

Stabile Carbokationen, 245¹⁾ **α -Cyancarboxonium-Ionen**Alfred Mertens²⁾ und George A. Olah*Hydrocarbon Research Institute, University of Southern California,
University Park, Los Angeles, California 90007, U.S.A.

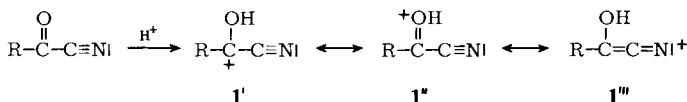
Eingegangen am 5. April 1982

Aufgrund unserer ¹³C-NMR-Studie konnten wir erstmalig durch Protonierung von α -Ketonitrilen **3a–i** in supersaurem Medium α -Cyancarboxonium-Ionen **2a–i** als stabile, langlebige Ionen nachweisen. Unsere Studie bestätigt die starke Mesomeriestabilisierung der Ionen durch aromatische und olefinische Substituenten als auch durch die Nitrilgruppe. Ein ¹⁵N-angereichertes Ketonitril **6** belegt den Nitrenium-Charakter der Kationen mit divalentem, positivem Stickstoff.

Stable Carbocations, 245 1) **α -Cyanocarboxonium Ions**

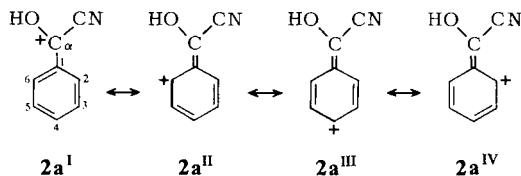
Based on our ¹³C-nuclear magnetic resonance study we were able for the first time to obtain α -cyanocarboxonium ions **2a–i** through the protonation of α -ketonitriles **3a–i** in superacidic media as stable, longlived cations. Our study confirms the strong, mesomeric stabilisation of these cations by aromatic and olefinic substituents as by the nitrile group too. A ¹⁵N-enriched ketonitrile **6** proves the nitrenium character of the cations with divalent, positive nitrogen.

Die Analogie der Acylcyanide zu den Säurehalogeniden ist schon seit dem letzten Jahrhundert bekannt, ihre Chemie aber, nicht zuletzt wegen der unzureichenden Darstellungsmethoden, lange Zeit vernachlässigt worden. Heute stehen jedoch auch für empfindliche, aliphatische Ketonitrile befriedigende, schonende Darstellungsmethoden³⁾ zur Verfügung, die das Interesse an dieser Verbindungsklasse neu geweckt haben⁴⁾. Im neutralen und alkalischen pH-Bereich verhalten sich die α -Oxonitrile wie die Säurehalogenide und liefern die gewohnten Acylierungsprodukte. Im stark sauren Medium beobachtet man vornehmlich Umsetzungen, die unter Erhaltung des C-Gerüstes der Acylcyanide ablaufen⁵⁾. Uns ist es nun erstmals gelungen, die postulierte Zwischenstufe, ein α -Cyancarboxonium-Ion **1' – 1'''**, in supersaurem Medium als stabiles, langlebiges Kation nachzuweisen und ¹³C-NMR-spektroskopisch zu untersuchen.



Erste Hinweise auf die Stabilität der α -Cyancarboxonium-Ionen in $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SbF}_5/\text{SO}_2$ -Lösung lieferte die Untersuchung der Protonierung von Benzoylnitril. Durch die

Ladungsverteilung über den aromatischen Ring ergeben sich für das Phenyl- α -cyan-carboxonium-Ion weitere Mesomeriemöglichkeiten.



Die Rotation um die $C^\alpha - C^1$ -Bindung, die teilweise Doppelbindungscharakter besitzt (vgl. $2^{II} - 2^{IV}$), ist langsam im Verhältnis zur NMR-Zeitskala, so daß die beiden *ortho*-Positionen im Aromaten bei unterschiedlichem Feld erscheinen in Abhängigkeit von

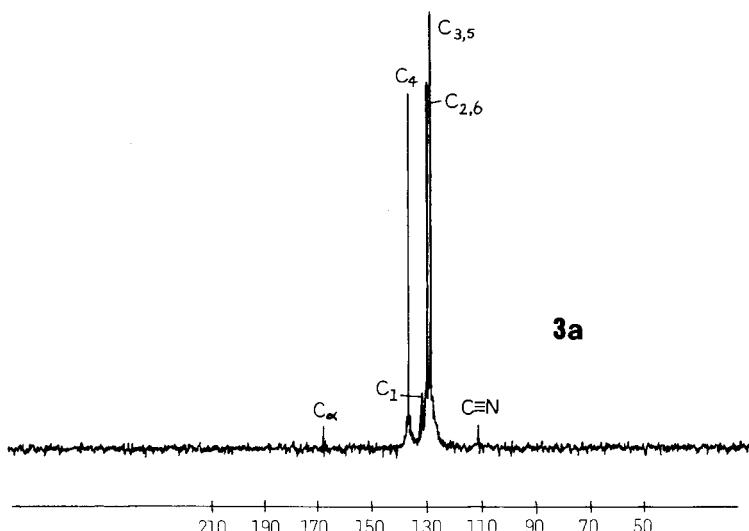


Abb. 1. ^{13}C -NMR-Spektrum von Benzoylnitril (**3a**) in SO_2 bei -80°C

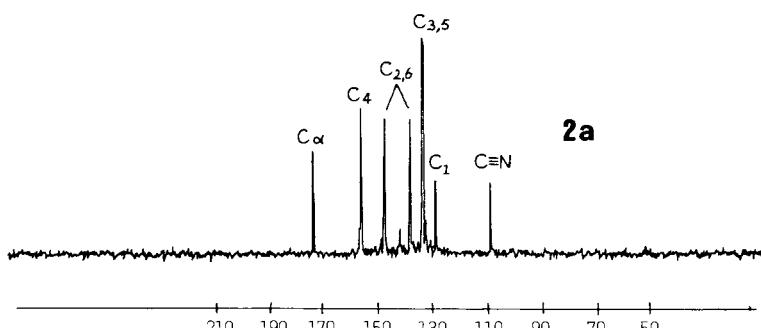


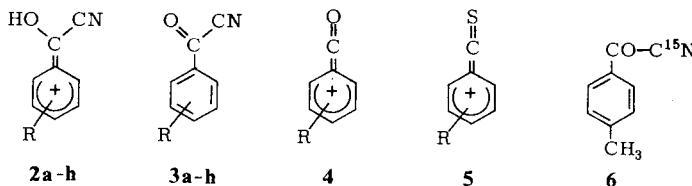
Abb. 2. ^{13}C -NMR-Spektrum des Phenyl- α -cyan-carboxonium-Ions **2a** in $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SbF}_5/\text{SO}_2$ bei -80°C

der *cis*- und *trans*-Stellung zu den Substituenten. Solche Unterschiede in den *ortho*-Positionen wurden von uns bei anderen Phenylcarbenium-Ionen in supersaurem Medium bereits früher beobachtet und die Ladungsverteilung im aromatischen Kern mit Hilfe der CNDO/2-Rechnung bestimmt⁶. Diese Berechnungen sagen eine verminderte Elektronendichte für die beiden *ortho*-Positionen und den *para*-Kohlenstoff voraus, was sich in einer deutlichen Verschiebung der Signale dieser Kohlenstoffatome zu tieferem Feld auswirken muß, wohingegen der Einfluß auf die *meta*-Position gering ist⁷.

Vergleicht man das ¹³C-NMR-Spektrum von Benzoylnitril (**3a**) in SO₂ bei -80°C (Abb. 1) mit dem des Kations **2a** in FSO₃H/SbF₅/SO₂ bei -80°C (Abb. 2), so wird der erhebliche Anteil der Resonanzstrukturen **2^{II}** - **2^{IV}** deutlich. Das Signal des *para*-Kohlenstoffs in **2a** ist um fast 18 ppm, und die aufgespaltenen Signale der *ortho*-Positionen sind um 16 bzw. 7 ppm zu tieferem Feld verschoben. Die Verschiebungen von C-3,5 betragen nur 3.5 ppm.

Wir stellten auch eine Reihe von Phenyl- α -cyancarboxonium-Ionen **2b** - **h** her, die im aromatischen Ring elektronenliefernde oder elektronenabziehende Substituenten enthielten. Ihre ¹³C-NMR-Daten sowie die Verschiebungen der Ausgangsverbindungen sind in Tab. 1 und 2 aufgelistet.

Die chemische Verschiebung für C-4 in den Kationen erreicht ihr Maximum in den gut stabilisierten Verbindungen **2d** und **g** mit fast 30 ppm, und selbst ein Fluoratom in *para*-Stellung bedeutet mehr Stabilität (12.5 ppm für C-4) als eine elektronenliefernde Methylgruppe in *meta*-Position (7.4 ppm für C-4). Abgeschwächt setzt sich der Trend beim Vergleich der *ortho*-Positionen fort. Je besser die Ladung durch den Substituenten stabilisiert wird, um so größer wird die Verschiebung zu tieferem Feld, wobei die Aufspaltung von C-2,6 in den *p*-substituierten Kationen im engen Bereich von 8 - 9 ppm schwankt. Die *meta*-Kohlenstoffatome C-3,5, deren Ladungsdichte sich wenig ändert, sind geringfügig zu tieferem Feld (3 - 7 ppm) verschoben. Schwierig sind Voraussagen für die chemische Verschiebung des *ipso*-Kohlenstoffs zu treffen⁶, da er empfindlicher auf Änderungen der Geometrie und Ladungsdichte reagiert als die anderen Ringpositionen⁷. In unserem Fall, bei gleichbleibendem Substituenten, erfolgten ¹³C-Verschiebungen um 3.0 - 5.5 ppm zu höherem Feld. Vergleicht man diese Werte mit den C-1-Verschiebungen in den Benzoyl-Kationen⁹ **4** (ca. 54 ppm) und den Thiobenzoyl-Kationen¹⁰ **5** (ca. 30 ppm), so wird die Empfindlichkeit des *ipso*-Kohlenstoffs hinsichtlich Geometrieveränderungen nochmals deutlich.



R-Schlüssel s. Tab. 1 und 2

Dagegen sind sämtliche anderen Ringkohlenstoffatome in den Kationen durchaus vergleichbar. C-4 in **2a** erscheint z. B. bei δ = 155.13, im Benzoyl-Kation bei δ = 149.4 und im Thiobenzoyl-Kation bei δ = 145.3. Noch enger beisammen liegen die C-2,6-

Tab. 1. ^{13}C -NMR-Verschiebungen der α -Cyan-carboxonium-Ionen 2a–i; δ -Werte, TMS als externer Standard

Nr.	R	C- α	CN	C-1	C-2 ^e	C-3 ^e	C-4	C-5 ^e	C-6 ^e	Me	Säure	Temp. (°C)
2a	H	172.50	107.87	127.88	146.38	132.71	155.13	132.71	137.23	^a)	-80	
b	<i>o</i> -CH ₃	168.25	104.46	126.68	154.79	135.83	160.37	130.50	147.50	^b)	-90	
c	<i>m</i> -CH ₃	169.67	104.60	128.37	136.37	146.15	145.36	133.15	158.76	^b)	-90	
d	<i>p</i> -CH ₃	166.95	107.37	126.03	145.80	134.32	175.87	134.49	136.49	^a)	-80	
e	<i>p</i> -F	167.93	106.03	124.62	150.40	122.02	179.62	120.96	141.88	^b)	-80	
f	<i>p</i> -Cl	3.2 ^d)	17.74)	14.6 ^d)	17.74)	14.6 ^d)	297.8 ^d)	15.5 ^d)	17.7 ^d)			
g	<i>p</i> -Br	167.89	104.69	126.37	146.16	133.66	167.67	133.57	137.73	^b)	-60	
h	<i>p</i> -CH ₃ O	156.11	104.71	126.69	144.79	136.92	161.10	136.92	136.38	^b)	-60	
i	^d)	157.06	105.45	123.57	146.92	121.10	181.85	118.78	138.77	^c)	-80	
										37.94		
										34.58	-110	

^a) FSO₃H/SbF₅/SO₂. – ^b) FSO₃H/SbF₅/SO₂ClF. – ^c) FSO₃H/SO₂ClF. – ^d) Kopplungskonstanten C-F in Hz. – ^e) C-2, C-6 und C-3, C-5 sind nicht absolut zuordbar. – ^d) **2i** = (CH₃)₂C=CHC⁺(OH)CN.

Tab. 2. ^{13}C -NMR-Verschiebungen der α -Ketonitrile 3a–i; δ -Werte, TMS als externer Standard

Nr.	R	CO	CN	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	Me	Lösungsmittel	Temp. (°C)
3a	H ^g)	167.88	111.75	131.85	130.16 ^a)	129.26 ^a)	137.25	129.26 ^a)	130.16 ^a)		SO ₂	-80
b	<i>o</i> -CH ₃	168.04	112.36	129.80	142.71	132.43	136.12	126.59	135.14	21.45	SO ₂	-50
c	<i>m</i> -CH ₃	167.75	111.71	131.80	130.27	139.59	138.01	129.09	127.43	19.69	SO ₂	-50
d	<i>p</i> -CH ₃	167.29	111.87	129.64	130.35 ^a)	129.95 ^a)	149.66	129.95 ^a)	130.35 ^a)	20.70	SO ₂	-50
e	<i>p</i> -F	166.29	111.64	128.66	133.22	116.61	167.27	116.61	133.32			
f	<i>p</i> -Cl	166.91	111.57	130.52	2.4 ^c)	10.9 ^c)	22.8 ^c)	26.0 ^c)	22.8 ^c)	10.9 ^c)		
g	<i>p</i> -Br	167.05	112.59	132.28 ^b)	131.54	129.41	143.04	129.41	131.54		SO ₂	-50
h	<i>p</i> -CH ₃ O	165.00	112.68	126.45	132.94	114.76	132.45 ^b)	131.71	133.18		CDCl ₃	25
i	^d)	172.54	113.96	121.39	164.17			166.51	114.76	132.94	CDCl ₃	25
										55.79	SO ₂	-80
										27.35		
										21.64		

^a) *ortho*- und *meta*-Verschiebungen nicht eindeutig zuordbar. – ^b) C-1- und C-4-Verschiebungen nicht eindeutig zuordbar. – ^c) Kopplungskonstanten C-F in Hz. – ^d) **3i** = (CH₃)₂C=CH-CO-CN.

Verschiebungen in dem angegebenen Beispiel, wenn man für **2a** den Mittelwert der *ortho*-Verschiebungen zugrundelegt ($\delta = 141.8; 141.3; 143.3$).

Für den α -Kohlenstoff in protonierten, aromatischen Ketonen erwartet man eine Verschiebung zu tieferem Feld, die im Fall von Acetophenon⁶⁾ bei 23 ppm liegt. Andererseits sind die Cyangruppe und das Brom- und Iod-Atom die einzigen Substituenten in monosubstituierten Vinylverbindungen, die eine chemische Verschiebung zu höherem Feld bewirken.

So erscheint das α -C-Atom im Acrylnitril bei $\delta = 107.7$ gegenüber $\delta = 122.8$ im Ethylen. Diese beiden gegenläufigen Effekte zusammen mit der Möglichkeit zur Ausbildung des Nitrenium-Ions erklären die nahezu konstanten Verschiebungen des α -C-Atoms der Ketonitrile und Phenyl- α -cyancarboxonium-Ionen. Nur in **2h** beobachteten wir eine Abweichung von 8.9 ppm zu höherem Feld. Der Wert von $\delta = 156.11$ liegt in derselben Größenordnung wie für die aliphatische Verbindung **2i** mit $\delta = 157.06$. Die Ausbildung der α,β -ungesättigten Nitrilstrukturen **2^{II}** – **2^{IV}** muß bei der Beschreibung von **2h** also eine bedeutende Rolle spielen, was durch die mesomeriestabilisierende Methoxygruppe noch begünstigt wird.

Die Nitrilkohlenstoffatome absorbieren in den Kationen im engen Bereich von 3.5 ppm, ungefähr 4 – 8 ppm zu höherem Feld verschoben im Vergleich zu den neutralen Acylnitriilen. Den gleichen Trend beobachteten wir im kürzlich beschriebenen Cyan-diphenylmethyl-Kation¹²⁾, hervorgerufen durch die teilweise Delokalisierung der Ladung in die Nitrilgruppe.

Die Stabilität der Ketonitrile in supersaurem Medium nimmt sehr schnell ab, wenn man den aromatischen Rest durch eine aliphatische Kette ersetzt. Verbindung **2i** konnten wir bei -110°C noch als stabiles Kation in $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SbF}_5/\text{SO}_2\text{ClF}$ -Lösung untersuchen, beobachteten aber bei der Aufnahme des Spektrums bereits beginnenden Zerfall in das Acylkation¹³⁾. Geringfügig und gut mit den aromatischen α -Cyancarboxonium-Kationen vergleichbar sind die chemischen Verschiebungen von Nitril- und Carboxylgruppe sowie von C-1.

Enorm dagegen ist die Absorption des C-2-Atoms bei $\delta = 243.63$, gegenüber der Ausgangsverbindung um fast 80 ppm zu tieferem Feld verschoben und 20 ppm größer als im Acylkation¹³⁾ mit teilweiser Keten-Struktur. Damit liegt dieser Wert eher in der Größenordnung des Dimethylallyl-Kations¹⁴⁾ ($\delta = 268.2$) als in der des Mesityloxid-Kations¹⁵⁾ ($\delta = 183$).

α -Cyan-Kationen sind in Solvolyse-Studien¹⁶⁾, in ab initio-Rechnungen¹⁷⁾ und von uns in supersaurem Medium¹²⁾ untersucht worden. Die Resonanzstabilisierung der Kationen **2a** – **i** durch die Nitrilgruppe mit Ausbildung eines Nitrenium-Ions **1^{III}** konnten wir durch ein zu 10% mit ¹⁵N angereichertes *p*-Methylbenzoylnitril (**6**) beweisen. Das ¹⁵N-NMR-Spektrum von **6** zeigt in CDCl_3 eine Verschiebung von $\delta = 255.8$. Im Kation absorbiert der Cyan-Stickstoff in $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SbF}_5/\text{SO}_2\text{-Lösung}$ bei $\delta = 271.1$. Das Fehlen einer N – H-Kopplung im gekoppelten Spektrum schließt weiterhin eine Diprotonierung des Ketonitrils aus, die in einer früheren Veröffentlichung¹⁸⁾ angenommen wurde. Eine Protonierung der Nitrilgruppe würde eine Verschiebung von ca. 100 ppm zu höherem Feld verursachen¹⁹⁾, dagegen belegt die ¹⁵N-Verschiebung von 15 ppm zu tieferem Feld eindeutig den teilweisen Nitrenium-Charakter mit divalentem Stickstoff.

Die von uns vorgelegte ^{13}C - und ^{15}N -NMR-Studie belegt eindeutig die beträchtliche Mesomeriebeteiligung von aromatischen und olefinischen Gruppen als auch der Nitrilgruppe an der Gesamtbeschreibung der Kationen **2a – i**. Diese α -Cyancarboxonium-Ionen stellen die Zwischenstufe in säurekatalysierten Reaktionen der Ketonitrile dar, und ihre direkte Beobachtung hilft, die Chemie dieser Verbindungsklasse besser zu verstehen.

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung eines Stipendiums an A. M. durch den *Wissenschaftsausschuß der NATO* über den *Deutschen Akademischen Austauschdienst* ermöglicht. Dem *US National Institute of Health* sei für finanzielle Unterstützung ebenfalls gedankt.

Experimenteller Teil

^{13}C -NMR-Spektren: FT-80 Modell der Firma Varian Associates. Das Gerät ist mit einem Breitband-Protonen-Decoupler und einer variablen Temperaturprobe ausgestattet. Die Verbindungen **3g** und **h** wurden mit einem XL-200 Modell der Firma Varian Associates aufgenommen, ebenfalls ausgestattet mit einem Breitband-Protonen-Decoupler. Externes TMS (Kapillare) wurde als Referenz benutzt. – ^{15}N -NMR-Spektrum: FT-80 Modell der Firma Varian Associates. Das Gerät war mit einer variablen Temperaturprobe ausgestattet. Trockenes Ammoniak bei 25 °C wurde als externer Standard verwendet.

Sämtliche Acylnitrile wurden nach der Vorschrift von Normant et al.³⁾ dargestellt. 10% mit ^{15}N -angereichertes Cu¹CN wurde aus 10% mit ^{15}N -angereichertem KCN nach Organikum²⁰⁾ dargestellt.

Darstellung der Kationen: Eine vorgekühlte Lösung des Ketonitrils in SO₂ oder SO₂ClF wurde langsam zu einer Lösung der Supersäure gemäß Tab. 1 bei der angegebenen Temperatur gegeben. Das Verhältnis von FSO₃H zu SbF₅ war 1:1, die Lösungen der Kationen ca. 10 – 15proz.

- 1) 244. Mitteil.: G. A. Olah, A. L. Berrier und G. K. S. Prakash, J. Org. Chem., im Druck.
- 2) Postdoctoral Research Fellow 1981 – 1982.
- 3) 3a) J. F. Normant und C. Piechucki, Bull. Soc. Chim. Fr. **1972**, 2402. – 3b) K. Herrmann und G. Simchen, Synthesis **1979**, 204. – 3c) E. C. Taylor und F. Sowinski, J. Org. Chem. **39**, 907 (1974).
- 4) 4a) A. Jellal und M. Santelli, Tetrahedron Lett. **21**, 4487 (1980). – 4b) S. Hünig und R. Schäfer, Angew. Chem. **94**, 1 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 36 (1982).
- 5) Für einen Übersichtsartikel, siehe: J. Thesing und D. Witzel, Angew. Chem. **68**, 425 (1956).
- 6) G. A. Olah, P. W. Westermann und D. A. Forsyth, J. Am. Chem. Soc. **97**, 3419 (1975).
- 7) G. L. Nelson, G. C. Levy und J. D. Cargioli, J. Am. Chem. Soc. **94**, 3089 (1972).
- 8) M. Mishima, M. Fujio, R. Takeda und Y. Tsuno, Mem. Fac. Sci., Kyushu Univ., Ser. C. **11**, 97 (1978).
- 9) G. A. Olah und P. W. Westermann, J. Am. Chem. Soc. **95**, 3706 (1973).
- 10) G. A. Olah, G. K. S. Prakash und T. Nakajima, Angew. Chem. **92**, 838 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 812 (1980).
- 11) J. B. Stothers, Carbon-13 NMR Spectroscopy, S. 183 – 194, Academic Press, New York, N. Y. 1972.
- 12) G. A. Olah, G. K. S. Prakash und M. Arvanaghi, J. Am. Chem. Soc. **102**, 6640 (1980).
- 13) G. A. Olah, J.-M. Denis und P. W. Westermann, J. Org. Chem. **39**, 1206 (1974).
- 14) G. A. Olah und R. J. Spear, J. Am. Chem. Soc. **97**, 1539 (1975).
- 15) G. A. Olah, Y. Halpern, Y. K. Mo und G. Liang, J. Am. Chem. Soc. **94**, 3554 (1972).
- 16) P. G. Gassman und J. J. Talley, J. Am. Chem. Soc. **102**, 1214 (1980).
- 17) M. N. Paddon-Row, C. Santiago und K. N. Houk, J. Am. Chem. Soc. **102**, 6561 (1980).
- 18) G. A. Olah und T. E. Kiovsky, J. Am. Chem. Soc. **90**, 4666 (1968).
- 19) G. C. Levy und R. L. Lichten, Nitrogen-15 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, S. 67, Wiley-Interscience, New York 1979.
- 20) Organikum, 11. Aufl. S. 591, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1972.

[103/82]