

Änderungen des Molekülbaus bei chemischen Reaktionen. XIII¹⁾**Vermeintliche nichtklassische Kationen
bei Umlagerungen**

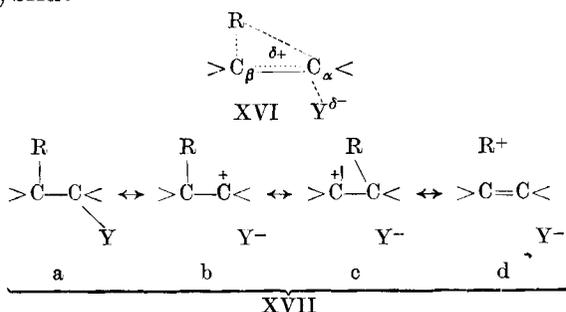
VON WALTER HÜCKEL

Inhaltsübersicht

An einer Anzahl von Beispielen wird gezeigt, daß die Auffassung nichtklassischer überbrückter Kationen, wie sie zumal für die Deutung der Retropinakolinumlagerung angenommen worden sind, sich nicht aufrechterhalten läßt. Für die Existenz des Phenoniumions ist bislang kein Beweis geliefert. Die Stereospezifität bei der Acetolyse des 3-Phenylbutanol-2-tosylats läßt sich durch WALDENSCHE Umkehrung bei der innermolekularen Substitution (internal return) erklären. Die Phenonium-Hypothese wird vom Standpunkt einer Zwischenstufe, der Kinetik, der Struktur und Mesomerie aus kritisch betrachtet.

I. Vermeintliche Mesomerie bei gesättigten Kationen

Nichtklassische Kationen als relativ stabile Zwischenstufen bei Kryptonreaktionen vom $S_N 1$ - und $E 1$ -Typus hat S. WINSTEIN²⁾ angenommen. Nach ihm sollen sie im Verlaufe der Reaktion einen Zustand mit relativem Energieminimum darstellen, welches damit begründet wird, daß bei ihnen eine „Resonanz“ = „Mesomerie“ zwischen mehreren, energiereicheren Strukturen vorläge. Andere Forscher sind ihm hierin gefolgt. Ein solches Kation als Übergangszustand formuliert WINSTEIN in seiner grundlegenden Arbeit²⁾ als Resonanzhybrid:

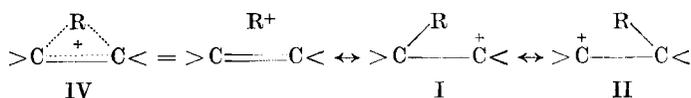


¹⁾ XII. Mitteilung, Liebigs Ann. Chem. **664**, 31 (1963).

²⁾ s. S. 28.

Hiervon sind XVII a und b klassische Strukturen, die somit als Grenzformeln erscheinen. Die Formeln XVII a–d sollen gleichzeitig eine Umlagerung veranschaulichen, die bei der Ausbildung eines Kations eintreten kann (nicht muß), indem der Substituent wandert. Auf die Unhaltbarkeit der Auffassung, daß hier eine Analogie zur Mesomerie vorliege, habe ich schon früher hingewiesen³⁾. Die Formel c nämlich, welche das Hinübergleiten von R darstellt und damit die Umlagerung erklären soll, erfüllt nicht die Bedingung, daß in Grenzformeln alle Atome die gleiche Lage einnehmen müssen⁴⁾.

Für die eigentlichen Brückenstrukturen, die bei Umlagerungen als relativ stabile Zwischenstufen angenommen werden, gibt WINSTEIN⁵⁾ wenig später ein etwas anderes Bild als XVI, in welchem die Bedingung der gleichen Atomlagen in den Grenzstrukturen erfüllt ist, aber als solche erscheinen nicht mehr klassische Ionen, sondern, indem dem wandernden R eine symmetrische Lage wie in XVII c gegeben wird, stattdessen entsprechende Ionen in stark deformierter Form:



Über die zur Deformation der klassischen Ionen aufzuwendende Energie kann keine Aussage gemacht werden, und so muß die Frage offen bleiben, in welcher Beziehung das überbrückte Kation in dieser Hinsicht zu den klassischen Ionen steht. Das gibt schließlich WINSTEIN⁵⁾ auch zu: „The question of the exact relative stabilities of I or II and IV and other related questions are not easy to decide on theoretic grounds“. Daß die zwecks Erreichung der gleichen Atomlagen deformierten Ionen den klassischen energetisch auch nicht annähernd gleichgesetzt werden können, zeigt sich an

²⁾ S. WINSTEIN, B. K. MORSE, E. GRUNWALD, K. C. SCHREIBER u. J. CORSE, J. Amer. chem. Soc. **74**, 1113 (1952). Daß hier tatsächlich „Resonanz“ angenommen wird, geht nicht nur aus dem Mesomeriezeichen \leftrightarrow hervor, sondern auch aus dem Text: „The transition state for ionisation is the type XVI, structures such as XVII a–d contributing to the hybrid“. In dieser Arbeit ist nur von „transition state“ die Rede.

³⁾ W. HÜCKEL, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, Bd. I, 8. Aufl., S. 411 (1956); 9. Aufl., S. 420 (1961). Leipzig, Akad. Verlagsges.

⁴⁾ Sollte hier ein Druckfehler vorliegen und R wie in XVI und XVII a, b, d senkrecht über C_β zu stehen kommen, so erschiene in c R mit C_x durch einen Strich von wesentlich größerer Länge verbunden, als einer normalen Bindung entspricht, d. h. es müßte, auch wenn C_x und C_β gleichartig oder nahezu gleichartig substituiert sind, im Übergangszustand R zu C_x völlig anderer Bindungsbeziehung stehen als zu C_β . c) ist jedenfalls entweder als „klassische“ Struktur falsch oder nicht als mesomer mit den anderen Formeln zu betrachten; wenn sie mesomer sein soll; veranschaulicht sie die Wanderung von R nicht. Vgl. dazu die Dreiringstruktur III b auf S. 31.

⁵⁾ S. WINSTEIN u. B. K. MORSE, J. Amer. chem. Soc. **74**, 1133 (1952).

bicyclischen Verbindungen, in denen die wandernde Gruppe mit zwei Valenzen an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden ist. Gerade solche Bicyclen sind es nun, bei denen oft schlechthin von einer „Resonanz“ zwischen klassischen Ionen gesprochen und eine energetische Begünstigung des überbrückten Ions gefordert worden ist.

Das läßt bereits dasjenige Beispiel erkennen, bei dem zum ersten Mal der Ausdruck Mesomerie zwischen klassischen Ionen gefallen ist. Bei der Retropinakolinumlagerung, die vom Gerüst des Camphans (Bornans) zu dem des Camphens führt, formulieren T. P. NEVILLE, E. DE SALAS und C. J. WILSON⁶⁾ ein „mesomeres“ Ion, dessen Struktur zwischen dem des Isobornyl- und Camphenyliions liegen soll, folgendermaßen:



und bemerken dazu: „Although it is possible that is mesomerie between this (gemeint ist das Camphenylium) and the corresponding isobornyl structure“. Die Formeln dieser Ionen werden zwar nicht als solche hingeschrieben, aber der obige Satz läßt kaum einen Zweifel darüber, daß mit ihren Strukturen die klassischen gemeint sind. Zudem sieht obige Formel so aus, als verteile sich die positive Ladung zwischen zwei Strukturen mit gleicher Lage der Atome, was aber ein Irrtum ist, wie nachher gezeigt werden wird.

Die Annahme eines mesomeren Ions als Zwischenstufe bei Pinakolin- und Retropinakolinumlagerung hat alsbald H. B. WATSON⁷⁾ auf eine Anregung von CH. K. INGOLD⁸⁾ aufgegriffen. INGOLD⁹⁾ hat aber später bei solchen Ionen den Ausdruck Synartese statt Mesomerie eingeführt und dazu ausdrücklich bemerkt⁹⁾: „The pattern of valency and charge distribution is quite different from that in mesomerism“. Damit brauchen seine Strukturen der vermeintlichen synartetischen Ionen nicht die Forderung gleicher Atomlagen zu erfüllen.

Wie bereits angedeutet, ist letztere Forderung auch nur scheinbar in den Formeln erfüllt, welche immer wieder für nichtklassische Ionen mit dem Bicycloheptansystem gegeben werden. So formuliert beispielsweise WINSTEIN¹⁰⁾ die hypothetische Zwischenstufe bei der zum Camphen führenden

⁶⁾ T. P. NEVILLE, E. DE SALAS u. C. J. WILSON, J. chem. Soc. [London] 1939, 1192.

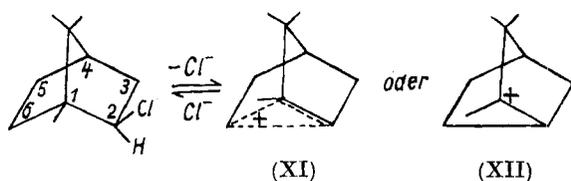
⁷⁾ H. B. WATSON, Modern Theories of organic chemistry, Second Edition, S. 208, Oxford, University Press London, Geoffroy Cumberlege 1941.

⁸⁾ Vgl. ⁵⁾ Anm. 94.

⁹⁾ CH. K. INGOLD, J. chem. Soc. [London] 1953, 2852.

¹⁰⁾ S. WINSTEIN, B. K. MORSE, E. GRUNWALD, H. W. JONES, J. CORSE, D. TRIFAN u. H. MARSHALL, J. Amer. chem. Soc. 74, 1127 (1952) und zwar S. 1130.

Retropinakolinumlagerung des Isobornylchlorids im Vergleich mit dessen Struktur:



und bezeichnet dabei XII (or XI) ausdrücklich als „camphenhydrocation“. Freilich spricht er dabei nicht gleichzeitig von einer Resonanz zwischen Isobornylium, das er anscheinend für nicht existent hält, und Camphenylium, aber die Formel XI, I gegenübergestellt, läßt bei gleichzeitigem Zitat der Arbeit von NEVILLE, DE SALAS und WILSON⁶⁾ keinen Zweifel daran, daß er in XI einen Zwischenzustand sieht. Die hier nebeneinandergestellten Formeln sind daher in Wirklichkeit grundverschieden; XII ist nicht die Struktur des klassischen Camphenyliums. Denn in diesem sind die C-Atome 2 und 6 durch eine direkte Bindung verbunden, befinden sich also im ungefähren Abstand 1,5 Å, während sie im Isobornylchlorid – und ebenso im klassischen Isobornylium –, als 1,3-Atome ungefähr 2,5 Å voneinander entfernt sind.

Wie notwendig der Hinweis ist, daß Camphenylium und Isobornylium nicht mesomer sind, beweist eine kürzlich erschienene Arbeit, in der ausdrücklich diese beiden klassischen Ionen als die kanonischen Formen eines Resonanzhybrids angesehen werden^{10a)}.

Von zahlreichen Forschern wird nun eine Struktur, wie XI, die in Analo-

gie zu dem allgemein formulierten überbrückten Kation $\text{>C} \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{+} \end{array} \text{C} \text{<}$ steht, übernommen und als Ausdruck für die Struktur eines relativ stabilen „nicht klassischen“ Ions angesehen. Diese kann auch als Resonanzhybrid mehrerer Strukturen geschrieben werden; als solche werden oft die Strukturen klassischer Ionen eingesetzt, wovon weiter unten noch Beispiele gegeben werden. Dies ist unzulässig, weil in Wirklichkeit diese Ionen eine ganz verschiedene Struktur haben, wie man merkt, wenn man den Abstand C² – C⁶ auf den normalen Abstand reduziert. Die entfernteren Atome des Moleküls kommen dabei in ganz verschiedene Lagen zueinander. Wollte man den Zwischenzustand XI so zeichnen, daß er, die „Resonanz“ zwischen Grenzstrukturen

mit gleichen Atomlagen darstellend, der allgemeinen Formel $\text{>C} \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{+} \end{array} \text{C} \text{<}$ entspricht, so müßten in ihm die gestrichelten Linien ein gleichseitiges oder nahezu gleichseitiges Dreieck bilden. Dann würde das „nichtklassische“ Ion

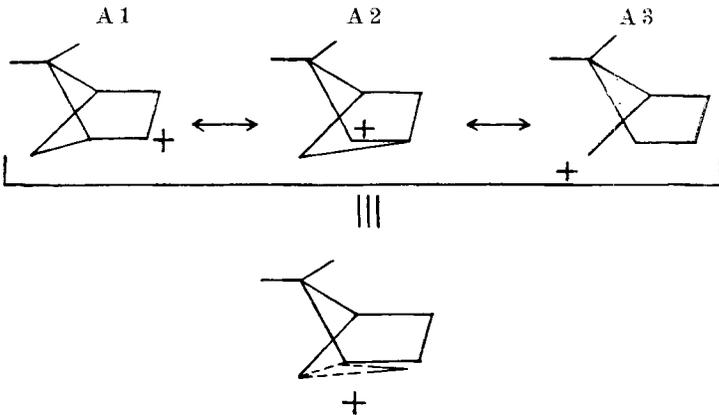
^{10a)} P. BALTRAMÉ, C. A. BUNTON, A. DUNLOP u. D. WHITTAKER, J. chem. Soc. [London] 1964, 658 und zwar S. 664 (Formel XI, und Formel VIII S. 659).

Daß hier tatsächlich klassische und „in Resonanz stehende“ Ionen gleichgesetzt werden, ergibt sich aus der Erläuterung der als hybrid structure bezeichneten Formel III:

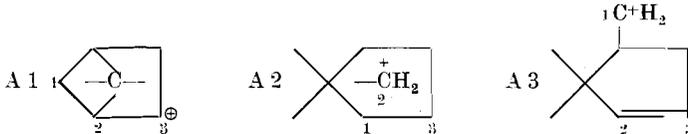
„This picture of the intermediate III is different from the alternate and (perhaps to some readers) more obvious representation of the three classical equilibrating ions III a–c with III a being the most favoured“.

Es wird also strukturell kein Unterschied gemacht zwischen realen klassischen Ionen, die sich ins Gleichgewicht setzen könnten, und den hypothetischen Grenzstrukturen, aus denen sich ein Resonanzhybrid ergibt.

Wenn dies in anderen Fällen auch nicht direkt ausgesprochen wird, so lassen Strukturbilder und an sie geknüpfte Erörterungen keinen Zweifel, daß erstere als klassisch aufgefaßt werden. Der dabei begangene Fehler, Ionenstrukturen mit verschiedenen Atomlagen als Resonanzhybrid zusammenzufassen, trifft ganz offensichtlich in einer Arbeit von J. MEINWALD und P. GASSMAN¹⁵⁾ zutage, die als Beispiel dienen soll. Für das [2, 1, 1]Bicyclohexan-Kation wird folgende „nichtklassische“ Struktur als Resonanzhybrid von 3 Strukturen A 1, A 2, A 3 formuliert:



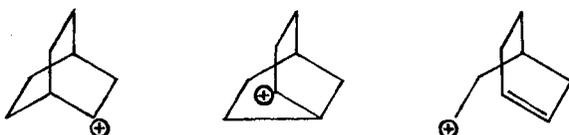
In A 1 haben C¹ und C³ einen viel größeren Abstand als in einer normalen Bindung; dennoch erscheinen sie in A 2 durch eine solche verbunden. C² und C³ befinden sich in A 1 und A 2 in ungefähr normalem Abstand, in A 3 aber in dem wesentlich kürzeren einer Doppelbindung; außerdem steht hier C¹ frei und nicht mehr in einem deformierten Fünfring. Deutlich wird die grundsätzliche Verschiedenheit der Strukturen, auch im Hinblick auf die gegenseitigen Lagen entfernterer Atome, bei einer Projektion in die Ebene:



¹⁵⁾ J. MEINWALD u. P. GASSMAN, J. Amer. chem. Soc. 85, 57 (1963).

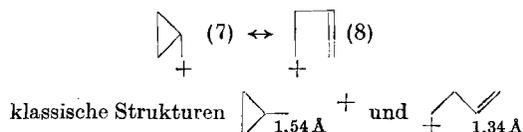
Wollte man die Atomlagen in den Grenzformeln des Resonanzhybrids identisch werden lassen, so dürfte man in den Raumformeln bei A 1 weder eine Einfachbindung zwischen C¹ und C³, noch eine Doppelbindung zwischen C² und C³ schreiben. Wäre man von der Raumformel für A 2 mit normalen Atomlagen, d. h. C¹ und C³ mit normalem Atomabstand, ausgegangen, so würden die Raumformeln für A 1 und A 3, wollte man in diesen als Grenzformeln alle Abstände gleich machen, ganz anders ausfallen, als wenn man A 1 zugrunde legt. Je nach Ausgangsformel kommen also durchaus verschiedene Grenzstrukturen für das Resonanzhybrid heraus, wenn man die Forderung gleicher Atomlagen für die Grenzstrukturen zu erfüllen sucht. MEINWALD und GASSMAN fällt das nicht auf, denn sie formulieren die Resonanz zwischen klassischen Strukturen.

Denselben Irrtum begeht auch STREITWIESER¹⁶⁾ gelegentlich der vermeintlichen Resonanzstrukturen in der Bicyclooctanreihe, CCLXIII a, b, c:



Zwar schreibt er zwischen diese Formeln nicht das Mesomeriezeichen, bezeichnet sie aber ausdrücklich als „a composition of the resonance structures“. Dabei ist der Abstand C²—C⁶ in a) viel größer als in b), und in c) ist der Abstand C¹—C² als der einer Doppelbindung im Cyclohexanring kleiner als der in den gesättigten Sechsringen bei a) und b).

Wenn man Mesomerie oder Resonanz zwischen kationischen Grenzformeln postuliert, müssen deren Strukturen energieärmer sein als der Grundzustand des Kations. Dieser Schluß hat mehrfach zu der Annahme geführt, daß nichtklassische Kationen relativ energiearm seien. Ein eklatanter Fall, bei welchem Resonanz überdies zwischen zweierlei Strukturen mit verschiedenen Atomlagen formuliert wird, ist folgendes Beispiel¹⁷⁾:



„the transition state involves incipient formation of an ion which is stabilised by resonance between the structures (7) und (8) i. e. a non classical

¹⁶⁾ A. STREITWIESER, Solvolytic displacement reactions S. 185. MacGraw Hill Book Comp. Inc. New York, San Francisco, Toronto, London.

¹⁷⁾ Annual Reports 1962, 208.

ion“. Nicht immer wird diese Schlußweise derart direkt ausgesprochen, aber die Beliebtheit der nichtklassischen Kationen als Zwischenstufe ist gleichwohl darauf zurückzuführen, daß man sie für „resonanzstabilisiert“ hält. Klassische mit nichtklassischen Strukturen vergleichend, hat sich WINSTEIN⁴⁾ hierüber zunächst vorsichtig geäußert. Eine universelle Begründung für eine größere Stabilität nichtklassischer Strukturen will er also nicht geben. Wenn er eine solche gleichwohl für eine Reihe von Fällen fordert, geschieht dies auf Grund nicht streng bewiesener Postulate.

WINSTEIN ist anfangs recht vorsichtig mit der energetischen Einordnung seiner überbrückten Ionen. So benutzt er in den ersten Arbeiten¹⁸⁾ — und auch sonst noch öfters — für sie den Ausdruck „transition state“; schon etwas später¹⁹⁾ aber lassen, ohne daß er von diesem Ausdruck abgeht, seine Ausführungen erkennen, daß er die überbrückten Ionen für relativ energiearme Zwischenstufen hält. Der diese unmißverständlich kennzeichnende Ausdruck „intermediate“ tritt dann aber in der nächsten Arbeit erstmalig auf²⁰⁾.

Argumente, die ihn und andere Forscher veranlassen, das Vorliegen eines „intermediate“ = Zwischenzustand statt Übergangszustand anzunehmen und damit zwischen beiden Begriffen klar zu unterscheiden, werden im Zusammenhang mit den Erörterungen über das Phenoniumion diskutiert werden. Dieses Ion ist dasjenige, dessen „Existenz“ heute recht allgemein als bewiesen angesehen und mit dem ohne kritische Einstellung operiert wird²¹⁾, so daß es als das „klassische“ Beispiel für ein „nichtklassisches Ion“ angesehen werden kann. Eine eingehende Betrachtung der für seine Existenz angeführten Beweise ist daher unerlässlich.

II. Das vermeintliche Phenoniumion

1. Phenonium bei stereospezifischer Solvolyse

Das Phenoniumion ist von D. J. CRAM²²⁾ aus der Taufe gehoben worden, als es galt, den stereospezifischen Verlauf einer Solvolysereaktion zu verstehen. Es wird für das zuerst angenommene 3-Phenyl-2-butylkation in zwei diastereomeren Formen als überbrücktes Ion mit einem Cyclopropan-

¹⁸⁾ S. WINSTEIN u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. **74**, 1113—1132 (1952).

¹⁹⁾ Ebenda S. 1138.

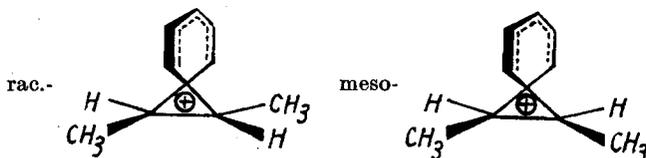
²⁰⁾ Ebenda S. 1150.

²¹⁾ Zum Beispiel R. HUISGEN u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. **671**, 41 (1964).

Diese Veröffentlichung erschien nach Fertigstellung des Manuskripts der vorliegenden Arbeit.

²²⁾ D. J. CRAM, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3863, 3875 (1949); **74**, 2137, 2149, 2159 (1952).

ring, zu dem die Ebene des aromatischen Ringes senkrecht steht, geschrieben²³⁾:



Als Zwischenstufe, „intermediate“, soll es bei Solvolysen und solvolytischen Umlagerungen vom Typus der WAGNER-MEERWEIN-Umlagerung auftreten. Daß es sich dabei um eine solche mit relativem Energieminimum und nicht um einen Übergangszustand, „transition state“, handelt, glaubt CRAM zunächst aus der recht strengen Stereospezifität bei der Acetolyse der beiden 3-Phenyl-butanol-2-tosylate schließen zu dürfen: Die threo-Form erleidet dabei vollständige Racemisierung, die erythro-Form hält ihre volle optische Aktivität im gebildeten Acetat bei. Dafür scheint ihm kein nur unexakt zu erfassender Übergangszustand, sondern nur eine definierte Zwischenstufe eine befriedigende Erklärung geben zu können. Diese müsse bei der threo-Form symmetrisch, bei der erythro-Form asymmetrisch sein. Diese Bedingung erfülle nur eine fixierte cyclische Struktur. Denn ein offenkettiges klassisches Ion sollte wegen der freien Drehbarkeit zu unterschiedlichem räumlichen Bau führen, ob es nun als Zwischenstufe oder auch nur als Übergangszustand auftrete. Dagegen entsprechen die beiden stereoisomeren Phenoniumionen den experimentellen Befunden: Das aus der threo-Form gebildete cis-Ion ist eine unspaltbare meso-Form; das aus der erythro-Form gebildete trans-Ion kann in optischen Antipoden auftreten; aus optisch aktivem Ausgangsmaterial gebildet, behält es dessen optische Aktivität bei. Stereochemisch ist diese Ableitung unter der vernünftigen Voraussetzung, daß beim Schließen des Ringes an dem ihn schließenden Asymmetriezentrum WALDENSche Umkehrung eintritt, einwandfrei. Sie erklärt auch noch weitere stereochemische Befunde.

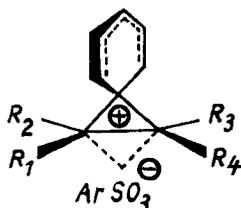
Hand in Hand mit der Stereospezifität der Acetolyse geht nämlich die Racemisierung des threo-Tosylates; bei Unterbrechung der Acetolyse nach ihrer Halbwertszeit sind 94% racemisiert, das erythro-Tosylat hat seine optische Aktivität behalten. Die Racemisierung wird als Folge einer innermolekularen Isomerisierung, der inneren Rückkehr oder „internal return“, aufgefaßt. Sie soll bei der threo-Form über das inaktive cis-Phenoniumion, bei der erythro-Form über das aktive trans-Ion laufen.

Das Vorliegen der „internal return“ kann durch die sorgfältigen Beobachtungen über Salzeffekte und Anionenaustausch als einwandfrei bewiesen gelten.

²³⁾ Lit.¹⁴⁾, S. 147, Formeln CXCIH und CXCIIV.

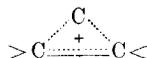
Für die Annahme eines selbständigen Phenoniumions läßt sich nicht das gleiche sagen. Diese Hypothese gründet sich zunächst nur auf eine negative Aussage, daß nämlich jedes offenkettige Kation eine Stereospezifität ausschliesse. Nun bedeutet aber die innere Rückkehr nicht die Ausbildung eines selbständigen Kations. Denn sie ist eine wahre innermolekulare Umlagerung, bei der aus der Beobachtung lediglich eine gleichzeitige Wanderung von Kohlenstoffrest und Säurerest innerhalb des Moleküls entnommen werden kann. Ein solches in Umwandlung begriffenes Molekül wird nun, über diese Erfahrung hypothetisch hinausgreifend, im Hinblick auf die Anionennatur des Säurerestes als „intimate ion pair“ bezeichnet. Dies ist irreführend, denn es steht dabei innerhalb des Moleküls das Kohlenstoffgerüst nicht als abgeschlossenes, nicht oder nur sehr unvollständig solvatisiertes (worauf der Ausdruck „intimate“ hinweisen soll) Kation einem Anion gegenüber. Darauf habe ich schon einmal kurz hingewiesen²⁴⁾. Diese unpräzise Form des Ausdrucks hat aber zu einer entsprechenden irrtümlichen strukturellen Auffassung geführt.

Diese kommt unmittelbar in der von STREITWIESER¹⁷⁾²³⁾ gegebenen Formulierung CIC zum Ausdruck:



In ihr erscheint das Anion des Säurerestes lockerer gebunden, als es die Bindungen im Dreiring, der hier — wie auch vielfach sonst — klassisch geschrieben ist, und zusammen mit dem modifiziert geschriebenen aromatischen Kern ihm als Phenoniumion gegenübergestellt ist. Zusätzlich wird das so formulierte Gebilde als relativ stabile Zwischenstufe angenommen.

Entsprechend der meist geübten klassischen Schreibweise des Dreirings als Cyclopropanring wird er bei den stereochemischen Betrachtungen — cis- und trans-Stellung der Methylgruppen — behandelt. Eine andere Formulierung zieht WINSTEIN vor (STREITWIESER Formel CC S. 148), der ihn wie in anderen überbrückten Ionen als Resonanzhybrid



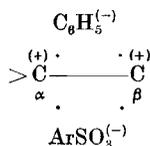
schreibt, das er in Mesomeriebeziehung zu offenkettigen Formeln entsprechend den Formeln IV, I und II S. 28 setzt. Dabei kommt die typische Spiranstruktur der CRAM-STREITWIESER-Formel nicht so deutlich zum Ausdruck, die im Hinblick auf ihren normalen Dreiring, aber mit modifiziertem Phenyl gewissermaßen „halbklassisch“ ist.

x Unabhängig von der Frage, ob eine solche Formel einen Zwischenzustand oder nur einen Übergangszustand darstellen soll, schafft die Auffassung als

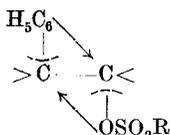
²⁴⁾ W. HÜCKEL u. D. VOLKMANN, Liebigs Ann. Chem. **664**, 31 (1963) und zwar S. 55.

innermolekulares Ionenpaar einen übertriebenen polaren Gegensatz zwischen dem Säurerest und dem Kohlenstoffgerüst, speziell noch zu dem wandernden Phenyl, von der Größe einer Elementarladung. Das kommt sowohl in den speziellen Schreibweisen für das Phenoniumion in bezug auf dessen Phenylteil wie bei manchen Autoren darin zum Ausdruck, daß sie das Phenyl direkt mit den +-Ladungszeichen versehen²⁵⁾. Auf diesen Punkt wird später noch eingegangen werden. Die den polaren Gegensatz zum Ausdruck bringenden Formeln tragen dem Umstand nicht Rechnung, daß bei ohne innere Rückkehr sich vollziehenden Umlagerungen, die sich nachweislich über klassische Ionen vollziehen, nach vollzogener Ablösung des Säurerestes der Kohlenstoffrest anionisch mit seinem Bindungselektronenpaar zusammen in die Elektronenlücke an Stelle des Säurerestes rückt. Genauso wandert beispielsweise bei der NAMETKINSCHEN Umlagerung das cis-Methyl aus der geminalen Dimethylgruppe im Camphenylnion anionisch in die Elektronenlücke am Nachbarkohlenstoff, die das unter Komplexbildung abdissoziierte Chlor hinterlassen hat. Anionisch wandernde Gruppe und Säurerest sind also ladungsmäßig gleichberechtigt.

Fordert man diese Gleichberechtigung auch für die innere Rückkehr, wie das ursprünglich schon für den ersten Fall dieser Art, der Isomerisierung von Camphenhydrochlorid und Isobornylchlorid, geschehen ist²⁶⁾, so sieht das Bild der Wanderung beider Reste in einem mittleren Zustand folgendermaßen aus:



Beide Gruppen begeben sich dabei notwendigerweise in Dreieckstellung zu C_α und C_β . Will man den Wanderungsvorgang im ganzen wiedergeben, so wird er durch folgendes Formelbild dargestellt:



Im ersten Formelbild sind die Lagen der Atome vorübergehend ungefähr die gleichen wie im Phenoniumion-arylsulfonat (nur braucht das Dreieck nicht ungefähr gleichseitig zu sein wie ein Cyclopropanring), aber es be-

²⁵⁾ Zum Beispiel bei E. S. GOULD, Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie, übersetzt von G. KOCH (Verlag Chemie GmbH, Weinheim, Bergstraße, 1962) S. 697—698, Formeln LXI, LXV, LXVI, LXVII.

²⁶⁾ W. HÜCKEL, Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math. phys., Kl. 1941, 59; Die Chemie 55, 227 (1942).

steht gleichwohl ein grundsätzlicher Unterschied in der Ladungsverteilung. Die eingeklammerten (+)-Zeichen auf seiten der beiden Kohlenstoffatome deuten an, daß diese vorübergehend an negativer Ladung infolge Abziehens von Elektronen verarmen, die eingeklammerten (-)-Zeichen, daß die wandernden Gruppen beide relativ zu den beiden C-Atomen negativ aufgeladen sind, aber nicht bis zur Höhe einer Elementarladung wie in einem Ion. Ersetzt man die 4 Einzelpunkte, welche die Bindungselektronen wandernden Gruppen symbolisieren und nicht etwa „Einelektronenbindungen“ darstellen sollen, zur Vermeidung eines solchen Irrtums durch punktierte Linien, die gelockerte Bindungsbeziehungen andeuten sollen, so hat man, abgesehen von der Ladungsverteilung, die Formelsymbolik von WINSTEIN. Anders als bei dieser ist die positive Ladung, d. h. die Verarmung von Elektronen, auf die Atome C_α und C_β verteilt und nicht in Richtung auf den Phenylkern verlagert. Gleichwohl wird, was die Formel nicht auch noch ausdrücken kann, eine gewisse Polarität zwischen wandernder Gruppe und dem Säurerest bestehen, so wie ein solcher normalerweise zwischen Kohlenstoff und einem elektronegativen Atom oder einer elektronegativen Gruppe besteht, vielleicht auch ein wenig gegenüber einem solchen verstärkt. Aber im wesentlichen besteht der Ladungsgegensatz zwischen beiden wandernden Gruppen einerseits und C_α und C_β andererseits.

Die Formeln wollen bewußt keinen relativ stabilen Zwischenzustand wiedergeben, sondern nur gleitende Übergänge darstellen. Die gelockerten Bindungen ähneln bei mittleren Dreiecksstellungen weder einem σ -, noch einem π -, noch einem in einem π -Komplex-Bindungszustand. Damit stehen sie im Gegensatz zur Formelwiedergabe mit einem Phenoniumion im „intimate ion pair“.

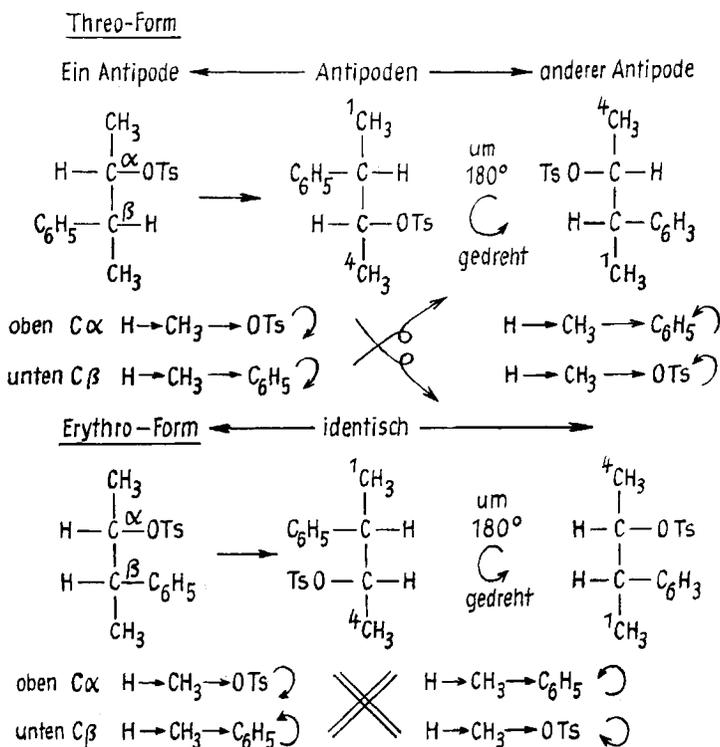
Ein Vorzug der kontinuierlichen Auffassung der beiderseitig anionischen Gruppenwanderung gegenüber derjenigen, welche einen Zwischenzustand mit dem Phenoniumion fordert, besteht darin, daß sie sich ungezwungen auf die Wanderung von Alkyl und die Hydridverschiebung übertragen läßt. Bei diesen ist eine Analogie mit einem Phenoniumion nicht möglich, weil die zur Bildung eines Cyclopropanringes notwendigen Bindungselektronen fehlen, die aus dem Phenylkern wenigstens formal leicht herausgeholt werden können.

Während der Übergangszustände tritt in keinem Augenblick an den beteiligten Zentren C_α und C_β eine Elektronenlücke wie bei einem klassischen Kation auf. Die freie Drehbarkeit erscheint in ihnen dadurch aufgehoben, daß beide anionisch wandernden Gruppen mit C_α und C_β , wenn auch nur verhältnismäßig lose, verankert bleiben. Daher bleiben in solchen Übergangszuständen die Konfigurationsverhältnisse unberührt; es findet lediglich ein Platzwechsel von Phenyl und dem Anion unter WALDENscher Umkehrung statt.

Aus der Forderung einer WALDENSchen Umkehrung folgt nun aber unmittelbar Racemisierung für die Threo- und Konfigurationserhaltung für die Erythro-Form, ohne daß sie, wie bei CRAM, stufenweise zweimal bei Schließung und Öffnung eines Ringes stattfinden muß.

Threo- und Erythro-Form unterscheiden sich nämlich bei symmetrischer Substitution wie beim Threit und Erythrit dadurch, daß in ersterem, der rac-Form, beide Zentren gleichen, in letzterem, der meso-Form, entgegengesetzten Drehsinn besitzen. Ein Platzwechsel der Hydroxyle an beiden Asymmetriezentren unter WALDENScher Umkehrung bedeutet daher für den Threit die Bildung des optischen Antipoden, indem sich aus beiden Zentren der Drehsinn ins Gegenteil verkehrt. Beim Erythrit ist letzteres zwar auch der Fall, aber, da es gleichgültig ist, welche Hälfte des Moleküls die D- oder die L-Konfiguration besitzt, bleibt er die unspaltbare Mesoform.

Wenn nun in threo- und erythro-Formen an den mittleren Kohlenstoffatomen zwei verschiedene Substituenten sich befinden, wie bei den 3-Phenylbutanolen-2 und ihren Tosylaten, sind zwar beide Formen in optische Antipoden spaltbar, aber im Prinzip bleiben die Konfigurationsverhältnisse in ihnen die gleichen. Für threo- und erythro-Form stellen sie sich, bei Platzwechsel unter WALDENScher Umkehrung in den üblichen Projektionsformeln nach EMIL FISCHER folgendermaßen dar:



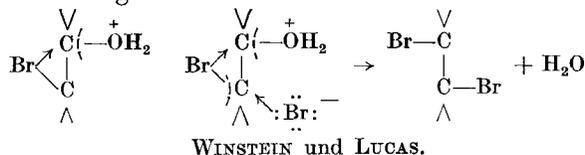
Da strukturell bei der Umlagerung C_α zu C_β wird und umgekehrt, muß man zum Vergleich mit der Ausgangsverbindung nach vollzogenem Platzwechsel die Formeln um 180° in der Papierebene drehen, so daß den Tosylrest tragende Atom wieder über das phenyltragende zu stehen kommt. Man erkennt dann sofort, daß bei der threo-Form der Antipode entstanden ist, bei der erythro-Form die Ausgangskonfiguration.

Vollzöge sich der Platzwechsel ohne Konfigurationsänderung, würde bei der erythro-Form der Antipode entstehen. (Ein Beispiel ist die NAMETKINsche Umlagerung beim Camphenhydrochlorid.)

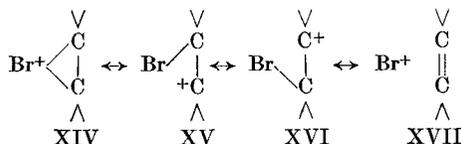
Eine entsprechende doppelte WALDENSEHE Umkehrung haben bereits 1939 WINSTEIN und LUCAS bei der Reaktion von threo- und erythro-3-Brombutanol-2 mit rauchender Bromwasserstoffsäure angenommen. Hier führt sie, letzten Endes unter Erhaltung der Konfiguration, vom threo-Isomeren zum rac.-, vom erythro zum meso-2,3-Dibrombutan. Es ist aber unnötig, dabei im Verlaufe des Reaktionsgeschehens eine cyclische Zwischenstufe

(intermediate) $+ \text{Br} \begin{array}{c} \vee \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ | \\ \text{C} \\ \wedge \end{array}$ anzunehmen.

Ebensogut kann die innermolekulare Wanderung des Broms von 2 nach 3 bei gleichzeitiger Substitution an 3 durch Bromion ein im Reaktionsknäuel sich abspielender Vorgang sein. Die Formel von WINSTEIN und LUCAS²⁷⁾ erscheint dabei nur ergänzt verändert:



Die von WINSTEIN und LUCAS angenommene Zwischenstufe als stabilisiertes Resonanzhybrid aufzufassen:

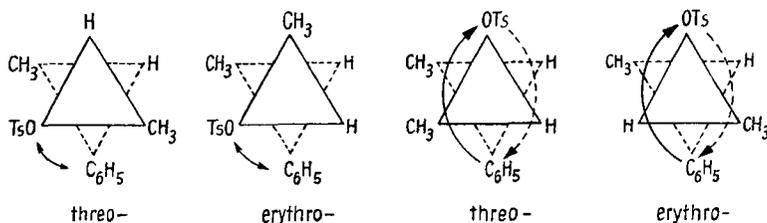


wobei XIV überwiegend, XVII nur minimal beteiligt sein soll, erscheint als unnötiger Schematismus, wobei die Formulierung mit Br^+ lediglich mit Rücksicht auf die Bromoniumhypothese²⁸⁾ gewählt wurde.

²⁷⁾ S. WINSTEIN u. H. LUCAS, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1579 (1939).

²⁸⁾ Von dieser sagt E. S. GOULD (Lit.²⁵⁾ S. 625 Anm. 18): „Man muß den Halogenion-Mechanismus, obwohl er weitgehend akzeptiert ist, sehr zurückhaltend betrachten . . . Es ist stets zu bedenken, daß wenige allgemein akzeptierte organische Mechanismen experimentell so wenig gut gestützt sind.“

Der in der Projektionsformel schematisch vorgenommene Platzwechsel der Gruppen unter Umkehrung bedeutet natürlich nicht, daß der Tausch sich in den darin wiedergegebenen Stellungen vollzieht, bei der threo-Form als trans-, bei der erythro-Form als cis-Stellungen erscheinen. Vielmehr wird sich dabei die Konstellation der beiden Formen insofern gleichen, daß die platzwechselnden Gruppen gleichartig zueinander stehen, also beispielsweise beide entweder in einer versetzten oder in einer extremen trans-Lage sich befinden:



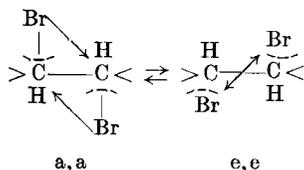
CRAM schreibt seine offenkettigen Formeln stets mit diametralen Lagen von C₆H₅ und OTs wie bei der üblichen Konstellationsschreibweise. Wenn der Platzwechsel sich nur beiderseitig unter Umkehrung vollzieht, ändert sich, wie die Lagen auch seien, an den Konfigurationsverhältnissen nichts.

Bei der Acetolyse der Tosylate wandert das Solvens mit dem Tosylrest, wobei es sich langsamer als dieser selbst, diesen verdrängend, unter diesmal irreversiblen Konfigurationswechsel an das Nachbaratom kettet. Die sterischen Verhältnisse bleiben somit die gleichen wie bei der reversiblen inneren Rückkehr des Tosylrestes.

Grundsätzlich ist ein Platzwechsel unter Umkehrung aus der versetzten wie diametralen Stellung möglich. Das zeigt die reversible Umlagerung von a, a- und e, e-trans-2, 3-Dibrom-trans-Dekalin²⁹⁾, wo die Lagen fixiert sind, in der Schmelze bis zum Gleichgewicht mit geringer Bevorzugung des a, a-Isomeren. In diesem stehen die Bromatome diametral gegenüber, in der e, e-meso-trans-Form liegt die versetzte Stellung vor. Auch hier muß man einen anionischen Platzwechsel annehmen, entsprechend dem Schema einer

²⁹⁾ W. HÜCKEL u. H. WAIBLINGER, Liebigs Ann. Chem. **666**, 17 (1963) und zwar Anhang S. 29. Die Formulierung von C. A. GROB u. S. WINSTEIN, bei welcher der Bromoniumhypothese S. 37 Anm. 25) ein Br positiv, das andere negativ erscheint, ist, zum mindesten bei gleichartig gebundenem Brom, nicht zu rechtfertigen. Helv. chim. Acta **35**, 782 (1952). W. HÜCKEL, H. WAIBLINGER u. H. FELTKAMP, Liebigs Ann. Chem. **678**, 24 (1964) und zwar S. 25–26.

inneren Rückkehr:



Abgesehen von der unterschiedlichen Formulierung von Zwischenprodukt und Übergangszustand kann man vom stereochemischen Standpunkt aus einen unmittelbaren Gegensatz zwischen der Auffassung von CRAM und der hier gegebenen Darstellung in folgendem sehen. Nach CRAM erfolgt die Racemisierung der threo-Form am Einzelmolekül, das bei der ersten Reaktionsstufe, dem unter WALDENscher Umkehrung erfolgenden Ringschluß, im cis-dimethylierten Dreiring in eine unspaltbare Mesoform übergegangen ist. In einer zweiten Stufe wird bei Öffnung des Ringes an dem C-Atom, das beim Ringschluß sich nicht betätigt hatte, unter WALDENscher Umkehrung ein Asymmetriezentrum erzeugt, aber, da das Ring-Molekül optisch inaktiv war, mit gleicher Wahrscheinlichkeit als Rechts- und Linksform. Aus dem Einzelmolekül entsteht so freilich eine optisch aktive Form, aber aus der Mehrzahl von Molekülen, wo die Wahrscheinlichkeitsrechnung gilt, ein Racemat. Bei der hier gegebenen Erklärung bleibt dagegen das Einzelmolekül der threo-Form optisch aktiv, indem es sich direkt, d. h. ohne Zwischenstufe, in den Antipoden verwandelt. Dieser ergibt mit einem zweiten Molekül, das noch unverändert geblieben ist, das Racemat. Hat sich die Hälfte der Moleküle umgewandelt, liegt das stöchiometrische racemische Gemisch vor, das, einmal entstanden, wegen der Reversibilität der Umwandlung, welche bei gleicher Konzentration mit derselben Geschwindigkeit von rechts nach links, wie von links nach rechts verläuft, erhalten bleibt. In der Erythroform dagegen, als einer unsymmetrisch gemachten und dadurch optisch aktiv gewordenen Mesoform, bleibt infolge der einstufig verlaufenden Umkehrung des Drehsinns an beiden Kohlenstoffatomen das Einzelmolekül auch optisch aktiv, in gleichem Sinne wie das Ausgangsmaterial, also auch die Moleküle in ihrer Gesamtheit.

Zweistufigkeit erfordert einen Ringschluß, Einstufigkeit nicht. Doppelte WALDENsche Umkehrung findet jedenfalls statt.

2. Phenoniumion als Zwischenstufe ?

Die Stereospezifität einer Solvolysereaktion hat zur Erfindung der Phenoniumstruktur geführt und ist stets als schwerwiegender Beweis sowohl für diese selbst wie für ihre relative Stabilität in einer Zwischenstufe gewertet worden. Diese Karte sticht nach den oben gemachten Überlegungen nicht mehr. Nun ist es aber, nachdem einmal das Phenonium-Ion geboren war,

nicht bei diesem einen Beweis geblieben. Denn man hat es alsbald auch zur Erklärung der Wirkungen von Aryl auf β -ständige Säurereste zu verwerthen gesucht. Solche sind einwandfrei festgestellt und geben sich zumal bei Solvolysereaktionen kinetisch zu erkennen. Man hat diese Besonderheiten mit Hilfe der Phenonium-Hypothese zu erklären versucht und solche Erklärungen umgekehrt als Beweis für die Existenz von Phenonium-Ionen angesehen.

Allerdings ist man sich darüber einig, daß die Solvolyse eines beliebigen β -arylsulfonylierten Carbinols oder β -Halogenids nicht über ein in interner Umwandlung begriffenes Molekül verlaufen muß (vgl. S. 47). Sehr wohl kann dabei, entsprechend den darüber von WINSTEIN³⁰) angestellten Überlegungen, das Molekül als „external ion pair“ oder als vollständig ionisiertes Molekül reagieren. Für diese Reaktionsweisen gelten die strengen stereospezifischen Forderungen einer „internal return“ nicht mehr, und es braucht dabei kein Phenoniumion mitzuspielen. Darauf weisen auch die bei den Tosylaten der isomeren 3-Phenylbutanole-2 zu wenigen Prozenten verlaufenden Nebenreaktionen (die Nebenreaktion einer E1-Abspaltung sei dabei beiseite gelassen). Bei für eine innere Rückkehr sterisch oder elektronisch ungünstig gebauten Molekülen können nun diese in den anderen möglichen Stufen der Ionisierung³⁰) sich vollziehenden Vorgänge, je nach Art des Lösungsmittels in verschiedener Weise, zur Hauptreaktion werden. Wie sie im einzelnen verlaufen und zu welchen Produkten sie führen, darüber sind für jedes Substrat und jedes Lösungsmittel besondere Überlegungen anzustellen.

Obwohl die Entbehrlichkeit einer Phenonium-Zwischenstufe für solche Fälle offen zugegeben wird, hat man in weniger klar liegenden Fällen, im Glauben an die Existenz eines Phenoniumions und seiner Bildung als treibende Kraft, es weiterhin Betrachtungen zugrunde gelegt, um Reaktionsverläufe wie Geschwindigkeitsverhältnisse bei β -ständigem Aryl zu verstehen. Allerdings konnte in einigen Fällen gezeigt werden, die man so erklären zu können geglaubt hatte, daß doch nur klassische Ionen beteiligt sein können und überbrückte Ionen nicht in Frage kommen³¹).

Unerachtet solcher negativen Beweise muß man sich vom theoretischen Standpunkt aus noch weiter mit dem Phenonium-Ion auseinandersetzen, denn es hat sich in anderen Fällen als Zwischenstufe noch nicht experimentell ausschließen lassen. Dabei sind zwei Gesichtspunkte zu erörtern, nämlich erstens seine Bedeutung für die Kinetik und zweitens seine nicht klassische Struktur. Allgemein ist zu dem Punkte, daß sich bisher mehrfach kein Wider-

³⁰) S. WINSTEIN u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. **78**, 328 (1956) und zwar auf S. 329 linke Spalte.

³¹) C. J. COLLINS u. W. A. BONNER, J. Amer. chem. Soc. **75**, 5372 (1954); **77**, 92, 99 (1955); C. J. COLLINS, W. A. BONNER u. C. T. LESTER, J. Amer. chem. Soc. **81**, 466 (1959).

spruch mit der Erfahrung ergeben hat, daran zu erinnern, daß Reaktionsmechanismen, die formal zu richtigen Ergebnissen führen, dennoch nicht richtig zu sein brauchen. Erinnerung sei nur an die Dreiringhypothese von ZELINSKY¹³⁾ bei der Pinakolin- und Retropinakolinumlagerung, die viele Beobachtungen leicht verständlich zu machen scheint, aber dennoch nicht das Richtige trifft. Diese Erinnerung ist auch deshalb angebracht, als sie eine nicht nur äußerliche Ähnlichkeit mit der Phenoniumhypothese insofern aufweist, indem sie mit einem Dreiring arbeitet.

3. Kinetische Beweise ?

Als Beweis für eine Zwischenstufe an sich, als die dann das Phenonium-Ion gewählt wird, ist neben der Stereospezifität vor allem die Kinetik bestimmter Solvolysen gewertet worden. Es wird vielfach angenommen, daß eine Zwischenstufe sich dadurch zu erkennen gäbe, daß die Reaktionsgeschwindigkeit größer als gewöhnlich ist, und zwar um so mehr die normale übertrifft, je stabiler sie sei. Die Begründung dafür soll ihre Resonanzstabilisierung sein. Doch zeigen die grundlegenden Ausführungen von WHELAND³²⁾ eigentlich, wenn man sie richtig liest, daß eine Entscheidung auf kinetischer Grundlage nicht möglich ist, und dieser stellt daher obige Behauptung auch nicht auf. Aber im Hinblick auf die oben erwähnte, weit verbreitete Meinung muß genauer, als es WHELAND tut, der kinetische Gesichtspunkt erörtert werden.

WHELAND ist der Ansicht, daß bei jeder Reaktion sich ein Resonanzhybrid ausbilde. Über die Zweckmäßigkeit dieser Auffassung kann man streiten; sie ist aber für die Kinetik nicht wesentlich. Hierfür sind vielmehr die von ihm gegebenen Energieprofile maßgebend. Das Resonanzhybrid kann dabei entweder als „activated complex“, als Übergangszustand mit Energiemaximum, oder als Zwischenzustand mit relativem Energieminimum, auftreten. Nur für den ersten Fall behauptet er (S. 419) einen Zusammenhang zwischen Energie des Hybrids und Reaktionsgeschwindigkeit: „We can predict that, of two similar reactions, the one involving the activated complex which is stabilized to the greater extent with respect to the reactants (by factors like electrostatic interactions or resonance) will proceed at the faster rate.“ Diese Behauptung ist richtig, läßt sie doch durch die Beschränkung auf ähnliche Reaktionen auch dem Einfluß der Aktionskonstanten bzw. des Entropiefaktors auf die Reaktionsgeschwindigkeit Raum, zumal zum Schluß unter vorhergehendem Hinweis auf die Entropie

³²⁾ G. W. WHELAND, *Resonance in organic Chemistry*, S. 525, auch S. 419, J. Wiley and Sons, Inc., New York; Chapman and Hall, Ltd., London 1955.

noch gesagt wird: „A quantitative theory of reaction rates is, however, still a goal for future achievement.“

Für einen Reaktionsverlauf mit Zwischenstufe weist das Energieprofil für diese eine Mulde mit flachem Energieminimum auf (S. 525, Fig. 8.2). Die Reaktionsgeschwindigkeit ist aber nicht durch dessen relative Höhe, sondern durch die Höhe des davor liegenden Buckels als Maß für die Aktivierungsenergie bestimmt, worauf WHELAND nicht ausdrücklich hinweist, wohl weil er es für selbstverständlich hält. Zwischen der Höhe dieses Buckels und der Tiefe der Mulde — ob es sich nun nur um eine solche, ein tieferes Tal oder gar eine Schlucht handelt, ist gleichgültig — besteht nun aber kein ursächlicher Zusammenhang. Deswegen ist es auch nicht möglich, einen Zusammenhang zwischen Bildungsgeschwindigkeit und Stabilität eines Zwischenzustandes (intermediate) zu konstruieren, um so weniger, als dabei noch der Entropiefaktor mitspielen kann. WHELAND versucht das auch nur andeutungsweise nicht und sagt allgemein im Hinblick auf den Unterschied von „activated complex“ und „intermediate“ nur: „The two extreme situations are, however, not sharply distinguished from each other.“

Wenn er anschließend auf den Nachweis von Zwischenstufen zu sprechen kommt, findet sich dabei kein Hinweis auf eine Lösung auf kinetischem Wege. Vielmehr zeigt das zunächst von ihm gewählte Beispiel der Acetolyse des Tosylats vom 3-Phenylbutanol-2, daß er hier nur die Stereospezifität der Reaktion als Beweis für die Existenz des Phenoniumions ansieht, wofür noch der Hinweis auf die kritischen Arbeiten von COLLINS³¹⁾ spricht: „the conclusions reached by CRAM are not generally valid for even closely analogous reactions“.

Die Meinung, daß eine allgemeine Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Stabilität einer Zwischenstufe bestehe, kann aus zwei Gründen sich verbreitet haben. Einmal kann die für einen „activated complex“ von WHELAND unter gewissen Einschränkungen aufgestellte richtige Folgerung schematisch auf den Zwischenzustand = „intermediate“ übertragen worden sein. Dann kann auch dahin der Umstand mitgewirkt haben, daß unglücklicherweise für beide die Vorstellungsweise des Resonanzhybrids in Anspruch genommen wird und ein Hybrid energieärmer sein soll als die Grenzstrukturen, die sich freilich für Übergangszustände nicht exakt formulieren lassen (weshalb die Auffassung von aktivierten Übergangszuständen als Hybride überhaupt nicht zweckmäßig und nicht gerechtfertigt erscheint, was aber hier nicht weiter diskutiert zu werden braucht).

Da somit allgemein keinesfalls ein kinetischer „Beweis“ weder für die Existenz einer Zwischenstufe noch für deren Stabilisierung einer solchen durch eine bestimmte Hybridstruktur erbracht werden kann, stehen die „Beweise“ für die Phenoniumstruktur durch Vergleiche von Reaktionsge-

schwindigkeiten, bei denen verschiedenartig substituierte Phenyle wandern oder sich sonst an der Solvolyse beteiligen, auf tönernen Füßen.

Sofern man die Wechselwirkung zwischen Aryl und Säurerest in β -Stellung, welche zu Geschwindigkeitserhöhung führt, lediglich als „participation“ bezeichnet, ist alles in Ordnung. Sobald man darüber hinaus als Folge einer solchen Wechselwirkung eine erhöhte Stabilisierung des Phenoniumions ansieht, verläßt man den Boden der Tatsachen. Allerdings läßt sich ohne exakten Beweis eine solche Stabilisierung bei erhöhter Geschwindigkeit infolge geeigneter Phenylsubstitution verstehen. So reagiert das 3-*p*-Anisylbrosylat ungefähr um 2 Zehnerpotenzen mal so rasch bei der Acetolyse als die entsprechenden threo- und erythro-Phenylderivate. Da der Anisylrest in seiner Methoxylgruppe ein einsames Elektronenpaar besitzt, das unter Entaromatisierung des Kerns für die Bildung des Dreirings im Phenoniumion zur Verfügung gestellt werden könnte, nimmt man an, daß es auch wirklich dazu verwendet wird. So hat man die höhere Reaktionsgeschwindigkeit zu der Erhöhung der Stabilität der Zwischenstufe über eine rein kinetische, für sich allein nicht haltbare Begründung hinaus in Beziehung gesetzt. Doch darf man deswegen noch lange nicht behaupten, daß „die Reaktion mit größter Wahrscheinlichkeit über das Anisonium-Ion als Zwischenstufe verläuft³³⁾“. Denn eine Elektronenlockerung im aromatischen Kern, wie sie die Methoxylgruppe auch sonst bewirkt, würde an sich schon eine anionische Wanderung des Phenylkerns begünstigen, ohne daß deswegen zwei Elektronen ganz aus dem Kern herausgezogen werden müßten. Wo eine solche nicht stattfindet, bleibt freilich der indirekte Einfluß auf eine Reaktionsfähigkeit bzw. Ionisierung des Säurerestes, eine besondere „participation“ ohne Annahme des Phenoniumions, noch unerklärt, was als Hinweis auf seine Existenz gewertet werden könnte.

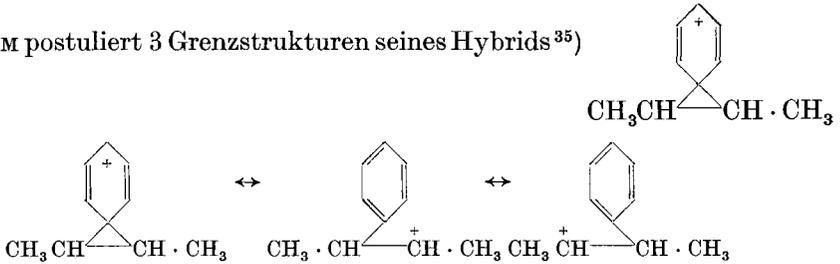
3. Struktur des Phenoniumions und Mesomerie

Deshalb ist erforderlich, unabhängig von jeder kinetischen Begründung, die für das Phenoniumion angenommene Struktur näher zu betrachten. Allgemein wird deren Stabilität durch Vorliegen eines Resonanzhybrids begründet. Die dafür als Grenzformeln aufzufassenden Strukturen werden von CRAM²²⁾ und WINSTEIN³⁴⁾ zwar ähnlich geschrieben, lassen aber gleichwohl einen charakteristischen Unterschied erkennen, der nicht ganz unwesentlich ist.

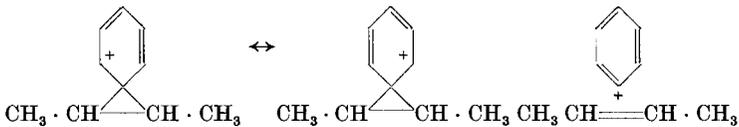
³³⁾ Lit.²⁵⁾ S. 693.

³⁴⁾ S. WINSTEIN, M. BROWN, K. C. SCHREIBER u. A. H. SCHLESINGER, J. Amer. chem. Soc. **74**, 1140 (1952).

CRAM postuliert 3 Grenzstrukturen seines Hybrids³⁵⁾

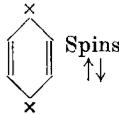


WHELAND³⁶⁾ hat noch zwei bicyclische Spiro-Strukturen, WINSTEIN³⁴⁾ diese auch und noch eine „no bond“-Struktur hinzugefügt:

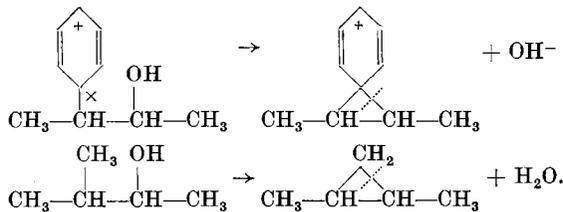


Da sie das Wesentliche bei der Auffassung der wahren Struktur als Hybrid nicht betreffen, mögen sie unberücksichtigt bleiben.

Ergänzend kann man aber eine etwas andersartige Ableitung der von CRAM benutzten Formeln geben, indem man seine bicyclische Spiro-Struktur zur DEWAR-Struktur des Benzols in Beziehung setzt.



Formal kann man sich diese in dem Sinne reagieren denken, daß das obere Elektron des locker bindenden Paares $\times \times$ an das Anion abgegeben, das untere zur Bindung an das β -ständige C nach dessen Ionisierung verbraucht wird. Dann kann man nämlich das Phenyl in klassischem Sinne wie ein Methyl anionisch wandern lassen, und dabei als Zwischenstufe einen Dreiring entsprechend der Hypothese von ZELINSKY annehmen, der dann auf der rechten oder linken Seite „aufgehen“ kann:

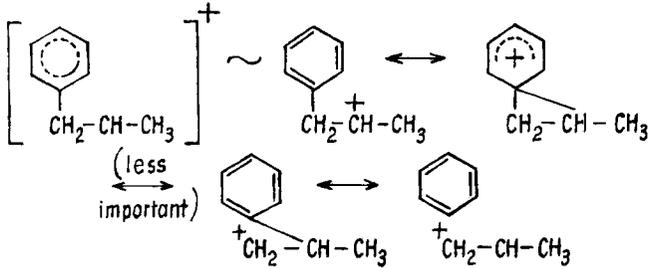


³⁵⁾ Manchmal wird ohne nähere Begründung der Dreiring darin mit punktierten Linien geschrieben: A. STREITWIESER, Lit.¹⁶⁾ S. 148 Formeln CC, dagegen S. 145 Formeln CXCIH und CXCIK, sowie S. 147 CIC nicht. Vgl. S. 36.

³⁶⁾ G. W. WHELAND, Resonance in organic chemistry, S. 527.

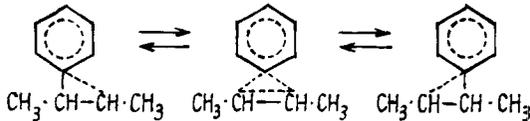
Die Analogie beider Vorgänge wird hier offensichtlich.

WINSTEIN³⁴⁾ formuliert das Resonanzhybrid, das bei der Solvolyse von 1-Phenylpropanol(-2)-tosylat entstehen soll (keine innere Rückkehr):



Von den Grenzformeln CRAMS ist nur eine klassisch, nämlich diejenige, in welcher der Dihydrobenzolring als Bestandteil des Spiransystems erscheint, bei WINSTEIN ebenfalls nur eine, hier aber die des normalen sekundären Ions. Alle übrigen Formeln enthalten eine vom Sechsring „abgewinkelte“ Valenz, sind also nicht klassisch; bei WINSTEIN ist überdies der Dreiring wegen seiner Unsymmetrie — die Hypotenuse ist länger als die Katheten — nicht klassisch. Dadurch erreicht er aber, daß in allen seinen Formeln das phenylierte Kohlenstoffgerüst seine normale Lage zum Benzolring einnimmt, die sich auf dessen verlängerter Diagonale befindet. Dies ist bei keiner der CRAMSchen Formeln der Fall, denn für diese ist typisch die Abwinkelung der Valenzen senkrecht zur Ringebene und unerlässlich für die Spiranstruktur des Phenoniumions.

Einmal³⁷⁾ schreibt WINSTEIN ein Gleichgewicht zwischen seiner Resonanzstruktur und der von CRAM:



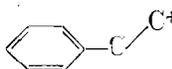
Die Hypotenuse seines Dreirings erscheint hier punktiert, ebenso wie in einer analogen Formel mit dem Anisylrest. Auch der CRAM-Dreiring ist punktiert geschrieben. Sonst benutzt WINSTEIN wie CRAM den Strich als Symbol der Bindung im Dreiring. Dem Unterschied zwischen seiner Formulierung und der von CRAM gibt er nur mit den Worten Ausdruck „it is being not clear how many intermediate species require explicit mention“.

Unter den Grenzformeln von CRAM läßt die klassische eine Besonderheit erkennen, die den WINSTEINschen Formeln fehlt, nämlich die Verschiebung der positiven Ladung auf den veränderten Phenylkern, die in den WINSTEINschen Formeln nicht deutlich zum Ausdruck kommt. Diese Ladungsverlage-

³⁷⁾ Lit.³⁴⁾ S. 1144 Formeln XII, XIII, XIV.

rung deutet auf ein Abziehen der Elektronen in Richtung auf den negativen Substituenten hin. Dies bedeutet eine Verstärkung der Polarität der C^+-X -Bindung; sie macht damit verständlich, weshalb man dazu neigt, in überbrückten Ionen dem Phenyl das Zeichen einer $+$ -Ladung zu geben (S. 47, 53). Das darf aber nicht dazu verleiten, einem anionisch wandernden Aryl als Ganzes gegenüber den Kohlenstoffatomen, zwischen denen es den Platz wechselt, positive Aufladung zuzuschreiben, denn es nimmt ja bei der Wanderung letztlich seine beiden Bindungselektronen mit und wechselt weder als Phenylradikal noch als Phenylkation den Platz.

Die Gegenüberstellung der Gruppen von Grenzformeln, mit deren Hilfe CRAM und WINSTEIN die wahre Struktur ihres Resonanzhybrids umschreiben, zeigt ebenso wie die Bemerkung WINSTEINS: „how many intermediate species require explicit mention“, wie hypothetisch nicht nur diese Formeln sind, sondern auch diejenige des Hybrids ist. An sich erfüllen die Grenzformel-Gruppen die Voraussetzung für Mesomerie, nämlich gleiche Atomlagen, doch sind diese von Gruppe zu Gruppe verschieden und beidemal nicht die Lagen klassischer Strukturen. Die erheblichen Abweichungen davon machen die konstruierten Grenzformeln samt und sonders ungeeignet, um aus ihnen auch nur einigermaßen sichere Anhaltspunkte für ihre Energien zu gewinnen, deren ungefähre Kenntnis nötig ist, um das Näherungsverfahren der „Valence-Bond“-Methode anzuwenden. Auch wenn man gar nicht daran denkt, mit dieser zu arbeiten, ist sie auch für den Vergleich mit den

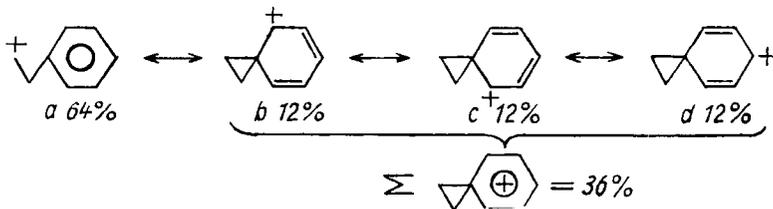
klassischen Ionen  erforderlich, über welche die Reaktionen auch laufen können. Hierbei ist man, ohne im einzelnen die Energieverhältnisse zu erörtern, nur aus dem Glauben an die Existenz von Phenoniumionen heraus zu dem Schluß gekommen, daß diese dort, wo man sie auf Grund hoher Reaktionsgeschwindigkeiten postulieren zu müssen glaubt, energieärmer sein müßten als jene. Eine eingehendere Überlegung darüber, soweit sie bei den unsicheren Anhaltspunkten möglich ist, gibt aber folgendes Bild.

Die klassischen Ionen enthalten den ungestörten, genauer, wegen der Wechselwirkung mit der nur wenig entfernten positiven Ladung verhältnismäßig wenig beeinflussten aromatischen Kern mit seiner hohen Mesomerieenergie. In den Phenoniumionen ist daher eine enorme Stabilisierung ihres Resonanzhybrids gegenüber den Grenzformeln erforderlich. Ganz grob kann man für diese folgende Schätzung machen. Zunächst ist gegenüber den klassischen Strukturen zur Herstellung der anormalen Atomlagen Energie aufzuwenden, deren Größe sich nicht angeben läßt. Dazu kommt der Energieüberschuß, den der Dreiring gegenüber der offenen Kette besitzt, für den normalen der CRAMSchen Formel also rund 10 kcal pro CH_2 -Gruppe, 30 kcal für die drei Ringbindungen, für den verzerrten der WINSTEINSchen Formel

erheblich mehr. Der Energieunterschied zwischen dem aromatischen Kern der klassischen Ionen und der CRAMSchen „Dihydrobenzolfornel“ könnte ungefähr dem Energieunterschied zwischen der Mesomerieenergie des aromatischen Kernes und dem der DEWAR-Formel (S. 48) allein betragen; da das „Gewicht“ der letzteren rund 20% ausmacht, das sind $\frac{1}{5}$ der Gesamtmesomerieenergie von rund 40 kcal, kommen dafür wieder etwa 30 kcal heraus. Bei der Unbestimmtheit der WINSTEINSchen Formeln hinsichtlich des Sechsrings läßt sich darüber gar nichts sagen, doch muß er geringer sein als bei der Formel von CRAM, was teilweise durch die höhere Energie des verzerrten Dreirings wieder aufgewogen wird. So sind nach dieser ganz groben Überschlagsrechnung für den Überschuß der Grenzformel-Energien über die klassischen 40–60 kcal einzusetzen. Dieser muß als Mesomerieenergie infolge Hybridisierung wieder aufgebracht werden, wenn klassisches und nichtklassisches Ion nur wenig verschiedene Energie besitzen sollen. Es ist nun nicht gerade wahrscheinlich, daß die Delokalisierung der positiven Ladung im nichtklassischen Ion einen so großen Energiebetrag aufbringen kann.

M. SIMONETTA und S. WINSTEIN³⁸⁾ haben denn auch versucht, unter Präzisierung der Bindungsverhältnisse des Sechsrings im Sinne von CRAM, die Delokalisierungsenergie bei 1,3-Wechselwirkung zwischen positiver Ladung am β -C-Atom und einem π -Elektronensystem nach der molecular-orbital-Methode zu berechnen. Sie vergleichen dabei das β -ständige Phenyl mit der β -ständigen Doppelbindung im Homoallylssystem. Für das aromatische System ist freilich die Berechnung so wenig im einzelnen ausgeführt, daß man sich von der Genauigkeit der Kalkulation kein Bild machen kann, und insbesondere für das 3,4- und 4,5-Intraphenylintegral der Wert 0,89 β nicht ohne weiteres nachprüfbar ist.

Die benutzten Grenzformeln sehen hierbei wieder etwas anders aus als sonst. Sie enthalten einen gleichseitigen Dreiring, der vom Phenyl einseitig abgewinkelt ist, und auch die Seitenkette des sekundären Ions ist abgewinkelt, so daß keine der Grenzformeln mehr klassisch ist. Für die Beteiligung der Einzelstrukturen werden folgende Beträge angegeben:



³⁸⁾ M. SIMONETTA u. S. WINSTEIN, J. Amer. chem. Soc. **76**, 18 (1934). Über eine neuere Rechnung.

Für dieses Resonanzhybrid wird eine Resonanzenergie von 4 kcal im günstigsten Falle berechnet gegenüber 6 kcal für das Homoallylsystem. Abgesehen von Zweifeln, die man in die Einzelwerte setzen kann (daß d ebenso viel beiträgt wie b und c, ist schon merkwürdig), bleibt unklar, wieso bei der hohen Mesomerieenergie des aromatischen Ringes die beim Phenyl gewonnene Delokalisierungsenergie nur um 2 kcal kleiner ist als bei einer Doppelbindung.

Weiter entspricht, wie bereits bemerkt, die Struktur $+ \text{---} \langle \text{---} \rangle$ nicht derjenigen des klassischen Ions. Durch die Abwinkelung der Valenz ist die positive Ladung viel näher an den Benzolkern herangebracht als in diesem. Die Wechselwirkung wird zwar für verschiedene Abstände zwischen 2,5 Å (normale β -Stellung) und 1,5 Å (normaler Dreiring) berechnet, wobei ein Maximum in der Überlappung der orbital bei 1,95 Å herauskommt, aber dennoch wird der Dreiring als Cyclopropanring geschrieben (im Homoallylsystem dagegen nicht). Welche Deformationsenergie in der Seitenkette gegenüber den normalen Atomlagen aufzuwenden ist, bleibt unbekannt und geht nicht in die Rechnung ein; um ihren Betrag ist die gewonnene Delokalisationsenergie zu vermindern. Auf die Unsicherheit von Zahl und Art (species) der benutzten Grenzstrukturen weist auch der oben zitierte Satz (S. 49) daß es nicht klar ist, wie viel und welche Arten von ihnen man zugrunde legen müsse.

Läßt man aber einmal alle Bedenken gegen die Rechnungen von SIMONETTA und WINSTEIN beiseite und unterstellt, daß ihr Ergebnis richtig ist, so stellt man fest, daß das Optimum des Abstandes zwischen 1,3-C-Atomen, von denen eines eine positive Ladung trägt, bei 1,95 Å liegt; das ist fast der Wert, der sich für die Hypotenuse des rechtwinkligen Dreiecks der WINSTEINschen Formel ergibt (2,1 Å). Bis auf diesen Abstand werden sich also die normalerweise 2,5 Å entfernten 1,3-Atome zu nähern versuchen, falls dem nicht Wechselwirkungen von Substituenten dem entgegenstehen; jedenfalls ist der normale Abstand in einem Cyclopropanring viel ungünstiger. Daraus folgt, daß ein solcher im Phenoniumion nicht vorliegen kann. Bei zwei Kohlenstoffatomen im Abstand von 1,95 Å, der gegenüber der normalen Bindung eine Dehnung von 30% bedeutet, kann man weder von einer σ -, noch von einer π -, noch von einer „Bananen-Bindung“ sprechen. Man darf daher auch nicht das Symbol für eine σ -Bindung benutzen und den „Dreiring“ auch nicht sterisch wie einen Cyclopropanring behandeln. Nichts ist freilich dagegen zu sagen, wenn die zweifellos vorhandene starke Wechselwirkung zwischen den Atomen 1 und 3 durch eine punktierte Linie angedeutet wird, wie es WINSTEIN manchmal tut. Bestehen doch solche, bindende Kraft besitzende Wechselwirkungen zwischen 1,4-Atomen, was

beispielsweise in der DEWARSchen Grenzformel für das Benzol zum Ausdruck gebracht werden kann.

Der Schluß, daß aus kinetischen Gründen das berechnete Resonanzhybrid eine relativ stabile Zwischenstufe sein müssen, ist, wie früher (S. 45) ausgeführt, nicht bindend.

Die Schwierigkeiten der hier vorgenommenen qualitativen und versuchsweise quantitativen Schätzungen, in welche die Verschiedenheit der vermeintlichen kanonischen Strukturen eingeht, zeigen, auf wie unsicherem Boden man sich bei der Erfindung der fiktiven Grenzstrukturen bewegt. Somit kann man berechnete Zweifel in das Ergebnis von Überschlagsrechnungen der hier durchgeführten Art setzen. Ebenso darf man füglich bezweifeln, ob sich Grenzformeln wie die dabei benutzten überhaupt als kanonische Strukturen eignen.

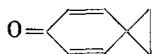
Über diesen Zweck hinaus unterlegen ihnen nun aber CRAM wie WINSTEIN noch mehr oder weniger offen einen weiteren Sinn, wobei der Schwerpunkt, der unterschiedlichen Schreibweise entsprechend, nicht an der gleichen Stelle liegt.

Bei CRAM ist er in der Dihydrobenzolformel zu suchen. Durch diese gewinnt er aus dem aromatischen Kern die „Valenz“, die er für eine intermediäre Dreiringstruktur braucht, aber in einem gesättigten Rest erst nach Abspaltung eines Protons zur Verfügung steht. Er braucht diese Struktur, weil sie seiner Meinung nach die einzig mögliche Erklärung für die Stereospezifität der Phenylwanderung beim 3-Phenylbutanol-2-tosylat bietet. Diese Grenzstruktur wird damit gleichzeitig eine Reaktionsformel zur Wiedergabe sterischer Eigentümlichkeiten. Die anderen „Grenzstrukturen“ lassen dabei andere Reaktionsmöglichkeiten offen.

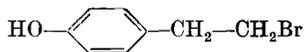
Der Wunsch, in einer Formel gleichzeitig Strukturbeziehen und Reaktionsweisen eines Moleküls erkennen zu können, führt hier wie auch sonst öfters in ein Dilemma. Die klassischen „Strukturformeln“ für mesomere Verbindungen, die heute als solche ausgedient haben und nur noch als fiktive Grenzformeln gelten können, sind gleichwohl als Reaktionsformeln — denn sie sind ja zuerst aus Reaktionen hergeleitet — immer noch brauchbar, wenn man auch nicht behaupten darf, daß die Reaktionen „über sie verliefen“. Richtig ist nur die Aussage, eine Verbindung reagiere „im Sinne“ einer Formel, die heute nur mehr als Grenzformel eine theoretische Bedeutung hat. In diesem Sinn wollen auch CRAM und WINSTEIN ihre vermeintlichen Grenzformeln aufgefaßt wissen.

Die Dihydrobenzolgrenzformel von CRAM ist freilich in dieser Hinsicht keine vollständig befriedigende Reaktionsformel, weil eine besondere Reaktionsfähigkeit des Phenyls, die man aus ihr herauszulesen geneigt sein

Einen Schritt auf diesem Wege bedeutet die Synthese des unbeständigen Spiroketons



aus dem p-hydroxylierten Phenyläthylbromid



durch alkalisiertes Aluminiumoxydhydrat⁴⁰⁾. Als ein Beweis für das Auftreten eines analog konstituierten Phenoniumions kann es jedoch insofern nicht gewertet werden, als es sich bei der Bildung dieses Ketons um ein im Zustande der Phenol-Diënon-Umlagerung befindliches, also besonders reaktionsfähiges Molekül handelt, in dessen Anion das zur Bildung des Dreirings erforderliche Elektronenpaar disponibel ist. Dieses müßte bei der Bildung eines Phenoniumions aus dem festgefügteten aromatischen Kern herausgeholt werden und steht auch in einem Phenoläther, wie dem Anisylrest, nicht ohne weiteres zur Verfügung. Wegen der bei einer Wanderung von Arylen sehr viel ungünstigeren Energieverhältnissen ist die Herstellung eines dem Phenoniumion weitgehend analog konstituierten Moleküls ohne Kenntnis der Energieverhältnisse noch ebensowenig ein Beweis für das Auftreten des Ions als Zwischenstufe wie die Beobachtung von Verbindungen mit Cyclopropanring bei einigen WAGNER-MEERWEIN-Umlagerungen für die Dreiringhypothese ZELINSKYS.

Der Umstand, daß gerade WINSTEIN Versuche zur Synthese des Spiranringensystems unternommen hat, scheint, ebenso wie sein Versuch zur Berechnung der Resonanzenergie, zu zeigen, daß er neuerdings dazu neigt, die von CRAM angenommenen Atomlagen im Phenoniumion zu akzeptieren. Seine eigenen Formeln geben der Forschung keine so klaren präparativen Hinweise. Stattdessen laden sie aber dazu ein, die teilweise zweifellos manchmal recht eigenartigen Beziehungen zwischen aromatischem Kern und dem β -C-Atom einer Seitenkette zu verfolgen.

Bei keiner der hypothetischen Formeln ist es möglich, das „Gewicht“ der einzelnen Strukturen gegeneinander abzuschätzen. Was für „Gewicht“ man ihnen zulegen will, richtet sich nach den Gesichtspunkten, unter denen man sie jeweils betrachtet, d. h. was an reaktivem Verhalten man aus ihnen herauslesen will.

Festzustellen ist: Bisher ist noch kein einziger bündiger Beweis für die Existenz von Phenonium-Ionen gefunden, und keine Beobachtung bekannt, die nicht auch auf andere Weise gedeutet werden könnte. Die Lage ist mithin dieselbe wie bei den nichtklassischen gesättigten Kationen, ungeachtet

⁴⁰⁾ R. BAIRD u. S. WINSTEIN, J. Amer. chem. Soc. **79**, 4238 (1957).

der gerade im Hinblick auf das Phenoniumion unternommenen großen Zahl von Versuchen. Doch liegen hier wegen des π -Elektronensystems im aromatischen Ring die Verhältnisse weniger einfach als dort.

III. Rückblick

Die Quelle aller Unsicherheiten und Irrtümer bei der Hypothese von nichtklassischen Kationen und deren Formulierung ist bereits in der Auffassung zu suchen, daß Camphenylion und Isobornylion mesomer seien. Eine falsche Anwendung des Mesomeriebegriffs hat dabei im Verein mit dem Bestreben, bei innermolekularen Umlagerungen noch einen „resonanzstabilisierten“ Zwischenzustand zu suchen, die Verwirrung gestiftet, welche heute auf dem Gebiete nichtklassischer Ionen herrscht und immer wieder zu Veränderungen in ihren Formulierungen Anlaß gibt. Auf Grund der in Abschnitt I und II enthaltenen ausführlichen Diskussion läßt sich jetzt, mit noch einigen Ergänzungen, verstehen, weshalb die Theorie hier unnötige und teilweise in die Irre führende Umwege gemacht hat.

Schuld daran ist, was oben vielleicht noch nicht genügend hervorgehoben worden ist, eine unsachgemäße Anwendung des Begriffes der Mesomerie. Im klassischen Falle reagieren Isobornylchlorid Camphenylhydrochlorid wie tautomere Substanzen, die sich rasch miteinander ins Gleichgewicht setzen wie Keto- und Enolform des Acetessigesters. Bei diesem wird durch Abdissoziieren eines Protons das mesomere Anion gebildet, und die Strukturverschiedenheit des Esters reduziert sich dabei auf eine unterschiedliche Elektronenanordnung bei gleicher Atomgruppierung, die als „Elektronenisomerie“ infolge Mesomerie nicht mehr real ist. Beim Abdissoziieren des Chlors bei Kryptonenreaktionen von Halogeniden wird dagegen ein Kation gebildet, in welchem Labilität der Bildungsverhältnisse herrscht. Während beim Anion des Acetessigesters Labilität lediglich in der Funktion des hinterlassenen einsamen Elektronenpaares, dessen Stellung nicht mehr fixierbar ist, besteht, fehlt ein solches beim Kation in seiner Elektronenlücke. So kommt es, falls es nicht in seiner Struktur als „klassisches Ion“ reagiert, zu Umlagerungen, deren Ergebnis in einer Verschiebung der Elektronenlücke besteht. Dies kann durch Hydridwanderung unter Erhaltung der Struktur oder durch Platzwechsel eines Kohlenstoffatoms mitsamt seinem Elektronenpaar geschehen, wobei dieses nun an anderer Stelle fehlt. Wegen der räumlichen Nähe sind es gewöhnlich in β -Stellung zur Lücke befindliche, d. h. 1,3-Atome, die in Mitleidenschaft gezogen werden, doch können auch transannulare Reaktionen, in seltenen Fällen auch Strukturänderungen noch anderer Art, stattfinden.

Als NEVILLE, DE SALAS und WILSON wegen der Fähigkeit des Isobornylchlorids und Camphenylhydrochlorids nach verschiedenen Richtungen hin,

also tautomer, zu reagieren, von der Mesomerie des durch Abdissoziieren des Chlors gebildeten Kations sprachen, haben sie übersehen, daß die klassischen Ionen aus den beiden Chloriden wegen verschiedener Lage Atome nicht als mesomere Grenzformeln benutzt werden können. Wegen der Leichtigkeit, formelmäßig im Bicycloheptansystem, auch wenn man es räumlich schreibt, eine „Bindung“ zwischen den 1,3-ständigen Atomen 2 und 6 einzufügen, hat man auch später, als man das als „nichtklassisch“ bezeichnete, „mesomere“ Kation formulierte, oft genug nicht darauf Rücksicht genommen, daß eine solche „Bindung“ länger ist als eine normale. Freilich wird sie dabei nur punktiert angedeutet, um mit ebenfalls punktierten Linien zwischen 1 und 6, sowie 1 und 2, im letzteren Fall mit einer Strichvalenz zusammen, die Labilität der Bindungen bei Reaktionen und die Atomwanderung bei der Retro-pinakolinumlagerung zu versinnbildlichen. Symmetrisch wird ein solches Dreieck in den überbrückten acyclischen Ionen von WINSTEIN geschrieben, die gewissermaßen ein „Halt“ auf der Wanderung des Kohlenstoffrestes bei der hypothetischen, aber durch eine Strukturformel ausdrückbaren Zwischenstufe gebieten sollen. Bisher ist aber noch in keinem Falle nachgewiesen worden, daß sich eine wandernde Gruppe auf ihrem Wege „ausruht“⁴¹⁾. Vielmehr haben alle in dieser Richtung unternommenen Versuche für die untersuchten Verbindungen gerade das Gegenteil bewiesen⁴²⁾. Ebensowenig wie eine derartige Stufe bei der Umlagerung eines durch vollständige Ionisierung entstandenen Ions experimentell gestützt ist, existiert sie auch bei der inneren Rückkehr, die als kontinuierlicher Vorgang aufzufassen ist.

Das Problem der nichtklassischen Kationen und dasjenige des Phenoniumions gleichen sich formelmäßig darin, daß man „unerlaubterweise“ 1,3-Kohlenstoffatome durch Bindestriche, die hier gewöhnlich ausgezogen werden, verbindet, und so tut, als sei der Abstandsunterschied zwischen 1,3- und 1,2-Atomen ohne wesentliche Bedeutung. Extrem kommt diese Auffassung in der Spiranstruktur mit klassischem Cyclopropanring, also der „halbklassischen“ Formulierung zum Ausdruck. Die zweifellos vorhandene Wechselbeziehung zwischen den 1,3-Atomen wird hier ins Groteske übertrieben. Zeigt doch schon die grobe Rechnung von SIMONETTA und WINSTEIN, daß es infolge einer solchen zwischen diesen nicht zu einer normalen Bindung kommen kann. Nach einer neueren Rechnung⁴³⁾, welche die inzwischen gemachten Verbesserungen im Rechenverfahren und in den Parametern berücksichtigt, freilich nur für das Homoallylsystem durchgeführt

⁴¹⁾ Vgl. dazu die Diskussionsbemerkung von E. A. C. LUCKEN zu M. E. H. HOWDEN u. J. ROBERTS, *Tetrahedron* **19**, Suppl. 2, 413 (1963).

⁴²⁾ Zum Beispiel J. D. ROBERTS u. J. A. YANCEY, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 5558 (1955); J. D. CRAM u. J. D. KNIGHT, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 5839 (1952).

⁴³⁾ M. E. H. HOWDEN u. J. D. ROBERTS, *Tetrahedron* **19**, Suppl. 2, 403 (1963).

ist, ergibt sich, daß die Verhältnisse noch ungünstiger dafür liegen. Denn für das Homoallylion ergibt sich danach für die Delokalisierungsenergie nur 17% von derjenigen des Allylions, während früher 40% berechnet worden waren. Für Phenyl muß der Wert noch wesentlich niedriger liegen. Von einer lockeren 1,3-Bindung kann somit nicht die Rede sein, sondern man muß lediglich mit einer nicht unbedeutenden Wechselwirkung rechnen. Diese durch eine punktierte Linie symbolisch darzustellen und dadurch von einer normalen 1,2-Bindung zu unterscheiden, ist vernünftig, die Konstruktion eines Cyclopropanrings dagegen falsch.

Die Art solcher 1,3-Beziehungen ist Beziehungen zwischen 1,4-Atomen zu vergleichen, die man früher irreführenderweise als 1,4-Bindung geschrieben hat, beispielsweise im Anthracen zwischen den 9,10-Atomen, wo man sie sogar bewiesen zu haben glaubte, oder auch in der DEWAR-Formel des Benzols. Es handelt sich dabei um deutliche, auch quantenmechanisch erfaßbare Wechselwirkungen bindenden, d. h. das Kohlenstoffgerüst festigenden Charakters, die aber weder in ihrer Art den Normalbindungen entsprechen, noch diese in ihrer Stärke auch nur entfernt erreichen. Sie dürften im allgemeinen nicht ausreichen, das Kohlenstoffgerüst erheblich zu deformieren, so daß sich auch bei ihrem Vorhandensein die Atomlagen nicht wesentlich von den normalen unterscheiden. Dieser Hinweis ist im Hinblick auf die halbklassische Phenoniumion-Formel wichtig, die eine erhebliche Veränderung in den Lagen der Atome im Dreiring gegenüber den Lagen in einer offenen Seitenkette verlangt.

Schreibt man dagegen den Dreiring nach WINSTEIN als überbrücktes Ion, in welchem der Phenylkern mit punktierten Valenzen in Dreieckstellung an die Atome C_α und C_β der Seitenkette, die hier gleichfalls deformiert ist, gekettet erscheint, so ist ein entsprechender Einwand dann nicht mehr stichhaltig, weil ein solches Formelbild das wandernde Phenyl veranschaulichen soll, das sich während der Wanderung nur noch lose mit C_α und C_β , keinesfalls aber mit voller Valenz, d. h. mit 2 Elektronenpaaren verbunden fühlt.

Als Wiedergabe eines vereinfachten Modells des Moleküls in einem Moment während seiner Wanderung ist es anschaulich; es liegt jedoch kein Grund vor, gerade den symmetrischen Zustand der Formel als Struktur einer relativ stabilen Zwischenstufe anzusehen.

Um die Wechselwirkungen zwischen 1,3-Atomen, zumal auch den einer positiven Ladung am β -C-Atom 3 mit dem Kohlenstoffatom 1 und dem Rest des Moleküls, besonders der π -Elektronen, zu erfassen, bedarf es des Rechenverfahrens der molecular-orbital-Methode. Die valence-bond-Methode mit ihren Grenzformeln als Ausgangsbasis ist dafür grundsätzlich unbrauch-

bar, daher auch das irrende Suchen nach Art und Zahl „geeigneter“ Grenzformeln, da man deren Energie ja doch nicht kennt.

Zusammenfassen läßt sich die kritische Sichtung der Hypothesen und Formulierungen über nicht klassische Ionen, wobei vorläufig das Homallysystem mit der verhältnismäßig stärksten 1,3-Wechselwirkung auszuklammern ist, in nachstehenden Thesen.

IV. 10 Thesen

1. Nichtklassische gesättigte Kationen gibt es nicht.
2. Mesomerie (Resonanz) zwischen gesättigten Kationen findet nicht statt.
3. Substituentenwanderungen innerhalb gesättigter Kationen finden anionisch statt
 - a) nach vollständiger Ionisierung,
 - b) nach Bildung eines echten Ionenpaares,
 - c) durch innere Rückkehr.
4. Innere Rückkehr ist eine innermolekulare Substitution unter doppelter WALDENscher Umkehrung.
Eine relativ energiearme Zwischenstufe, die eine eigene Formulierung rechtfertigen würde, tritt dabei ebensowenig auf, wie die Ausbildung eines inneren Ionenpaares stattfindet, da die wandernden Gruppen den gleichen Ladungssinn haben.
5. Ein halbklassisches Phenoniumion mit Cyclopropan-Spiranstruktur existiert nicht.
Weder bei einer Phenylwanderung noch sonst bildet sich ein dem Cyclopropan analoger Dreiring aus.
6. Alle Grenzformeln für vermeintliche Phenoniumionen schweben in der Luft.
7. Phenylwanderungen innerhalb von Kationen finden anionisch nach den gleichen Prinzipien statt wie Wanderungen gesättigter Gruppen.
8. Bei der Wanderung unter innerer Rückkehr wird auch vom Phenyl keine Zwischenstufe durchlaufen.
9. Dreieckstrukturen mit gelockerten Bindungen kommen nur in Übergangszuständen vor: Überbrückte Ionen gibt es nicht.
10. Weder die Bildung einer Zwischenstufe an sich noch deren relative Stabilität steht in einer direkten, eindeutigen Beziehung zur Reaktionsgeschwindigkeit.

Tübingen, Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität Tübingen.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. März 1964.