

Eine logische Rechtschreibung: Carben-Carbenium* Beitrag zum Problem der Formulierung von Carben

Von J. J. JENNEN

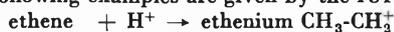
Gevaert-Agfa, Mortsel (Belgien)

Summary

a) The author quotes the previously¹ discussed arguments in favour of the term carbenium ion and also mentions that the IUPAC⁵ now prefers carbenium to carbonium.

b) Among other evidences the nomenclature rule C 82.4 is reported, according to which *an organic cation formed by addition of a proton to an unsaturated hydrocarbon is named by adding "-ium" to the name of the hydrocarbon, with elision of terminal "e" if present.*

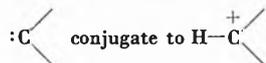
Following examples are given by the IUPAC:



As a logical addition the author gives two further examples:



1) According to rule C 83 *the name carbenium may be used for CH₃⁺*. Only the nucleophilic carbenes however can be regarded as bases conjugate to the carbenium ions



The formal relationship of carbenes to carbanions and to carbenium ions is represented in fig. 1, in classical (1 a) and in segment notation (1 b).

In its singlet state the genuine carbene is a 1.1-dipole and has an empty orbital and a pair of unshared electrons, corresponding to a virtual (electrophilic) and a real (nucleophilic) segment, respectively. In segment notation positive charges can be neutralised but are never annihilated. Therefore the author formulates e.g. the dihalocarbenes as X₂Cl[±].

The above carbenes add to olefins to form cyclopropanes. Both segments can react simultaneously leading to stereospecific addition.

* Eingegangen am 25. Juli 1966.

Whether the electrophilic or nucleophilic character of a singlet carbene will predominate, depends on the ability of the segments of adjacent atoms to overlap with the real or virtual segment of the divalent carbon. Fig. 4 illustrates the exclusion of overlap with the other segment as a result of orthogonality.

The nucleophilic character of a carbene is mostly exemplified in the aminocarbenes of WANZLICK⁶, which fail to react with olefins (no longer 1.1-dipole.)

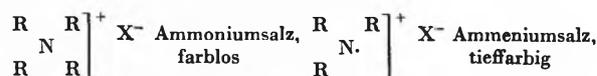
2) The carbon atom $\overset{+}{\text{C}}=$ is designated as a carbynium atom. It is encountered in the benzyonium ion, hetaryonium ion, dipole form of acetylenes, acyl cations and in diphenylcarbene, which therefore has electrophilic character.

c) In the final chapter the author deals with the azenes R-N[±] (nitrenes), which are isoelectronic with the carbenes. The aminoazenes can be protonated to azenium ions. Also included are the electron-deficient sulfenium and oxenium ions having a sextet of electrons, as well as the sulfinium salts. An oxinium oxygen atom is also considered.

I. Carbenium und Carbonium

Der Ausdruck «Carbenium» wird erstmals in R. WIZINGERS Lehrbuch *Organische Farbstoffe* (Bonn 1933, S. 21) klar definiert:

Denkt man sich aus den quaternären Ammoniumsalzen eine Gruppe R entfernt, so gelangt man zu der hochinteressanten Klasse der *Ammoniumsalze*.



Der Name Ammoniumsalze – gebildet in Anlehnung an die Bezeichnung Äthylen, Diën, Triën usw. – soll betonen, daß in diesen Verbindungen das zentrale Stickstoffatom koordinativ

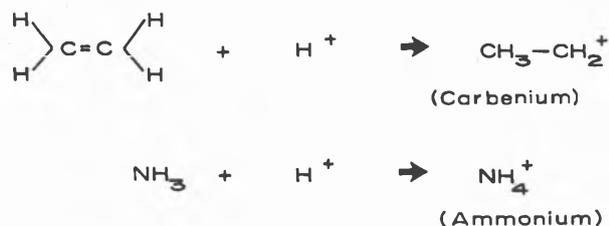
ungesättigt ist. Ganz entsprechend sollen Verbindungen des Typs $R_3C]^+X^-$ als *Carbeniumsalze* bezeichnet werden, während in Anlehnung an Ammoniumsalze der Name *Carboniumsalze* beschränkt werden soll auf Salze mit koordinativ gesättigtem C wie $(C_6H_5)_3C \cdot NH_3]^+ X^-$.

Im Gegensatz zu der hier vorgeschlagenen Nomenklatur wird jedoch in der angelsächsischen Literatur (und bisweilen auch in der deutschen) für Carbeniumsalze der Ausdruck «Carboniumsalze» verwendet. Die von R. WIZINGER gemachte Differenzierung ist aber wesentlich, wie wir nachfolgend zeigen werden.

A) Symposium Leiden 1952

Im Zusammenhang mit dieser Unstimmigkeit, sei an Diskussionsbemerkungen¹ am Symposium über «Carboniumionen-Reaktionen» (Leiden 1952) erinnert.

L. J. OOSTERHOFF erwähnte in der seinem Vortrag («Einleitende Betrachtungen über Bildung und Stabilität von Carboniumionen») folgenden Diskussion, daß man den Ausdruck «Carbeniumion» verteidigen kann, wenn man beachtet, wie diese Ionen aus ungesättigten Verbindungen entstehen können. Ein Äthylkation bildet sich aus einem Äthylenmolekül durch Anlagerung eines Protons an das Elektronenpaar, welches für die zweite Bindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen verantwortlich ist. Ganz analog verläuft die Bildung eines Ammoniumions aus NH_3 durch Addition eines Protons an das einsame Elektronenpaar des Stickstoffatoms.



In beiden Fällen geht das Auftreten der positiven Ladung mit einer Vergrößerung der Zahl der kovalenten Bindungen einher. Man spricht in solchen Fällen von der Bildung von Oniumverbindungen. Das e in «Carbenium» erinnert daran, daß man von einer ungesättigten Verbindung ausgegangen ist.

Wir haben diesen Bemerkungen folgendes angefügt: Es gibt noch einen anderen Grund, weshalb unserer Meinung nach Carbenium dem Ausdruck Carbonium vorzuziehen ist. Das Carbeniumkohlenstoffatom besitzt ein Elektronensextett. Es können aber auch Sauerstoffverbindungen formuliert werden, welche am O ein Elektronensextett besitzen. Hier muß man dann aus Analogiegründen von «Oxeniumsauerstoffatomen» sprechen*.

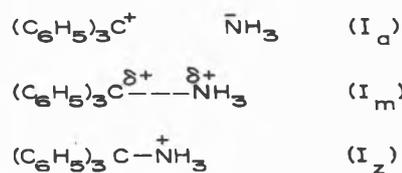
¹ Diskussion veröffentlicht in: *Chem. Weekbl.* 48 (1952) 854.

* Tatsächlich ist inzwischen das Sulfonium-Ion $R-S^{\oplus}$ bekanntgeworden (vgl. Abschnitt VI).

Ein interessantes Beispiel ist «Diacetyl», für welches CALVIN und WOOD² eine Grenzform B annehmen, die ein Sauerstoffatom mit Elektronsextett enthält:



Das Wort «Carbonium» kann gleichwohl für folgendes beibehalten werden: Wenn man in einer bimolekularen Reaktion einen Übergangszustand (transition state) zwischen Kohlenstoff mit Sextett (= Carbenium) und Kohlenstoff mit Oktett annimmt, dann besitzt in diesem Fall der Kohlenstoff ein Septett. Für dieses Kohlenstoffatom bevorzugen wir^{3,4} den Namen «Carbonium-Perichrom» von KÖNIG. Für das Carboniumsalz von WIZINGER würden wir die Zwischenstufe seiner Bildung als I_m schreiben.



Zwischen der Stufe I_m ($\delta^+ =$ halbe positive Ladung) und der Endstufe I_z sind aber eine Reihe von gleitenden Übergängen denkbar.

WEPSTER fügte diesen Ausführungen hinzu, daß der Ausdruck «Carbonium» folgenderweise verteidigt werden kann: Man kann sich Wasser durch Bindung von zwei Wasserstoffatomen aus dem Grundzustand des Sauerstoffatoms gebildet vorstellen, wie auch Ammoniak durch Bindung von drei Wasserstoffatomen aus dem Grundzustand des Stickstoffatoms. Anlagerung eines Protons liefert dann Oxonium- bzw. Ammoniumionen. Kohlenstoff im Grundzustand ist zweiwertig; Kombination mit zwei Wasserstoffatomen führt dann zu CH_2 , das spektroskopisch nachgewiesen wurde. Addition eines Protons ergibt CH_3^+ , das in Analogie zu der Nomenklatur für die entsprechenden Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen Carboniumion genannt werden darf.

Um dieselbe Zeit (auf dem 119. Meeting der Chemical Society, 1951) wurde der Ausdruck «Carben» zum ersten Male für Verbindungen mit zweiwertigem Kohlenstoffatom vorgeschlagen. Siehe «Abstracts of Paper» S. 2 M.

² M. CALVIN und C. L. WOOD, *J. Amer. Chem. Soc.* 62 (1940) 3152.

³ J. J. JENNEN, *Meded. Vlaamse Chem. Veren.* 13 (1951) 101. – Siehe auch Tabelle auf S. 140.

⁴ J. J. JENNEN, *J. prakt. Chem.* [4] 25 (1964) 188. Siehe dort auch Tab. 3, S. 204.

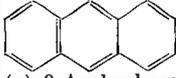
B) I. U. P. A. C. Regeln 1965

Vor einigen Tagen erhielt ich von Professor P. E. VERKADE, Vorsitzender der «Commission on the Nomenclature of Organic Chemistry of the I. U. P. A. C.», eine Druckprobe der «I. U. P. A. C. 1965 Regeln⁵» für Sektion C (= characteristic groups containing carbon, hydrogen, ...). Bei der Regel 83.1 über Kationen, gebildet durch Abspaltung eines Elektrons aus einem Radikal, lesen wir, daß CH_3^+ «Carbenium» genannt werden darf. Als Beispiel wird $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+$ angegeben, welches «Triphenylcarbenium» oder «Triphenylmethylkation» genannt wird.

Rule C-83

83.1—When a cation can be considered as formed by loss of an electron or electrons from a radical at the free valence position(s) it may be named (a) by adding the word “cation” to the radical name or (b) by replacing the suffix “-yl” of the univalent radical by “-ylium”. Method (b) can be extended to multivalent cations by using the suffixes “-dilyium”, “-trilyium”, etc., attached to the name of a hydrocarbon or heterocycle. The name “carbenium” may be used for CH_3^+ . When the charge is on carbon, such cations are known generically as “carbo-cations”.

Examples:

$\text{CH}_3-\text{CH}_2^+$	C_6H_5^+
(a) Ethyl cation	(a) Phenyl cation
(b) Ethylium	(b) Phenylum
or Ethenium (Rule C-82.4)	
CH_2^{2+}	
(a) Methylene dication	(a) 9-Anthryl cation
(b) Methanediylum	(b) 9-Anthrylium
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2^+$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+$
(a) Neopentyl cation	(a) Triphenylmethyl cation
(b) Neopentylum	(b) Triphenylmethylium or Triphenylcarbenium

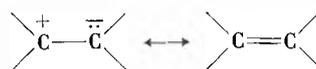
Für Regel C-82.4 siehe Abschnitt IV.

II. Segmentnotierung

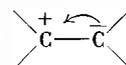
1956 wurde von der «Vlaamse Chemische Vereniging» der 100. Jahrestag der erstmal von PERKIN ausgeführten Synthese eines organischen Farbstoffes gefeiert. Bei dieser Gelegenheit wurde in Antwerpen ein Symposium über «Farbe und Struktur von organischen Verbindungen» abgehalten. R. WIZINGER sprach als Festvortragender zu dem Thema «Über einatomige und mehratomige Chromophore».⁶

Unter den mehratomigen Chromophoren behandelte R. WIZINGER den amphoteren WITTSchen Chromophor Äthylen, den er formal abgeleitet denkt als Kombination

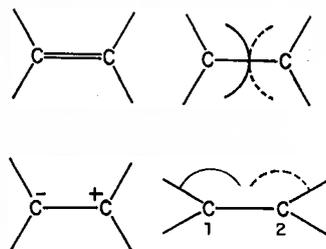
des Carbeniumchromophors und des Carbeniatauxochroms.



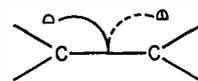
Diese Art der Elektronenverschiebung wird bekanntlich mesomereffekt genannt und meistens durch einen gebogenen Pfeil in Richtung der Elektronenverschiebung dargestellt.



Wir sind der Meinung, daß sich auch die positive Ladung verschiebt. Diesen Begriff haben wir in unsere Segmentenschreibweise⁴ eingeführt. Eine Doppelbindung wird in der üblichen und in der neuen Schreibweise wie folgt wiedergegeben:



Das Elektronenpaar (= reelles Segment) dreht sich um C_1 . Die punktierte Linie (= virtuelles Segment) gibt die Stelle an, an der sich das Elektronenpaar befinden müßte, wenn es sich um C_2 drehen würde, was ebenso möglich ist. Mit der neuen Ausdrucksform ist es jedoch auch möglich, den Übergangszustand zwischen den beiden Grenzformen durch folgende mesomere Form (Mesoform genannt) wiederzugeben.



Nun trägt das reelle Segment an beiden Enden stets eine halbe negative Ladung, das virtuelle Segment dagegen eine halbe positive Ladung. Da, wo die Segmente einander in der Mesoform berühren, sind die halben Ladungen neutralisiert (aber nicht vernichtet). Schließlich bleiben hier für die beiden Kohlenstoffatome nur eine halbe positive (\ominus) und eine halbe negative Ladung ($\omin�$) übrig. In der Mesoform trägt das Carboniumperichrom von C_2 eine halbe positive Ladung; es weist ein Elektronenseptett auf. Auch R. WIZINGER betrachtete in seinem Vortrag koordinativ ungesättigte Atome mit Elektronenseptett, doch nur für radikalartigen Kohlenstoff oder Stickstoff.

In der Segmentformel der Doppelbindung $\text{C}=\text{C}$ sind die Ladungen teilweise getrennt. In der neuen Schreibweise werden Elektronenlücken stets lokalisiert, auch wenn sie ganz aufgefüllt (d.h. neutralisiert) werden (siehe z. B. Abb. 4).

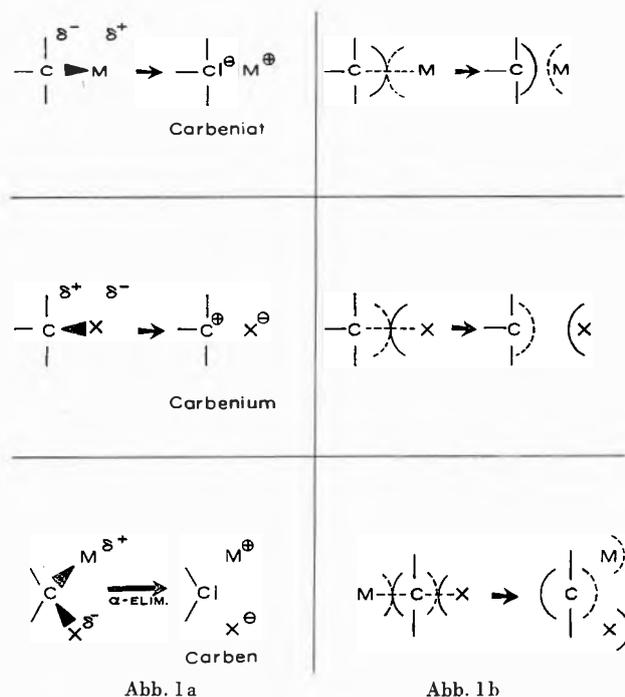
⁵ Definitive Rules for Nomenclature of Organic Chemistry 1965. Section C. (London, Butterworths, 1966.)

⁶ R. WIZINGER, *Meded. Vlaamse Chem. Veren.* 19 (1957) 65–115; *Chem. Zbl.* 1960, 14997. Auch erschienen in *Symposium over Kleuren Structuur van Organische Verbindingen*, Antwerpen (Oktober 1956); *Chem. Zbl.* 1961, 3607. Für eine Besprechung dieses Büchleins siehe *Chimia* 14 (1960) 385.

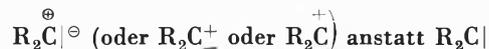
III. Bildung von Carben

A) Carben als 1,1 Dipol

Das in Abb. 1 a aufgeführte Schema der Bildung eines Carbens stammt von KÖBRICH⁷. Es gibt auf klare Weise die Bildung von Carbeniat, Carbenium und Carben



wieder. Weil wir durch Segmente (siehe auch ⁴, S. 196) für eine σ -Bindung auf einfache Weise die Polarität wiedergeben können, wird bei seiner Bildung gemäß Abb. 1 b das «echte Carben» ein virtuelles und ein reelles Segment übrighalten. Man darf daher das Carben als eine Kombination eines Carbeniums und eines Carbeniats an demselben Kohlenstoffatom betrachten und es als



formulieren.

Das Carben ist also ein 1,1-Dipol, wie WANZLICK⁸ zu Recht schreibt.

Das für Carben typische Kohlenstoffatom verfügt über ein einsames Elektronenpaar (a pair of unshared electrons), aber auch über eine Elektronenlücke (empty orbital), und letztere wird normalerweise nicht geschrieben. Deswegen lautet die Definition⁹ oft: «A carbene is formally represented as possessing a bivalent carbon atom with two unshared electrons».

B) Raumorientierung der Segmente

SKELL und ETTER¹⁰ haben Orthogonalität von unbesetzten und gefüllten Orbitalen (vacant and full orbitals)

⁷ G. KÖBRICH, Vortrag bei E. R. A. in Brüssel den 17. März 1966.

⁸ H. W. WANZLICK, *Angew. Chem.* 74 (1962) 129.

⁹ H. KLOOSTERZIEL, *Chem. Weekbl.* 59 (1963) 77.

¹⁰ P. S. SKELL und R. M. ETTER, *Chem. & Ind.* 1958, 624.

postuliert. Sie stellen Dibrom- und Carbäthoxycarben durch Abb. 2 dar. Das Carben CBr_2 wird stabilisiert durch Überlappung des vakanten p -Orbitals des Kohlenstoffs mit dem gefüllten p -Orbital des Broms. Bei Carbäthoxycarben wird eine Überlappung des gefüllten «non-bonding»-Orbitals des Kohlenstoffs mit dem Carbonyl- π -Orbital bevorzugt, so daß sich das leere p -Orbital senkrecht zum Carbonyl- π -Orbital orientiert.

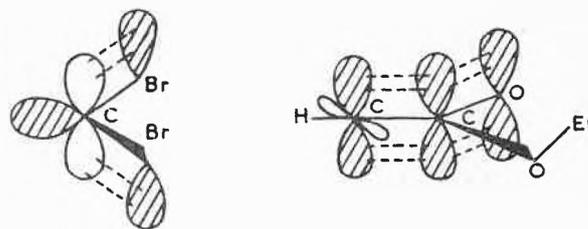


Abb. 2

Auch wir nehmen an, daß die zwei freien (einsamen) Segmente des Carbenkohlenstoffs aus obiger Abb. 1 b sich eigentlich in senkrecht zueinander stehenden Flächen (XY und XZ in Abb. 3 a) befinden.

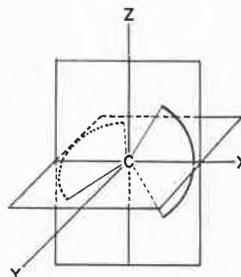


Abb. 3 a. Raumorientierung der beiden einsamen Segmente des Carben-C-Atoms (siehe auch Abb. 6 von ⁴)

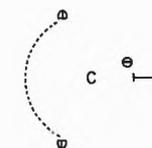


Abb. 3 b. Projektion der beiden Segmente in die XY-Ebene¹¹

Die beiden Carbene von SKELL werden in Abb. 4 wiedergegeben, in Anlehnung an die Abb. 3 b.

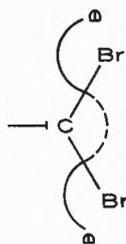


Abb. 4 a. In Dibromcarben ist die Elektronenlücke am C-Atom ganz aufgefüllt: die positive Ladung ist zu den Bromatomen hin verschoben

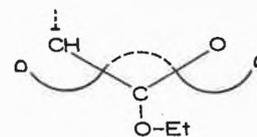


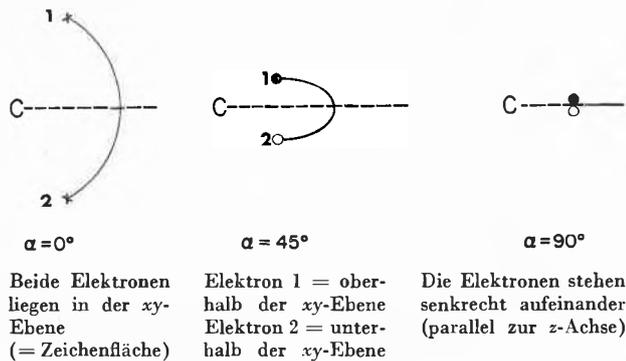
Abb. 4 b. In Carbäthoxycarben ist die negative Ladung am Carben-C-Atom teilweise neutralisiert: eine halbe negative Ladung ist zum O-Atom verlagert

C) Segmentenspin

Durch Rotation um die z -Achse (vgl. Abb. 3) können die zwei Segmente ihre Plätze wechseln. Wenn das Segment um die z -Achse einen Winkel $\Theta = 180^\circ$ be-

¹¹ J. J. JENNEN, *Meded. Vlaamse Chem. Veren.* 14 (1952) 29 und 73.

schreibt, dreht es sich gleichzeitig um die Segmentachse um einen Winkel $\alpha = \theta/2 = 90^\circ$ und geht von der vertikalen in die horizontale Position über.



Diese Bewegung haben wir¹² Segmentenspin genannt.

D) Spin-Umwandlung

Nach dem Prinzip der Spin-Erhaltung verkehrt das Carben beim Entstehen in einem angeregten Singulettzustand. Durch Kollision von Carbenmolekülen kann ein Elektron vom reellen zum virtuellen Segment überspringen (siehe Elektron 2 in Abb. 5), so daß ein Triplettzustand resultiert. Als Beispiel hierfür vgl. Diphenylcarben in Abschnitt Vc.

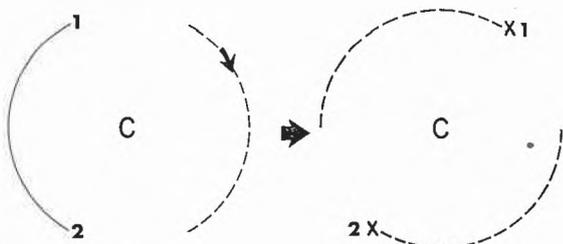


Abb. 5. Übergang Singulett \rightarrow Triplett des Carbens ohne Berücksichtigung der Raumorientierung
Singulettzustand: das eine Segment ist mit zwei Elektronen besetzt, das andere bleibt leer. Beide Elektronen haben antiparallele Spins
Triplettzustand: die beiden Segmente sind mit je einem Elektron besetzt. Diese Elektronen haben parallel gerichtete Spins und stehen einander diagonal gegenüber

IV. Reaktionen von Carben

Reaktionen mit dem virtuellen (= elektrophilen) oder dem reellen (= nukleophilen) Segment verleihen dem Carben elektrophilen oder nukleophilen Charakter. Ist eines der beiden Segmente verschleiert (aufgefüllt durch Konjugation mit Segmenten der Liganden), dann überwiegt der Charakter des anderen (einsam gebliebenen) Segments.

A) 1,2-Addition

Bleiben beide Segmente frei (nicht bindend), dann findet man bei diesem echten Carben beide Eigenschaften vor. Ein Beispiel ist Methylen¹³. Im Augenblick der

Reaktion mit Olefinen wird den Carbenen ein Singulettzustand zugeschrieben. Bei dieser typischen Umsetzung mit Doppelbindungen treten beide Segmente gleichzeitig in Reaktion. Man kann sich die Addition an die Doppelbindung so vorstellen, daß das Carben «quasi-zangenartig» von zwei Punkten her angreift, des weiteren mit seinem virtuellen Segment (= leeren nichtbindenden Orbital) an das reelle Segment des Olefins herantritt und sich mit seinem reellen Segment an das virtuelle Segment des Olefins angliedert. Dieser Mechanismus, bei welchem in einem Schritt die Cyclopropanverbindung gebildet wird, hat eine wichtige Konsequenz bezüglich des stereochemischen Verlaufs. Siehe auch Abb. 1 von FRANZEN¹³.

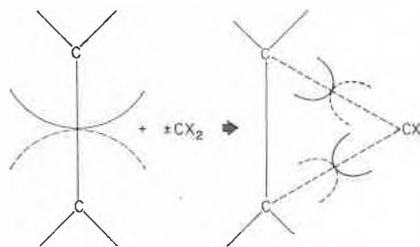
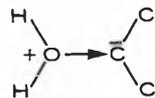


Abb. 6. Mechanismus der 1,2-Addition. Im Augenblick des Entstehens des Cyclopropanrings ist für beide Segmente $\Delta\theta = 60^\circ$ und deswegen liegen sie in Flächen, die miteinander einen Winkel von $\Delta\alpha = 30^\circ$ bilden

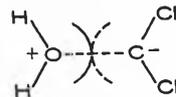
Diese Vorstellung einer Cycloaddition in einem einzigen Schritt findet eine Parallele in den Anschauungen von R. HUISGEN über den Mechanismus der 1,3-dipolaren Additionen, die auch nicht radikalisch verlaufen. Die nukleophilen Carbene von WANZLICK reagieren nicht mit Olefinen, da nur eines der beiden Segmente frei geblieben ist.

B) Elektrophiler Charakter

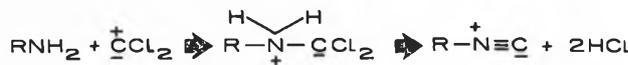
1. Die Lücke kann aufgefüllt werden durch Anlagerung eines reellen Segments. Auf diese Weise reagieren Verbindungen mit freiem Elektronenpaar. Die Reaktion von CCl_2 mit Wasser gibt:



oder nach der Segmentschreibweise:

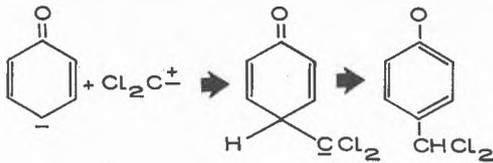


2. Die Reaktion mit Aminen ergibt:



3. Eine analoge, sehr bekannte Reaktion ist die von REIMER-TIEMANN, wobei Dichlorcarben mit einem Phenoxidion reagiert:

¹² J. J. JENNEN, *Angew. Chem.* 77 (1965) 1026.
¹³ V. FRANZEN et al. *Liebigs Ann. Chem.* 617 (1958) 1.

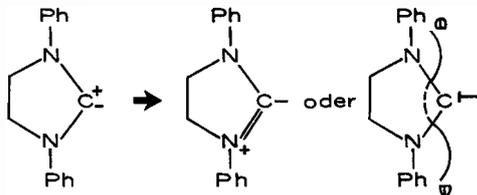


C) Nukleophiler Charakter

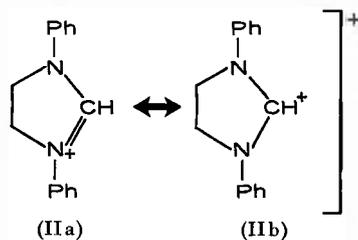
1. Es wird allgemein angenommen, daß das Carben von Natur aus elektrophil ist. Durch Einführung von Substituenten kann man dem Carben eine gewisse Nukleophilität verleihen:



Der Substituent muß als ein genügend starker Elektroendonator fungieren können. WANZLICK⁸ hat gezeigt, daß Aminocarben, welches durch Dissoziation von bis-[1,3-Diphenyl-imidazolidinyliden-(2)] entsteht, einen ausgeprägt nukleophilen Charakter aufweist. Dies findet seine Ursache in den reellen Segmenten der Stickstoffatome, die mit dem virtuellen Segment des Carbenkohlenstoffatoms konjugieren: die Valenz-Lücke ist aufgefüllt und das Carben reagiert mit seinem übriggebliebenen reellen Segment.



So erfolgt bei der Reaktion mit Chlorwasserstoff Protonanlagerung unter Bildung von II,



wobei IIb die Carbeniumgrenzform darstellt.

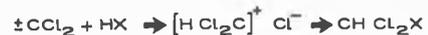
Bei dieser nukleophilen Reaktion ist das Carben in ein Carbeniumion übergegangen; daher der Titel dieses Vortrages.

2. Das erste Beispiel einer nukleophilen Reaktion von Dichlorcarben wurde von SEYFERTH¹⁴ beschrieben. Es ist dies die Reaktion von Phenyl-(bromdichlormethyl)-quecksilber mit HCl. SEYFERTH zeigte, daß es sich um eine anormale Dihalomethylenierung von HCl handelt, wobei das gebildete Dichlorcarben als ein nukleophiles Agens reagiert.



¹⁴ D. SEYFERTH et al. *J. Amer. Chem. Soc.* 86 (1964) 2961.

und

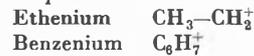


Hier tritt also intermediär ein Carbeniumion auf.

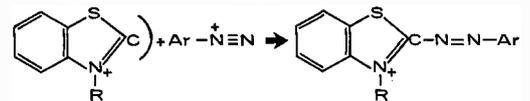
Der Übergang Carben → Carbenium ist völlig in Einklang mit Regel C-82.4 der oben erwähnten neuen I. U. P. A. C.-Regeln 1965.

82.4—An organic cation formed by addition of a proton to an unsaturated hydrocarbon is named by adding “-ium” to the name of the hydrocarbon, with elision of terminal “e” if present.

Examples:



3. Eine andere nukleophile Reaktion ist die Umsetzung einer Diazoverbindung mit einem energiearmen Carben, wofür WANZLICK¹⁵ nachstehendes interessantes Beispiel gab.



Analog reagiert Dimethoxycarben¹⁶, das wir als nukleophiles Carben folgenderweise formulieren:



V. Carbinium = Carbenium mit KZ 2

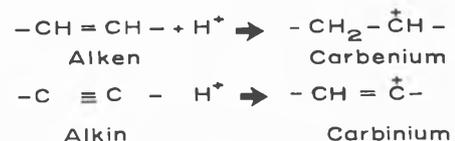
Im zitierten Vortrag betrachtete WIZINGER zwei einatomige Grundchromophore, abgeleitet vom koordinativ ungesättigten C mit Elektronensextett:

Einatomige Grundchromophore:

mit KZ 3: $>C-]^+$ Carbenium-C

mit KZ 2: $-C=]^+$ Nomenklatur noch ausstehend

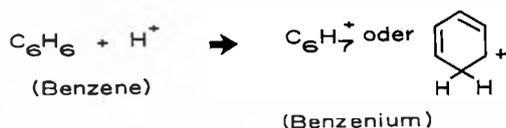
Wir sahen vorher, daß ein Alken unter Aufnahme eines Protons in ein Carbeniumion übergeht. Aus Analogiegründen werden wir die Bezeichnung Carbinium für das Ion vorschlagen, welches nach der Reaktion Alkin + Proton entsteht.



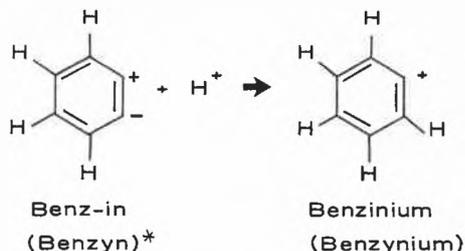
A) Benzinium

Analog erhält man aus Benzol (engl. = benzene) das Benzeniumion

¹⁵ H. W. WANZLICK und H. J. KLEINER, *Angew. Chem.* 75 (1963) 1204.
¹⁶ R. W. HOFFMANN und H. HÄUSER, *Tetrahedron Letters* 21 (1964) 1365.

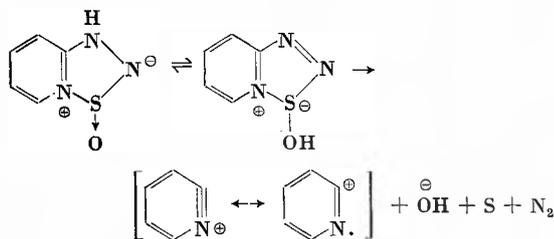


und aus Benz-in das Benziniumion.

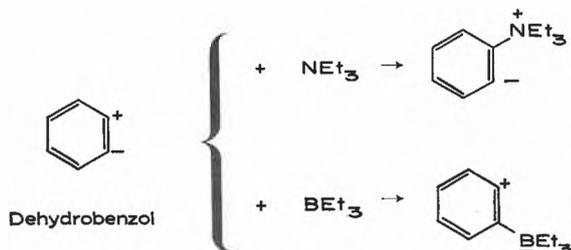


Dieses nennt man auch Phenylkation. Der Übergang Benzyn → Benzynium stellt ein weiteres Beispiel für Regel C-82.4 dar.

Für *o*-Dehydroaromaten (auch Arine genannt) mit Heteroatomen im Ring wurde die Bezeichnung Hetarine vorgeschlagen. Hetarinium-Ionen wurden von KAUFFMANN¹⁸ bei der thermischen Zersetzung von Thiatriazol-(5,4-a)-pyridin-3-oxyl als intermediäre Ionen angenommen.



Das Verhalten von Dehydrobenzol (Benz-in) gegenüber nukleophilen und elektrophilen Reagenzien wurde durch WITTIG¹⁹ eingehend untersucht. Über seine dipolare Grenzform vereinigt sich freies Dehydrobenzol mit Triäthylamin zum Ylid C (mit Carbinat-C-Atom) und mit dem stark elektrophilen Triäthylbor zum Addukt D (mit Carbinium-C-Atom).



Man kann Benzyn auch als ein Dipolarophil in der 1,3-dipolaren Addition einsetzen²⁰.

* Der Ausdruck «Benzyn» wurde in Anlehnung an das englische «benzyne» von E. F. JENNY¹⁷ angewandt.

¹⁷ E. F. JENNY und J. D. ROBERTS, *Helv. Chim. Acta* 38 (1955) 1248.

¹⁸ T. H. KAUFFMANN, *Angew. Chem.* 77 (1965) 568, *Chem. Ber.* 96 (1963) 2519.

¹⁹ G. WITTIG und E. BENZ, *Chem. Ber.* 92 (1959) 1999.

²⁰ R. HUISGEN und R. KNORR, *Naturwiss.* 48 (1961) 716.

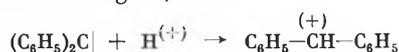
B) Acetylene

Auch Acetylene reagieren über ihre dipolaren Carbinium-Grenzformen in der 1,3-Dipolaraddition. Die Reaktion mit Carbäthoxycarben führt z. B. zur Bildung von Furanen:



C) Diphenylcarben

1. In einer Arbeit über das nukleophile Verhalten des Diphenylcarbens glaubte KIRMSE²¹ den Nachweis erbracht zu haben, daß Diphenylcarben (durch Photolyse von Diphenyldiazomethan in alkoholischer Lösung erzeugt) unter Aufnahme eines Protons in das Diphenylcarbenium-Ion übergeht,



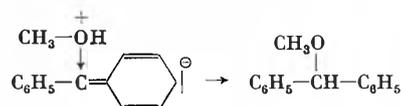
das dann mit nukleophilen Anionen weiter reagiert.

BETHELL²² *et al.* haben den thermischen Zerfall des Diphenyldiazomethans in Acetonitril/Wasser(Alkohol)-Mischungen untersucht. Sie haben Argumente gegen eine Carben-Protonierung vorgebracht und folgern, daß sich Diphenylcarben nicht als ein nukleophiles, sondern als ein elektrophiles Carben verhält.

Dieses elektrophile Carben können wir am besten durch die folgende Mesomerie veranschaulichen, wobei in dem zentralen Kohlenstoffatom ein Beispiel eines Carbiniumkohlenstoffs vorliegt.



In Gegenwart von Methanol (bei KIRMSE) wird die Lücke am zentralen Kohlenstoffatom durch das einsame Elektronenpaar des Sauerstoffs aufgefüllt. Die nachfolgende oder gleichzeitige Wanderung des Protons liefert dann Benzhydräther in hoher Ausbeute.



Diesen elektrophilen Angriff des Diphenylcarbens auf Alkohol hat KIRMSE²³ vorerst in Betracht gezogen. Da aber Amine die Autoxydation der Diphenylcarben-Molekel nicht unterbinden, meint KIRMSE²¹, daß sich Diphenylcarben nukleophil verhält.

Die Reaktion mit Wasser verläuft analog und liefert in den BETHELL'schen Untersuchungen Diphenylmethanol. Stark nukleophile Agenzien (Wasser, Alkohol oder Diphenyldiazomethan) reagieren schnell mit Di-

²¹ W. KIRMSE, *Liebigs Ann. Chem.* 666 (1963) 9.

²² D. BETHELL *et al.*, *J. Chem. Soc.* (1965) 2466.

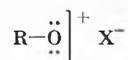
²³ W. KIRMSE *et al.*, *Liebigs Ann. Chem.* 614 (1958) 19.

Fälschlicherweise verwendet hier McBRIDE³¹ die Bezeichnungen 1,1-Dialkyldiazon und 1,1-Dialkyldiazonium-Ion. Dieses Beispiel schildert den Übergang Azen → Azenium.

In dem zitierten Vortrag von WIZINGER⁶ findet man zahlreiche Beispiele von Farbstoffen mit Azeniumchromophor.

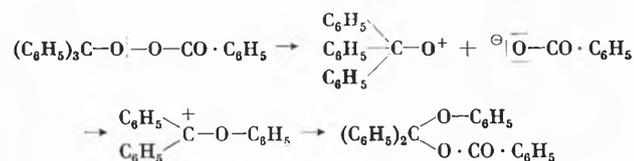
B) Oxenium

WIZINGER (*l.c.*, S. 103) betrachtet auch Sauerstoff mit der Koordinationszahl 1

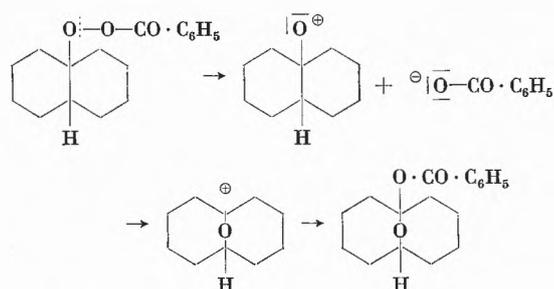


Dieses elektropositive Sauerstoffion mit KZ1 und Elektronensextett dürfte nach WIZINGER an der Mesomerie bestimmter Farbsalze beteiligt sein, die man durch Oxidation von *p*-Dimethyl-aminophenol und analogen Verbindungen erhält.

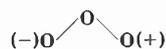
1. CRIEGEE³² entwickelte Vorstellungen über die Polarisation von O-O-Bindungen. Bei der Spaltung von tertiären Peroxydestern erfolgt eine Umlagerung von «kationischem Sauerstoff» in ein Carbeniumion, wobei sich das Sauerstoffatom in eine C-C-Bindung einschleibt. Charakteristische Beispiele hierfür sind die Umlagerungen der Benzoate des Triphenylmethylhydroperoxyds



und des Dekalinperoxyds



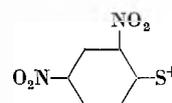
2. Ozon wird ebenfalls mit einem Oxeniumsauerstoff formuliert,



falls dieses nach MEINWALD³³ mit einer (polarisierten) Doppelbindung reagiert.

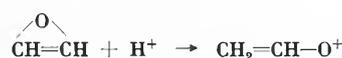
C) Sulfenium

1. Beispiel eines Sulfeniumions ist das Dinitrophenylsulfeniumion von KHARASCH³⁴.



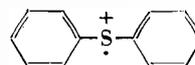
Nach OPITZ³⁵ kann man *in situ* erzeugte Sulfene $\text{RCH}=\text{SO}_2$ durch Cycloaddition an Enamine abfangen. Eine *logische Rechtschreibung* Sulfen → Sulfenium kann man hier nicht befürworten, weil das Sulfen kein Elektronensextett aufweist Ylidform $\text{RCH}-\overset{-}{\text{S}}\overset{+}{\text{O}}\overset{+}{\text{O}}$.

Dasselbe kann man von Oxen (= Oxiran) behaupten, obwohl hier eine Reaktion unter Bildung von Oxeniumsauerstoff



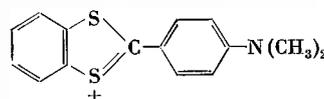
denkbar ist.

2. In Anlehnung an Carbinium und Nitrilium könnte man das Sauerstoffatom in $\overset{+}{\text{C}}=\text{O}$ als Oxiniumsauerstoff bezeichnen. Als Sulfiniums Salze beschreibt SCHMIDT³⁶ organische Schwefel-Radikationen wie



Weil das Schwefelatom in diesem Falle ein Elektronenseptett besitzt, scheint uns die Bezeichnung «Sulfinium» nicht glücklich gewählt.

3. NEUNHOEFFER³⁷ schließlich beschreibt Farbstoffe mit einer Sulfenium-Grenzstruktur,



die in ihren Eigenschaften weitgehend mit den von WIZINGER und SODER beschriebenen Homologen übereinstimmen. Alle diese Farbstoffe sind in Wirklichkeit «Sulfoniumsalze», wie auch SODER und WIZINGER³⁸ in ihrer ersten Mitteilung «Über Benzdithyliumfarbstoffe» betont haben.

Herrn Prof. Dr. W. KIRMSE, Marburg an der Lahn, und Herrn Doz. Dr. G. KÖBRICH, Heidelberg, möchte ich für wertvolle Hinweise sehr danken. Unser Dank gilt ferner Herrn Prof. Dr. P. E. VERKADE, für die Zusendung der Druckproben der IUPAC-Nomenklaturregeln 1965.

³¹ W. R. McBRIDE und E. M. BENS, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 5546.

³² R. CRIEGEE, *Liebigs Ann. Chem.* 560 (1948) 127. – *Fortschr. Chem. Forsch.* 1 (1950) 508 und 552.

³³ J. MEINWALD, *Chem. Ber.* 88 (1955) 1889.

³⁴ N. KHARASCH *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 6035.

³⁵ G. OPITZ *et al.*, *Liebigs Ann. Chem.* 684 (1965) 92.

³⁶ U. SCHMIDT *et al.*, *Angew. Chem.* 72 (1960) 708.

³⁷ O. NEUNHOEFFER und A. NOWAK, *Naturwiss.* 45 (1958) 491.

³⁸ L. SODER und R. WIZINGER, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 1733.