. Dashjav, Prof. Dr. P. Böttcher
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität
Mommsenstraße 13, 01062 Dresden (Deutschland)
Fax: (+49) 351-4637287

E-mail: thomas.doert@chemie.tu-dresden.de
Dipl.-Chem. Dipl.-Min. O. Oeckler, Dr. H. Mattausch
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, 70569 Stuttgart (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. E.D. dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für ein Stipendium.

planar-quadratischen [Se]-Schicht fehlt. Von den verbleibenden Selenatomen liegt eines als isoliertes Se^{2-} -Ion vor, die übrigen acht bilden vier Se_2^{2-} -Hanteln, die in Form eines Achtringes um die Fehlstelle angeordnet sind.^[2]

Die in dieser Arbeit beschriebene 24fache Überzelle des ZrSSi-Typs ($a = 3a_0$, $b = 4a_0$, $c = 2c_0$, Raumgruppe $\text{Amm}2$) ist nach dem $\text{CeSe}_{1.9}$ -Typ die zweite geordnete Überstruktur in der Familie der Seltenerdpolychalkogenide $\text{LnX}_{2-\delta}$, die röntgenographisch aufgeklärt werden konnte. Erste Hinweise auf diese Zelle wurden von Wang und Steinfink bei der Untersuchung zur Struktur von ErSe_2 erhalten, ohne dass die Überstruktur bestimmt werden konnte.^[3]

Die gleiche 24fache Überzelle (Raumgruppe $\text{Amm}2$) ist zur Beschreibung der Überstruktur von $\text{NdTe}_{1.90}$ gewählt worden, allerdings bleibt ein gewisser Grad von Fehlordnung bestehen.^[4] In einer eng verwandten monoklinen 24fachen Überzelle (Raumgruppe $\text{A}2_1/m11$) sind $\text{DyS}_{1.76}$ und Dy_6S_{11} beschrieben worden, wobei die Fehlordnung in beiden Fällen erheblich ist.^[5, 6] Eine andere 24fache Überzelle wurde für $\text{YSe}_{1.83}$ vorgeschlagen, ohne dass die Überstruktur gelöst werden konnte.^[7] Und schließlich ist $\text{Dy}_{11}\text{Se}_{20}$ in einem Modell verfeinert worden, dem eine 66fache Überzelle zu Grunde liegt.^[8]

Die hier vorgestellte Kristallstruktur von $\text{Gd}_8\text{Se}_{15}$ ist demnach die erste Strukturverfeinerung im ErSe_2 -Typ, die die unterbesetzte Selenschicht ohne Fehlordnung in der 24fachen Überstrukturzelle des ZrSSi-Typs beschreibt.^[9] Abbildung 1 zeigt die Strukturverwandtschaft von $\text{Gd}_8\text{Se}_{15}$ mit dem

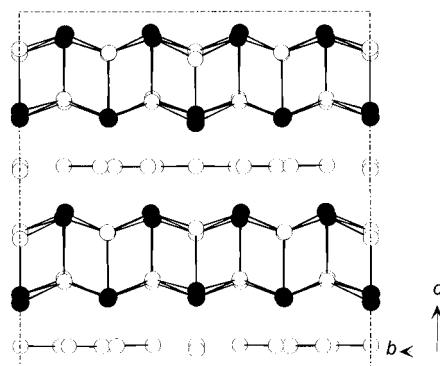


Abbildung 1. Projektion der Kristallstruktur von $\text{Gd}_8\text{Se}_{15}$ längs [100]. Dargestellt ist eine Elementarzelle; Gd-Atome: schwarz, Se-Atome: weiß.^[16]

ZrSSi-Typ: Leicht gewellte Doppelschichten [GdSe] sind abwechselnd mit annähernd planaren Selenschichten entlang der c -Achse gestapelt. Die Gd-Se-Abstände sowohl in den [GdSe]-Schichten als auch zwischen den Gd-Atomen und den Se-Atomen der Selenschichten betragen $2.90\text{--}3.18\text{ \AA}$. Sie liegen im Bereich der Summe der Ionenradien (Gd^{3+} : $0.94\text{--}1.11$, Se^{2-} : 1.98 \AA). Insgesamt liegen zehn kristallographisch unabhängige Gd^{3+} -Zentren vor: vier mit der Koordinationszahl 9 (einfach überkapptes tetragonales Antiprisma, $d_{\text{Gd-Se}} = 2.93\text{--}3.18\text{ \AA}$), fünf mit der Koordinationszahl 8 (zweifach überkapptes trigonales Prisma, $d_{\text{Gd-Se}} = 2.91\text{--}3.05\text{ \AA}$) und eines mit der Koordinationszahl 7 (einfach überkapptes trigonales Prisma, $d_{\text{Gd-Se}} = 2.90\text{--}3.00\text{ \AA}$). Alle Gd-Gd-Ab-

stände sind größer als 3.94 \AA (der doppelte Radius von Gd im Metall beträgt 3.57 \AA).

Wie Abbildung 2 zeigt, ist die Selenschicht durch die geordnete Ausdünnung nur noch mit 21 von 24 möglichen Selenatomen besetzt; neben drei Leerstellen findet man drei isolierte Se^{2-} -Ionen, fünf Se_2^{2-} -Hanteln und einen Se_8^{8-} -Ring.

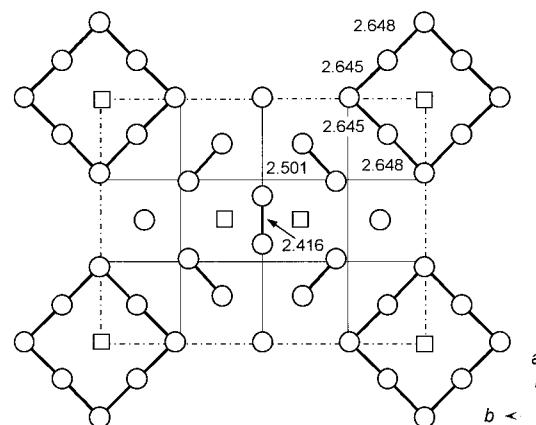


Abbildung 2. Projektion einer der Selenschichten auf (001); Elementarzelle der Überstruktur strichpunktiert, Substrukturzellen angedeutet; Leerstellen: weiße Quadrate, Se-Atome: weiße Kreise. Ausgewählte Se-Se-Abstände [\AA] sind angegeben.^[16]

Die kürzesten Se-Se-Abstände treten in den zwei kristallographisch unabhängigen Hanteln auf (2.42 und 2.50 \AA). Sie sind zwar deutlich länger als die Summe der Kovalenzradien (2.34 \AA), doch ist dies nicht ungewöhnlich für derartige Dimere (M_2Se_2 ($\text{M} = \text{Na, K}$): $2.40\text{--}2.43$,^[10] MSe_2 ($\text{M} = \text{Ba, La, Ce, Eu}$): $2.40\text{--}2.47$,^[11] $\text{LnSe}_{1.9}$ ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm}$): 2.49 \AA ^[2, 12]). Die Se-Se-Abstände in dem annähernd planaren Achtring (Torsionswinkel $174.9(1)^\circ$ und $175.1(1)^\circ$) betragen dagegen bereits 2.65 \AA . Darüber hinaus sind die Se \cdots Se-Abstände zwischen den Se^{2-} -Ionen und den längeren Se_2^{2-} -Hanteln mit 2.94 und 3.05 \AA relativ kurz (Summe der van-der-Waals-Radien 3.80 \AA).

Unter der begründeten Annahme, dass das Seltenerdmetall als Gd^{3+} und die Se-Atome in den gewellten Doppelschichten als Se^{2-} beschrieben werden können, ergibt sich eine Gesamtladung von $+24$ pro [GdSe]-Doppelschicht in der Elementarzelle. Folglich müssen die 21 Se-Atome der ehemals planar-quadratischen Schicht 24 negative Ladungen tragen. Diese Forderung wird durch die drei Leerstellen, die drei isolierten Se^{2-} -Ionen, die fünf Se_2^{2-} -Hanteln und den achtgliedrigen Selering, der dann konsequenterweise als Se_8^{8-} beschrieben werden muss, erfüllt. Bei dieser Zählweise tragen die Se-Atome an den Ecken des Achtringes je zwei nicht-bindende Elektronenpaare und die auf den Kantenmitten je drei (Elektronendezett). Diese mittleren Selenatome weisen im Vergleich mit jenen auf den Ecken einen etwas vergrößerten Auslenkungsparameter längs der Kanten auf. Dieser müsste allerdings nochmals doppelt so groß sein, wenn der Achtring aus statistisch fehlgeordneten Se_2^{2-} -Hanteln mit einem Se-Se-Abstand von 2.50 \AA aufgebaut sein sollte. Wir vergleichen die linearen dreiatomigen Selenbaugruppen des Achtringes daher mit Molekülionen wie I_3^- oder den linearen dreiatomigen Tellurbaugruppen in NaTe oder Ti_2Te_3 .^[13] Alle

diese Baugruppen können symmetrisch oder leicht unsymmetrisch sein. Immer, auch im Selenachtring, erhält man einen Pauling-Bindungsgrad von 0.30 ± 0.05 ($d_n = d_1 - 0.6 \lg n$; d_n = beobachtete Bindungslänge, d_1 = Länge einer kovalenten Einfachbindung).^[14]

Nach unserer Kenntnis sind derartige isolierte Se_8 -Baueinheiten mit acht im Rahmen der Standardabweichungen gleichen Se-Se-Abständen noch nicht beschrieben worden, obgleich eine gewisse Verwandtschaft mit den aus vier Se_2^{2-} -Hanteln bestehenden Baugruppen des CeSe_{15} -Typs besteht.^[2, 12]

Experimentelles

Alle Präparationsschritte werden unter Argon als Schutzgas durchgeführt. Gemenge aus Gadolinium und Selen im Verhältnis $\text{Gd:Se} = 8:15$ werden in einer evakuierten, abgeschlossenen Quarzglasampulle 7 d auf 950°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das zerriebene Zwischenprodukt durch eine chemische Transportreaktion gereinigt und kristallisiert (850 – 650°C , I_2 als Transportmittel). Auf der kälteren Seite wachsen annähernd tetragonale, dunkel-metallisch glänzende Plättchen von $\text{Gd}_8\text{Se}_{15}$. Röntgenographische Pulverdiagramme lassen sich vollständig und widerspruchsfrei mit den Ergebnissen der Einkristallstrukturanalyse der Überstruktur indizieren. Dagegen bestehen deutliche Unterschiede zu berechneten Pulverdiagrammen, denen die Substruktur des ZrSSi -Typs zu Grunde gelegt wurde. Die Zusammensetzung mehrerer Kristalle wurde durch energiedispersive Röntgendiffraktionspektroskopie (EDX) überprüft; sie ergab keine Abweichungen von der röntgenographisch ermittelten Zusammensetzung.

Eingegangen am 23. Dezember 1999 [Z 14457]

- [1] P. Böttcher, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 781–794, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 759–772; P. Böttcher, T. Doert, *Phosphorus Sulphur Silicon* **1998**, *136*–*138*, 255–282; P. Böttcher, T. Doert, H. Arnold, R. Tamazyan, *Z. Kristallogr.* **2000**, *215*, 246–253, zit. Lit.
- [2] P. Plambeck-Fischer, W. Abriel, W. Urland, *J. Solid State Chem.* **1989**, *78*, 164–169; W. Urland, P. Plambeck-Fischer, M. Grupe, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 261–264; M. Grupe, W. Urland, *J. Less-Common. Met.* **1991**, *170*, 271–275.
- [3] R. Wang, H. Steinfink, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1685–1692.
- [4] K. Stöwe, Tagungsband der 7. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie, Leipzig, **1999**, S. 97.
- [5] R. Tamazyan, V. Molchanov, G. Kuzmicheva, I. Vasileva, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1994**, *39*, 397–402.
- [6] N. V. Podberezskaya, D. Y. Naumov, I. G. Vasilieva, N. V. Pervukhina, S. A. Magarill, S. V. Borisov, *J. Struct. Chem.* **1998**, *39*, 710–719.
- [7] S.-J. Kim, H.-J. Oh, *Bull. Korean Chem. Soc.* **1995**, *16*, 515–518.
- [8] A. v. d. Lee, L. M. Hoistad, M. Evain, B. F. Foran, S. Lee, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 218–226.
- [9] Kristallstrukturanalyse von $\text{Gd}_8\text{Se}_{15}$: Kristallabmessungen $0.09 \times 0.05 \times 0.02 \text{ mm}^3$; Datensammlung bei Raumtemperatur; STOE-IPDS-Diffraktometer, MoK_α -Strahlung, dynamische Reflexprofile, $2\theta_{\max} = 60^\circ$, 23906 Reflexe, davon 4878 unabhängige; orthorhomatisch, Raumgruppe $\text{Amm}2$ (Nr. 38), $a = 12.172(1)$, $b = 16.212(1)$, $c = 16.624(1) \text{ \AA}$, $V = 3280.4(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 6$; $F(000) = 6132$. Lorentz- und Polarisationskorrektur, Numerische Absorptionskorrektur (STOE-X-SHAPE und -X-RED, $\mu = 48.844$, $T_{\min} = 0.3058$, $T_{\max} = 0.9458$); Strukturlösung mit Direkten Methoden.^[15] Die Verfeinerung als Inversionszwillling (Flack-Parameter 0.55(8)) mit 188 Parametern konvergierte bei $R_1 = 0.035$ und $wR_2 = 0.063$ für die 3418 beobachteten Reflexe ($I > 2\sigma(I)$) und bei $R_1 = 0.059$ und $wR_2 = 0.069$ für alle Reflexe (SHELXL-97); min./max. Restelektronendichte -1.895 / $+2.212 \text{ e \AA}^{-3}$; Gewichtungsschema $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0270 P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$.^[15] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail:

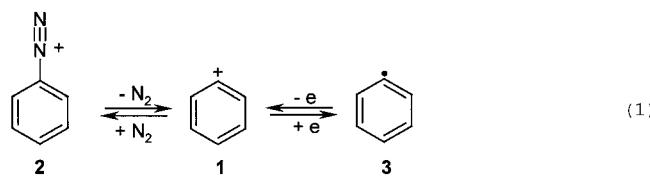
crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-411069 angefordert werden.

- [10] P. Böttcher, J. Getzschmann, R. Keller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 476–488.
- [11] F. Hulliger, T. Siegrist, *Z. Naturforsch. B* **1981**, *36*, 14–15; S. Bénazeth, D. Carré, P. Laruelle, *Acta Crystallogr. B* **1982**, *38*, 33–39; J.-P. Marcon, R. Pascard, *C.R. Séances Acad. Sci. Ser. C* **1968**, *266*, 270–273; J. A. Aitken, J. A. Cowen, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3928–3935.
- [12] E. Dashjav, T. Doert, P. Böttcher, H. Mattausch, O. Oeckler, *Z. Kristallogr. NCS*, im Druck.
- [13] K.-F. Tebbe, U. Georgy, *Acta Crystallogr. C* **1986**, *42*, 1675–1678; P. Böttcher, R. Keller, *J. Less-Common Met.* **1985**, *101*, 311–321; T. Doert, R. Cardoso-Gil, P. Böttcher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 2160–2163.
- [14] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim, **1962**.
- [15] SHELXS-97, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, G. Sheldrick, Göttingen, **1997**; SHELXL-97, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, G. Sheldrick, Göttingen, **1997**.
- [16] DIAMOND, Visuelles Informationssystem für Kristallstrukturen, G. Bergerhoff, Bonn, **1996**.

Matrixisolation des Phenylkations**

Michael Winkler und Wolfram Sander*

Arylkationen sind wichtige Intermediate in der Organischen Chemie.^[1] Als reaktive Zwischenstufe der Dediazotierung von Benzoldiazoniumionen **2** wurde das Phenylkation **1** bereits vor mehr als fünfzig Jahren von Waters postuliert.^[2] Seither sind zahlreiche Arbeiten über die Chemie dieses Moleküls in Lösung^[3] und in der Gasphase^[4] sowie über seine elektronischen Eigenschaften^[5–7] publiziert worden. Hinweise auf die Existenz von **1** in Lösung stammen aus kinetischen Untersuchungen der Automerisierung und Dediazotierung von Benzoldiazoniumionen **2** [Gl. (1)].^[8]



Aufgrund seiner extremen Elektrophilie und Reaktivität ist das Phenylkation **1** in kondensierter Phase äußerst kurzlebig. Weder durch NMR-Untersuchungen in Supersäuren^[10] noch mit zeitaufgelösten Methoden^[11] gelang bisher ein direkter

[*] Prof. Dr. W. Sander, Dipl.-Chem. M. Winkler
Lehrstuhl für Organische Chemie II der Universität
44780 Bochum (Deutschland)
Fax: (+49) 234-32-14353
E-mail: sander@xenon.orch.ruhr-uni-bochum.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. M.W. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Promotionsstipendium.