

Stabilisierung reaktiver Kationen im supersauren System HBr/AlBr₃

Franziska Scholz, Freiburg/D, Daniel Himmel, Freiburg/D

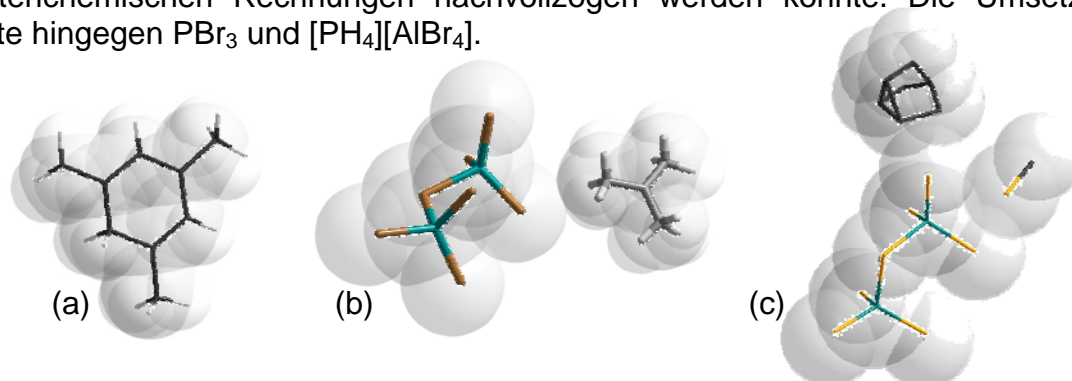
Prof. Dr. Ingo Krossing, Albert-Ludwigs-Universität, Albertstr. 21, 79104 Freiburg

Brønstedsupersäuren sind definitionsgemäß Säuren, die stärker als 100%ige Schwefelsäure sind. *Krossing et al.*^[1] bezeichneten molekulare Lewissäuren, die stärker als monomeres SbF₅ in der Gasphase sind, als Lewissupersäuren. Die Kombination einer protischen Brønstedsupersäure mit einer Lewissäuren führt zu einer viel höheren Azidität gegenüber der reinen Brønstedsupersäure. Aufgrund des elektronenziehenden Effektes der Lewissäure kommt es zu einer erleichterten Abspaltung des Protons. Das bekannteste Beispiel einer solchen Verbindung ist G. A. Olahs „Magische Säure“, ein Gemisch aus Fluorsulfonsäure und Antimonpentafluorid. Die der entstandenen Anionen sind schwach koordinierend und somit für die Stabilisierung reaktiver Kationen geeignet. Durch Kombination einer Friedel-Crafts-Säure mit einer Brønstedsäure (konjugierte Friedel-Crafts-Säuren) lassen sich weitere supersaure Verbindungen herstellen. Die bekanntesten und häufig verwendeten konjugierten Friedel-Crafts-Säuren (allgemein HX-AlX₃) sind HCl-AlCl₃ und HBr-AlBr₃.^[2]

In der Gruppe *Krossing* werden diese Systeme verwendet, um reaktive Spezies zu stabilisieren. Das System HBr/AlBr₃ ist so azide, dass Mesitylen protoniert werden kann. Das Produkt wurde in Form von Kristallen [C₉H₁₃][AlBr₄] isoliert und mit Einkristallstrukturanalyse und Spektroskopie charakterisiert (a). Protoniertes Benzol konnte bisher nur NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Durch Halogenidabstraktion wurden Carbokationen charakterisiert und stabilisiert. Die Edukte *tert*-Butylbromid und AlBr₃ wurden in Reinsubstanz miteinander umgesetzt und es entstand eine ionische Flüssigkeit, die bei 0°C in Form von [C(CH₃)₃][Al₂Br₇] kristallisierte (b). Die Existenz des *tert*-Butylkations konnte mit NMR-, IR- und Raman-Spektren belegt werden. Durch Umsetzung von 2-*exo*-Bromnorboman mit AlBr₃ in CH₂Br₂ konnten farblose Kristalle isoliert und vermessen werden, deren Lösung auf die Existenz des unsubstituierten Norbornylkations hinweisen (c). Eine analoge Reaktion in *o*-Difluorbenzol lieferte als Hauptprodukt ein Isomerengemisch von *o*-Difluorphenylnorbonylkationen.

Eine Protonierung von weißen Phosphor P₄ war nicht möglich, was auch mit quantenchemischen Rechnungen nachvollzogen werden konnte. Die Umsetzung lieferte hingegen PBr₃ und [PH₄][AlBr₄].



[1] L. O. Müller, D. Himmel, J. Stauffer, G. Steinfeld, J. Slattery, G. Santiso-Quinones, V. Brecht, I. Krossing, *Angewandte Chemie* **2008**, *120*, 7772.

[2] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, Á. Molnár, J. Sommer, *Superacid Chemistry*, Second ed., John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, **2009**.