

Rolf Gleiter^{1a)}, Roald Hoffmann^{1b)} und Wolf-Dieter Stohrer^{1b)}

Zur Stabilisierung des Phenyl-Kations²⁾

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Basel und dem Department of Chemistry, Cornell University, Ithaca, N. Y. USA

(Eingegangen am 11. März 1971)

Mit Hilfe der erweiterten Hückel-Methode wird der Effekt der „through bond“-Wechselwirkung zur Stabilisierung des Phenyl-Kations **B** und einiger am Brückenkopf ionisierter Bicyclen **C** diskutiert.

On the Stabilisation of the Phenyl Cation²⁾

Calculations of the extended Hückel type are used to discuss the effect of through bond interaction on stabilizing the phenyl cation **B** and bridgehead ions **C**.

Unter den Zwischenprodukten organischer Reaktionen nehmen die Carbonium-Ionen eine besondere Stellung ein, da sie einen sehr großen Bereich auf der kinetischen und thermodynamischen Stabilitätsskala umfassen³⁾.

Alle bisher in Substanz isolierten oder spektroskopisch beobachteten Carbonium-Ionen bevorzugen eine planare Anordnung am positiven Zentrum⁴⁾. Dadurch ist eine Stabilisierung durch Wechselwirkung mit Nachbargruppen möglich. Dies sei am Beispiel des Alkoxy-carbonium-Ions^{3b)} **A** kurz erläutert. Eine Stabilisierung dieses Carbonium-Ions wird durch die Wechselwirkung zwischen dem 2p-Orbital des positiven Zentrums und einem auf der Energieskala verhältnismäßig hochliegenden besetzten 2p-Orbital (Elektronendonator) erreicht. Das nachstehende MO-Schema veranschaulicht die wesentlichen Eigenschaften dieser Konjugation. Durch die bindende Wechselwirkung zwischen dem leeren 2p-Orbital des Carbonium-Ions und dem besetzten 2p-Orbital des Sauerstoffs wird das System stabilisiert. Dabei wird Ladung vom Kohlenstoff auf den Sauerstoff übertragen und die C—O-Bindung gleichzeitig verstärkt (Doppelbindungscharakter). Bei den meisten Ionen, bei denen ein hochliegendes p-, π - oder σ -Orbital (Alkoxy-carbonium-Ionen, Allyl-Kation⁵⁾, Cyclopropyl-

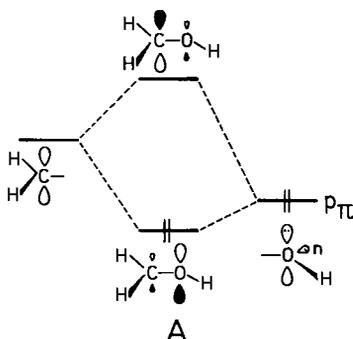
1) 1a) Basel, 1b) Ithaca.

2) Vorläufige Mitteil.: R. Gleiter, *Angew. Chem.* **81**, 918 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* **8**, 899 (1969).

3) 3a) G. A. Olah und P. v. R. Schleyer, *Carbonium Ions*, Interscience, New York, Bd. 1, 1968, Bd. 2, 1970; 3b) G. A. Olah, A. M. White und O. A. O'Brien, *Chem. Reviews* **70**, 561 (1970).

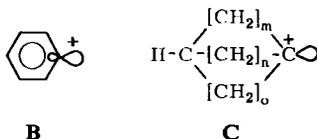
4) G. J. Gleicher und P. v. R. Schleyer, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 582 (1967); J. E. Williams jr., R. Sustmann, L. C. Allen und P. v. R. Schleyer, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 1038 (1969), dort weitere Literaturangaben.

5) S. D. Peyerimhoff und R. J. Buenker, *J. chem. Physics* **51**, 2528 (1969), mit weiteren Lit.-Angaben.



Kation⁶⁾ mit dem positiven Zentrum in Wechselwirkung tritt, ist diese Wechselwirkung stark von der Konformation abhängig. So besitzt das zweite einsame Elektronenpaar am Sauerstoff (n) (s. obenstehende Abb.) wenig p-Charakter und liegt deshalb auf der Energieskala wesentlich tiefer als das 2p-Orbital des Sauerstoffs. Eine Konformation, bei der n-Orbital und 2p-Orbital des Kohlenstoffs koplanar angeordnet sind, weist deshalb aus Energiegründen eine wesentlich kleinere Wechselwirkung auf. Im Gegensatz dazu ist die Wechselwirkung zwischen positivem Zentrum und den σ - bzw. σ^* -Orbitalen einer CH_2 -Gruppe weitgehend konformationsunabhängig⁷⁾.

Eine Stabilisierung durch Einebnung des Moleküls am positiven Zentrum spielt beim Phenyl-Kation **B** aus sterischen Gründen eine geringere Rolle als bei den vorher erwähnten Carbonium-Ionen. Bei größeren Ringen der am Brückenkopf ionisierten Kohlenwasserstoffe **C** ($m = n = o > 1$) ist eine nahezu planare Anordnung am positiven Zentrum und



dadurch eine Wechselwirkung mit Nachbargruppen möglich. Diese Art der Stabilisierung soll hier aber nicht weiter erörtert werden. Was hier diskutiert werden soll, sind die Möglichkeiten der Stabilisierung von **B** und **C** durch „through bond“-Wechselwirkung.

Die Stabilisierung von Carbonium-Ionen durch „through bond“-Wechselwirkung

Vor kurzem wurde erkannt⁸⁾, daß die Wechselwirkung zweier Orbitale unter Beteiligung von σ -Bindungen sehr groß sein kann, auch wenn die rein räumliche Wechselwirkung zwischen den beiden Orbitalen praktisch Null ist. So hängt z. B. die Wechselwirkung der beiden Orbitale der Zentren 1 und 4 in **D** nicht von deren räumlicher Wechselwirkung ab, sondern von der Konjugation zwischen der σ -Bindung 2—3 und den Orbitalen an 1 und 4 („through bond“-Wechselwirkung).

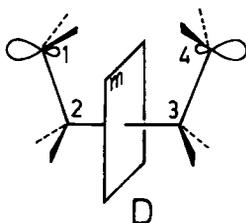
6) R. Hoffmann, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 3819; K. B. Wiberg, Tetrahedron [London] **24**, 1083 (1968); P. Bischof, R. Gleiter, E. Heilbronner, V. Hornung und G. Schröder, Helv. chim. Acta **53**, 1645 (1970).

7) R. Hoffmann, J. chem. Physics **40**, 2480 (1964); K. B. Wiberg, J. Amer. chem. Soc. **90**, 59 (1968); T. Yonezawa, K. Yamaguchi und H. Kato, Bull. chem. Soc. Japan **40**, 536 (1967).

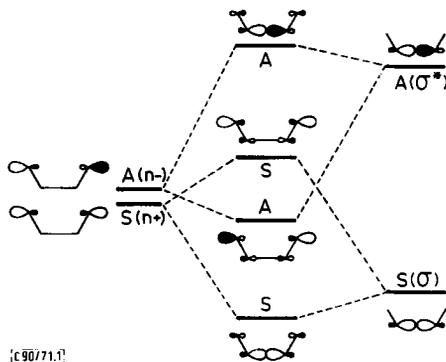
8a) R. Hoffmann, A. Imamura und W. J. Hehre, J. Amer. chem. Soc. **90**, 1499 (1968);

8b) R. Hoffmann, Accounts chem. Res. **4**, 1 (1971).

Dieser Effekt soll hier am Beispiel des Butandiyls-(1.4) (D) erörtert werden (s. untenstehende Zeichnung). Für eine detaillierte theoretische Ableitung dieser Art der Wechselwirkung sei auf die Literatur verwiesen^{8a)}.



Wir betrachten zuerst die Orbitale an den Zentren 1 und 4, n_1 und n_4 . Von diesen können wir die beiden symmetriegerechten Linearkombinationen $n_+ = n_1 + n_2$ und $n_- = n_1 - n_2$ bilden. Die erstere ist symmetrisch (S), die letztere antisymmetrisch (A) zur eingezeichneten Spiegelebene m (s. auch Abbild. 1). Die räumliche Wechselwirkung zwischen n_1 und n_4 ist sehr klein, da die beiden Zentren 1 und 4 etwa 3\AA voneinander entfernt sind. Die Aufspaltung zwischen n_+ und n_- ist deshalb gering. Eine verhältnismäßig starke Aufspaltung zwischen n_+ und n_- kann jedoch durch die Wechselwirkung mit dem σ - bzw. σ^* -Orbital der 2–3-Bindung erhalten werden. Wie aus Abbild. 1 ersichtlich, ist das σ -Orbital symmetrisch (S), das σ^* -Orbital antisymmetrisch (A) zur Spiegelebene m . Auf der Energieskala liegt die σ -Kombination tiefer und die σ^* -Kombination höher als die praktisch nichtbindenden Kombinationen n_+ und n_- .



Abbild. 1. Wechselwirkungsdiagramm zwischen den Orbitalen der Zentren 1 und 4 und der σ -Bindung 2–3 im Butandiyl-(1.4) (D)

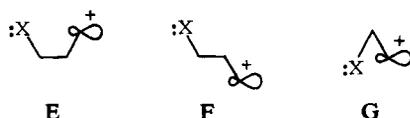
In Abbild. 1 ist das Wechselwirkungsdiagramm zwischen σ - und n -Niveaus konstruiert. Hierzu wurden folgende qualitativen Regeln benutzt, die sich aus der Störungstheorie ableiten^{8a,9)}: Nur Orbitale gleicher Symmetrie treten miteinander in Wechselwirkung. Nichtentartete Orbitale „stoßen“ einander ab, d. h., das auf der Energieskala tieferliegende Orbital wird stabilisiert, während das höherliegende destabilisiert wird.

⁹⁾ E. Heilbronner und H. Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendung, Bd. 1, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1968.

Aus Abbild. 1 ist ersichtlich, daß n_+ durch die Wechselwirkung mit dem σ -Orbital destabilisiert wird, während n_- durch die Wechselwirkung mit dem σ^* -Orbital stabilisiert wird. Die berechnete Aufspaltung zwischen beiden Orbitalen beträgt 0.71 eV^{8a)}. Wenn nur die beiden tiefsten Orbitale von Abbild. 1 besetzt sind, kommt es zu einer Stabilisierung des Gesamtsystems im Vergleich zu einem hypothetischen System, bei dem die Wechselwirkung mit der 2-3- σ -Bindung fehlt.

Neuere spektroskopische Untersuchungen haben gezeigt, daß die vorstehend erörterte Art der Wechselwirkung vorhanden ist und von der hier angewandten Extended-Hückel-Methode auch quantitativ wiedergegeben wird¹⁰⁾.

Das Butandiyl-(1.4) kann in seiner polaren Grenzform (Butanylium-(1)-id-(4)) als Modell für die Stabilisierung eines Carbonium-Ions dienen. Es entspricht einem 1-Carbonium-Ion, das durch das Carbanion-Zentrum in 4-Stellung stabilisiert wird. Ein realistischeres Modell erhalten wir, wenn wir das Carbanion-Zentrum durch ein Heteroatom X mit einem einsamen Elektronenpaar ersetzen, etwa E. Bei den Strukturen E, F und G läßt sich auf Grund von Modellrechnungen⁸⁾ eine n - σ -Wechselwirkung voraussagen.



Kriterien zur Beurteilung der Stabilität der Carbonium-Ionen

a) Qualitative Diskussion der Stabilisierung durch Orbital-Wechselwirkung

Als Maß für die Stabilität eines Carbonium-Ions kann der Energiebetrag ΔE benützt werden, der zur Heterolyse eines Kohlenwasserstoffes in R^+ und H^- notwendig ist (Gl. 1).



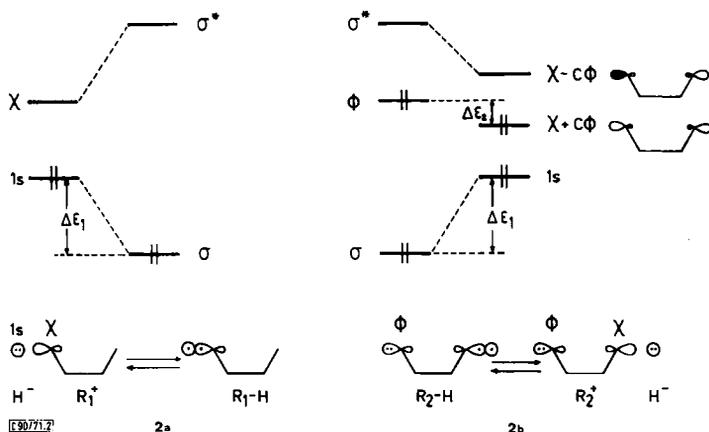
Eine Analyse dieser Reaktion bzw. ihrer Umkehrreaktion, der Reaktion eines Carbonium-Ions mit einem Hydrid-Ion, liefert einige Gesetzmäßigkeiten, die für alle Carbonium-Ionen gelten. Im folgenden wird gezeigt, daß die Wechselwirkung eines unbesetzten Orbitals, in unserem Fall des positiven Zentrums, mit einem einsamen Elektronenpaar zu einer Stabilisierung des Gesamtsystems führt. Diese Wechselwirkung kann entweder durch den Raum oder über die σ -Bindung erfolgen. Dabei ist die Stabilisierung am größten, wenn das Zentrum mit dem einsamen Elektronenpaar und das positive Zentrum dieselbe Ordnungszahl besitzen (homopolarer Fall).

Zuerst sei am Beispiel zweier Carbonium-Ionen R_1^+ und R_2^+ der homopolare Fall betrachtet. Beide Ionen besitzen dasselbe Zentrum, das durch die Wellenfunktion χ beschrieben wird. In R_1^+ soll χ nicht mit irgendeinem anderen Molekülorbital in

¹⁰⁾ E. Heilbronner und K. A. Muszkat, J. Amer. chem. Soc. **92**, 3818 (1970); R. Gleiter, E. Heilbronner und V. Hornung, Angew. Chem. **82**, 878 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 901 (1970); R. Hoffmann, E. Heilbronner und R. Gleiter, J. Amer. chem. Soc. **92**, 706 (1970).

Wechselwirkung treten können, während in R_2^+ χ direkt oder indirekt mit einem doppelt besetzten Orbital Φ in Wechselwirkung tritt. Für χ und Φ nehmen wir an, daß beide an einem Atom gleicher Ordnungszahl lokalisiert sind, z. B. an zwei Kohlenstoffzentren.

Für beide Fälle soll folgende Reaktion betrachtet werden:



Abbild. 2a. Korrelationsdiagramm zur Reaktion zwischen R_1^+ und H^-

Abbild. 2b. Korrelationsdiagramm zur Reaktion zwischen R_2^+ und H^-

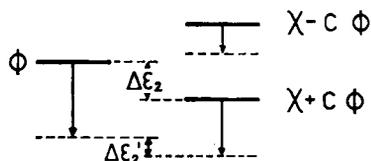
Abbild. 2a zeigt das Wechselwirkungsdiagramm für den Fall, daß H^- dem R_1^+ genähert wird. Die σ - und σ^* -Orbitale der R_1-H -Bindung entstehen durch die Wechselwirkung zwischen dem $1s$ -Orbital des Hydrid-Ions und χ an R_1^+ .

Die Addition von H^- an R_2^+ (Abbild. 2b) können wir in zwei Schritten ablaufen lassen. Zuerst lassen wir die beiden an R_2^+ lokalisierten Orbitale χ und Φ miteinander in Wechselwirkung treten. Es resultiert eine Linearkombination $\chi + C\Phi$ bei tieferer und eine zweite $\chi - C\Phi$ bei höherer Energie. Mit beiden Linearkombinationen tritt nun das $1s$ -Orbital des Hydrid-Ions in Wechselwirkung. Es resultiert wie vorher ein σ - und σ^* -Orbital und dazu noch ein ungestörtes Φ -Orbital. Wir nehmen dabei an, daß die neue R_2-H -Bindung praktisch nicht mit Φ in Wechselwirkung tritt.

Ein Vergleich zwischen Abbild. 2a und 2b zeigt, daß die Wechselwirkung zwischen Φ und χ in R_2^+ dieses Carbonium-Ion gegenüber R_1^+ stabilisiert. Am besten sieht man dies beim Betrachten des umgekehrten Vorgangs, der heterolytischen Dissoziation nach Gl. (1). Nach Abbild. 2a muß man $\Delta\epsilon_1$ aufwenden, um das Elektronenpaar des σ -Orbitals in das $1s$ -Orbital des Hydrid-Anions zu bringen. Dieselbe Energie muß auch bei der Dissoziation von R_2-H aufgewandt werden, aber im Gegensatz zu vorher wird jetzt der Energiebetrag $\Delta\epsilon_2$ durch die Wechselwirkung zwischen χ und Φ zurückgewonnen. R_2^+ ist also um $\Delta\epsilon_2$ stabiler als R_1^+ .

Diese zusätzliche Stabilisierung kommt dadurch zustande, daß das elektrophile Zentrum durch Vergrößerung seiner Elektronendichte stabilisiert wird. Bei R_1^+ besitzt das Zentrum von χ eine volle positive Ladung, das Orbital χ ist leer, Bei R_2^+ enthält das Molekülorbital $\chi + C\Phi$ zwei Elektronen, d. h. etwas Ladungsdichte wurde von Φ auf χ übertragen. Dadurch wurde die positive Ladung auf die Zentren von χ und Φ verteilt.

Als nächstes sei die Möglichkeit diskutiert, daß das Zentrum, an dem das einsame Elektronenpaar Φ lokalisiert ist, eine andere Elektronegativität besitzt als das Zentrum, an dem die positive Ladung lokalisiert ist (heteropolarer Fall). In erster Näherung können wir annehmen, daß dadurch die Lage der σ -Bindung in unserem Diagramm nicht beeinflußt wird, dagegen aber die Wechselwirkung zwischen den Orbitalen χ und Φ . Ist das Zentrum, an dem Φ lokalisiert ist, elektronegativer als das Zentrum, an dem χ sitzt, so werden nach der Störungstheorie 1. Ordnung die Niveaus Φ , $\chi + C\Phi$ und $\chi - C\Phi$ alle auf der Energieskala nach unten verschoben. Am stärksten wird sich die Störung auf Φ auswirken, weniger auf die anderen Orbitale. Im untenstehenden Niveauschema ist dies eingezeichnet. (Ausgezogene Linien geben die Lage der Orbitale vor der Störung, gestrichelte Linien nach der Störung wieder.) Daraus folgt, daß durch die induktive Störung die Stabilisierung von R_2 durch Φ - χ -Wechselwirkung um den Betrag $\Delta\varepsilon_2 - \Delta\varepsilon'_2$ verkleinert wird.



b) Berechnung der Stabilisierungsenergie

Zur Berechnung der Stabilisierungsenergie eines Systems können wir Gl. (1) zugrunde legen. Die Energie ΔE , die zur heterolytischen Fragmentierungsreaktion notwendig ist, ergibt sich zu:

$$\Delta E = E(R^+) + E(H^-) - E(RH) \quad (3)$$

Das hier verwendete halbempirische Verfahren, das Extended-Hückel-Verfahren¹¹⁾, läßt sich schlecht zur Berechnung des absoluten Energieinhalts eines Systems verwenden; es gibt jedoch die Differenzen der Energieinhalte einer Reihe ähnlicher Moleküle gut wieder. Aus diesem Grunde ziehen wir es vor, nicht die erhaltenen Werte ΔE direkt miteinander zu vergleichen, sondern die Größen $\Delta\Delta E$, den Energieunterschied zwischen einem Kation und einer Vergleichsverbindung. Für verschieden substituierte Phenyl-Kationen ist das unsubstituierte Phenyl-Kation die Referenzverbindung. Es ist:

$$\Delta\Delta E = \Delta E - \Delta E_0 \quad (4)$$

Dabei ist ΔE_0 die nach (3) berechnete Energiedifferenz folgender Reaktionen:



Für $\Delta\Delta E$ erhalten wir:

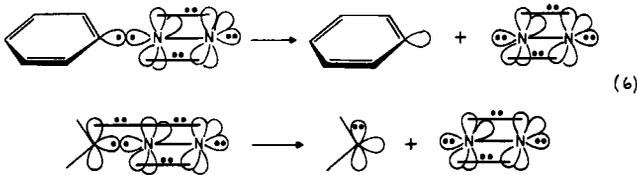
$$\Delta\Delta E = -E(RH) + E(R^+) + E(C_6H_6) - E(C_6H_5^+) \quad (5)$$

¹¹⁾ R. Hoffmann, J. chem. Physics **39**, 1397; **40**, 2745 (1964).

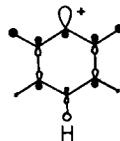
Die berechnete Differenz $\Delta\Delta E$ wird ein negatives Vorzeichen haben, wenn das Kation R^+ stabiler ist, ein positives Vorzeichen, wenn R^+ instabiler ist als $C_6H_5^+$.

Aryl-Kationen¹²⁾

Nur bei wenigen Reaktionen wurden bis jetzt Aryl-Kationen als Zwischenprodukte formuliert, so bei der thermischen Zersetzung und der nucleophilen Substitution von Aryldiazoniumsalzen¹³⁾. Die lineare Fragmentierung des Benzoldiazonium-Kations in ein Phenylkation und elementarem Stickstoff ist eine symmetrieverbotene Reaktion. Dies folgt aus einem Korrelationsdiagramm oder noch einfacher aus dem Verhalten der Orbitale in (6).



Im Aryldiazonium-Kation ist das Stickstoffmolekül bis auf ein einsames Elektronenpaar vom σ -Typ vorgebildet. Dies kann durch eine Heterolyse der C—N-Bindung erhalten werden. Im Gegensatz dazu ist die lineare Fragmentierung einer aliphatischen Diazoverbindung zu Stickstoff und einem Singulett-Carben eine symmetrieverbotene Reaktion, denn das entstehende Carben befindet sich in einem angeregten Singulett-Zustand (p^2) und nicht im Grundzustand (σ^2)¹⁴⁾, vgl. (6). Die thermische Fragmentierung wird deshalb nicht diesen symmetrieverbotenen Weg nehmen, sondern das Stickstoffmolekül wird sich während der Reaktion aus der H—C—H-Ebene herausdrehen¹⁵⁾.



Die Rechnungen für das Phenyl-Kation ergeben wie erwartet ein tief liegendes nicht besetztes Molekül-Orbital, das wie in H gezeichnet zwar mit den C—C- σ -Bindungen in Wechselwirkung tritt, aber zu etwa 80% am formal positiven Zentrum lokalisiert

- ¹²⁾ Übersichtsreferate: *H. G. Richey und J. M. Richey* in *Carbonium Ions*, Bd. 2, S. 899, Herausgeber: *G. Olah und P. v. R. Schleyer*, Interscience, New York 1970.
- ¹³⁾ Hinweise für einen S_N1 -Mechanismus findet man in folgenden Arbeiten: *E. A. Moelwyn-Hughes und M. Johnson*, *Trans. Faraday Soc.* **36**, 948 (1940); *M. L. Crossley, R. H. Kienle und C. H. Benbrock*, *J. Amer. chem. Soc.* **62**, 1400 (1940); *W. A. Waters*, *J. chem. Soc. [London]* **1942**, 266; *L. L. Brown und J. S. Drury*, *J. chem. Physics* **43**, 1688 (1965); *D. Schulte-Frohlinde und H. Blume*, *Z. physik. Chem. [Frankfurt/M.]* **59**, 299 (1968). Andere Mechanismen werden in folgenden Arbeiten diskutiert: *E. S. Lewis, L. D. Hartung und B. M. McKay*, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 418 (1969); *E. S. Lewis und R. E. Holliday*, ebenda **91**, 426 (1969); *E. S. Lewis, R. E. Holliday und L. D. Hartung*, ebenda **91**, 430 (1969), und darin zitierte Literatur über frühere Arbeiten. *C. Rüchardt und E. Merz*, *Tetrahedron Letters [London]* **1964**, 2431; *D. F. DeTar und M. V. Turetzky*, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 1745 (1955); **78**, 3925, 3928 (1956).
- ¹⁴⁾ Ähnliche Argumente finden sich bei *Z. Simon und I. Badilescu*, *Rev. roum. Chim.* **12**, 243 (1967).
- ¹⁵⁾ *R. B. Woodward und R. Hoffmann*, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* **8**, 781 (1969).

ist. Wenn wir dieses Orbital mit σ bezeichnen und die gefüllten π -Orbitale mit π_1 , π_2 und π_3 , so ergibt sich für den Grundzustand des Phenyl-Kations die Elektronenkonfiguration $\pi_1^2, \pi_2^2, \pi_3^2$. Wie *Taft*, *Abramovitch*, *Kobayashi* und Mitarbb.¹⁶⁾ gezeigt haben, besteht beim Phenyl-Kation auch die Möglichkeit, daß es im Grundzustand als Triplett $\pi_1^2, \pi_2^2, \pi_3^1, \sigma^1$ vorliegt. In dieser für ein formales Diradikal typischen Situation¹⁷⁾ hängt die Wahrscheinlichkeit für das Vorliegen eines Triplett-Grundzustandes von der Energiedifferenz zwischen höchstem besetztem Orbital (π_3) und tiefstem unbesetztem Orbital (σ) ab. Diese Differenz sollte nach unserer Schätzung bei einem Einelektronenmodell bei mindestens 1.5 eV liegen, wenn ein Singulett-Grundzustand vorliegen soll. Beim unsubstituierten Phenyl-Kation ist diese Differenz, ΔE_{orb} , 1.8 eV. Dieser Unterschied reicht wahrscheinlich aus, um den Singulett-Zustand gegenüber dem Triplett-Zustand zu stabilisieren¹⁸⁾.

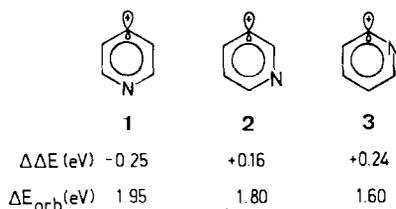
Aus einer quantitativen Untersuchung von Substituenteneffekten bei der thermischen Zersetzung von Benzoldiazoniumsalzen hat *Taft*¹⁶⁾ auf einen Triplett-Grundzustand dieses Ions geschlossen. Dieser Schluß beruht auf der Beobachtung, daß Substituenten, die Elektronen abgeben, in *m*-Stellung zur Diazogruppe die Zersetzungsreaktion (6) beschleunigen. Diese Beobachtung läßt sich auch durch eine n - σ -Wechselwirkung erklären, wie noch gezeigt wird.

Extended-Hückel-Rechnungen zur Stabilisierung von Aryl-Kationen

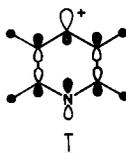
Im folgenden werden Rechenergebnisse diskutiert, die wir mit Hilfe der Extended-Hückel-Methode¹¹⁾ erhalten haben. Die angegebenen Zahlenwerte besitzen nur qualitativen Charakter. Wir haben solche Beispiele ausgewählt, bei denen einsames Elektronenpaar und positives Zentrum eine Konformation besitzen, die eine starke Wechselwirkung erwarten läßt (z. B. Konformation E, F und G).

Die einfachsten Aryl-Kationen mit einsamen Elektronenpaaren sind die mit den Didehydrobenzolen¹⁹⁾ isoelektronischen Pyridyl-Kationen **1**, **2** und **3**²⁰⁾. Die unter den Formeln angegebenen Größen $\Delta\Delta E$ und ΔE_{orb} wurden bereits oben diskutiert.

- ¹⁶⁾ *R. W. Taft*, J. Amer. chem. Soc. **83**, 3350 (1961); *R. A. Abramovitch*, *W. A. Hymers*, *J. B. Rajan* und *R. Wilson*, Tetrahedron Letters [London] **1963**, 1507; *R. A. Abramovitch* und *G. Terzakian*, ebenda **1963**, 1511; *R. A. Abramovitch* und *J. G. Saha*, Canad. J. Chem. **43**, 3269 (1965); *R. A. Abramovitch* und *F. F. Gadallah*, J. chem. Soc. [London] **B 1968**, 497 (1968); *R. A. Abramovitch* und *G. Terzakian*, Canad. J. Chem. **43**, 940 (1965); *M. Kobayashi*, *H. Minato*, *E. Yamada* und *N. Kobori*, Bull. chem. Soc. Japan **43**, 215 (1970); *M. Kobayashi*, *H. Minato* und *N. Kobori*, ebenda **43**, 219 (1970); *N. Kobori*, *M. Kobayashi* und *H. Minato*, ebenda **43**, 223 (1970).
- ¹⁷⁾ Eine Diskussion der Elektronenstruktur von formalen Diradikalen findet sich bei *R. Hoffmann*, J. Amer. chem. Soc. **90**, 1475 (1968); *R. Hoffmann*, *G. D. Zeiss* und *G. W. Van Dine*, ebenda **90**, 1485 (1968); *R. Gleiter* und *R. Hoffmann*, ebenda **90**, 5457 (1968); i. c.⁸⁾
- ¹⁸⁾ Nach der INDO-Methode wird für das Phenyl-Kation ein Singulett-Grundzustand vorausgesagt. *E. M. Evleth* und *P. M. Horowitz*, J. Amer. chem. Soc., im Druck.
- ¹⁹⁾ *W. Adam*, *A. Grimson* und *R. Hoffmann*, J. Amer. chem. Soc. **91**, 2590 (1969).
- ²⁰⁾ Als Geometrie für die in dieser Arbeit berechneten Arylssysteme (Ion und Kohlenwasserstoff) wurde ein regelmäßiges Sechseck mit einer Kantenlänge von 1.40 Å und einem C-H-Abstand von 1.10 Å angenommen. Die eingesetzten Parameter für die EHT-Rechnung waren die von i. c.¹¹⁾ mit Ausnahme des H-Exponenten, für den der Wert 1.3 benutzt wurde. Für substituierte Derivate wurden die Standardbindungsängen verwendet von *L. Sutton*, Tables of Interatomic Distances, Special Publication, No. 11, The Chemical Society, Burlington House, London W. 1, 1958.



In **1** ist das tiefste unbesetzte Orbital von **1** gezeichnet. Es zeigt deutlich die Wechselwirkung zwischen dem 2p-Orbital des Stickstoffs, den C—C- σ -Orbitalen und dem positiven Zentrum (vgl. Abbild. 1).



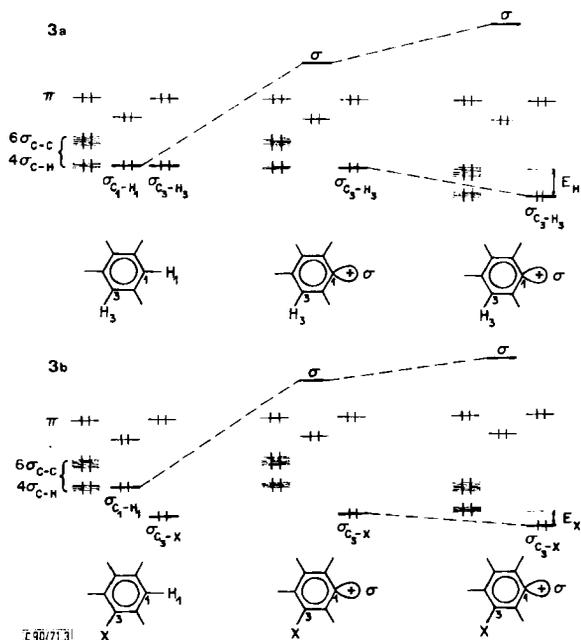
Auf den ersten Blick ist es überraschend, daß nur das γ -Pyridyl-Kation **1** stabilisiert wird, während die beiden anderen Ionen **2** und **3** destabilisiert werden. Auf Grund der obenstehenden Überlegungen erwartet man, daß grundsätzlich jedes einsame Elektronenpaar das Kation stabilisieren sollte; allerdings sollte die Stabilisierung umso geringer sein, je größer die Elektronegativität des Zentrums ist, an dem das einsame Elektronenpaar lokalisiert ist. Positive Werte, die eine Destabilisierung bedeuten, sollten nicht auftreten.

Bei den obenstehenden Annahmen vernachlässigten wir die Wechselwirkung zwischen σ -Bindungen und Carbonium-Ionen-Orbital σ . Im folgenden Beispiel soll dies gezeigt werden:

Wir betrachten in Abbild. 3a die Bildung eines Phenyl-Kations aus Benzol. Dabei benutzen wir zur Beschreibung des σ -Gerüsts das Modell lokalisierter Bindungen. Auf der linken Seite von Abbild. 3a sind die drei besetzten delokalisierten π -Orbitale oben, darunter die beiden besetzten C₁—H₁, C₃—H₃ und zusammengefasst die restlichen besetzten vier C—H- und sechs C—C-Bindungen eingezeichnet. Die heterolytische Abspaltung von H₁ als H⁻ überführt das Niveau der C₁—H₁- σ -Bindung in das unbesetzte Kationen-Orbital σ (Abbild. 3a, Mitte), das mit den restlichen besetzten σ -Bindungen in Wechselwirkung tritt und diese energetisch absenkt (Abbild. 3a, rechts). Das Niveau der C₃—H₃-Bindung wird um den Betrag E_H stabilisiert, die restlichen besetzten Energieniveaus insgesamt um den Betrag R_{Rest} . Die π -Orbitale bleiben aus Symmetriegründen unverändert. Die Bildungsenergie des Phenyl-Kations aus Benzol errechnet sich aus:

$$\Delta_H = -E_{\text{Diss}} + E_H + E_{\text{Rest}} \quad (7)$$

Dabei ist E_{Diss} die zur Abspaltung des Hydrid-Anions erforderliche Energie. Irgendwelche Wechselwirkungseffekte zwischen Kationzentren und σ -Orbitalen sind dabei nicht berücksichtigt. In Abbild. 3b ersetzen wir nun die σ -Bindung C₃—H₃ durch die lokalisierte Bindung C₃—X, wobei X ein elektronegativeres Atom sei als H. Das Niveau der C₃—X-Bindung wird deshalb tiefer liegen als das der C₃—H₃-Bindung.



Abbild. 3a. Korrelationsdiagramm zur Bildung eines Phenyl-Kations aus Benzol.
 Abbild. 3b. Korrelationsdiagramm zur Bildung eines substituierten Phenyl-Kations aus einem Benzolderivat

(Abbild. 3b, links). Die anderen Niveaus bleiben unverändert. Die Abspaltung von H_1 als Hydrid-Ion erfordert wie zuvor die Energie E_{Diss} und führt wieder zum unbesetzten Niveau σ (Abbild. 3b, Mitte). Wie zuvor tritt bei einer Delokalisation dieses Orbitals eine Wechselwirkung mit den C–C- und C–H-Bindungen ein. Dies führt, wie im ersten Fall, zu einer Stabilisierung dieser Bindungen, und zwar um denselben Betrag E_{Rest} wie vorher, da die Substitution diese Bindungen nicht beeinträchtigt. Das Niveau, das der C_3 –X-Bindung entspricht, wird dagegen nur um den Wert E_X abgesenkt, da die Energiedifferenz zwischen C_3 –X und dem Kationen-Orbital σ größer ist als zwischen C_3 – H_3 und σ . Für die Bildungsenergie des substituierten Phenyl-Kations gilt dann:

$$\Delta_X = -E_{\text{Diss}} + E_X + E_{\text{Rest}} \quad (8)$$

Damit ist das Phenyl-Kation mit elektronegativerem Substituenten durch die Wechselwirkung zwischen Kationen-Orbital und der C–X-Bindung um den Betrag Δ weniger stabil als das reine Phenyl-Kation.

$$\begin{aligned} \Delta &= \Delta_X - \Delta_H = (-E_{\text{Diss}} + E_X + E_{\text{Rest}}) - (-E_{\text{Diss}} + E_H + E_{\text{Rest}}) \\ \Delta &= E_X - E_H \end{aligned} \quad (9)$$

Nach der Störungsrechnung 2. Ordnung gilt für diese Destabilisierung:

$$\Delta = E_X - E_H = -\frac{|H_{\text{pert}}|^2}{E_{\text{Kat}} - E_{C_3-X}} + \frac{|H_{\text{pert}}|^2}{E_{\text{Kat}} - E_{C_3-H_3}} \quad (10)$$

$$\Delta = |H_{\text{pert}}|^2 \left\{ \frac{1}{E_{\text{Kat}} - E_{C_3-H_3}} - \frac{1}{E_{\text{Kat}} - E_{C_3-X}} \right\} \quad (11)$$

wobei $|H_{\text{pert}}|$ ein Maß für die beiden Wechselwirkungen zwischen dem Kation-Orbital und der σ -Bindung C_3-H_3 bzw. C_3-X ist, die beide als gleich angenommen werden können, und $E_{\text{Kat}} - E_{C_3-H_3}$ bzw. $E_{\text{Kat}} - E_{C_3-X}$ die Energiedifferenzen zwischen den jeweiligen Orbitalen vor der Wechselwirkung sind.

Für einen gegebenen Substituenten X ist

$$\left(\frac{1}{E_{\text{Kat}} - E_{C_3-H_3}} - \frac{1}{E_{\text{Kat}} - E_{C_3-X}} \right)$$

eine Konstante, so daß sich der Ausdruck für Δ zu

$$\Delta = |H_{\text{pert}}|^2 \cdot \text{Konst.} \quad (12)$$

reduziert.

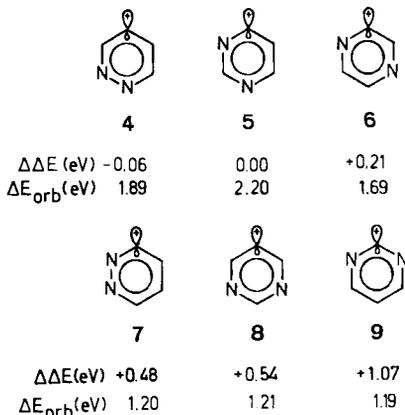
Eine Destabilisierung Δ durch den soeben diskutierten induktiven Effekt wirkt sich nur bei geringem Abstand zwischen den Zentren aus, die miteinander in Wechselwirkung treten, da Δ eine Funktion von $|H_{\text{pert}}|^2$ ist und da $|H_{\text{pert}}|$ bei Vergrößerungen des Abstandes rasch kleiner wird. Diese Diskussion zeigt, daß man sehr genau zwischen zwei Substituenteneffekten unterscheiden muß.

1) Zwischen der Wechselwirkung des einsamen Elektronenpaares mit dem positiven Zentrum, die immer stabilisierend wirkt.

2) Zwischen der Wechselwirkung zwischen einer C-X-Bindung und dem leeren Carbonium-Ionen-Orbital, die destabilisierend wirkt, wenn X elektronegativer²¹⁾ als H ist, und stabilisierend, wenn X elektropositiver²¹⁾ ist als H.

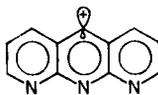
Dies erklärt, warum bei **1** die stabilisierende Wirkung des einsamen Elektronenpaares und bei **2** und **3** die destabilisierende Wirkung des induktiven Effekts überwiegt. Ganz allgemein läßt sich sagen, daß elektronegativere Atome als C und H mit freien Elektronenpaaren bei größerem Abstand vom positiven Zentrum stabilisierend wirken, bei kleinerem Abstand dagegen destabilisierend.

Die Rechenergebnisse für die Diazaphenyl-Kationen **4**–**9** lassen sich anhand dieser Regel gut verstehen. Die einzige stabilisierte Verbindung ist **4**. Hier haben die beiden Stickstoffatome einen maximalen Abstand vom positiven Zentrum. Am stärksten destabilisiert ist Verbindung **9** mit einem minimalen Abstand der N-Atome vom positiven Zentrum.



²¹⁾ L. Pauling, Die Natur der Chemischen Bindung, 1. Aufl., Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstrasse 1962.

Das zum Triazaanthracen korrespondierende Kation **10** besitzt drei einsame stabilisierende Elektronenpaare an N-Atomen, deren Abstand für merkliche induktive Destabilisierung nach den bisherigen Ergebnissen zu groß sein sollte, so daß eine hohe Stabilisierung des Kations zu erwarten ist. Die EHT-Ergebnisse bestätigen dies, machen aber gleichzeitig die Existenz des Kations im Singulett-Grundzustand unwahrscheinlich.

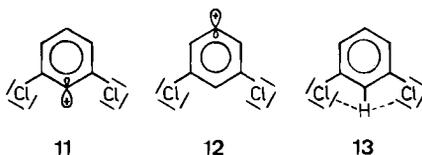
**10**

$$\Delta\Delta E \text{ (eV)} -0.39$$

$$\Delta E_{\text{orb}} \text{ (eV)} 0.93$$

Neben einer Substitution von CH-Gruppen des Benzolringes durch Heteroatome können wir auch Substituenten mit freien Elektronenpaaren, etwa Aminogruppen, am Benzolring anbringen. Kation **10** stellt formal bereits ein heterosubstituiertes Pyridyl-Kation dar.

Die beiden Kationen **11** und **12** sind weder stabilisiert noch destabilisiert. Für das Chlor sollte aber qualitativ dasselbe gelten wie für den Stickstoff, d. h. durch den induktiven Effekt sollte die *ortho*-Verbindung **11** weniger stabil sein als die *meta*-Verbindung **12**. Die relative Stabilisierung von **11** kann durch sterische Wechselwirkung der beiden Chloratome mit benachbarten H-Atomen in der Ausgangsverbindung **13** erklärt werden. Die Summe der van der Waals-Radien von Cl und H beträgt $3.0 \text{ \AA}^{21)}$, der Cl-H-Abstand in der von uns angenommenen Geometrie für **11**, **12** und **13** aber nur 2.8 \AA , so daß die H-Abspaltung zu **11** durch Verringerung der Cl-H-Wechselwirkung relativ zur H⁻-Abspaltung zu **12** begünstigt wird.

**11****12****13**

$$\Delta\Delta E \text{ (eV)} 0.0$$

$$0.0$$

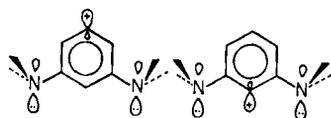
$$\Delta E_{\text{orb}} \text{ (eV)} 1.34$$

$$1.24$$

Diese Wechselwirkung zwischen Substituenten und Wasserstoff muß grundsätzlich beim Vergleich von *ortho*- und *meta*-Kationen mit Heterosubstituenten berücksichtigt werden.

Neben diesen sterischen Einflüssen auf das energetische Verhalten haben wir bei den heterosubstituierten Kationen als weitere Komplikation die Möglichkeit einer Rotation der Substituenten zu beachten. Während bei Chlor als Substituent eine Rotation ohne Einfluß bleibt, ist bei Amino-Gruppen eine maximale Wechselwirkung zwischen positivem Zentrum und einsamem Elektronenpaar nur zu erwarten, wenn beide in der gleichen Ebene liegen.

Die beiden Kationen **14** und **15** entsprechen dieser Voraussetzung. Das energetische Verhalten dieser Verbindungen steht in Einklang mit unseren bisherigen Ergebnissen.

**14****15**

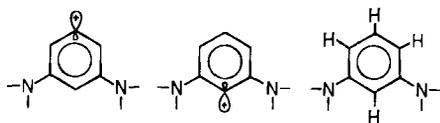
$\Delta\Delta E(\text{eV}) -0.05$

$+0.01$

$\Delta E_{\text{orb}}(\text{eV}) 1.65$

1.52

Kation **14** mit relativ großem Abstand der N-Atome vom positiven Zentrum ist stabilisiert, **15**, das einen kleineren Abstand aufweist, ist destabilisiert. Die geringe Kation-Stabilisierung von **14** macht aber klar, daß dieses Kation in der hier angenommenen Konformation mit den beiden einsamen Elektronenpaaren in der Aromatenebene allenfalls Modellcharakter haben kann. Diese Stabilisierung der Konformation **14** wird niemals die Destabilisierung ausgleichen können, die beim Herausdrehen der freien Elektronenpaare aus einer zum Aromaten senkrechten Anordnung durch Verlust der Mesomerie mit dem π -System des Aromaten auftritt. **16** und **17** sind Konformere, bei denen die Aminogruppen zur Mesomerie mit dem Ring befähigt sind. Die Verbindung **16** ist um 0.2 eV stabiler als **14**, **17** um 0.23 eV stabiler als **15**. Die entsprechende Energiedifferenz für die beiden verschiedenen Konformationen des neutralen *m*-Diaminobenzols **18** beträgt aber 0.31 eV, d. h. die Rotationsschwelle der Substituenten wird durch die Anwesenheit des Carbonium-Ions gesenkt.

**16****17****18**

$\Delta\Delta E(\text{eV}) +0.07$

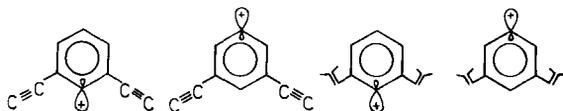
$+0.05$

$\Delta E_{\text{orb}}(\text{eV}) 1.26$

1.18

Die Kationen **16** und **17** sind beide destabilisiert, da in beiden nur der destabilisierende induktive Effekt wirkt, nicht aber der stabilisierende Einfluß freier Elektronenpaare, die ja senkrecht zur Ebene des Kation-Orbitals liegen. Die geringere Destabilisierung von **17** kann wie beim analogen Kation **11** durch sterische Effekte erklärt werden.

Die Wechselwirkung zwischen dem positiven Zentrum und hochliegenden π -Orbitalen wird an den Kationen **19**–**22** demonstriert.

**19****20****21****22**

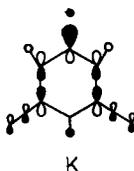
$\Delta\Delta E(\text{eV}) -0.01$
 $\Delta E_{\text{orb}}(\text{eV}) 1.5$

-0.08
 1.46

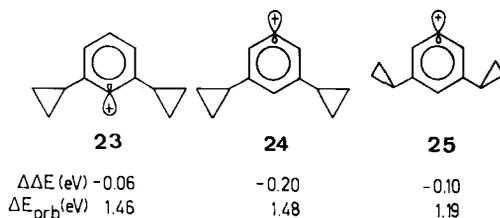
-0.06
 1.59

-0.13
 1.56

In **K** ist das tiefste unbesetzte Orbital von **20** gezeichnet, das deutlich die Wechselwirkung zeigt zwischen positivem Zentrum, den C–C- σ -Orbitalen und den π -Orbitalen des Acetylens, die in der Aromatenebene liegen.

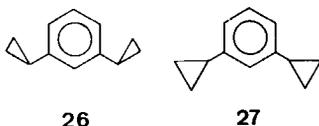


In Übereinstimmung mit unseren bisherigen Ergebnissen ist die Stabilisierung der *meta*-Verbindungen größer als die der *ortho*-Verbindungen. Die Tatsache, daß auch die *ortho*-Verbindungen jetzt, absolut gesehen, stabilisiert werden, läßt sich durch den geringeren negativen induktiven Effekt der sp- bzw. sp²-hybridisierten Kohlenstoffe erklären. Auch bei kleineren Entfernungen reicht die induktive Destabilisierung nicht mehr aus, um die stabilisierende Wirkung der π -Orbitale zu übertreffen. Für **21** und **22** haben wir angenommen, daß die Vinylgruppen um 90° aus der Ebene herausgedreht sind, so daß das im Zusammenhang mit den Diamino-Kationen gesagte sinngemäß auch hier Anwendung findet. Für eine Stabilisierung des Kations durch hochliegende Walsh-Orbitale des Cyclopropyl-Substituenten muß das Orbital an dem zum Aromaten α -ständigen C-Atom parallel zur Aromatenebene angeordnet sein. Diese Anordnung wird im folgenden vereinfacht als parallel bezeichnet. EHT-Rechnungen geben für das parallele *meta*-Kation **24** eine erstaunlich hohe Stabilisierung von 0.20 eV.

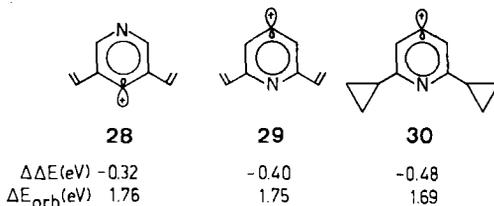


Wie im Falle der Amino- und Vinylverbindungen haben die Walsh-Orbitale in der zur Stabilisierung des Kations notwendigen parallelen Anordnung keine Möglichkeit zur Mesomerie mit dem π -System des Aromaten. Aber im Gegensatz zu **14** ist bei **24** mit relativ hoher Kationstabilisierung a priori nicht auszuschließen, daß in **24** der Energie-Gewinn durch Kationstabilisierung größer ist als der Verlust an Mesomerieenergie beim Herausdrehen des Cyclopropyls aus der senkrechten Anordnung. EHT-Rechnungen machen in der Tat das Kation **24** nur um 0.02 eV weniger stabil als das Kation **25**, das trotz senkrechter Anordnung eine erstaunlich hohe Kationstabilisierung zeigt.

In den entsprechenden Ausgangsverbindungen beträgt die erwartete Stabilisierung von **26** gegenüber **27** 0.12 eV.



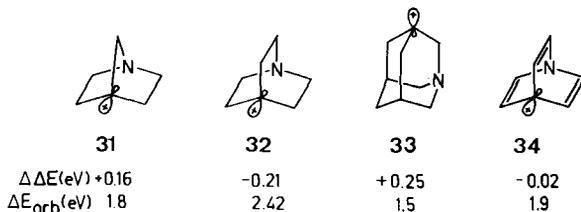
Als Abschluß unserer Diskussion der Stabilisierung der Aryl-Kationen zeigen wir noch die Verhältnisse in den Verbindungen **28**, **29** und **30** auf, die als Kombinationen zwischen **1** und **21**, **1** und **22**, und **1** und **24** verstanden werden können und deshalb eine besonders hohe Stabilisierung zeigen sollten.



Die EHT-Ergebnisse bestätigen diese Folgerung sehr eindrucksvoll; wobei erwähnt werden sollte, daß die Gesamtstabilisierung der Kationen **28**, **29** und **30** jeweils fast genau der Summe der stabilisierenden Einzelkomponenten entspricht.

Brückenkopf-Kationen

Die am Phenyl-Kation erhaltenen Ergebnisse lassen sich auf die am Brückenkopf ionisierten Kohlenwasserstoffe des Typs **C** übertragen. Einige Beispiele sind **31**–**34**.

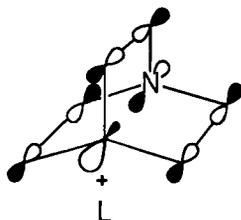


Zur Berechnung²²⁾ von $\Delta\Delta E$ (Gl. 4) wurde als Bezugssystem der entsprechende unsubstituierte Kohlenwasserstoff gewählt (z. B. stellt ΔE_0 in Gl. (4) für **31** die Energie dar, die notwendig ist, um ein Hydrid-Ion vom Norbornan abzutrennen). Bei **31** und **33** überwiegt der induktive Effekt des Stickstoffs, während bei **32** und **34** die stabilisierende 1,4-Wechselwirkung dominiert. Da das Azabicyclo[2.2.2]octyl-Kation **32** als Folge der 1,4-Wechselwirkung fragmentiert²³⁾, haben wir noch das Azabarrelen-Derivat **34** berechnet, bei dem dies nicht der Fall sein sollte. Allerdings ist bei **34** die

²²⁾ Zur Berechnung von **31** wurden die Koordinaten von C. F. Wilcox jr., J. Amer. chem. Soc. **82**, 414 (1960), verwendet. Für **32** und **33** wurden die C–C- und C–N-Abstände zu 1,54 Å und Tetraederwinkel angenommen. Für **34** wurde eine analoge Geometrie wie für **32** verwendet, mit Ausnahme einer C=C-Bindungslänge von 1,34 Å. In allen Fällen wurde für die Geometrie der Ionen die der entsprechenden Kohlenwasserstoffe zugrunde gelegt.

²³⁾ C. A. Grob, Angew. Chem. **81**, 543 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 535 (1969).

Stabilisierung geringer als bei **32** infolge des kleineren Abstandes zwischen N-Atom und positivem Zentrum. In **L** ist das tiefste unbesetzte Orbital von **32** gezeichnet. Es demonstriert die starke Beteiligung der C—C- σ -Bindungen bei der Wechselwirkung zwischen dem 2p-Orbital des Stickstoffatoms und dem positiven Zentrum.



Den Firmen *Sandoz AG* und *Ciba-Geigy AG* (Basel), der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, der *National Science Foundation* und dem *National Institute of Health* danken wir für ihre Unterstützung.

[90/71]