

FÜNFACH KOORDINierter KOHLENSTOFF

Nichtklassisches Carbokation bewiesen

Ein Streitfall in der Chemie wurde aufgeklärt: Es gibt nichtklassische Carbokationen mit einem fünffach koordinierten Kohlenstoffatom. Die Existenz dieser Carbonium-Ionen wurde seit Langem vermutet und zugleich heftig angezweifelt. Eine Röntgenstruktur-Analyse bestätigt nun ihr Vorkommen.

Chemiker der Universitäten Erlangen-Nürnberg und Freiburg bewiesen die nichtklassische Struktur des 2-Norbornyl-Kations mit ihren Messungen [1]. Für dieses schlug Saul Winstein 1949 eine Strukturformel mit einem fünffach koordinierten Kohlenstoffatom vor, welche die Reaktivität des Norbornyl-Kations erklärte. Bei diesem Carbonium-Ion ist die positive Ladung über mehrere C-Atome als Zweielektronen-Dreizentren-Bindung verteilt.

Der Nobelpreisträger Herbert Charles Brown sträubte sich gegen eine delokalisierte kovalente Bindung. Sein Vorschlag war eine schnelle Umlagerung zweier klassischer Carbokationen, womit er eine jahrzehntelange Debatte eröffnete. Er forderte den nun erbrachten experimentellen Beweis für die vorgeschlagene Symmetrie des nichtklassischen Norbornyl-Kations.

Das Kation, formal aus dem überbrückten bicyclischen Ringsystems des Norbornans (Bicyclo[2.2.1]heptan) abgeleitet, bildet sich intermediär zum Beispiel bei Reaktionen aus Norbornylhalogeniden. Dabei kommt es zu [3,2]- und [6,1,2]-Hydrid-Verschiebungen, die zur Klasse der Wagner-Meerwein-Umlagerungen zählen. Da diese Reaktionen sehr leicht ablaufen, zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Kations bei Raumtemperatur nur ein einziges Signal. Die [3,2]-Wasserstoff-Umlagerung wird bei 173 K so langsam, dass sich dieses Signal in mehrere aufspaltet. Als Ursache für eine weitere Signalaufspaltung bei 115 K wurden zwei Alternativen diskutiert: Entweder wäre das 2-Norbornyl-Kation nichtklassisch und spiegelsymmetrisch oder aber die Wagner-Meerwein-Umlagerung zwischen

zwei klassischen Enantiomeren wäre noch immer sehr schnell, ihre Aktivierungsenergie folglich sehr niedrig.

Den Durchbruch brachten schwach basische Bromoaluminat-Anionen, die das Carbokation im festen Zustand stabilisieren. Das Salz $[(\text{C}_7\text{H}_{11})]^+[\text{Al}_2\text{Br}_7]^- \cdot \text{CH}_2\text{Br}_2$ kristallisierte innerhalb einiger Tage bei 245 K aus Dibrommethan als leicht bräunliche, fast farblose Nadeln aus.

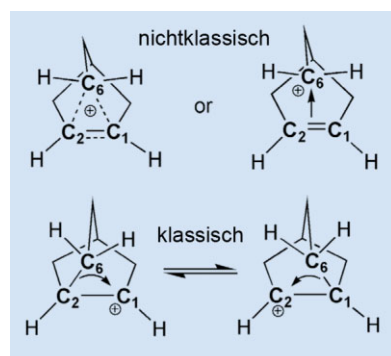


Abb. 1 Das 2-Norbornyl-Kation ist nach den aktuellen Forschungsergebnissen ein nichtklassisches Carbokation mit fünffach koordiniertem C-Atom und delokalisierte Ladung. Die nun widerlegte klassische Betrachtungsweise geht von einem dreibindigem C-Atom und mit sich schnell equilibrierenden Carbokationen aus.

Röntgenstruktur-Aufnahmen zeigten oberhalb von 86 K gut geordnete Anionen, aber völlig ungeordnete Kationen. Die Struktur der Carbokationen ist nahezu kugelförmig, sie können daher leicht rotieren. Bei einer Kühlung unter 86 K kommt es zu einem Phasenübergang, der nach mehrfacher Temperatur-Oszillation auf etwa 40 K komplett abgeschlossen ist. Mit dem Abkühlen wird dem Kristall Energie entzogen, was zum einen der freien Rotation des Carbo-

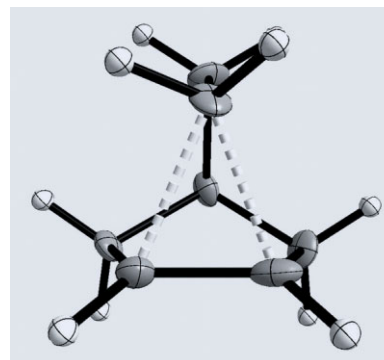


Abb. 2 Ein Modell des 2-Norbornyl-Kations, Grafik: Ingo Krossing.

kations Einhalt gebietet und zum anderen den intramolekularen Umlagerungen.

Die Atomabstände in der Zweielektronen-Dreizentren-Bindung sind deutlich größer als in einer normalen C-C-Einfachbindung. Das fünffach koordinierte Carbokation kann man durchaus als intramolekularen Alken-Komplex eines primären Carbenium-Ions ansehen.

Die Röntgenstrukturanalyse gelang bei früheren Messungen nicht, weil die Zeitskalen nicht passten. Wird nach der Eyring-Theorie aus der berechneten freien Aktivierungsenthalpie die Geschwindigkeit der [6,1,2]-Umlagerung berechnet, ergibt sich eine Halbwertszeit des nichtklassischen Carbokations von 19 Millisekunden bei 115 K und 93 Sekunden bei 85 K. Die Röntgenstrukturanalyse konnte also erst bei der niedrigeren Temperatur erfolgreich sein und das nichtklassische Carbokation als Intermediat experimentell bestätigen.

[1] F. Scholz, D. Himmel, F. W. Heinemann, P. v. R. Schleyer, K. Meyer, I. Krossing, *Science* 2013, 341, 62–64.

Sylvia Feil, Burgdorf

KORREKTUR ZU CHIUZ 4/2013, S. 257

In Abbildung 15 muss es im Kopf der rechten Spalte μg statt mg heißen. Wir danken unseren aufmerksamen Lesern für diesen Hinweis.