

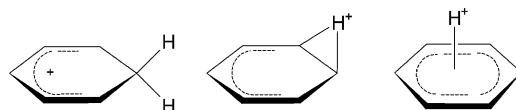
Die Supersäure HBr/AlBr₃: Protonierung von Benzol und ausgeordnete Kristallstruktur von [C₆H₇]⁺[Al₂Br₇]⁻**

Franziska Scholz, Daniel Himmel, Lea Eisele, Wiebke Unkrig und Ingo Krossing*

Abstract: Die Reaktion von festem AlBr₃, Benzol und HBr-Gas führte zur ausgeordneten Kristallstruktur des protonierten Benzols der Zusammensetzung [C₆H₇]⁺[Al₂Br₇]⁻·(C₆H₆) (**1**). Die Verbindung konnte mittels Röntgenstrukturanalyse, NMR- und Raman-Spektroskopie zweifelsfrei nachgewiesen werden. Dieser unerwartet einfache und leicht zugängliche Syntheseweg zeigt, dass HBr/AlBr₃ eine Supersäure ist, deren Potential bisher unterschätzt wurde und noch weiter untersucht werden sollte.

Areniumionen, die üblicherweise Wheland-Zwischenstufen^[1] genannt werden, aber korrekterweise auf Pfeiffer und Wizinger^[2] zurückzuführen sind, werden allgemein als Zwischenstufen in elektrophilen aromatischen Substitutionsreaktionen akzeptiert. Die ersten spektroskopischen Nachweise eines protonierten Aromaten gelang Gold und Tye^[3] am Beispiel von Anthracen sowie Reid^[4] am Beispiel eines alkylierten Benzols. In den darauffolgenden Jahren wurden protonierte Aromaten in klassischen supersauren Systemen untersucht und nachgewiesen.^[5] Stabile Salze von Areniumionen konnten erstmals mit elektronendonierenden Gruppen, wie z. B. als [C₆(CH₃)₇]⁺-Ion,^[6] oder mit Pyrrolidinium-^[7] oder Silylsubstituenten^[8] stabilisiert und isoliert werden.

Benzol ist das einfachste unsubstituierte protonierbare Aren. Für seine protonierte Form, das Benzeniumion [C₆H₇]⁺, wurden drei verschiedene Strukturen formuliert: die σ- (C_{2v}), die verbrückte π- (C_s) und die flächenzentrierte π-Struktur (C_{6v}; Schema 1). Intensive NMR-Untersuchungen



Schema 1. Mögliche Strukturen von [C₆H₇]⁺: σ- (links, C_{2v}-Symmetrie), verbrückte π- (Mitte, C_s) und flächenzentrierte π-Struktur (rechts, C_{6v}).

[*] Dipl.-Chem. F. Scholz, Dr. D. Himmel, B. Sc. L. Eisele, B. Sc. W. Unkrig, Prof. Dr. I. Krossing

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Freiburger Materialforschungszentrum (FMF) und Freiburg Institute for Advanced Studies (FRIAS), Universität Freiburg
Albertstraße 19, 79104 Freiburg (Deutschland)
E-Mail: krossing@uni-freiburg.de

[**] Wir danken Dr. Daniel Kratzert für kristallographische Diskussionen und Hilfestellungen sowie FRIAS, der DFG, der Universität Freiburg und dem ERC Projekt UniChem für die Unterstützung dieser Arbeit.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (detaillierte Beschreibungen der quantenchemischen Rechnungen, weitere experimentelle Daten, Tabellen von gerechneten und experimentellen Schwingungsfrequenzen und kristallographische Einzelheiten) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201308120> zu finden.

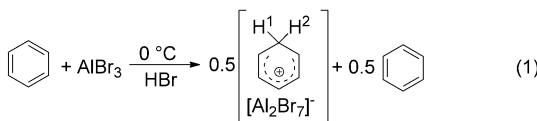
an [C₆H₇]⁺ in HF-SbF₅-SO₂ClF bei -78°C, -129°C und -140°C,^[9] IR-Spektroskopie,^[10,11] UV-Spektroskopie^[11] und theoretische Studien^[12] ergaben eindeutige Beweise für die σ-Struktur als stabilste Form.

Obwohl Festkörper-NMR- und IR-Untersuchungen von [C₆H₇]⁺[CB₁₁H₆Cl₆] und [C₆H₇]⁺[CB₁₁HMe₅Br₆]^[13,14] durchgeführt wurden, wurde nur die Einkristallstruktur des [C₆H₇]⁺-Salzes mit dem [CB₁₁HMe₅Br₆]⁻-Anion veröffentlicht. Das Benzeniumion weist hier allerdings eine Fehlordnung auf und macht damit eine genaue Differenzierung der drei möglichen Formen in Schema 1 unmöglich.^[13-15] Daher fehlt immer noch ein kristallographischer Beweis für die bevorzugte σ-Struktur im Festkörper.

Seit einiger Zeit beschäftigen wir uns mit Studien des HBr/AlBr₃-Systems. Durch Kombination der Brønsted-Säure HBr mit der Lewis-Säure AlBr₃^[16] kann Brønsted-Superazität erreicht werden.^[17] Dieses System erlaubte die kristallographische Charakterisierung einiger instabiler und reaktiver protonierter Teilchen, wie des *tert*-Butylkations als [Al₂Br₇]⁻-Salz (eine ionische Flüssigkeit bei Raumtemperatur; RT-IL)^[18] oder sogar des Salzes des nichtklassischen 2-Norbornylkations [C₇H₁₁]⁺[Al₂Br₇]⁻·(CH₂Br₂).^[19] Daher wollten wir testen, ob das HBr/AlBr₃-System auch geeignet ist, eine ausgeordnete Struktur des unsubstituierten Benzeniumions zu erzeugen. Wir berichten hier über die vollständig ausgeordnete Kristallstruktur des protonierten Benzols als Benzol-solvatisiertes Salz der Form [C₆H₇]⁺[Al₂Br₇]⁻·(C₆H₆) (**1**).

AlBr₃ ist nur mäßig löslich in HBr, aber seine Löslichkeit steigt bei Anwesenheit aromatischer und aliphatischer Verbindungen enorm, und eine tief gefärbte, ölige Flüssigkeit mit hoher Dichte entsteht.^[20] Frühe NMR-Arbeiten zeigten, dass HBr-AlBr₃ und zu einem geringeren Maße auch HCl-AlCl₃ schwache Basen wie Mesitylen (und sogar Benzol, das 10⁹-mal weniger basisch ist als Mesitylen)^[24] protonieren.^[21-23] Aber bisher wurde nicht über die Isolation von substituierten oder unsubstituierten kristallinen Benzeniumkationen in diesem System berichtet. ¹³C-NMR-Untersuchungen ließen vermuten, dass das HBr/AlBr₃-System Benzol ab einem molaren Verhältnis von AlBr₃/Benzol von 2 oder höher und einem HBr-Verhältnis von 4 Mol pro Mol AlBr₃ vollständig protonieren.^[23,25] Auch wenn von der Entstehung transparenter, kristalliner, würfelförmiger Kristalle berichtet wurde, konnte keine Kristallstrukturbestimmung durchgeführt werden. Ausgehend von diesem Wissen stellten wir Mischungen mit folgenden Zusammensetzungen her: AlBr₃:Benzol:HBr 1:1:1 (Mischung 1), 2:1:3 (Mischung 2) und 2:1:9 (Mischung 3). Auch nach wiederholten Versuchen kristallisierte Mischung 3 nicht aus. Mischung 2 führte reproduzierbar zu transparenten, würfelförmigen Kristallen,

ähnlich zu solchen, die in Literatur^[23] beschrieben wurden. Übereinstimmend mit Raman-Messungen und einer Kristallstrukturbestimmung mit Röntgenbeugung handelte es sich bei den Kristallen um festes Al_2Br_6 . Nur aus Mischung 1 (1:1:1 Verhältnis), erhielten wir reproduzierbar bei 0 °C farblose Kristalle mit der Zusammensetzung $[\text{C}_6\text{H}_7]^+[\text{Al}_2\text{Br}_7]^- \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)$ (**1**) [Gl. (1)].



Unsere NMR-Untersuchungen der flüssigen Mischung 1 belegen ein Vorliegen des $[\text{C}_6\text{H}_7]^+$ -Ions von schätzungsweise 30 %. Diese Ergebnisse stimmen mit früheren Berichten^[22,23] einer schnellen Umlagerung von $\sigma\text{-}C_{2v}$ -Strukturen bei Raumtemperatur überein, was hier aber nicht im Detail diskutiert werden soll. Eine genauere Diskussion und mehr Daten finden sich in den Hintergrundinformationen. Nach etwa 2 h verfärbt sich die Lösung aufgrund von Zersetzungsreaktionen bei Raumtemperatur ins Bräunliche. Die charakteristischste Schwingungsbande des Benzeniumions stammt von den nahezu entarteten Strettschwingungen der Methylengruppe, $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ und $\nu_s(\text{CH}_2)$. Diese sind für kristallines **1** im Tieftemperatur-Raman-Spektrum bei -196 °C gut sichtbar und erscheinen bei 2852 cm⁻¹ (siehe Hintergrundinformationen für Details).

Die Festkörperstruktur von **1** wurde mittels Einkristallstrukturanalyse bei 100 K bestimmt. Abbildung 1a zeigt die

asymmetrische Einheit der Molekülstruktur von **1** ($P2_1/n$, $R_1 = 3.23 \%$, $wR_2 = 6.97 \%$). Die Lage der Wasserstoffatome wurde in der Differenz-Fourierkarte gefunden und mit abstandsgleichem Restraint für alle C-H-Abstände frei verfeinert. Die Strukturparameter des dimeren Anions $[\text{Al}_2\text{Br}_7]^-$ sind ähnlich zu denen, die für die Verbindungen $\text{K}[\text{Al}_2\text{Br}_7]$,^[26] $\text{NH}_4[\text{Al}_2\text{Br}_7]$ ^[27] und $[\text{C}(\text{CH}_3)_3]^+[\text{Al}_2\text{Br}_7]^-$ ^[18] gefunden wurden. Die asymmetrische Einheit von **1** beinhaltet ein protoniertes Benzol und ein cokristallisiertes Molekül Benzol, welches auf einer speziellen Lage liegt. Die Strukturparameter von **1** und ein Vergleich zur fehlgeordneten Struktur und zu gerechneten Strukturdaten sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Die C-C-Abstände des neutralen Benzolmoleküls sind innerhalb der Standardabweichung nicht unterscheidbar und liegen im Durchschnitt bei 1.377(7) Å, in Übereinstimmung mit Literaturdaten.^[28] Das Benzeniumion ist planar, und die CCC-Bindungswinkel liegen im Bereich von 117.9(5)° und 122.8(6)°. Die C-C-Abstände der Atome C2, C3, C4, C5 und C6 entsprechen einer delokalisierten elektronischen Struktur ähnlich einer kationischen Pentadienylgruppe und liegen im Durchschnitt innerhalb von 3σ bei 1.378(8) Å. Die C1-C2- und C1-C6-Bindungen zum protonierten Kohlenstoffatom C1 sind verlängert (1.423(8) bzw. 1.419(8) Å), aber immer noch deutlich kürzer als eine $\text{sp}^2\text{-sp}^3$ -Bindung von 1.51 Å in $\text{CH}_2\text{-}(\text{Ph}_2)$ ^[29] oder eine C-C-Einfachbindung (1.54 Å). Die bekannte $[\text{C}_6\text{H}_7]^+[\text{HCB}_{11}(\text{CH}_3)_5\text{Br}_6]^-$ -Struktur (siehe Tabelle 1) weist demgegenüber eine völlige Fehlordnung des Kations auf.^[14] Andererseits stimmen alle beobachteten C-C-Abstände und CCC-Bindungswinkel des Kations $[\text{C}_6\text{H}_7]^+$ in **1** gut mit den quantenchemischen Rechnungen (MP2/def2-QZVPP) überein. Nach unserem Wissen stellt daher **1** die erste gut ausgeordnete Struktur des Benzeniumions dar. Die kleinsten Abstände zwischen dem $[\text{C}_6\text{H}_7]^+$ -Ion und dem cokristallisierten Benzolmolekül sind 3.295 und 3.514 Å, nahe der Summe der Van-der-Waals-Radien (3.4 Å),^[30] was auch die Hirshfeld-Oberflächenanalyse^[31] des Kations zeigt (Abbildung 1c). Die sandwichartige Anordnung eines der Benzolmoleküle (C9, C8 und C7) und des Benzeniumions ist im Einklang mit einer η^2 - bis η^3 -Wechselwirkung. Die Benzolmoleküle sind leicht in Richtung der Methylengruppe gekippt, was die $\pi\text{-}\pi$ -Stapelwechselwirkung verringert (Abbildung 1b). Der durchschnittliche H-Br-Abstand zwischen Kation und Anion liegt bei 2.914 Å und ist damit kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien (3.05 Å).^[30]

Für ein besseres Verständnis der Thermodynamik der Reaktion zu festem **1** haben wir einen Born-Fajans-Haber-Kreisprozess aufgestellt (Schema 2), in dem die Be-

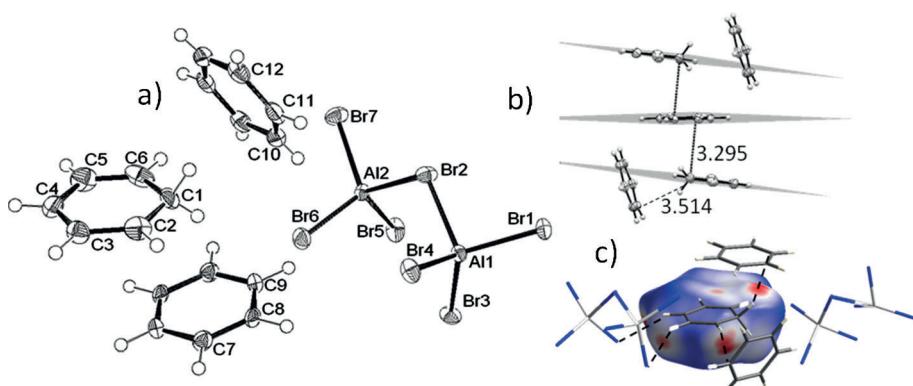
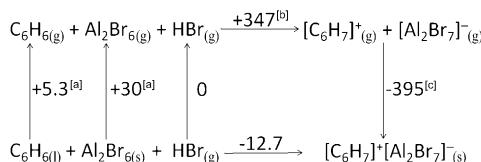


Abbildung 1. a) Molekülstruktur von **1**. Schwingungsellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Die Lage der Wasserstoffatome wurde in der Differenz-Fourierkarte gefunden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Br1-Al1 2.2586(14), Br2-Al1 2.4449(14), Br3-Al1 2.2596(13), Br4-Al1 2.2602(13), Br2-Al2 2.4111(14), Br5-Al2 2.2514(13), Br6-Al2 2.2717(14), Br7-Al2 2.2615(14), C7-C8 1.376(7), C8-C9 1.384(7), C7-C9' 1.374(7), C10-C11 1.378(7), C11-C12 1.364(8), C12-C10' 1.387(8), Br1-Al1-Br3 113.99(6), Br1-Al1-Br4 114.406, Br3-Al1-Br4 112.39(6), Br1-Al1-Br2 99.41(5), Br3-Al1-Br2 107.14(5), Br4-Al1-Br2 108.28(6), Br5-Al2-Br7 111.73(6), Br5-Al2-Br(6) 112.84(6), Br7-Al2-Br6 112.84(6), Br5-Al2-Br2 110.06(6), Br7-Al2-Br2 101.92(5), Br6-Al2-Br2 106.75(5), Al2-Br2-Al1 112.27(5), C7-C8-C9 119.5(4), C8-C7-C9' 120.6(4), C7'-C9-C8 120.0(4), C12-C11-C10 120.8(5), C11-C10-C12 119.7(5), C11-C12-C10' 119.4(5). b) Anordnung der Arenmoleküle im Festkörper, die kleinsten C-C-Abstände zwischen dem $[\text{C}_6\text{H}_7]^+$ -Ion und dem cokristallisierten Benzol sind in Å angegeben. c) Hirshfeld-Oberfläche des Kations von **1** mit den benachbarten Gegenionen und Benzolmolekülen. Rote und blaue Färbung kennzeichnet Kontaktabstände kleiner bzw. größer als die Summe der Van-der-Waals-Radien.

Tabelle 1: Vergleich von Bindungsängen [Å] und -winkeln [°] des $[C_6H_7]^+[Al_2Br_7]^-$ Salzes mit der fehlgeordneten Struktur des $[C_6H_7]^+[HCB_{11}(CH_3)_5Br_6]^-$ Salzes und ab initio Rechnungen (C_{2v} Symmetrie, MP2/def2-QZVPP).

Bindungsängen [Å]	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C5	C5-C6	C6-C1
1	1.423(8)	1.386(8)	1.381(7)	1.382(8)	1.361(8)	1.419(8)
$[C_6H_7]^+$ (ber.)	1.456	1.370	1.403	1.403	1.370	1.456
$[C_6H_7]^+[CB_{11}H(CH_3)_5Br_6]^-$	1.381(1)	1.345(6)	1.391(6)	1.381(6)	1.345(6)	1.391(6)
Bindungswinkel [°]	C6-C1-C2	C1-C2-C3	C2-C3-C4	C3-C4-C5	C4-C5-C6	C5-C6-C1
1	117.9(5)	120.5(5)	118.5(5)	122.8(6)	119.1(5)	121.2(5)
$[C_6H_7]^+$ (ber.)	117.8	120.5	119.1	123.0	119.1	120.5
$[C_6H_7]^+[CB_{11}H(CH_3)_5Br_6]^-$	119.8(3)	120.1(3)	120.2(3)	119.8(3)	120.1(3)	120.1(3)



Schema 2. Born-Fajans-Haber-Kreisprozess, um die Gibbs-Reaktionsenergie in $kJ\ mol^{-1}$ bei 298 K, 1 bar zu bestimmen. [a] Experimentelle Werte,^[34] [b] gerechnet ausgehend von experimentellen Werten^[34] und einer ccsd(t)/MP2-Verbindungsmethode, [c] gerechnete Werte (siehe Hintergrundinformationen für Details). (g) = gasförmig, (s) = fest.

rechnung der Gitterenergie mit hoch korrelierten quanten-chemischen Rechnungen kombiniert wurden (siehe Hintergrundinformationen für Details).^[32] Gibbs-Gitterenergien und Gitterenthalpien wurde mit einer in unserer Gruppe entwickelten und etablierten Annäherung berechnet.^[33] Der Kreisprozess zeigt, dass die Reaktion von Benzol mit festem $AlBr_3$ und die Bildung von festem nicht-solvatisiertem $[C_6H_7]^+[Al_2Br_7]^-$ leicht exergon ist. Die Haupttriebkraft dieser Reaktion ist der Zugewinn an Gitterenergie in der kondensierten festen Phase. Die Gasphasenreaktion ist aufgrund der Ladungstrennung energetisch sehr ungünstig. Die bevorzugte Bildung der Benzol-solvatisierten Verbindung **1** im Vergleich zur nicht-solvatisierten kann auf den Energiegewinn durch zusätzliche C-H- π - und π - π -Stapelwechselwirkungen von Benzol und protoniertem Benzol zurückgeführt werden, die aber in der Berechnung der Gitterenergie nicht berücksichtigt werden können.

Das supersaure Medium $HBr/AlBr_3$ ermöglicht es, protoniertes Benzol in der festen Phase als geordnetes $[Al_2Br_7]^-$ -Salz zu stabilisieren und zu isolieren. In einer späteren Veröffentlichung soll die Azidität auf Grundlage unserer kürzlich entwickelten absoluten Brønsted-Aziditätsskala eingeordnet werden.^[35] Diese Untersuchungen zeigen, dass das $HBr/AlBr_3$ -System sehr gut geeignet ist, um hochazide, protonierte Spezies zu stabilisieren, und wir denken, dass dieses leicht zugängliche und handhabbare System öfter verwendet werden sollte, wenn hohe Aziditäten gefordert sind.

Experimentelles

Techniken und Gerätedaten: Alle Reaktionen wurden in einer inneren Atmosphäre mittels Standard-Vakuum- und Schlenk-Techniken oder einer Handschuhbox durchgeführt. Spezielle NMR-Röhrchen

(J. Young) und spezielle Schlenk-Kolben mit Teflon- oder Glashähnen wurden verwendet, um unter Luft- und Wasser- ausschluss arbeiten zu können. Alle Lösungsmittel wurden über CaH_2 getrocknet und anschließend destilliert. Benzol wurde mit reiner H_2SO_4 gewaschen, um Thiophenverunreinigungen zu entfernen, und anschließend über CaH_2 getrocknet. NMR-Spektren wurden bei Raumtemperatur auf einem Bruker Biospin Avance II 400 MHz WB Spektrometer gemessen (unlocked) und mit der Software Topspin 2.1 bearbeitet.

Synthesen und Charakterisierung von **1**: $AlBr_3$ (0.27 g, 1.00 mmol) wurde in

einer Handschuhbox in ein geeignetes Reaktionsgefäß gegeben, anschließend wurde Benzol (0.08 g, 0.09 mL, 1.00 mmol, 1.0 Äquiv.) bei $-196^{\circ}C$ aufkondensiert. Bromwasserstoff wurde *in situ* hergestellt, indem PBr_3 (0.10 mL, 0.29 g, 1.05 mmol) zu einer Suspension von $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (0.05 g, 0.20 mmol) in Toluol (3 mL) gegeben wurde. Nach dem 60 min Erhitzen der Mischung bei $90^{\circ}C$ wurde das durch Hydrolyse entstandene HBr (1.00 mmol, 1.00 Äquiv.) durch mehrmaliges Umkondensieren (von -196 auf $-78^{\circ}C$) von Wasser und Toluol befreit und auf die $AlBr_3$ -Benzol-Mischung bei $-78^{\circ}C$ kondensiert. Die Reaktionsmischung wurde unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt, und eine leuchtend gelbe, ölige Flüssigkeit entstand. Die Verbindung kristallisierte quantitativ im Kühlschrank bei $2^{\circ}C$.

1H -NMR (400.17 MHz, 278 K): $\delta = 6.21$ ppm (s, 7H, CH, CH_2). ^{13}C -NMR (100.6 MHz, 278 K): $\delta = 133.4$ ppm (s, 6C, C1, C2 C3, C4, C5, C6). ^{27}Al -NMR (104.27 MHz, 278 K): $\delta = 87$ ppm ($\Delta\nu_{1/2} = 8600$ Hz). FT-Raman: $\tilde{\nu} = 202$ (0.31), 900 (0.50), 991 (0.75), 1610 (1.0), 2859 (0.58), 3060 cm^{-1} (0.44) (Intensität).

Kristallographische Daten für **1**: CCDC 866933 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich. $C_{12}H_{13}Al_2Br_7$, $M_w = 770.55$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 9.899$ Å, $b = 21.6353(6)$ Å; $c = 10.5279(3)$ Å, $\beta = 101.2730(10)^{\circ}$, $V = 2211.28(11)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{ber.} = 2.315$ Mg m⁻³, $F(000) = 1424.0$, $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 100(2)$ K, Absorptionskoeffizient = 12.772 mm⁻¹, Absorptionskorrektur: numerisch, $T_{min} = 0.03302$, $T_{max} = 0.20468$. Die Messung wurde an einem Bruker SMART APEX2 Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor und $MoK\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å) durchgeführt. Ein Einkristall wurde bei $-10^{\circ}C$ von Perfluoretheröl bedeckt und auf eine 0.2 mm Micromount aufgebracht. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden in SHELXTL^[36] und OLEX2^[37] gelöst und mit nach dem Kleinsten-Quadrat-Verfahren gewichteten F^2 -Werten für alle Reflexe verfeinert. Die finale Verfeinerung konvergierte bei Werten von $R_1 = 0.0323$ und $wR_2 = 0.0697$ für alle Reflexe ($I > 2\sigma(I)$). Die Lage der Wasserstoffatome wurde in der Differenz-Fourierkarte gefunden.

Eingegangen am 16. September 2013
Online veröffentlicht am 22. Januar 2014

Stichwörter: Arene · Carbokationen · Protonen · Schwach koordinierende Anionen · Supersäuren

- [1] G. W. Wheland, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 900.
- [2] P. Pfeiffer, R. Wizinger, *Liebigs Ann. Chem.* **1928**, *461*, 132.
- [3] V. Gold, F. L. Tye, *J. Chem. Soc.* **1952**, 2172.
- [4] C. Reid, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 3264.
- [5] a) G. A. Oláh, S. J. Kuhn, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 6535;
b) G. A. Oláh, S. J. Kuhn, A. Pavláth, *Nature* **1956**, *178*, 693;

- c) G. Oláh, S. Kuhn, *Nature* **1956**, *178*, 1344; d) J. F. Norris, D. Rubenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 1163; e) J. F. Norris, J. N. Ingraham, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1298; f) J. F. Norris, J. E. Wood, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1428; g) D. A. McCaulay, A. P. Lien, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 2013; h) D. A. McCaulay, B. H. Shoemaker, A. P. Lien, *Ind. Eng. Chem.* **1950**, *42*, 2103; i) C. MacLean, J. H. van der Waals, E. L. Mackor, *Mol. Phys.* **1958**, *1*, 247; j) W. von E. Doering, M. Saunders, H. G. Boyton, H. W. Earhart, E. F. Wadley, W. R. Edwards, G. Laber, *Tetrahedron* **1958**, *4*, 178; k) T. Birchall, R. J. Gillespie, *Can. J. Chem.* **1964**, *42*, 502; l) V. A. Koptyug, A. I. Rezvukhin, V. G. Shubin, D. V. Korchagi, *Russ. J. Gen. Chem.* **1965**, *35*, 867.
- [6] N. C. Baenziger, A. D. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6602.
- [7] F. Effenberger, F. Reisinger, K. H. Schönwälter, P. Bäuerle, J. J. Stezowski, K. H. Jogun, K. Schöllkopf, W. D. Stohrer, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 882.
- [8] R. Meyer, K. Werner, T. Müller, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1163.
- [9] a) G. A. Olah, G. D. Mateescu, R. H. Schlosberg, Y. K. Mo, R. D. Porter, D. P. Kelly, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2034; b) G. A. Olah, R. H. Schlosberg, D. P. Kelly, G. D. Mateescu, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2546; c) G. A. Olah, J. S. Staral, G. Asencio, G. Liang, D. A. Forsyth, G. D. Mateescu, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6299.
- [10] a) Y. Okami, N. Nanbu, S. Okuda, S. Hamanaka, M. Ogawa, *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 5259; b) C. A. Reed, N. L. P. Fackler, K.-C. Kim, D. Stasko, D. R. Evans, P. D. W. Boyd, C. E. F. Rickard, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6314; c) B. Mohammed, W. Yu-Jong, L. Yuan-Pern, *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 154304; N. Solcà, O. Dopfer, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 3628.
- [11] H. H. Perkampus, E. Baumgarten, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 965; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 776.
- [12] a) H. J. Koehler, H. Lischka, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3479; b) S. T. Howard, K. Wozniak, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *212*, 1; c) D. Heidrich, M. Grimmer, *Int. J. Quantum Chem.* **1975**, *9*, 923; d) W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6901.
- [13] Lit. [10b].
- [14] C. A. Reed, K. Kee-Chan, E. S. Stoyanov, D. Stasko, F. S. Tham, J. Mueller, P. D. W. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1796.
- [15] D. Stasko, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1148.
- [16] a) L. O. Müller, D. Himmel, J. Stauffer, G. Steinfeld, J. Slattery, G. Santiso-Quinones, V. Brecht, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7772; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7659; b) T. E. Malouk, G. L. Rosenthal, G. Muller, R. Brusasco, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3167.
- [17] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, Á. Molnár, J. Sommer, *Superacid Chemistry*, 2. Aufl., Wiley, Hoboken, **2009**.
- [18] F. Scholz, D. Himmel, H. Scherer, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 109.
- [19] F. Scholz, D. Himmel, F. W. Heinemann, P. v. R. Schleyer, K. Meyer, I. Krossing, *Science* **2013**, *341*, 62.
- [20] a) H. C. Brown, H. W. Pearall, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 191; b) H. H. Perkampus, G. Orth, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 908; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 843.
- [21] H. C. Brown, W. J. Wallace, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 6268; G. Korrell, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1995**.
- [22] T. Xu, D. H. Barich, P. D. Torres, J. F. Haw, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 406.
- [23] D. Farcasiu, S. L. Fisk, M. T. Melchior, K. D. Rose, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 453.
- [24] E. L. Mackor, A. Hofstra, J. H. van der Waals, *Trans. Faraday Soc.* **1958**, *54*, 186.
- [25] D. Farcasiu, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 46.
- [26] E. Rytter, B. E. D. Rytter, H. A. Oye, J. Kroghmoe, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1973**, *B29*, 1541.
- [27] E. Rytter, B. E. D. Rytter, H. A. Oye, J. Kroghmoe, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1975**, *31*, 2177.
- [28] E. G. Cox, J. A. S. Smith, *Nature* **1954**, *173*, 75.
- [29] J. C. Barnes, J. D. Paton, J. R. Damewood, K. Mislow, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4975.
- [30] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- [31] a) M. A. Spackman, D. Jayatilaka, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 19; b) J. J. McKinnon, A. S. Mitchell, M. A. Spackman, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2136; c) J. J. McKinnon, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *Chem. Commun.* **2007**, 3814; d) M. A. Spackman, J. J. McKinnon, D. Jayatilaka, *CrystEngComm* **2008**, *10*, 377.
- [32] A. D. Boese, J. M. L. Martin, W. Klopper, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 11122.
- [33] a) U. Preiss, S. P. Verevkin, T. Koslowski, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6508; b) U. Preiss, V. N. Emel'yanenko, S. P. Verevkin, D. Himmel, Y. U. Paulechka, I. Krossing, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 3425.
- [34] S. E. Stein in *The NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*, Vol. 2012 (Hrsg.: P. J. Linstrom, W. G. Mallard), Gaithersburg, **2001**.
- [35] a) D. Himmel, S. K. Goll, I. Leito, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 5808; b) D. Himmel, S. K. Goll, I. Leito, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7037; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6885.
- [36] G. Sheldrick, University of Göttingen, Germany; G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112.
- [37] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339.