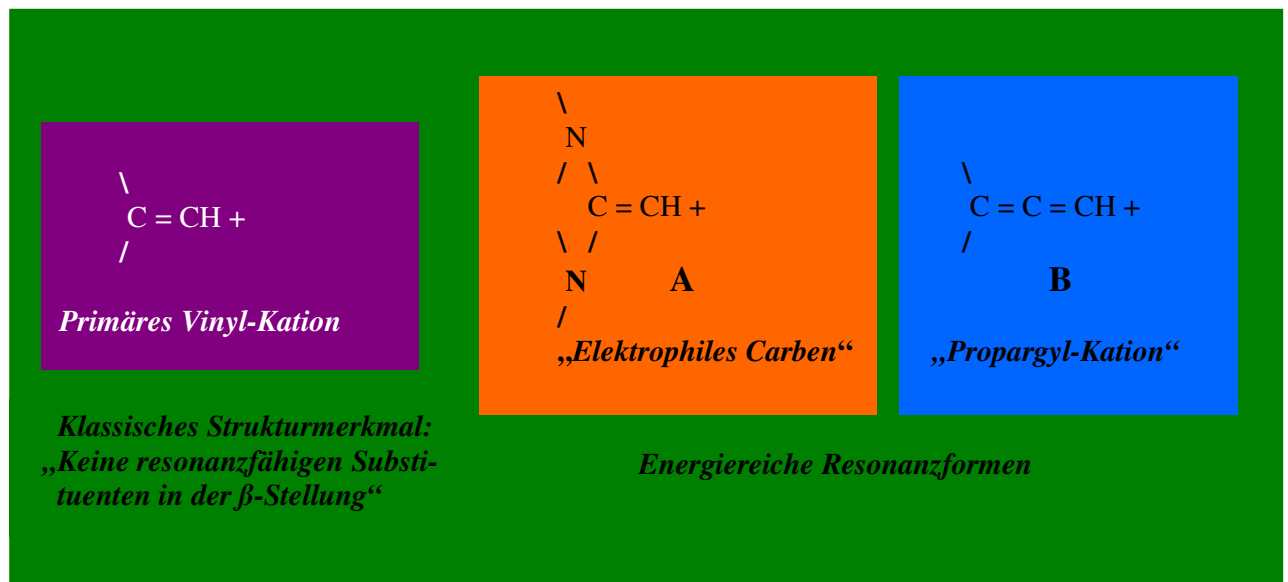


Primary Vinyl Cations

Abstract: Primary vinyl cations represent a species of strongly electrophilic reactivity, which originates from an unsubstituted and sp-hybridized carbon as centre of the positive charge. When generated from 2-substituted ethylenediazonium salts, primary vinyl cations can undergo rearrangement reactions, before they are intercepted by nucleophiles.

Charakteristische Merkmale und Eigenschaften

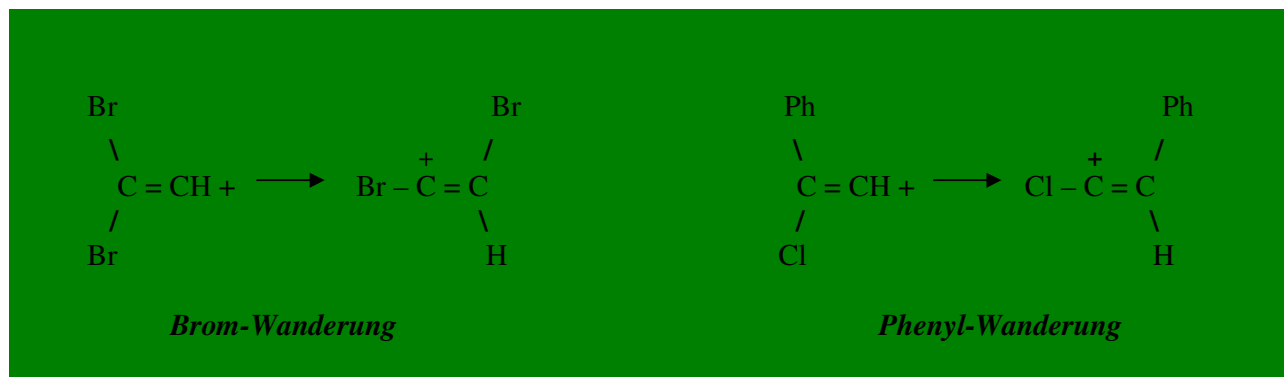
Primäre Vinyl-Kationen zeichnen sich durch eine besonders starke Elektrophilie aus, die von einem Wasserstoff tragenden und sp-hybridisierten Kohlenstoff mit der positiven Ladung ausgeht. Sie unterscheiden sich in diesem Merkmal gravierend von Kationen der Struktur **A** oder **B**, weil man letz-



tere als energiereiche Grenzformen eines Resonanzhybrids betrachten muß, bei dem die positive Ladung im wesentlichen auf den Stickstoff-Substituenten (*elektrophiles Carben*) oder auf einem sp²-hybridisierten Kohlenstoffatom (*Propargyl-Kation*) lokalisiert ist.

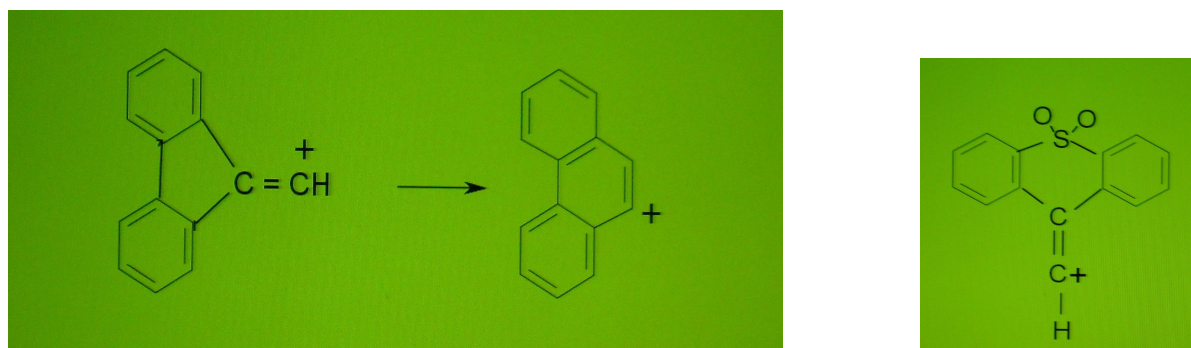
Umlagerungsreaktionen

Ein *inertes Lösungsmittel* und *schwach nukleophile Gegenionen* bieten den primären Vinyl-Kationen die Möglichkeit, durch Wanderung eines Substituenten ihr Energieniveau zu senken, bevor sie von einem nukleophilen Reaktionspartner abgefangen werden. So entstehen aus dem 2,2-Dibrom- bzw. aus dem 2-Chlor-2-phenyl-ethenyl-Kation umgelagerte Vinyl-Kationen, in denen der positiv geladene



Kohlenstoff durch den Halogen-Substituenten eine Stabilisierung erfährt. Das zweite Beispiel zeigt außerdem, dass bei dem Umlagerungsschritt die besondere Wanderungstendenz des Phenyl-Restes und nicht die Senkung des Energiepotentials produktbestimmend ist.

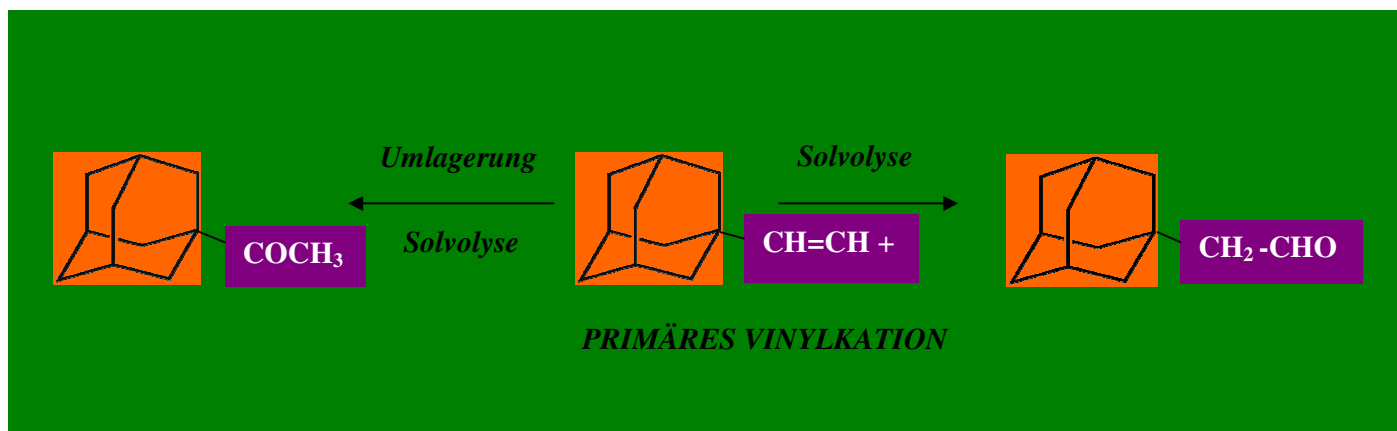
Ein ganz anderes Stabilisierungsmuster zeigt die Umwandlung des 2,2-(*o,o'*-Biphenyl)-ethenyl-Kation in das 9-Phenanthryl-Kation, weil bei dieser Reaktion der Energiegewinn aus dem Aufbau eines weiteren aromatischen Sechsrings zum Phenanthrengerüst resultiert.



Das Ausbleiben einer analogen Ringerweiterung in dem vom Thioxanthen-S,S-dioxid abgeleiteten Ethenyl-Kation hat folgende Gründe: Als Glied eines Siebenrings muß der sp-hybridisierte Kohlenstoff im umgelagerten Vinylkation eine Deformation seiner linear angeordneten σ -Bindungen in Kauf nehmen. Weiterhin kann der α -Arylsubstituent das leere π -Orbital des positiv geladenen C-Atoms nicht durch Mesomerie stabilisieren, weil er um 90° gegen die entsprechende Resonanzebene verdreht ist.

Erzeugung von Primären Vinyl-Kationen

Mit einer auf dem Wege der **BOTT-Reaktion** durchgeführten Anlagerung von 1-Adamantyl-kationen an Acetylen konnten zum ersten Mal **primäre Vinyl-kationen** als kurzlebige Zwischenstufen erzeugt werden. Von letzteren lagert sich nur ein kleinerer Teil in die energieärmeren **sekundären Vinyl-kationen** um, ehe sie in der als Reaktionsmedium gewählten Schwefelsäure der *Solvolyse* unterliegen.



Die klassische Erzeugung von *primären Vinylkationen* beruht auf der thermischen Zersetzung von substituierten Ethylendiazonium-Salzen in „inerten“ Lösungsmitteln. Diese nach dem Geschwindigkeitsgesetz monomolekularer Reaktionen ablaufenden Heterolysen schließen das Privileg der Stickstoffmolekel als austretenden Rest ein und liefern keinen Hinweis auf das Auftreten *verbrückter* Carbo-Kationen, wie sie von verschiedenen Autoren postuliert wurden.

Die genannte Monopolstellung des gebundenen Stickstoffs, als „Austrittsgruppe“ zu fungieren, wird stark eingeschränkt, wenn in einem 1-Alkylendiazonium-Ion β -ständige *N,N*-Dialkylamino-Substituenten mit der Diazoniumgruppe in Resonanz treten. Dabei übertrifft die Resonanzenergie des *Edukts* die des *Produkts*, das man als *elektrophiles Carben* ansehen muß, wie es im **Formelbild A** zum Ausdruck kommt.

Dr. Kaspar Bott, Mannheim im Oktober 2009

Literature

- K. Bott, Tetrahedron Lett. **1969**, 1747.
- K. Bott, Liebigs Ann. Chem. **1972**, 766, 51-57.
- K. Bott, Chem. Ber. **1994**, 127, 933-939.

