

Carbokationen

Stabilisierung planarer Cyclopenten-4-yl-Kationen durch Hyperkonjugation und π -Delokalisierung

Samuel Nees, Thomas Kupfer, Alexander Hofmann und Holger Braunschweig*

Abstract: Theoretischen Untersuchungen zufolge stellt das planare Cyclopenten-4-yl-Kation das energetisch ungünstigste $C_5H_7^+$ -Isomer dar und ist am ehesten als klassisches Carbokation zu beschreiben, wobei dessen Existenz experimentell bislang noch nicht nachgewiesen werden konnte. Durch Umsetzung sterisch überfrachteter Alane vom Typ Cp^RAlBr_2 mit $AlBr_3$ ist uns nun die Isolierung zweier stabiler Derivate des Cyclopenten-4-yl-Kations gelungen. Untersuchungen zu deren (elektronischer) Struktur (XRD, QM) offenbaren planare Geometrien und starke Hyperkonjugationswechselwirkungen zwischen den C-Al- σ -Bindungen und dem unbesetzten p-Orbital der kationischen sp^2 -Kohlenstoffzentren. Die Analyse der Molekülorbitale (MOs), der Anisotropie der induzierten Stromdichte (ACID) sowie verschiedener Aromatizitätsdeskriptoren deuten hierbei auf ein hohes Maß an Delokalisierung und π -Aromatizität in diesen Systemen hin, was einer klassischen Beschreibung grundlegend widerspricht. Unsere Cyclopenten-4-yl-Kationen gehören somit zu den wenigen Beispielen aromatischer Carbocyclen, in denen eine Delokalisierung der π -Elektronen über gesättigte sp^3 -Kohlenstoffatome hinweg beobachtet wird.

Einleitung

Das steigende Interesse an Cyclopentenyl-Kationen **1** liegt vor allem auf deren Beteiligung an wichtigen organischen (Nazarov-Cyclisierung – Bildung von Cyclopentenonen)^[1–5] und industriellen Prozessen (MTH-Reaktion; *Methanol-to-Hydrocarbons*) begründet.^[6–9] Ursprünglich waren diese Moleküle hingegen aufgrund der räumlichen Nähe einer C=C-Doppelbindung zu einem kationischen sp^2 -Kohlenstoffzentrum für das Gebiet der Carbokationenchemie^[10] relevant; diese spezielle Anordnung schafft prinzipiell die Möglichkeit

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 18809–18815
Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202009644
Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202009644

einer zusätzlichen Stabilisierung des Systems durch allylische oder bishomoaromatische Delokalisierung. Aus theoretischer Sicht sind hierbei drei verschiedene isomere Formen des Cyclopentenyl-Kations **1** zu berücksichtigen, das allylische (**1^A**), das bishomoaromatische (**1^B**) und das planare (**1^C**) Isomer (Abbildung 1A). Quantenchemischen Studien zufolge liegt das allylische Isomer **1^A** energetisch um 18,8 kcal mol⁻¹ tiefer als bishomoaromatisches **1^B** (MP3/6-31G**) [11–13] und dieses seinerseits etwa 6–14 kcal mol⁻¹ (methodenabhängig) tiefer als planares **1^C**. Somit ist das klassische Cyclopenten-4-yl-Kation (**1^C**) das energetisch ungünstigste $C_5H_7^+$ -Isomer. Die Ergebnisse früher Solvolysenstudien decken sich mit den theoretischen Befunden, wobei unabhängig vom eingesetzten Cyclopenten-Substrat ausschließlich das allylische Isomer **1^A** nachweisbar ist.^[14–18] Demnach waren bislang Versuche zur Generierung von **1^C** bzw. dessen homoaromatischem Analogon **1^B** durch Solvolyse von 4-Br/OTs-Cyclopenten ohne Erfolg. In allen Fällen wurde lediglich die Entstehung des allylischen Isomers **1^A** durch 1,2-Hydridverschiebung beobachtet, was die Labilität von **1^B**/**1^C** und die thermodynamische Stabilität des Allylkations **1^A** experimentell untermauert.^[14,16,18] NMR-spektroskopische Studien zum

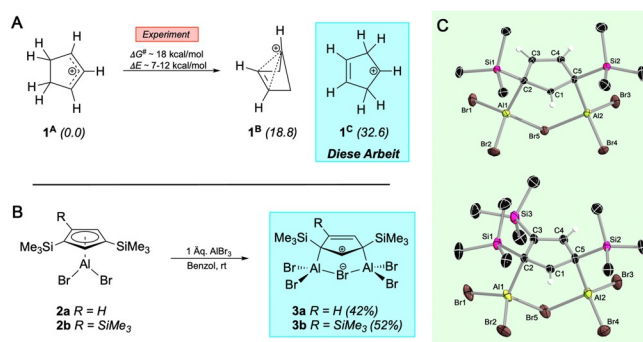


Abbildung 1. Das kationische Cyclopentenyl-System **1**: (A) Graphische Darstellung der verschiedenen $C_5H_7^+$ -Isomere: allylisch (**1^A**), bishomoaromatisch (**1^B**) bzw. planar (**1^C**). Die berechneten relativen Energien (kcal mol⁻¹) sind in Klammern angegeben (MP3/6-31G**).^[12] (B) Regioselektive Synthese der Cyclopenten-4-yl-Kationen **3a** und **3b** durch Umsetzung der Cp-substituierten Alane **2a** bzw. **2b** mit einem Äquivalent $AlBr_3$ in Benzol. Isolierte Ausbeuten sind in Klammern angegeben. (C) Molekülstrukturen von **3a** (oben) und **3b** (unten) im Festkörper. Nur ein unabhängiges Molekül der asymmetrischen Einheit von **3a** ist gezeigt. Die meisten Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å): **3a** C1–C2 1.435(4), C1–C5 1.424(4), C2–C3 1.477(4), C3–C4 1.347(4), C4–C5 1.479(4), Al1–C2 2.031(3), Al2–C5 2.038(3), Si1–C2 1.937(3), Si2–C5 1.943(3); **3b** C1–C2 1.427(4), C1–C5 1.426(4), C2–C3 1.492(4), C3–C4 1.376(4), C4–C5 1.469(4), Al1–C2 2.033(3), Al2–C5 2.043(3), Si1–C2 1.955(3), Si2–C5 1.939(3), Si3–C3 1.894(3).

[*] S. Nees, Dr. T. Kupfer, Dr. A. Hofmann, Prof. Dr. H. Braunschweig
 Institut für Anorganische Chemie, Julius-Maximilians-Universität
 Würzburg
 Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
 und
 Institut für Nachhaltige Chemie & Katalyse mit Bor, Julius-Maximilians-Universität Würzburg
 Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
 E-Mail: h.braunschweig@uni-wuerzburg.de

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter <https://doi.org/10.1002/ange.202009644> zu finden.

© 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

Wasserstoff-Scramblingprozess ermöglichen ferner eine verlässliche Abschätzung der Aktivierungsbarriere ΔG^\ddagger für die Umlagerung $\mathbf{1}^A \leftrightarrow \mathbf{1}^B/\mathbf{1}^C$ zu $18.0 \pm 0.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Linienformanalyse/Spin-Sättigungstransferexperimente)^[17] bzw. $18.3 \pm 0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Tiefemperatur- $^2\text{H-NMR-Spektroskopie}$).^[18] Der Energieunterschied ΔE zwischen dem stabilen Allylkation $\mathbf{1}^A$ und dessen energiereicheren Isomeren $\mathbf{1}^B/\mathbf{1}^C$ war in guter Näherung durch Ionen-Cyclotron-Resonanztechniken ($6.7\text{--}8.6 \text{ kcal mol}^{-1}$)^[11] bzw. Massenspektrometrie (12 kcal mol^{-1})^[19] zugänglich.

Experimentelle Arbeiten haben auch belegt, dass die Solvolyse der Cyclopenten-4-yl-Systeme ($\mathbf{1}^B/\mathbf{1}^C$) ohne anchimere Beteiligung der C=C-Doppelbindung abläuft; im Vergleich zu den gesättigten Analoga wurden sogar geringere Solvolyserraten aufgefunden.^[12,14] Im Gegensatz dazu sind die Solvolyserraten der strukturell verwandten 7-Norbornenyl-Systeme um einen Faktor bis 10^{11} gegenüber denen der gesättigten 7-Norbornenyl-Derivaten erhöht.^[20] Die resultierenden 7-Norbornenyl-Kationen erfahren hierbei eine dramatische Stabilisierung durch homoaromatische 3-Elektronen-2-Zentrenwechselwirkungen,^[10] was in manchen Fällen auch deren strukturelle Charakterisierung im Festkörper erlaubte.^[21–24] Somit sprechen die Solvolysstudien gegen eine signifikante bishomoaromatische Delokalisierung im Cyclopenten-4-yl-Kation ($\mathbf{1}^B$), was als Argument für eine klassische Beschreibung als lokalisiertes $\mathbf{1}^C$ herangezogen wurde. Unterstützt wurde diese Betrachtungsweise durch die Berechnung der Delokalisierungsindizes in planarem $\mathbf{1}^C$, wonach den transannularen C-C-Bindungen eher niedrige Werte von $DI = 0.09$ zuzusprechen sind.^[25] Es sollte an dieser Stelle auch erwähnt werden, dass $\mathbf{1}^C$ einem anderen theoretischen Ansatz nach sehr wohl als bishomoaromatisches System zu beschreiben sein könnte.^[26] Zusammengenommen erscheint es jedoch nicht verwunderlich, dass stabile Cyclopentenyl-Kationen bisher nur für das allylische Isomer $\mathbf{1}^A$ dokumentiert wurden, inklusive einer geringen Anzahl an strukturell charakterisierten Molekülen.^[27–33] Im Gegensatz dazu sind noch keine Beispiele für die Isomere $\mathbf{1}^B$ und $\mathbf{1}^C$ in der Literatur bekannt, mit Ausnahme eines dianionischen Boranalogons von $\mathbf{1}^B$.^[34]

In dieser Arbeit stellen wir unsere Studien zur Aufklärung der elektronischen Struktur von Cyclopenten-4-yl-Kationen vor. Im Rahmen unserer Forschungsarbeiten auf dem Gebiet Cp-substituierter Aluminiumspezies^[35–39] ist uns nun die Generierung zweier stabiler Derivate des planaren Cyclopenten-4-yl-Kations $\mathbf{1}^C$ gelungen. Deren hohe Stabilität und regioselektive Bildung geht hierbei vor allem auf starke Hyperkonjugationswechselwirkungen zwischen den C-Al- und C-Si- σ -Bindungen und den unbesetzten p-Orbitalen der kationischen sp^2 -Kohlenstoffzentren zurück. Die Analyse der Molekülorbitale (MOs), der Anisotropie der induzierten Stromdichte (ACID, *anisotropy of current induced density*)^[40,41] sowie verschiedener Aromatizitätsdeskriptoren deutet zudem an, dass das Cyclopenten-4-yl-Kation nicht als klassisches Carbokation angesehen werden sollte, sondern vielmehr als stark delokalisiertes π -System. Unsere Ergebnisse zeigen somit, dass Hyperkonjugationseffekte eine effiziente Delokalisierung von π -Elektronen auch über gesättigte sp^3 -Kohlenstoffatome hinweg ermöglichen können, was letzt-

endlich eine Alternative zur Homoaromatizität für die elektronische Stabilisierung von planaren Cyclopenten-4-yl-Kationen des Typs $\mathbf{1}^C$ schafft.

Ergebnisse und Diskussion

Vor kurzem haben wir über die Synthese von $\text{Cp}^{3t}\text{AlBr}_2$ mit dem sperrigen Cp^{3t} -Liganden ($\text{Cp}^{3t} = \eta^5\text{-}1,2,4\text{-}t\text{Bu}_3\text{-C}_5\text{H}_2$) berichtet, mit dessen Hilfe erstmals eine $\text{Cp}^{3t}\text{Al(I)}$ -Verbindung in monomerer Form isoliert werden konnte. Diese Spezies geht eine Reihe an ungewöhnlichen Reaktionen ein und folgt dabei auch bislang unbekanntem Reaktionspfaden, was unter anderem präzedenzlose Moleküle mit Al-B-Mehrfachbindungscharakter zugänglich gemacht hat. Folglich haben wir damit begonnen, systematisch den Einfluss des Substitutionsmusters des Cp-Liganden auf die Stabilität und Reaktivität dieses Systems zu untersuchen. Von besonderem Interesse war in diesem Zusammenhang der Austausch der peripheren *t*Bu-Gruppen gegen Me_3Si -Einheiten, wodurch der unterschiedliche elektronische Effekt von Silicium vs. Kohlenstoff unter gleichen sterischen Voraussetzungen verlässlich abgeschätzt werden kann. Die Synthese von $\text{Cp}^{2\text{Si}}\text{AlBr}_2$ ($\mathbf{2a}$; $\text{Cp}^{2\text{Si}} = \eta^5\text{-}1,3\text{-}(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{-C}_5\text{H}_3$) und $\text{Cp}^{3\text{Si}}\text{AlBr}_2$ ($\mathbf{2b}$; $\text{Cp}^{3\text{Si}} = \eta^5\text{-}1,2,4\text{-}(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{-C}_5\text{H}_2$) gelingt hierbei durch Umsetzung von 2 Äq. AlBr_3 mit $(\text{Cp}^{2\text{Si}})_2\text{Mg}$ bzw. $(\text{Cp}^{3\text{Si}})_2\text{Mg}$ in Benzol bei Raumtemperatur. Aufgrund der hohen Löslichkeit der Magnesiumsalze in aromatischen Lösemitteln verlaufen die Reaktionen glatt und quantitativ innerhalb von 2–4 Stunden. Auf diese Weise werden $\mathbf{2a}$ (64%) und $\mathbf{2b}$ (83%) letztendlich als cremefarbene Feststoffe erhalten, wobei deren Identität zweifelsfrei durch NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse und eine Röntgenstrukturanalyse von $\mathbf{2b}$ (Abbildung S16) belegt wird. In Lösung zeigen $\mathbf{2a}$ und $\mathbf{2b}$ je eine einzelne $^{27}\text{Al-NMR-Resonanz}$ ($\mathbf{2a}$ –32 ppm; $\mathbf{2b}$ –39 ppm) sowie charakteristische $^1\text{H-NMR-Signale}$ für die aromatischen Protonen ($\mathbf{2a}$ 6.75, 7.05 ppm; $\mathbf{2b}$ 7.42 ppm) und die peripheren Me_3Si -Gruppen ($\mathbf{2a}$ 0.23 ppm; $\mathbf{2b}$ 0.27, 0.38 ppm), mit chemischen Verschiebungen in einem ähnlichen Bereich wie bei $\text{Cp}^{3t}\text{AlBr}_2$.^[37]

Überraschenderweise bleiben die Reaktionen bei Einsatz von 4 Äq. AlBr_3 nicht auf der Stufe von $\mathbf{2a}/\mathbf{2b}$ stehen, sondern es wird jeweils ein zweites Äquivalent AlBr_3 verbraucht. $^{27}\text{Al-NMR-spektroskopische Studien}$ deuten hierbei die allmähliche Umwandlung von $\mathbf{2a}$ und $\mathbf{2b}$ in neue aluminiumhaltige Spezies mit breiten $^{27}\text{Al-NMR-Resonanzen}$ bei ca. 102 ppm ($\mathbf{3a}$, $\mathbf{3b}$) an, wobei deren ausgeprägter Tieffeldshift grundlegende Veränderungen an den Aluminiumzentren vermuten lässt. Ein vollständiger Umsatz wird in beiden Fällen nach etwa 12 Stunden bei Raumtemperatur erreicht und die farblosen Cyclopenten-4-yl-Kationen $\mathbf{3a}$ (27%) und $\mathbf{3b}$ (30%) können nachfolgend in mäßigen Ausbeuten von den Reaktionsmischungen abgetrennt werden. Wir möchten darauf hinweisen, dass $\mathbf{3a}$ und $\mathbf{3b}$ auch durch Umsetzung der isolierten Moleküle $\mathbf{2a}$ bzw. $\mathbf{2b}$ mit 1 Äq. AlBr_3 zugänglich sind. Diese Strategie erweist sich sogar als deutlich selektiver und stellt somit die Methode der Wahl für die Isolierung größerer Mengen an $\mathbf{3a}$ (42%) und $\mathbf{3b}$ (52%) dar (Abbildung 1B). Die Entstehung kationischer Cyclopenten-4-yl-

Systeme geht zweifelsfrei aus den ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren von **3a** in Lösung hervor. So ist das carbokationische sp^2 -Zentrum stark entschirmt und liefert tieffeldverschobene ^1H -NMR- (9.00 ppm) und ^{13}C -NMR-Signale (192.88 ppm) für die C^+ -H-Einheit. Zusätzlich zeigen die NMR-Spektren Signale bei 7.06 ppm (^1H) und 144.79 ppm (^{13}C) für die C-H-Alkenylgruppen, während die quaternären sp^3 -Kohlenstoffatome eine ^{13}C -NMR-Resonanz bei 106.68 ppm bedingen.

Im Gegensatz dazu zeigen Lösungen von **3b** fluktuierendes Verhalten an (Abbildung 2), wobei die Position des carbokationischen Zentrums zwischen den beiden C-H-Fragmenten ($\text{C}_7\text{-H}^*$, $\text{C}_4\text{-H}^\#$) wechselt; dieser Prozess ist vermutlich auf eine reversible 1,2-Verschiebung eines der verbrückenden Aluminiumatome zwischen den zwei direkt benachbarten $\text{Me}_3\text{Si-C}$ -Einheiten zurückzuführen. Als Folge wird bei Raumtemperatur nur eine einzige ^1H -NMR-Resonanz für die beiden C-H-Gruppen ($\text{C}_7\text{-H}^*$, $\text{C}_4\text{-H}^\#$) von **3b** (8.50 ppm) bei geringfügig höherem Feld als in **3a** (9.00 ppm) beobachtet. Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum von **3b** sind lediglich gemittelte Signale für die sp^2 -Kohlenstoffatome C_7 und C_4 (176.82 ppm) und die sp^2/sp^3 -Zentren C_2 und C_3 (137.77 ppm) ersichtlich, sowie eine Resonanz für den quaternäre sp^3 -Kohlenstoff C_5 (105.29 ppm). Dieser dynamische Prozess kann bei tiefen Temperaturen mit einer Koaleszenztemperatur T_C von ca. -57°C eingefroren werden (Abbildungen 2 B und S13). Weiteres Abkühlen auf ca. -95°C ermöglicht indes die Aufnahme von ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren mit scharfen Signalsätzen und getrennt-beobachtbaren Resonanzen für das $\text{C}_7^+\text{-H}^*$ -Fragment mit dessen erwarteter Tieffeldverschiebung (^1H 9.29 ppm; ^{13}C 196.39 ppm), die Alkenylgruppen (^1H 7.60 ppm; ^{13}C 154.86 (C_4), 159.36 (C_3) ppm) sowie für die beiden sp^3 -Kohlenstoffzentren (^{13}C 103.55 (C_5), 110.44 (C_2) ppm). Durch Annahme einer Koaleszenztemperatur $T_C = -57^\circ\text{C}$ können die Geschwindigkeitskonstante k_C und die Aktivierungsbarriere ΔG^\ddagger_C für diesen Prozess zu $k_C = 1505\text{ s}^{-1}$ bzw. $\Delta G^\ddagger_C = 9.4 \pm 0.2\text{ kcal mol}^{-1}$ abgeschätzt werden. Diese Befunde werden durch quantenchemische Rechnungen bestätigt, welche eine ähnliche Aktivierungsbarriere für die

Umwandlung **3b** \rightarrow **3b'** ($\Delta G^\ddagger_{3b \rightarrow 3b'} = 8.9\text{ kcal mol}^{-1}$) liefern, wobei dessen entartete Natur durch den sehr kleinen Energieunterschied zwischen den beiden Isomeren ($\Delta E_{298} = 0.7\text{ kcal mol}^{-1}$) angezeigt wird. Dennoch werden die Cyclopenten-4-yl-Kationen **3a** und **3b** mit hoher Regioselektivität gebildet: nur Regioisomere mit carbokationischem Zentrum zwischen zwei quaternären Si/Al-substituierten Kohlenstoffatomen, d.h. die 3,5- (**3a**) und 1,3,5-Isomere (**3b**), können NMR-spektroskopisch in den Reaktionsmischungen bzw. den isolierten Molekülen nachgewiesen werden.

Die Ergebnisse unserer XRD-Studien an Einkristallen von **3a** und **3b** decken sich mit den NMR-spektroskopischen Befunden in Lösung, wodurch deren Beschreibung als Derivate des Cyclopenten-4-yl-Kations **1c** weiter gefestigt wird (Abbildung 1 C). Das Hauptmerkmal der Molekülstrukturen von **3a** und **3b** ist deren zentraler C_5 -Carbocycclus, welcher für beide Moleküle nahezu planar ist (Torsionswinkel: **3a** $-1.1(3)^\circ$ bis $1.2(3)^\circ$; **3b** $-1.5(3)^\circ$ bis $1.5(3)^\circ$). Die C_5 -Ringe besitzen jeweils ein kationisches sp^2 -Kohlenstoffzentrum $\text{C}1$ (**3a** $\Sigma = 360.0^\circ$; **3b** $\Sigma = 360.0^\circ$), welches direkt an zwei quaternäre sp^3 -Kohlenstoffatome $\text{C}2$ und $\text{C}5$ gebunden ist. Die $\text{C}1\text{-C}2$ - und $\text{C}1\text{-C}5$ -Abstände betragen $1.424(4)\text{-}1.435(4)\text{ \AA}$ und sind somit in einem Bereich zwischen einer C-C-Einfach- (1.53 \AA) und einer C=C-Doppelbindung (1.32 \AA) angesiedelt,^[42] was bereits starke Hyperkonjugationswechselwirkungen von $\text{C}1$ mit den C-Si- und C-Al- σ -Bindungen andeutet. Die Stabilisierung positiver Ladungen durch bestimmte β -ständige Gruppen ist ein verbreitetes Phänomen, vor allem bei Beteiligung von Silicium bzw. dessen höheren Homologen (vgl. β effect of silicon).^[43-50] Vergleichbare Bindungslängen wurden auch für einige strukturell charakterisierte Carbokationen wie Me_3C^+ , MeC_5H_8^+ oder Me_2CPh^+ bestimmt.^[51,52] Die C3-C4-Bindungen sind hingegen sehr kurz und deren Abstände erinnern stark an isolierte C=C-Doppelbindungen wie sie auch in Cycloalken-Derivaten (1.33 \AA) gefunden werden.^[42] Die Alkenyleinheiten sind über C2-C3 bzw. C4-C5 mit den carbokationischen Fragmenten verknüpft, wobei die entsprechenden Bindungsabstände ($1.469(4)\text{-}1.492(4)\text{ \AA}$) signifikanten C-C-Einfachbindungscharakter vermuten lassen. Demnach werden alle üblicherweise mit der Struktur von Cyclopenten-4-yl-Kationen in Zusammenhang gebrachte Kriterien auch für **3a** und **3b** aufgefunden. Die Molekülstrukturen werden durch einen verbrückenden $\text{Br}_2\text{Al-Br-AlBr}_2$ -Henkel und Verknüpfung der sp^3 -Kohlenstoffatome $\text{C}2$ und $\text{C}5$ mit $\text{Al}1$ bzw. $\text{Al}5$ komplettiert, wobei die $\text{Al}1\text{-C}2$ - und $\text{Al}2\text{-C}5$ -Abstände ($2.031(3)\text{-}2.043(3)\text{ \AA}$) in den typischen Bereich kovalenter Al-C-Wechselwirkungen fallen ($1.98\text{-}2.09\text{ \AA}$).^[38,53,54] Die hohe Al-C-Bindungsvalenz ermöglicht es dem $\text{Br}_2\text{Al-Br-AlBr}_2$ -Henkel, (formal) als Gegenion zu den kationischen Cyclopenten-4-yl-Fragmenten zu fungieren, wodurch **3a** und **3b** letztendlich eine neutrale bicyclische Struktur zukommt. Als Randnotiz sei an dieser Stelle erwähnt, dass (i) die Umsetzung von **2a/2b** mit 1 Äq. AlCl_3 sowie (ii) die Reaktionen von Cp^RAlCl_2 ($\text{Cp}^R = \text{Cp}^{2\text{Si}}, \text{Cp}^{3\text{Si}}$) mit AlCl_3 zu verwandten (gemischten) Cyclopenten-4-yl-Systemen führen (*in situ* ^1H -NMR- und ^{27}Al -NMR-Spektroskopie), wobei die Reaktionen hier deutlich weniger selektiv verlaufen. Aus diesem Grund konnten wir bislang keines dieser Moleküle isolieren und vollständig charakterisieren.

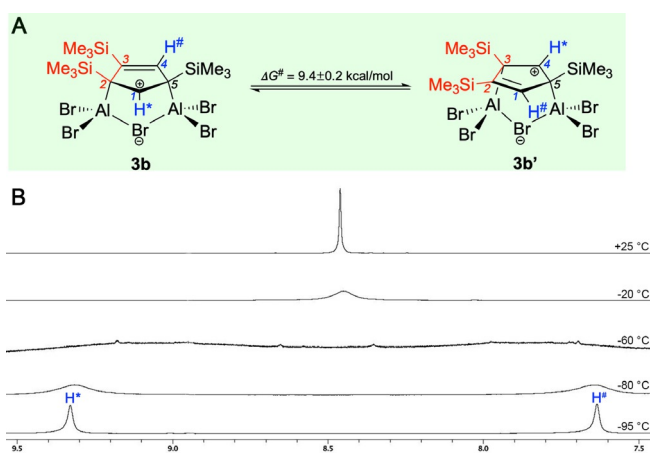


Abbildung 2. Fluktuierendes Verhalten von **3b**. (A) Entartete 1,2-Umlagerung von **3b** in Lösung (B) VT-NMR-Spektren von **3b** in Toluol- d_8 . Koaleszenztemperatur $T_C = -57^\circ\text{C}$.

Als nächstes haben wir die elektronische Struktur dieser ungewöhnlichen Cyclopenten-4-yl-Derivate mit quantenchemischen Methoden untersucht, wodurch wir die Ursache für deren hohe Stabilität und regioselektive Entstehung aufklären wollen. Hierzu wurden ausführliche DFT-Rechnungen an **3a** und **3b** auf SMD-M06L/Def2-TZVP//M06L/Def2-SVP-Niveau durchgeführt, wobei die berechneten strukturellen und spektroskopischen Parameter eine gute Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Werten zeigen (Hintergrundinformationen). Zunächst haben wir die Grenz-molekülorbitale (FMOs) von **3a** und **3b** betrachtet und denen des $C_5H_7^+$ -Kations (**1^c**), berechnet auf gleichem Niveau, gegenübergestellt, um eine enge elektronische Verwandtschaft theoretisch zu untermauern (Abbildungen S45–S52). Tatsächlich ähneln sich die FMOs aller drei Spezies stark, weshalb eine Beschreibung von **3a** und **3b** als Derivate des Cyclopenten-4-yl-Kations **1^c** auch aus theoretischer Sicht gerechtfertigt zu sein scheint. Wie in Abbildung 3A exemplarisch für **1^c** gezeigt, besitzt das HOMO π -Symmetrie und setzt sich vor allem aus Beiträgen des π -Orbitals der C=C-Doppelbindung und des unbesetzten p-Orbitals am carbokationischen C1-Zentrum zusammen, wobei auch Hyperkonjugationseffekte einen geringen Beitrag leisten. Das LUMO spiegelt den antibindenden Teil der Hyperkonjugationswechselwirkungen zwischen den C-Al/H- und C-Si/H- σ -Bindungen und dem benachbarten leeren p-Orbital an C1 wider, während das LUMO + 1 deren antibindende Wechselwirkung mit dem π^* -Orbital der Alkenyleinheit veranschaulicht (**1^c**: Abbildung 3A; **3a**, **3b**: Abbildungen S47–S52). Wir möchten hier besonders hervorheben, dass eine umfassende Analyse aller MOs von **3a**, **3b** und **1^c** zu unserer Überraschung eine ausgeprägte Delokalisierung der π -Elektronen (vgl. HOMO) über den gesamten C_5 -Grundkörper vermuten lässt, was nicht mit der geläufigen Beschreibung von **1^c** als klassisches Carbokation in Einklang gebracht werden kann.

Der Ursprung der Hyperkonjugationseffekte geht indes eindeutig aus der Analyse der natürlichen Bindungorbitale

(NBOs, *natural bond orbitals*) und der intrinsischen Bindungorbitale (IBOs, *intrinsic bond orbitals*) von **3a** und **3b** hervor. Anwendung der Störungstheorie zweiter Ordnung offenbart hierbei stark stabilisierende Hyperkonjugationswechselwirkungen zwischen dem unbesetzten p-Valenzorbital an C1 (Akzeptor-NBO) und den bindenden C-Al- (**3a**: -50.7 , -54.5 kcal mol $^{-1}$; **3b**: -52.1 , -56.1 kcal mol $^{-1}$) und C-Si- σ -Bindungen (**3a**: -16.7 , -17.5 kcal mol $^{-1}$; **3b**: -17.8 , -17.8 kcal mol $^{-1}$) (Donor-NBOs), welche insgesamt eindeutig für die hohe Stabilität der planaren Struktur der Cyclopenten-4-yl-Kationen **3a** und **3b** verantwortlich gemacht werden können.^[43–50] Wir sind uns jedoch auch bewusst, dass die Größenordnung dieser stabilisierenden Beiträge sehr hoch erscheint, insbesondere im Vergleich zu vorherigen theoretischen Untersuchungen zur Hyperkonjugation;^[55] dieser Effekt hängt hier vermutlich mit der delokalisierten Struktur von **3a** und **3b** zusammen, weshalb diese Werte wohl eher als Obergrenze für derartige stabilisierende Hyperkonjugationswechselwirkungen anzusehen sind. Die IBO-Analyse von **3a** und **3b** liefert vergleichbare Ergebnisse; für beide Moleküle konnten geeignete IBOs für die Beschreibung der Hyperkonjugation von den bindenden C-Si- und C-Al- σ -Bindungen in das unbesetzte p-Orbital am carbokationischen Zentrum bestimmt werden (Abbildungen 3B, S53 und S54). Wir möchten darauf hinweisen, dass die Gestalt dieser IBOs eine große Ähnlichkeit zu den (Hyperkonjugations-) relevanten natürlichen lokalisierten Molekülorbitalen (NLMOs, *natural localized molecular orbitals*) der NBO-Analyse aufweist. Stabilisierende Wechselwirkungen dieser Art werden in den (hypothetischen) bishomoaromatischen Isomeren **3a^B** und **3b^B** (Abbildung 3B) aufgrund der geometrischen Anordnung naturgemäß nicht aufgefunden. Die Optimierung dieser Moleküle mit anfänglichen C1-C3/C4-Abständen von 1.82 Å^[12] konvergiert letztendlich zu Energieminimumstrukturen mit deutlich kürzeren transannularen C1-C3/C4-Bindungen (ca. 1.71 Å). Die freien Energien E_{298} von **3a^B** und **3b^B** sind hierbei dramatisch höher als die der planaren Isomere **3a** und **3b** (**3a**: $+54.3$ kcal mol $^{-1}$; **3b**: $+55.5$ kcal mol $^{-1}$), was sich erneut grundlegend von den Ergebnissen zum $C_5H_7^+$ -System unterscheidet. Unseren Rechnungen zufolge sind somit die C-Al/Si-Hyperkonjugationswechselwirkungen von entscheidender Bedeutung für eine erfolgreiche Isolierung der planaren Moleküle **3a** und **3b** mit einem kationischen Cyclopenten-4-yl-Rückgrat. Das große Gewicht der delokalisierten Lewis-Strukturen von **3a** (87.8%) und **3b** (85.2%) kann indes durch NRT-Studien (natürliche Resonanztheorie, *natural resonance theory*) belegt werden, welche eine äußerst geringe Beteiligung von monocyclischen (**3a/b**^{LS2} 6.1%/7.4%; **3a/b**^{LS3} 6.1%/7.4%) bzw. ladungstrennten (**3a/b**^{LS4} 0.0%/0.0%) Lewis-Formeln zur Beschreibung unserer Systeme vermuten lässt (Abbildung S67).

Die Natur und das Ausmaß der durch MO-Analyse angedeuteten Delokalisierung der Elektronendichte in **3a**, **3b** und **1^c** wurde zunächst mithilfe der ACID-Methode^[40,41] untersucht, wobei die Vektoren des Magnetfelds orthogonal zur Ringebene der zentralen C_5 -Carbocyclen angeordnet wurden (Abbildungen 4 und S61–66). In allen Fällen zeigen die Stromdichtevektoren auf den ACID-Isolflächen einen diatropen Ringstrom (im Uhrzeigersinn) an, was eine signi-

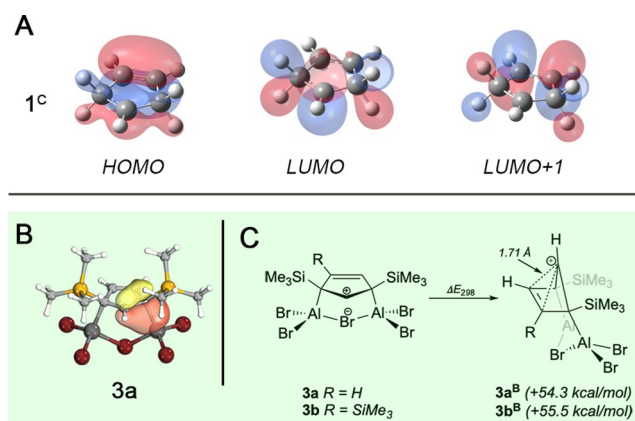


Abbildung 3. Theoretische Untersuchungen zur elektronischen Struktur und Stabilität von **3a** und **3b** (A) Relevante Grenz-molekülorbitale (FMOs) von **1^c**: HOMO, LUMO und LUMO + 1 (Isofläche ± 0.04 a.u.). (B) Ausgewähltes intrinsisches Bindungssorbitale (IBO) von **3a** zur Visualisierung der Hyperkonjugationswechselwirkungen. (C) Berechnete Energieunterschiede ΔE_{298} zwischen den planaren (**1^c**-artig) und bishomoaromatisch-gewinkelten (**1^B**-artig) Strukturen von **3a** und **3b**.

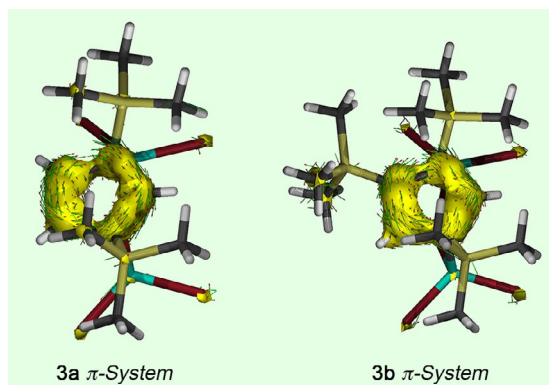


Abbildung 4. ACID-Isoflächen der π -Systeme von **3a** und **3b** bei ± 0.05 a.u. Die Vektoren des Magnetfelds stehen orthogonal zur Ringebene der C_5 -Carbocyclen. Die Stromdichtevektoren auf den ACID-Isoflächen zeigen jeweils einen diatropen (aromatischen) Ringstrom an (im Uhrzeigersinn).

fikante Elektronendelokalisierung in den Cyclopenten-4-yl-Systemen belegt. Die kritischen Isoflächenwerte (CIV, *critical isosurface values*) betragen 0.060 (**3a**), 0.061 (**3b**) und 0.071 (**1^c**) und sind somit nur geringfügig kleiner als der für Benzol bestimmte Wert von 0.074.^[41] Um den Ursprung dieses Phänomens präziser definieren zu können, haben wir versucht, die π -Beiträge zu den ACID-Isoflächen durch genaue Analyse der Molekülorbitale von den Beiträgen des σ -Grundgerüsts zu separieren. Für **3a**, **3b** und **1^c** können je drei π -artige MOs eindeutig identifiziert werden, welche vor allem durch Wechselwirkung der p_z -Orbitale der C_5 -Ringkohlenstoffe gebildet werden. Die ACID-Isoflächen der π -Systeme offenbaren hierbei starke diatropen Ringströme über und unterhalb der Ringebenen. Somit sind die Cyclopenten-4-yl-Kationen **3a**, **3b** und **1^c** als ausgewiesene π -Aromaten zu charakterisieren, deren π -Elektronen über das gesamte C_5 -Rückgrat unter Einbeziehung der gesättigten sp^3 -Kohlenstoffatome delokalisiert sind. Im Gegensatz dazu ist es uns nicht gelungen, alle σ -artigen MOs und somit die Beiträge der C-C- σ -Bindungen zur Elektronendelokalisierung zweifelsfrei zu identifizieren, was vor allem auf ausgeprägte Wechselwirkungen zu Orbitalen der Substituenten zurückzuführen ist. Lediglich für **1^c** konnte das σ -Grundgerüst näherungsweise

durch ACID-Analyse untersucht werden. Unter Berücksichtigung aller σ -artigen MOs deuten die Stromdichtevektoren in diesem Fall eher einen schwachen paratropen (antiaromatischen) Ringstrom in der Ringebene an; analoge Befunde wurden auch für den aromatischen Prototyp Benzol berichtet.^[41] Es ist anzumerken, dass ACID-Studien an den hypothetischen Kationen **3a⁺** (0.054) und **3b⁺** (0.056) ohne verbrückendes Bromid Br5 ähnliche CIVs liefern, weshalb von einem vernachlässigbaren Einfluss des $Br_2Al-Br-AlBr_2$ -Henkels auf den Delokalisierungsgrad auszugehen ist. Obwohl π -Aromatizität generell schon seit langem sehr gut untersucht ist, war es für uns trotzdem eher überraschend, dieses Phänomen auch bei den Cyclopenten-4-yl-Kationen anzutreffen, vor allem in Anbetracht der angeblichen klassischen Natur dieser Spezies.

Eine Quantifizierung der π -Aromatizität in **1^c**, **3a/3b** und **3a⁺/3b⁺** gelingt durch die Betrachtung geeigneter Aromatizitätsdeskriptoren auf Grundlage verschiedener elektronischer, magnetischer und struktureller Kriterien, wodurch auch ein direkter Vergleich mit anderen klassischen (nicht)aromatischen Systemen zugänglich wird (Tabelle 1). In letzter Zeit haben sich vor allem Methoden basierend auf elektronischen Kriterien als leistungsstarkes Hilfsmittel für eine verlässliche Abschätzung des aromatischen Charakters organischer und anorganischer Moleküle etabliert. Hierzu zählen unter anderem der FLU-Index (*aromatic fluctuation index*)^[56] sowie Mehrzentren-Indizes wie *mc-DI* (*multicenter delocalization index*),^[57] I_{Ring} ^[58] oder MCI.^[59] Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, können alle hier untersuchten Cyclopenten-4-yl-Kationen somit als aromatische Systeme beschrieben werden, wobei der Trend bei allen berücksichtigten elektronischen Deskriptoren in die selbe Richtung weist. Demzufolge ist die Aromatizität in **1^c** am wenigsten stark ausgeprägt, während sich die Werte für **3a/3b** und **3a⁺/3b⁺** stark ähneln. Im Allgemeinen ist der aromatische Charakter der Cyclopenten-4-yl-Systeme geringer (ca. 33–50%) als in typischen Aromaten wie C_6H_6 , NC_5H_5 und BC_5H_5 , was aufgrund der Gegenwart von quaternären sp^3 -Kohlenstoffzentren in den planaren C_5 -Ringen von **3a/3b** und **3a⁺/3b⁺** jedoch nicht überrascht. Dennoch sind die Cyclopenten-4-yl-Kationen deutlich aromatischer als Borazin $B_3N_3H_6$ oder (nichtaromatisches) Cyclohexan.

Tabelle 1: Untersuchungen zur Delokalisierung der Elektronendichte in **1^c**, **3a**, **3b**, **3a⁺**, **3b⁺** und einigen Referenzmolekülen mithilfe ausgewählter Aromatizitätsdeskriptoren (SMD-M06L/def2-TZVP).

	NICS(1) _{zz} ^[a]	NICS(0) _{zzz} ^[a]	NICS(0) _π ^[a]	NICS(0) _{iso} ^[a]	HOMA	<i>mc-DI</i> ^[b]	FLU ^[b]	MCI ^[b]	I_{ring} ^[b]
1^c	−11.2	−20.9	−12.0	−2.3	−0.042	3.1	15.4	5.9	7.5
3a	−23.1	−25.0	−14.4	−5.7	0.48	5.6	14.4	33.2	24.9
3b	−22.7	−21.7	−11.0	−5.0	0.43	5.4	14.4	31.9	24.4
3a⁺	−20.4	−21.2	−10.4	−5.1	0.49	6.2	14.6	34.5	26.2
3b⁺	−19.7	−22.3	−10.9	−4.4	0.44	5.9	15.0	33.2	25.4
C_6H_6	−28.9	−36.7	−24.5	−8.3	1	20.5	0	72.1	48.1
NC_5H_5	−28.4	−36.6	−25.0	−7.1	0.97	19.8	4.1	66.0	44.7
BC_5H_5	−25.4	−33.0	−24.6	−11.9	0.99	17.4	— ^[c]	43.7	29.7
$B_3N_3H_6$	−6.3	−17.1	−14.3	−1.7	0.95	5.5	— ^[c]	2.0	1.6
C_6H_{12}	—	—	—	1.9	−2.47	0.1	91.8	0.3	0.3

[a] Werte sind in ppm angegeben. [b] Werte mit 1000 multipliziert. Mit Ausnahme von FLU nimmt der Grad an Aromatizität mit steigenden Indizes zu. [c] Keine entsprechenden Parameter für B-C- und B-N-Bindungen verfügbar.

Auch die Analyse von magnetischen Deskriptoren lässt eine signifikante Delokalisierung der Elektronendichte vermuten (Tabelle 1). Als ein verlässlicher Aromatizitätsindex hat sich diesbezüglich z.B. die kernunabhängige chemische Verschiebung (NICS, *nucleus-independent chemical shift*) orthogonal zur und 1 Å über der Ringebene (NICS(1)_{zz}) erwiesen.^[59] Für **3a/3b** und **3a⁺/3b⁺** (−19.7 bis −23.1 ppm) werden stark negative NICS(1)_{zz}-Werte berechnet, welche sich den für die klassischen aromatischen Referenzmoleküle (C₆H₆ −28.9 ppm; NC₅H₅ −28.4 ppm; BC₃H₅ −25.4 ppm) berechneten Werten annähern bzw. diese sogar klar übertreffen (B₃N₃H₆ −6.3 ppm). Auch wenn NICS(1)_{zz} für **1^c** etwas kleiner ist als in den isolierten Moleküle **3a** und **3b**, kann **1^c** dennoch signifikanter aromatischer Charakter zugewiesen werden. Dieser kann für die verwandten Modellsysteme C₅H₇[−] (−1.6/−3.4 ppm), C₅H₉⁺ (−3.5/−1.5 ppm) und das neutrale C₅H₈ (−2.1/−3.1 ppm) sowohl in der nicht-planaren Energieminimumstruktur, als auch bei erzwungener Planarität (kursive Werte) nicht mehr nachgewiesen werden (Hintergrundinformationen). Somit ist eine effiziente aromatische Delokalisierung nur bei Kombination einer C=C-Doppelbindung mit einem benachbarten unbesetzten p-Orbital möglich. Der Ursprung dieser Delokalisierung kann durch Aufspaltung des NICS-Tensors auf Grundlage kanonischer Molekülorbitale (*dissected-CMO-NICS method*) identifiziert werden, wobei NICS(0)_{zzz} momentan als der geeignetste Index zur Beschreibung planarer π-Ringsysteme gilt.^[60] Die ausgesprochen negativen NICS(0)_{zzz}-Werte aller Cyclopenten-4-yl-Kationen (−20.9 bis −25.0 ppm) kennzeichnen diese Moleküle somit eindeutig als starke π-Aromaten (vgl. C₆H₆, NC₅H₅, BC₃H₅ −33.0 bis −36.6 ppm; B₃N₃H₆ −17.1 ppm). Der Vollständigkeit halber sind in Tabelle 1 auch die isotropen NICS(0)_π-Werte aufgeführt, welche im Grunde in die selbe Richtung weisen. Bei Vergleich der berechneten NICS(0)_{zzz}-Werte mit denen des ursprünglich definierten isotropen NICS(0)_{iso}-Index, welcher lokale σ-Beiträge berücksichtigt,^[61] wird zudem klar, dass dem σ-Grundgerüst von **1^c**, **3a/3b** und **3a⁺/3b⁺** ein antiaromatischer Charakter zukommt, welcher jedoch durch die starken Beiträge des aromatischen π-Systems überkompensiert wird (vgl. ACID-Analyse).

Im Gegensatz zu den elektronischen und magnetischen Deskriptoren scheinen Indizes auf Grundlage struktureller Kriterien (Bindungslängenangleichung) wie der weitverbreitete HOMA-Index (*harmonic oscillator model of aromaticity*)^[62] weniger gut zur Charakterisierung unserer Cyclopenten-4-yl-Moleküle geeignet zu sein. So ist aus Tabelle 1 ersichtlich, dass sich die berechneten HOMA-Werte für **3a/3b** und **3a⁺/3b⁺** (0.43–0.49) deutlich von denen klassischer Aromaten (0.95–1) unterscheiden, was jedoch erneut auf die unterschiedlichen Hybridisierungszustände der Ringkohlenstoffatome (sp² vs. sp³) zurückzuführen ist.

Abschließend haben wir den Reaktionsmechanismus für die Bildung unserer Cyclopenten-4-yl-Kationen mithilfe von DFT-Methoden exemplarisch für **3a** untersucht. Ein möglicher zweistufiger Prozess ist in Abbildung 5 dargestellt, wobei dieser eine teilweise Dissoziation von Al₂Br₆ in monomeres AlBr₃ in Lösung (Benzol) voraussetzt. Demnach führt die Umsetzung von **2a** mit AlBr₃ über den konzertierten Übergangszustand **TS1** zunächst zur Entstehung des 1,3-Regioiso-

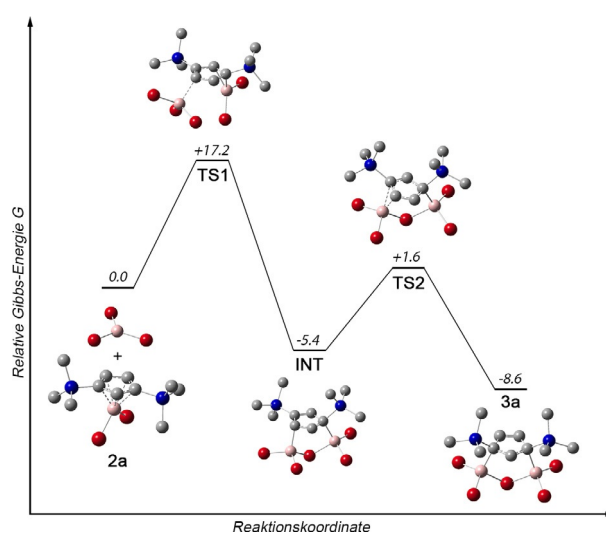


Abbildung 5. Möglicher (berechneter) Reaktionsmechanismus für die Bildung des Cyclopenten-4-yl-Kations **3a** durch Umsetzung von **2a** mit AlBr₃. Relative Gibbs-Energien *G* sind in kcal mol^{−1} angegeben.

mers **INT** als Zwischenstufe. Dieser Schritt ist mit $\Delta G_1 = -5.4$ kcal mol^{−1} bzw. $\Delta E_1 = -18.0$ kcal mol^{−1} exergonisch und stark exotherm. Die Bildung von **TS1** verläuft über eine Änderung der Haptizität des Cp^{2Si}-Liganden von η^5 nach η^2 und gleichzeitigem Rückseitenangriff eines Moleküls AlBr₃ an das sterisch weniger stark abgeschirmte Kohlenstoffatom C4. Die Aktivierungsbarriere ΔG_1^\ddagger für diesen Prozess beträgt +17.2 kcal mol^{−1}, was **TS1** bei Raumtemperatur experimentell leicht zugänglich machen sollte. Im zweiten Reaktionsschritt lagert das Intermediat **INT** über eine 1,2-Verschiebung des Aluminiumzentrums Al2 in das energetisch günstigere und experimentell beobachtete 3,5-Regioisomer **3a** um ($\Delta G_2 = -3.2$ kcal mol^{−1}; $\Delta E_2 = -3.3$ kcal mol^{−1}). Die beiden Regioisomere **INT** und **3a** sind hierbei über den energetisch leicht zugänglichen Übergangszustand **TS2** ($\Delta G_2^\ddagger = +7.0$ kcal mol^{−1}) verknüpft, in welchem Al2 eine η^2 -artige Wechselwirkung mit der C4-C5-Bindung eingeht. Insgesamt ist die Bildung von **3a** durch Reaktion von **2a** mit AlBr₃ exergonisch ($\Delta G = -8.6$ kcal mol^{−1}) und stark exotherm ($\Delta E = -21.3$ kcal mol^{−1}). Wir möchten zudem anmerken, dass sich die thermodynamischen Eckdaten der Umsetzung von **2b** mit AlBr₃ unter Bildung von **3b** in der gleichen Größenordnung bewegen ($\Delta G = -8.1$ kcal mol^{−1}; $\Delta E = -20.6$ kcal mol^{−1}), weshalb wir für **3b** einen vergleichbaren Reaktionsmechanismus erwarten.

Zusammenfassung

Wir konnten somit erstmals zwei stabile Derivate (**3a**, **3b**) des planaren Cyclopenten-4-yl-Kations **1^c** experimentell zugänglich machen. Dies ist vor allem in Anbetracht früherer theoretischer Studien relevant, wonach das üblicherweise als klassisches Carbokation beschriebene **1^c** das energetisch ungünstigste Isomer auf der C₅H₇⁺-Potentialhyperfläche darstellt. In **3a** und **3b** führen jedoch starke Hyperkonjugationswechselwirkungen ausgehend von den β-ständigen Silyl- und

Aluminylgruppen zu einer effizienten Stabilisierung der positiven Ladung des carbokationischen Kohlenstoffzentrums, was deren regioselektive Entstehung und Isolierung ermöglichte. Die Ergebnisse unserer XRD- und DFT-Studien offenbarten hierbei eine enge elektronische Verwandtschaft von **3a** und **3b** zu dem planaren Cyclopenten-4-yl-Kation **1^C**. Demnach sind diese Moleküle keine klassischen Carbokationen, sondern vielmehr stark delokalisierte Systeme mit hohem Grad an π -Aromatizität, wobei die Delokalisierung der π -Elektronen über die beiden quaternären sp^3 -Zentren hinweg das gesamte C_5 -Grundgerüst umfasst.

Danksagung

Wir danken Dr. K. Radacki für hilfreiche Diskussionen und technische Unterstützung bei den theoretischen Studien. Ein besonderer Dank gilt Dr. E. Matito und Prof. R. Herges für die Bereitstellung der ESI-3D- bzw. der AICD-Software. Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und der Julius-Maximilians-Universität Würzburg für die finanzielle Unterstützung. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: ACID · Carbokationen · Cyclopenten-4-yl-Kation · Hyperkonjugation · π -Aromatizität

- [1] W. Nakanishi, F. G. West, *Curr. Opin. Drug Discovery Dev.* **2009**, *12*, 732–751.
- [2] T. N. Grant, C. Rieder, F. G. West, *Chem. Commun.* **2009**, 5676–5688.
- [3] T. Vaidya, R. Eisenberg, A. J. Frontier, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1531–1548.
- [4] Y. Kwon, R. McDonald, F. G. West, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8616–8619; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 8778–8781.
- [5] T. Mietke, T. Cruchter, V. A. Larionov, T. Faber, K. Harms, E. Meggers, *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 2093–2100.
- [6] C. D. Chang, *Catal. Rev.* **1983**, *25*, 1–118.
- [7] T. Xu, J. F. Haw, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7753–7759.
- [8] J. F. Haw, J. B. Nicholas, W. Song, F. Deng, Z. Wang, T. Xu, C. S. Heneghan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4763–4775.
- [9] C. Wang, H. Min, Y. Chu, X. Zhou, Q. Wang, G. Qi, S. Li, J. Xu, F. Deng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 7198–7202; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 7265–7269.
- [10] G. A. Olah, G. K. Surya Prakash, K. Wade, Á. Molnár, R. E. Williams, *Hypercarbon Chemistry*, Wiley, Hoboken, **2011**.
- [11] R. Houriet, H. Schwarz, W. Zummack, J. G. Andrade, P. v. R. Schleyer, *Nouv. J. Chim.* **1981**, *5*, 505–509.
- [12] P. v. R. Schleyer, T. W. Bentley, W. Koch, A. J. Kos, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6953–6957.
- [13] K. J. Szabo, E. Kraka, D. Cremer, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2783–2800.
- [14] P. D. Barlett, M. R. Rice, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 3351–3353.
- [15] E. L. Allred, C. R. Flynn, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1064–1066.
- [16] G. A. Olah, G. Liang, Y. K. Mo, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3544–3551.
- [17] M. Saunders, R. Berger, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4049–4050.
- [18] P. Brunelle, T. S. Sorensen, C. Taeschler, *J. Phys. Org. Chem.* **2003**, *16*, 564–568.
- [19] P. Wolkoff, J. L. Holmes, F. P. Lossing, *Can. J. Chem.* **1980**, *58*, 251–257.
- [20] S. Winstein, M. Shatavsky, C. Norton, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 4183–4184.
- [21] T. Laube, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9224–9232.
- [22] W. J. Evans, K. J. Forrestal, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12635–12636.
- [23] F. Scholz, D. Himmel, F. W. Heinemann, P. v. R. Schleyer, K. Meyer, I. Krossing, *Science* **2013**, *341*, 62–64.
- [24] S. J. Urwin, G. S. Nichol, M. J. Cowley, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 378–380.
- [25] A. L. Firme, O. A. C. Antunes, P. M. Esteves, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 3165–3171.
- [26] E. Kleinpeter, A. Koch, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 5350–5360.
- [27] M. Schiffer, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1855–1861.
- [28] J. B. Lambert, L. Lin, V. Rassolov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1429–1431; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1487–1489.
- [29] M. Otto, D. Scheschkewitz, T. Kato, M. M. Midland, J. B. Lambert, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2275–2276; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2379–2380.
- [30] T. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2276–2278; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2380–2382.
- [31] J. B. Lambert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2278; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2382.
- [32] Y. Yu, A. D. Bond, P. W. Leonard, K. P. C. Vollhardt, G. D. Whitener, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1794–1799; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1826–1831.
- [33] N. Escola, A. Llebaría, G. Leitus, F. Doctorovich, *Organometallics* **2006**, *25*, 3799–3801.
- [34] D. Scheschkewitz, A. Ghaffari, P. Amseis, M. Unverzagt, G. Subramanian, M. Hofmann, P. v. R. Schleyer, H. F. Schaefer III, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1272–1275; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1329–1332.
- [35] A. Hofmann, A. Lamprecht, O. F. González-Belman, R. D. Dewhurst, J. O. C. Jiménez-Halla, S. Kachel, H. Braunschweig, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 1639–1642.
- [36] A. Hofmann, A. Lamprecht, J. O. C. Jiménez-Halla, T. Tröster, R. D. Dewhurst, C. Lenczyk, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 11795–11802.
- [37] A. Hofmann, T. Tröster, T. Kupfer, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 3421–3428.
- [38] A. Hofmann, C. Pranckevicius, T. Tröster, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 3625–3629; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 3664–3668.
- [39] A. Hofmann, M.-A. Légaré, L. Wüst, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 9776–9781; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 9878–9883.
- [40] R. Herges, D. Geuenich, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 3214–3220.
- [41] D. Geuenich, K. Hess, F. Köhler, R. Herges, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3758–3772.
- [42] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, S1–S19.
- [43] J. B. Lambert, G.-T. Wang, R. B. Finzel, D. H. Teramura, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7838–7845.
- [44] J. B. Lambert, G.-T. Wang, D. H. Teramura, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5422–5428.
- [45] J. B. Lambert, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 2677–2689.
- [46] J. B. Lambert, Y. Zhao, R. W. Emblidge, L. A. Salvador, X. Liu, J.-H. So, E. C. Chelius, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 183–190.
- [47] K. K. Laali, G. Rasul, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 2913–2918.

- [48] V. Dichiarante, A. Salvaneschi, S. Protti, D. Dondi, M. Fagnoni, A. Albini, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15919–15926.
- [49] A. Klaer, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14956–14957.
- [50] I. V. Alabugin, G. dos Passos Gomes, M. A. Abdo, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2019**, *9*, e1389.
- [51] T. Kato, C. A. Reed, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2908–2911; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2968–2971.
- [52] T. Laube, G. A. Olah, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3087–3092.
- [53] T. Yanagisawa, Y. Mizuhata, N. Tokitoh, *Heteroat. Chem.* **2018**, *29*, e21465.
- [54] R. J. Wehmschulte, W. J. Grigsby, B. Schiemenz, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6694–6702.
- [55] J. I.-C. Wu, P. v. R. Schleyer, *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 921–940.
- [56] E. Matito, M. Duran, M. Solà, *J. Phys. Chem.* **2005**, *122*, 014109; Erratum, *ibid* **2006**, *125*, 055901.
- [57] M. Giambiagi, M. S. de Giambiagi, K. C. Mundim, *Struct. Chem.* **1990**, *1*, 423.
- [58] P. Bultinck, R. Ponec, S. Van Damme, *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, *18*, 706–718.
- [59] M. Giambiagi, M. S. de Giambiagi, C. D. dos Santos, A. P. Figueiredo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 3381–3392.
- [60] H. Fallah-Bagher-Shaidaei, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. v. R. Schleyer, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 863–866.
- [61] P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. v. E. Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317–6318.
- [62] J. Kruszewski, T. M. Krygowski, *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 3839–3842.

Manuskript erhalten: 13. Juli 2020

Akzeptierte Fassung online: 23. Juli 2020

Endgültige Fassung online: 25. August 2020