

Kristallstrukturanalysen von reaktiven Zwischenprodukten

Untersuchungen an Carbokationen und anderen Verbindungen mit Elektronenmangelzentren

Doctoral Thesis

Author(s):

Hollenstein, Sandro

Publication date:

1994

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000946980>

Rights / license:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

KRISTALLSTRUKTURANALYSEN VON REAKTIVEN ZWISCHENPRODUKTEN

UNTERSUCHUNGEN AN CARBOKATIONEN UND ANDEREN VERBINDUNGEN MIT ELEKTRONENMANGELZENTREN

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von
SANDRO HOLLENSTEIN
dipl. Chem. ETH
geboren am 22. Juli 1965
von Mosnang (SG)

Angenommen auf Antrag von:

PD Dr. T. Laube, Referent
Prof. Dr. J. F. M. Oth, Korreferent

Zürich 1994

Zusammenfassung

Mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse konnten die Strukturen verschiedener reaktiver Zwischenprodukte untersucht werden.

Das C-Gerüst des tert-Butylkations (**18**) ist planar, die C-C-C Bindungswinkel betragen durchschnittlich $120(1)^\circ$ und die mittlere C⁺-C_α Bindungslänge ist 1.442(5)Å. Die C⁺-C_α Verkürzung steht somit im Einklang mit der Delokalisierung der positiven Ladung durch C-H Hyperkonjugation. Verschiedene Salze von 2-phenylsubstituierten 2-Adamantylkationen (**27**) ergaben leider keine guten Kristalle. Die ¹H-NMR Spektren belegen aber, dass neben der π-Stabilisierung durch den Phenylring auch der Adamantankäfig mit hyperkonjugativen Grenzstrukturen zur Delokalisierung der positiven Ladung beiträgt.

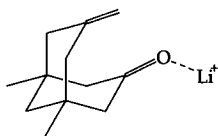
Anhand von Kristallstrukturen aktivierter Cyclohexanone (**11** und **12**) konnten elektronische Effekte, die für die Bevorzugung von axialen resp. equatorialen, nukleophilen Angriffen verantwortlich sind, aufgezeigt werden. Neben den Wechselwirkungen zwischen der Carbonylgruppe und den C_α-C_β oder C_α-H Bindungen, konnte eine Pyramidalisierung des Carbonyl C's in Richtung des bevorzugten, nukleophilen Angriffs beobachtet werden.



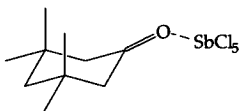
18



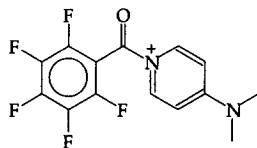
27



11



12



8

Schlussendlich zeigte die Röntgenstrukturanalyse des N-Acyl-4-dimethylaminopyridiniumions **8**, dass die positive Ladung in erster Linie in das DMAP-Fragment delokalisiert wird. Ein Vergleich mit ähnlichen Ionen zeigt, dass je nach Acylrest aber auch nichtbindende Grenzstrukturen Bedeutung haben.

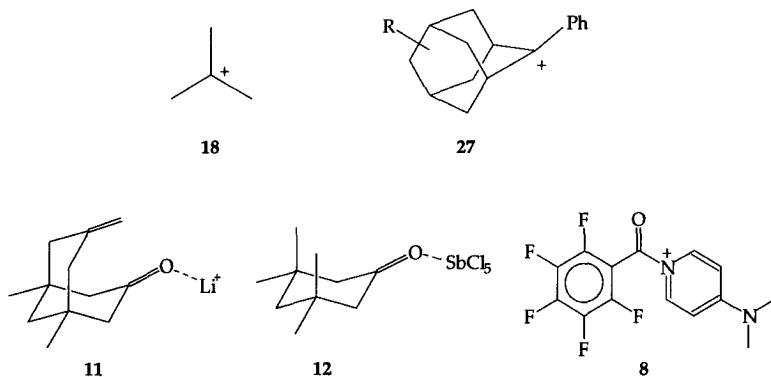
In fast allen Kristallstrukturen konnten Nukleophil-Elektrophil und Säure-Base Wechselwirkungen beobachtet werden, diese zeigen eine generell beobachtbare Korrelation zwischen Kristallpackung und chemischer Reaktivität auf.

Summary

The crystal structures of several reactive intermediates have been determined. The C skeleton of the tert-butyl cation (18) is planar, with C-C-C bond angles of $120(1)^\circ$ and it has an average C^+-C_α bond length of $1.442(5)\text{\AA}$. The C^+-C_α shortenings are in agreement with the delocalization of the positive charge in terms of C-H hyperconjugation.

Several salts of 2-phenyl substituted 2-adamantyl cations (27) gave crystals of only very poor quality, which unfortunately did not result in a crystal structure of such a cation. Nevertheless, the $^1\text{H-NMR}$ spectra indicate not only π -stabilisation by the phenyl ring, but also a delocalization of the positive charge into the adamantane cage. Thus, hyperconjugative resonance formulae obviously contribute to the description of these ions.

The crystal structures of activated cyclohexanones (11 and 12) reveal electronic effects, which are responsible for the preference for an axial or equatorial attack of a nucleophile. Interactions between the carbonyl group and $C_\alpha-C_\beta$ or $C_\alpha-H$ bonds as well as a pyramidalization of the carbonyl C atom in the direction of the preferred nucleophile attack are observed.



Finally, the crystal structure of a N-acyl-4-dimethylaminopyridinium cation (8) shows, that the positive charge is mainly delocalized into the DMAP fragment. By varying the acyl moiety, the non-bond resonance formulas gain in importance, as could be shown by comparison to similar ions.

Most of the crystal structures show nucleophile-electrophile and acid base interactions and thus a correlation between chemical reactivity and crystal packing.