

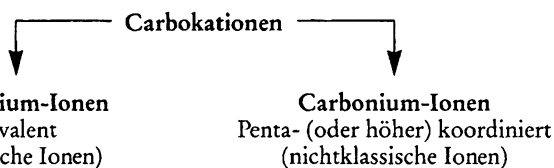
Nobelpreise 1994

Mit George A. Olah hat die Königlich Schwedische Akademie der Wissenschaften erstmals und für manche überraschend einen Forscher für Arbeiten auf dem Gebiet organischer Reaktionsmechanismen und reaktiver Zwischenstufen mit dem Nobelpreis ausgezeichnet, eine Ehre, die selbst C. K. Ingold (1893 – 1970), dem Begründer dieser Arbeitsrichtung, versagt blieb. Der Nobelpreis für Medizin und Physiologie ging in diesem Jahr an die beiden US-Amerikaner Alfred G. Gilman und Martin Rodbell für ihre Arbeiten über die G-Proteine.

Chemie

Viele wurden von der Verleihung des Nobelpreises an George A. Olah überrascht, da mit dieser Auszeichnung einem Arbeitsgebiet Anerkennung gezollt wurde, das abseits der aktuellen Modetrends steht. Aber sind hier nicht endlich Arbeiten gewürdigt worden, die die Grundlagen der Organischen Chemie verändert haben? Wie könnte man heute Organische Chemie lehren, ohne über gesicherte Kenntnisse über reaktive Zwischenstufen zu verfügen?

Die Frage sei erlaubt, warum ausgerechnet die Carbokationen-Forschung Nobelpreis-würdig befunden wurde. Vermutlich deswegen, weil es keinen anderen Bereich reaktiver Zwischenstufen gibt, dessen Entwicklung so eng mit einem einzigen Namen verknüpft ist wie die Carbokationen-Chemie mit George A. Olah, auf den auch die heute allgemein akzeptierte Begriffsbildung zurückgeht:



Norris und Kehrman beobachteten zwar schon 1901, daß beim Einbringen von Triphenylmethanol in konzentrierte Schwefelsäure eine tiefgelbe Verbindung entsteht, deren salzartiger Charakter ($\text{Ph}_3\text{C}^+ \text{HSO}_4^-$) von A. von Baeyer erkannt wurde, doch werden üblicherweise Ingold und Meerwein als Väter der Carbokationen-Chemie angesehen. In den zwanziger Jahren erkannte Ingold, daß nucleophile Substitutionen am sp^3 -Kohlenstoff nach zwei prinzipiell unterschiedlichen Mechanismen ablaufen. Während beim $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus Angriff des Nucleophils und Abspaltung des Nucleofugs gleichzeitig erfol-

gen, kommt es beim $\text{S}_{\text{N}}1$ -Mechanismus zuerst zur geschwindigkeitsbestimmenden Bildung eines Carbenium-Ions, das nachfolgend mit einem Nucleophil abreagiert (Abbildung 1). Etwa zur gleichen Zeit deutete Hans Meerwein, den Olah als seinen „personal hero“ bezeichnet, die bereits im vorigen Jahrhundert von Wagner beschriebenen, aber unverständlichen Umlagerungen in der Terpen-Reihe durch das intermediäre Auftreten von Carbokationen (Abbildung 2).

In der Folgezeit wurden einige Oxonium (R_3O^+)-, Carboxonium ($\text{R}_3\text{C}^+\text{OR}$)- und Acylium (RCO^+)-Salze synthetisiert und zahllose stereochemische und kinetische Untersuchungen über Struktur und Stabilität von Carbokationen durchgeführt. Bis 1960 gelang es jedoch nicht, einfache alkylsubstituierte Carbokationen unmittelbar spektroskopisch zu beobachten.

Die Situation änderte sich grundlegend, als Olah zu Beginn der sechziger Jahre erkannte, daß

Supersäuren wie SbF_5 , $\text{HF}\cdot\text{SbF}_5$ oder $\text{HSO}_3\text{F}\cdot\text{SbF}_5$ die Nucleophilie von Anionen soweit herabsetzen, daß mit ihrer Hilfe Carbokationen als langlebige Spezies erzeugt werden können, sofern Lösungsmittel niedriger Nucleophilie (wie SO_2 , SO_2ClF oder SO_2F_2) angewendet werden. Da hierbei die Supersäuren im Überschuß eingesetzt werden, ist es nicht einmal erforderlich, unter rigorosem Feuchtigkeitsausschluß zu arbeiten, da Wasser unter diesen Bedingungen quantitativ in das Hydronium-Ion überführt wird. Zwar werden die so erhaltenen Carbokationen meist bei -60 bis -120 °C unter-

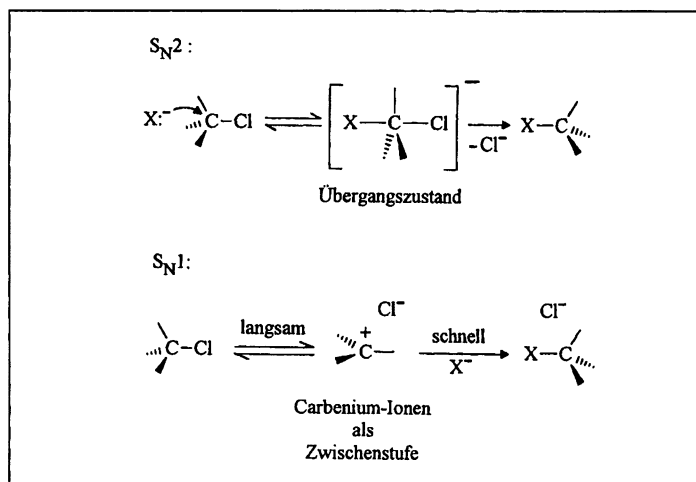
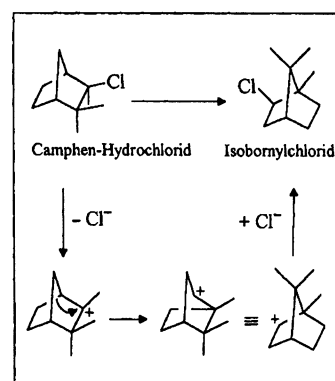


Abb. 1. Nucleophile Substitutionen am sp^3 -Kohlenstoff.

Abb. 2. Umlagerungen in der Terpen-Reihe.

sucht, doch sind tiefe Temperaturen nicht obligatorisch. Das *tert*-Butylkation beispielsweise kann in $\text{HSO}_3\text{F}\cdot\text{SbF}_5$ stundenlang auf 100 °C erhitzt werden, ohne daß Zersetzung eintritt.

Wie Abbildung 3 zeigt, erhielt Olah das *tert*-Butylkation nicht nur durch Protonierung von Isobuten und Ionisation von *tert*-Butylfluorid oder *tert*-Butylalkohol, sondern auch durch Umlagerung der aus 1- und 2-Butanol primär gebildeten 1- und 2-Butylkationen. Bemerkenswert ist die Reaktion von Isobutan mit $\text{HSO}_3\text{F}\cdot\text{SbF}_5$, da hier ein gesättigter Kohlenwasserstoff, der Proto-



typ einer unpolaren Verbindung, das für Metallhydride typische Reaktionsverhalten zeigt. Unter formaler Freisetzung von Wasserstoff kommt es zur Bildung des *tert*-Butylium-Salzes. Sogar als ein bei einer Laborfeier übrig-

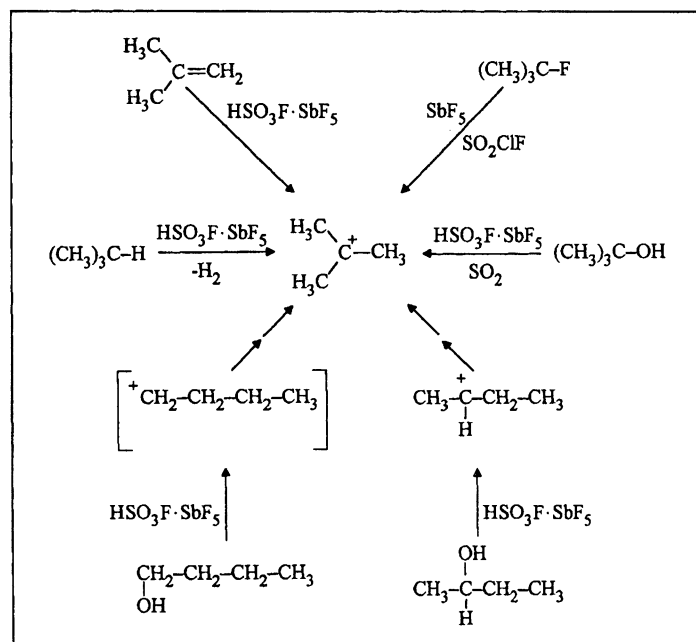


Abb. 3. Wege zum *tert*-Butylkation.

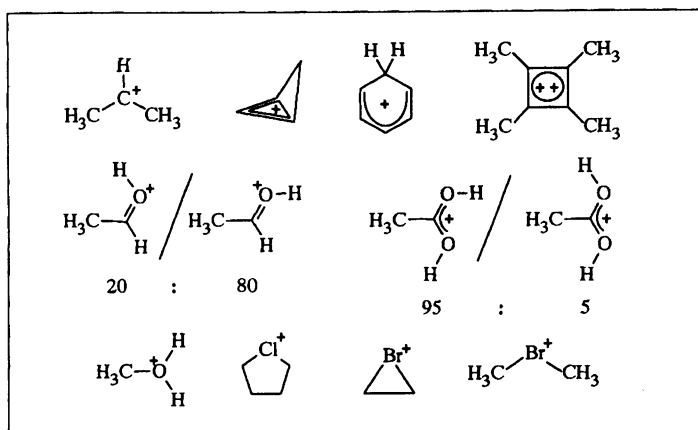


Abb. 4. NMR-spektroskopisch charakterisierte organische Kationen.

gebliebenes Stück einer Weihnachtskerze in $\text{HSO}_3\text{F}\cdot\text{SbF}_5$ geworfen wurde, beobachtete man in Olahs Labor die spontane Auflösung und Bildung von *tert*-Butylkationen. Die starke Säure, die den Abbau und die Isomerisierung der Paraffinkette bewirkte, wurde zunächst scherzhaft als „Magische Säure“ bezeichnet und ist heute unter diesem eingetragenen Warennamen in aller Welt bekannt.

Durch konsequenten Einsatz der ^1H -NMR-Spektroskopie – damals noch eine junge Methode – untersuchte Olah mit seiner Arbeitsgruppe in kürzester Zeit eine kaum vorstellbare Zahl stabiler Carbokationen, Acylium-, Oxonium-, Carboxonium- und Halonium-Ionen. Bereits zu Beginn

der sechziger Jahre, als die Puls-Fourier-Transform-Technik noch nicht in die NMR-Spektroskopie eingeführt war, setzte Olah systematisch die INDOR-Technik (eine Methode der Spinentkopplung) ein, um ^{13}C -NMR-Spektren von Verbindungen mit natürlicher ^{13}C -Häufigkeit zu erhalten. Viele der bei Säurekatalysierten Reaktionen postulierten Zwischenstufen ließen sich nun direkt beobachten, und die mechanistische Diskussion erhielt eine neue Dimension (Abbildung 4).

Mit der scherzhaften Bemerkung, daß viele Leute nur das glauben würden, was man in Flaschen abfüllen könne, weist Olah gerne darauf hin, daß zahlreiche der nun in Substanz herstellbaren

Ionen sogar als stabile Salze über den Handel vertrieben werden. Daß sich Olah auch selbst mit den synthetischen Konsequenzen seiner mechanistischen Arbeiten befaßte, wird durch den Großteil seiner mehr als 1000 wissenschaftlichen Publikationen und 100 Patente belegt. Von besonderem Zukunftspotential für die Praxis erscheinen Verfahren zur Umwandlung von gesättigten Kohlenwasserstoffen, wobei sowohl die Supersäure-katalysierte Cracking von Schwerölen wie auch der Aufbau höherer Kohlenwasserstoffe aus Methan denkbar ist.

Breiten Raum in der Würdigung durch das Nobelkomitee nehmen Olahs Beiträge zur Lösung des 2-Norborynylkation-Problems ein. S. Winstein studierte seit 1949 nucleophile Substitutionen an 2-Norborynylderivaten und deutete seine Befunde durch das Auftreten einer C_5 -symmetrischen Zwischenstufe, dem nichtklassischen Norborynylkation mit einem fünffach koordinierten Kohlenstoffatom. H. C. Brown wies diese Interpretation zurück und postulierte stattdessen ein Gleichgewicht rasch äquilibrierender klassischer Carbenium-Ionen, die sich ausschließlich durch Zweielektronen-Zweizentren-Bindungen beschreiben lassen (Abbildung 5). Daraus entwickelte sich eine der heftigsten wissenschaftlichen Kontroversen, in der es zunächst nicht nur um die Struktur dieses 2-Norborynylkations ging, sondern um die prinzipielle Frage, ob Kohlenstoff die Koordinationszahl vier überschreiten könne.

Es waren vor allem die Untersuchungen unter „stabilen Ionen-Bedingungen“, die eindeutig bewiesen, daß Kohlenstoff im 2-Norborynylkation und anderen Elektronenmangelverbindungen fünffach- und höherkoordiniert auftritt, daß also Carbonium-Ionen Energieminima sein können. Dies bedeutete jedoch keineswegs den Abschluß der von persönlichen Angriffen begleiteten Norborynyl-Fehde, die sich zunehmend um marginale Probleme drehte (vgl. *Acc. Chem. Res.*, Dezember-Heft 1983) und von Außenstehenden schließlich mit Unverständnis verfolgt wurde. Olah hat den Schiedsspruch aus Stockholm sicher mit Freude vernommen.

Am Rande sei erwähnt, daß nichtklassische Carbokationen heute keineswegs mehr als Ausnahmen angesehen werden und daß nach neueren quantenmechanischen Rechnungen von Schleyer viele früher als klassisch angesehene Carbokationen partielle Verbrückung zeigen, so daß der Kreis der unverbrückten Carbenium-Ionen klein geworden ist.

Nachdem Olah die üblicherweise als reaktive Zwischenstufen postulierten Carbokationen als langlebige Spezies beobachten konnte, stellte er 1975 fest, daß das Acetylkation (MeCO^+) und das Nitronium-Ion (NO_2^+) in supersauren Medien sehr viel reaktiver als üblich sind. Da beide Kationen noch über freie Elektronenpaare verfügen, schloß Olah, daß es zur Protonierung und Bildung von Dikationen (MeCOH^+ , NO_2H^+) kommt. Zahlreiche weitere Dikationen wurden in der Zwischenzeit postuliert, und Olah folgerte, daß häufig diese „Superelektrophile“ die wirklichen reaktiven Zwischenstufen bei elektrophilen Reaktionen in Supersäuren sind. Es wird Paul von R. Schleyer mit Befriedigung erfüllen, daß sein früher der Quantenchemie eher skeptisch gegenüberstehender Freund George die Struktur dieser Dikationen nun durch quantenmechanische Rechnungen ermittelt, bis (vielleicht) eine neue Generation von Supersäuren auch deren direkte Beobachtung ermöglicht.

Publikationen

„Carbokationen und elektrophile Reaktionen“: G. A. Olah, *Angew. Chem.* 1973, 85, 183 – 234; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1973, 12, 173 – 212.

„Superelektrophile“: G. A. Olah, *Angew. Chem.* 1993, 105, 805 – 827; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 767 – 788; dort auch Biographie.

G. A. Olah, G. K. S. Prakash und J. Sommer, *Superacids*, Wiley, London, 1985.

G. A. Olah, G. K. S. Prakash, R. E. Williams, L. D. Field und K. Wade, *Hypercarbon Chemistry*, Wiley, London, 1987. □

Herbert Mayr, Darmstadt

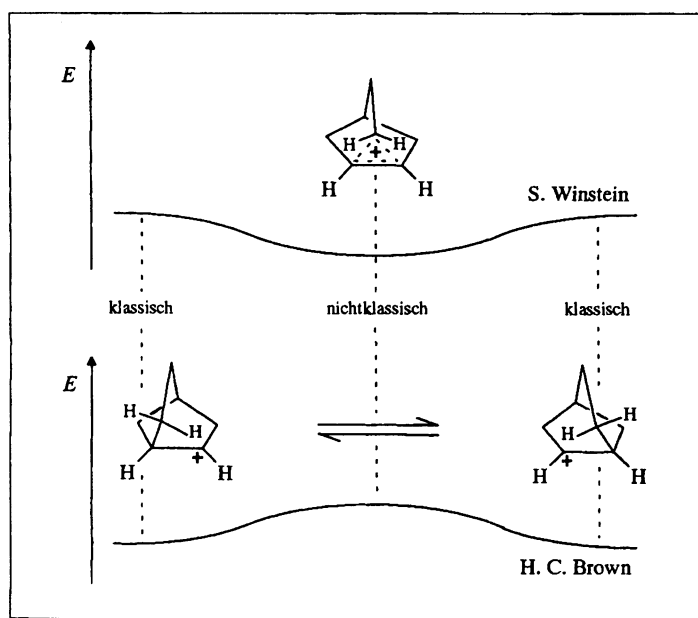


Abb. 5. „Einfach-Minimum“- (oben) und „Doppel-Minimum“-Beschreibung (unten) des 2-Norborynylkations.