

Pniktogenium-Ionen

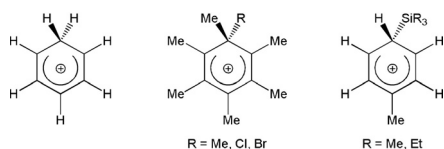
Intramolekulare Reaktionen transienter Phosphenium- und Arsenium-Ionen führen zur Bildung isolierbarer 9-Phospha- und 9-Arsena-Fluorenium-Ionen

Marian Olaru, Daniel Duvinage, Yannik Naß, Lorraine A. Malaspina, Stefan Mebs und Jens Beckmann*

In memoriam Professor Robert R. Holmes

Abstract: Transiente, aus Bis(*m*-terphenyl)fluorpniktogenen durch Fluorid-Abstraktion gebildete Phosphenium- und Arsenium-Ionen vollzogen einen intramolekularen elektrophilen Angriff, gefolgt von einer Methylgruppenwanderung und bildeten isolierbare 9-Phospha- und 9-Arsena-Fluorenium-Ionen.

Arenium-Ionen sind wohlbekannte Schlüsselintermediate elektrophiler aromatischer Substitutionsreaktionen.^[1] Obwohl sie in Anlehnung seiner wegweisenden theoretischen Arbeit von 1942 oft als Wheland-Intermediate bezeichnet werden,^[2] lässt sich das Interesse an Arenium-Ionen zu den experimentellen Pionierarbeiten von Pfeiffer und Wizinger ins Jahr 1928 zurückverfolgen.^[3] Über die Jahre wurden eine Zahl von Arenium-Ionen isoliert und vollständig charakterisiert (Schema 1). Beispielsweise lieferte die Protonierung von Benzol die Stammverbindung, das Benzenium-Ion $[C_6H_7]^+$ (**I**).^[4] Ausgehend von Hexamethylbenzol wurden substituierte Hexamethylbenzenium-Ionen $[C_6Me_6R]^+$ (**II**, R = Me,^[5] Cl,^[6] Br^[7]) gebildet. Versuche, Silyl-Kationen $[R_3Si]^+$ zu erhalten,



Schema 1. Beispiele zuvor bekannter Arenium-Ionen.

[*] Dr. M. Olaru, D. Duvinage, Y. Naß, Dr. L. A. Malaspina, Prof. Dr. J. Beckmann
Institut für Anorganische Chemie und Kristallographie
Universität Bremen
Leobener Straße 7, 28359 Bremen (Deutschland)
E-Mail: j.beckmann@uni-bremen.de

Dr. S. Mebs
Institut für Experimentalphysik, Freie Universität Berlin
Arnimallee 14, 14195 Berlin (Deutschland)

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummern

(ORCID) der Autoren sind unter: <https://doi.org/10.1002/ange.202006728> zu finden.

© 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 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.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 14414–14417

Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202006728

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202006728

führten zur Isolierung von silylsubstituierten Toluenum-Ionen $[C_6H_5MeSiR_3]^+$ (**III**, R = Me, Et).^[8]

In ihrer ursprünglichen Form sind Phosphenium-Ionen $[R_2P]^+$ und Arsenium-Ionen $[R_2As]^+$ hochreaktive Sechswalenzelektronen-Spezies, die bisher nie ohne Hilfe elektronenreicher Liganden isoliert werden konnten.^[9] Unsere Versuche, kinetisch stabilisierte Pniktogenium-Ionen $[(2,6-Mes_2C_6H_3)_2E]^+$ (E = P, As) durch Fluorid-Abstraktion aus Bis(*m*-terphenyl)fluorpniktogenen $(2,6-Mes_2C_6H_3)_2EF$ herzustellen, lieferten stattdessen 1,2,4-Trimethyl-6-mesityl-5-*m*-terphenylbenzo[*b*]phospholium- und -arsolium-Ionen.^[11] Die Bildung dieser protonierten Phosphol- und Arsolstrukturen implizierte die Methylgruppenwanderung von der *ortho*-Position einer der flankierenden Mesitylgruppen zur *meta*-Position, bevor ein Wasserstofftransfer von dieser Position zum Phosphor bzw. zum Arsen erfolgte. Für den Mechanismus dieser Umlagerung haben wir kurzlebige Arenium-Ionen als Intermediate vorgeschlagen. Wir hatten weiterhin daraus geschlossen, dass reaktive Wasserstoffatome in den *m*-Terphenylsubstituenten vermieden werden müssen, um auf diesem Wege kinetisch stabilisierte Phosphenium- und Arsenium-Ionen erhalten zu können.^[11]

Wir haben daher unsere Synthesestrategie angepasst und unsere Aufmerksamkeit auf ähnliche *m*-Terphenyl-Substituenten gerichtet, in denen die flankierenden Arylgruppen permethyliert sind. Ausgehend von 2,6- $(Me_3C)_2C_6H_3Li$ ^[12] und ECl_3 (E = P, As) haben wir nun die Bis-*m*-terphenylpniktogenfluoride $(2,6-[Me_3C]_2C_6H_3)_2EF$ (**1a**, E = P; **1b**, E = As) hergestellt. Die Synthese, Lösungs-NMR- und Festkörperstruktur-Merkmale von **1a** und **1b** ähneln denen der zuvor beschriebenen Verbindungen $(2,6-Mes_2C_6H_3)_2EF$ (E = P,^[13] As^[11]). In Lösung sind **1a** und **1b** durch chemische Verschiebungen im ¹⁹F-NMR-Spektrum (in CD_2Cl_2) bei $\delta = -200.3$ (E = P) und -216.0 ppm (E = As) charakterisiert, während **1a** ein ³¹P-NMR-Signal bei $\delta = 193.8$ ppm zeigt. Die Fluorid-Ionen-Abstraktion aus **1a** und **1b** läuft unter Benutzung von $EtAlCl_2$ bzw. $AlCl_3$ in CH_2Cl_2 in praktisch quantitativer Ausbeute und liefert Zwei-Isomer-Mischungen aus Phospha-Fluorenium-Ionen **[5a]**⁺ und **[7a]**⁺ (molares Verhältnis: circa 0.65:0.35) und Arsa-Fluorenium-Ionen **[5b]**⁺ und **[7b]**⁺ (molares Verhältnis: circa 0.70:0.30), Verbindungen, die als dunkelrote kristalline Festkörper isoliert wurden (Abbildung 1). Das ³¹P-NMR-Spektrum (in CD_2Cl_2), das zwei eng beieinander liegende Resonanzen bei $\delta = -26.9$ ppm für **[5a]**⁺ und -22.2 ppm für **[7a]**⁺ zeigt, bestätigt, dass sich der

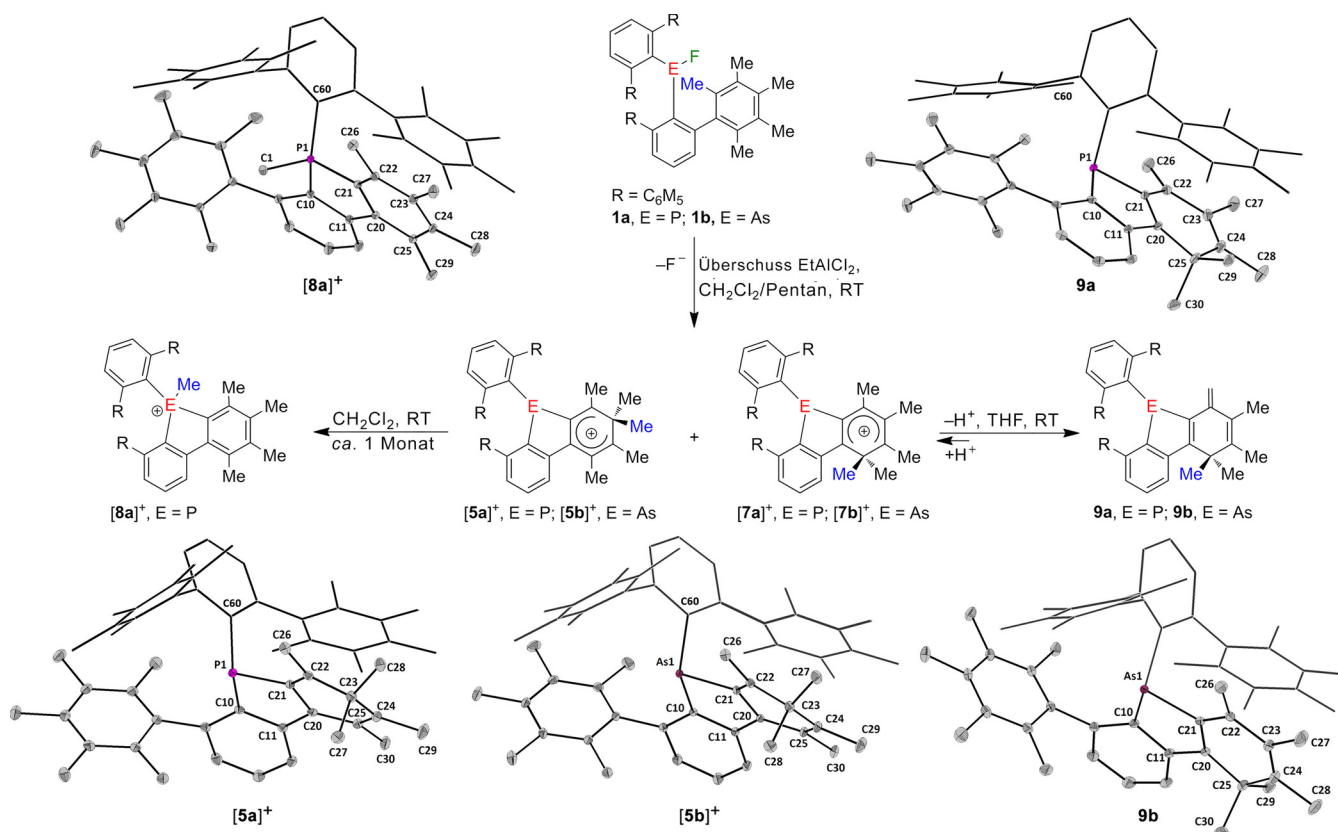


Abbildung 1. Fluorid-Abstraktion aus den Bis(*m*-terphenyl)fluorpniktogenen **1a** und **1b** und nachfolgende Reaktionen der Arenium-Ionen **[5a]⁺** und **[5b]⁺** sowie **[7a]⁺** und **[7b]⁺**. Molekülstrukturen von **[5a]⁺**, **[5b]⁺**, **[8a]⁺**, **9a**, und **9b** mit Schwingungsellipsoiden bei 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit und dem essenziellen Nummerierungsschema. Der Klarheit halber wurden die Gegenionen von **[5a]⁺** ($[\text{AlCl}_4]^-$), **[5b]⁺** ($[\text{AlCl}_4]^-$) und **[8a]⁺** ($[\text{AlCl}_4]^-$) aus dem Reaktionsschema und den Strukturzeichnungen weggelassen. Ausgewählte Bindungsparameter [Å, °] von **9a**: P1-C10 1.831(2), P1-C21 1.836(2), P1-C60 1.861(2), C20-C21 1.432(3), C21-C22 1.359(3), C22-C23 1.500(3), C24-C23 1.499(3), C25-C24 1.370(3), C20-C25 1.429(3), C10-P1-C21 88.40(8), C10-P1-C60 104.77(8), C21-P1-C60 107.63(8), C28-C23-C27 108.69(16). Ausgewählte Bindungsparameter [Å, °] von **[5b]⁺**: As1-C10 1.950(1), As1-C21 1.956(1), As1-C60 1.982(1), C20-C21 1.432(2), C20-C25 1.436(2), C21-C22 1.362(2), C22-C23 1.499(2), C24-C23 1.499(2), C25-C24 1.376(2), C10-As1-C21 84.64(5), C10-As1-C60 103.21(5), C21-As1-C60 104.80(5), C27-C23-C28 109.12(11). Ausgewählte Bindungsparameter [Å, °] von **[8a]⁺**: P1-C1 1.7962(9), P1-C10 1.7997(8), P1-C21 1.7825(8), P1-C60 1.8269(8), C21-P1-C1 110.38(4), C21-P1-C10 93.86(4), C1-P1-C10 109.84(4), C21-P1-C60 114.40(4), C1-P1-C60 114.96(4), C10-P1-C60, 111.45(4). Ausgewählte Bindungsparameter [Å, °] von **9a**: C10-P1 1.836(2), C21-P1 1.824(2), C60-P1 1.865(2), C20-C21 1.352(3), C21-C22 1.459(3), C22-C26 1.340(3), C22-C23 1.469(3), C23-C24 1.348(3), C24-C25 1.518(3), C20-C25 1.520(3) C21-P1-C10 89.78(9), C21-P1-C60 105.15(8), C10-P1-C60 111.59(8), C29-C25-C30 109.17(17). Ausgewählte Bindungsparameter [Å, °] von **9b**: As1-C10 1.970(1), As1-C21 1.946(2), As1-C60 2.004(1), C21-C20 1.356(2), C21-C22 1.465(2), C22-C26 1.360(2), C22-C23 1.460(2), C23-C24 1.352(3), C25-C24 1.518(3), C20-C25 1.522(2), C21-As1-C60 103.53(6), C21-As1-C10 85.58(6), C10-As1-C60 106.33(6), C29-C25-C30 110.6(1).

Phosphor in beiden Isomeren in sehr ähnlichen Koordinationsumgebungen befindet. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren dieser Mischungen waren komplex; eine Konsequenz der vollständigen Desymmetrisierung der Moleküle; jede Spezies zeigte sechs Signale, die aromatischen Protonen zugeordnet werden konnten und separate Resonanzen für alle Methylgruppen im aliphatischen Bereich, die nur durch Zufall überlappen. Die ähnlichen Signalsätze und Kopplungskonstanten zeigten, dass die Haupt- und Nebenprodukte ähnliche Isomere darstellen mussten. Sowohl beim Phosphor als auch beim Arsen zeigten die $^1\text{H-NMR}$ Spektren praktisch die gleichen Signale bei tiefen Temperaturen, was darauf hindeutete, dass die Struktur konformativ stabil waren. Die NOESY-Spektren zeigten weder beim Phosphor noch beim Arsen Austausch zwischen den Haupt- und Nebenprodukten, auch nicht bei sehr kurzen Mischungszeiten (siehe Hintergrundinformatio-

nen).^[15] Die Identität der Hauptprodukte, dem Phosphol **[5a]⁺** und dem Arsol **[5b]⁺**, wurde durch Einkristallröntgenstrukturanalysen bestätigt (Abbildung 1)^[14] und nach der vollständigen Zuordnung der NMR-Signale war klar, dass die Festkörperstrukturen auch in Lösung vorlagen. Die Molekülstrukturen von **[5a]⁺** und **[5b]⁺** zeigten, dass nach der Abstraktion der Fluorid-Ionen die gebildeten Pniktogenium-Ionen $[(2,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{E}]^+$ (**[2a]⁺**, E = P; **[2b]⁺**, E = As) sofort eine intramolekulare elektrophile Substitution eingingen, was dafür sorgte, dass eine der Methylgruppen, die sich ursprünglich in *ortho*-Position einer flankierenden C_6Me_5 -Gruppe befindet, umgelagert wurde und sich Arenium-Ionen bildeten. Dies erinnert an die sich ähnlich verhaltenden instabilen Kationen $[(2,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{E}]^+$ (E = P, As), die sich, wie zuvor gezeigt, einer 1,2-Methyl-Verschiebung unterzogen, woraus sich protonierte Phospholium- und Arsolium-

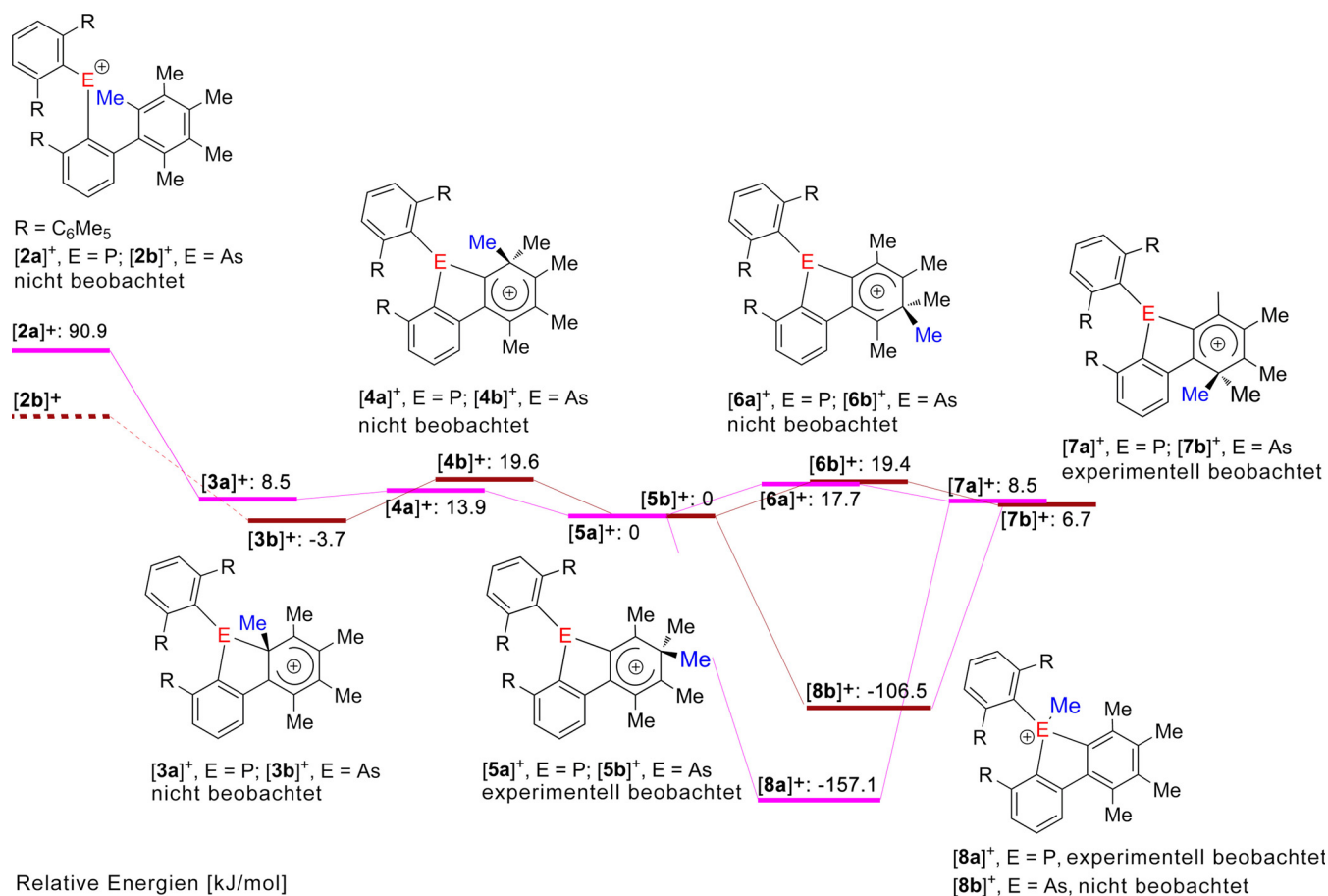
Ionen bildeten.^[11] Die Molekülstrukturen von **[5a]**⁺ und **[5b]**⁺ lassen sich gut mit denen der verwandten Phosphole und Arsole vergleichen und weisen sehr ähnliche Bindungslängen und -winkel um die Pniktogenatome auf.^[11] Die dearomatisierten Ringe von **[5a]**⁺ und **[5b]**⁺ enthalten zwei C-C-Einfachbindungen (C22–C24 1.499(3) Å für **[5a]** und **[5b]**⁺), während die restlichen C-C-Bindungslängen zwischen 1.359(3) Å (C21–C22, **[5a]**⁺) und 1.436(2) Å (C20–C25, **[5b]**⁺) variieren. Trotz beträchtlicher Anstrengungen konnten wir keine Einkristalle von **[7a]**⁺ und **[7b]**⁺ erhalten, aber ihre Lösungsstrukturen konnten wir zweifelsfrei aus der NMR-Spektroskopie ableiten. Sie wurden als Konstitutionsisomere identifiziert, die aus der Migration der umgelagerten Methylgruppe in eine *ortho*-Position relativ zum zentralen Ring entstanden sind. In Dichlormethan-Lösungen reagieren Mischungen aus **[5a]**⁺ und **[7a]**⁺ langsam, indem eine Methylgruppe im Laufe eines Monats zum Phosphor wandert, um **[8a]**⁺ als Hauptprodukt zu bilden.^[16] Eine solche Reaktion wurde im Fall von **[5b]**⁺ und **[7b]**⁺ auch nach sechs Monaten nicht beobachtet. Das Methyl-Phospholium-Ion **[8a]**⁺ zeigte eine ³¹P-NMR-Resonanz bei $\delta = 21.7$ ppm. Die Betrachtung der Molekülstruktur zeigte, dass der C₆Me₅-Ring nach der Methylierung des Phosphors wieder re-aromatisiert vorliegt. Die Koordinationsgeometrie um das Phosphoratom ist verzerrt tetraedrisch mit Bindungslängen und -winkeln, die trotz der sterisch anspruchsvollen Substituenten in **[8a]**⁺ bemerkenswert nahe an denen des einfachsten Analogons 2,2'-Biphenylmethylphenylphosphoniumiodid liegen.^[17] Mit Tetrahydrofuran reagierten Mischungen aus **[5a]**⁺ und **[7a]**⁺ sowie **[5b]**⁺ und **[7b]**⁺ in Minuten und bildeten **9a** bzw. **9b**, als Hauptprodukte, das Resultat der Deprotonierung einer Methylgruppe in *trans*-Position zur Dimethylgruppe.^[18] Diese Transformation geschah in einem scheinbar komplexen Gleichgewicht; die Umkehrreaktion ergab, nach dem Verdunsten des THF, abgesehen von **[5a]**⁺ und **[7a]**⁺ bzw. **[5b]**⁺ und **[7b]**⁺, eine komplexe Mischung von Nebenprodukten. In Lösung ist **9a** durch eine chemische Verschiebung im ³¹P-NMR-Spektrum (in [D₈]THF) bei $\delta = -24.2$ ppm charakterisiert. Die Molekülstruktur der neutralen Verbindung **9a** (und ähnlich die von **9b**) zeigt, dass der de-aromatisierte C20–C25-Ring zwei parallele Doppelbindungen (C23–C24 1.348(3) und C21–C20 1.352(3) Å) und vier Einfachbindungen enthält, deren C-C-Abstände zwischen 1.459(3) (C21–C22) und 1.520(3) Å (C20–C25) variieren. Der C22–C26-Abstand (**9a**: 1.340(3) Å; **9b**: C22–C26 1.360(2) Å) entspricht einer Doppelbindung.

Von den sehr unterschiedlichen Strukturen der angestrebten Pniktogenium-Ionen **[2a]**⁺ und **[2b]**⁺ sowie den tatsächlich isolierten 9-Pniktogen-Fluorenium-Ionen **[5a]**⁺ und **[5b]**⁺ wird offensichtlich, dass der Mechanismus der Umlagerung nicht beobachtete Intermediate durchlaufen haben muss. In einem Versuch, Licht auf den möglichen Mechanismus der Umlagerung zu werfen, wurden DFT-Rechnungen auf dem Niveau B3PW91/6-311 + G(d) durchgeführt, wobei die relativen Energien der isolierten Arenium-Ionen **[5a]**⁺ und **[5b]**⁺ willkürlich auf 0 kJ mol⁻¹ gesetzt wurde (Abbildung 2).

Das energetisch am wenigsten bevorzugte Kation ist das ursprünglich gebildete Phosphenium-Ion **[2a]**⁺, das

90.9 kJ mol⁻¹ höher in der Energie liegt. Alle Versuche, die Geometrie den entsprechenden Arsenium-Ionen **[2b]**⁺ zu optimieren, schlugen fehl und ergaben das Produkt des elektrophilen Angriffs auf die *ortho*-Position, nämlich das Arenium-Ion **[3b]**⁺, welches sogar noch um 3.7 kJ mol⁻¹ stabiler als das isolierte **[5b]**⁺ ist. Das entsprechende Arenium-Ion **[3a]**⁺ ist 82.4 kJ mol⁻¹ stabiler als das Phosphenium-Ion **[2a]**⁺, aber um 8.5 kJ mol⁻¹ weniger stabil als die Referenz **[5a]**⁺. Von den Arenium-Ionen **[3a]**⁺ und **[3b]**⁺ führen formale 1,2-, 1,3-, 1,4- und 1,5-Methylverschiebungen zu den denkbaren Arenium-Ionen **[4a]**⁺ und **[4b]**⁺ (nicht beobachtet), **[5a]**⁺ und **[5b]**⁺ (beobachtet), **[6a]**⁺ und **[6b]**⁺ (nicht beobachtet) sowie **[7a]**⁺ und **[7b]**⁺ (beobachtet), wobei die relativen Energien die experimentellen Beobachtungen korrekt widerspiegeln. Mechanistisch läuft die Methylgruppenwanderung um den Ring wahrscheinlich über kationische Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Intermediate ab, wie Childs und Winstein bereits für die Stammverbindung, das Heptamethylbenzenium-Ion [C₆Me₇]⁺ vorgeschlagen haben.^[19] Dies mag auch erklären, warum das globale Energieminimum, das Phospholium-Ion **[8a]**⁺, welches 57.1 kJ mol⁻¹ stabiler als die Referenz **[5a]**⁺ ist, nicht sofort aus **[3a]**⁺ gebildet wird, obwohl sich die mobile Methylgruppe bereits in räumlicher Nähe zum Phosphoratom befindet. Aus der gleichen Überlegung heraus ist es überraschend, dass das entsprechende Arsonium-Ion **[8b]**⁺ experimentell nicht beobachtet wird, obwohl sich der Energiegewinn relativ zur Referenz **[5b]**⁺ auf 106.5 kJ mol⁻¹ belaufen würde. Im Lichte dieser Energiewerte mag der beobachtete langsame Transfer der Methylgruppe zum Phosphor über einen intermolekularen Prozess ablaufen, bei dem vielleicht Spuren von Aluminiumspezies eine Rolle als Transferreagenzien spielen. Insgesamt ist die Umlagerung des Phosphenium-Ions **[2a]**⁺ zum Methyl-Phospholium-Ion **[8a]**⁺ energetisch um 248.0 kJ mol⁻¹ bevorzugt. Dies mag sich durch die Tatsache erklären, dass die Permethyphenylgruppe elektronenreicher ist als die Mesitylgruppe, was sie prinzipiell zugänglicher für einen elektrophilen Angriff werden lässt. Daher überschreitet dieser Wert auch den Energiegewinn (209.6 kJ mol⁻¹), der im Zusammenhang mit der Umlagerung des zuvor untersuchten [(2,6-Mes₂C₆H₃)₂P]⁺ in das protonierte 9-Phospha-Fluoren steht.^[11]

Zusammenfassend führten die Versuche, kinetisch stabilisierte Phosphenium- und Arsenium-Ionen [(2,6-{Me₅C₆})₂C₆H₃]₂E]⁺ (**2a**, E = P; **2b**, E = As) herzustellen, zur Isolierung von Mischungen zweier Isomere der Phospha-Fluorenium-Ionen **[5a]**⁺ und **[7a]**⁺ (molares Verhältnis: circa 0.65:0.35) bzw. der Arsen-Fluorenium-Ionen **[5b]**⁺ und **[7b]**⁺ (molares Verhältnis: circa 0.70:0.30). Im Vergleich zum Methyl-Phospholium-Ion **[8a]**⁺ sind die Arenium-Ionen **[5a]**⁺ und **[7a]**⁺ Hochenergie-Spezies, deren Umlagerung langsam genug auf der Labor-Zeitskala abläuft (circa ein Monat), dass es ihre vollständige Charakterisierung ermöglicht. Obwohl thermodynamisch ebenso bevorzugt, wird die Umlagerung der Arsa-Fluorenium-Ionen **[5b]**⁺ und **[7b]**⁺ in das unbekannte Methyl-Arsolium-Ion **[8b]**⁺ nicht beobachtet.



Relative Energien [kJ/mol]

Abbildung 2. Vorgeschlagener Mechanismus der Umlagerung inkl. relativer Energien der Pniktogenium-Ionen $[2a]^+$, der 9-Pniktogen-Fluorenum-Ionen $[5a]^+$ und $[5b]^+$ sowie von $[7a]^+$ und $[7b]^+$ und dem Phospholium-Ion $[8a]^+$. Versuche, $[2b]^+$ zu optimieren führten immer zu Konvertierung in $[3b]^+$.

Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung und Johannes Stelten für seine Hilfe bei der Messung einiger NMR-Daten. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Arsenium-Ionen · Arsole · *m*-Terphenyl-Verbindungen · Phosphole · Pniktogenium-Ionen

- [1] D. Lenoir, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 854–857; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 880–883.
- [2] G. W. Wheland, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 900–908.
- [3] P. Pfeiffer, R. Wizinger, *Liebigs Ann. Chem.* **1928**, *461*, 132–154.
- [4] a) C. A. Reed, K.-C. Kim, E. S. Stoyanov, D. Stasko, F. S. Tham, L. J. Mueller, P. D. W. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1796–1804; b) F. Scholz, D. Himmel, L. Eisele, W. Unkrig, I. Krossing,

Angew. Chem. Int. Ed. **2014**, *53*, 1689–1692; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1715–1718.

- [5] N. C. Baenziger, A. D. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6602–6607.
- [6] R. Rathore, J. Hecht, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13278–13279.
- [7] A. V. Vasilyev, S. V. Lindeman, J. K. Kochi, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 582–592.
- [8] a) J. B. Lambert, S. Zhang, C. Stern, J. Huffman, *Science* **1993**, *260*, 1917–1918; b) M. F. Ibad, P. Langer, A. Schulz, A. Villinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 21016–21027.
- [9] a) A. H. Cowley, R. A. Kemp, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 367–382; b) D. Gudat, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 71–106; c) N. Burford, P. J. Ragona, *Dalton Trans.* **2002**, 4307–4315; d) A. P. M. Robertson, P. A. Gray, N. Burford, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6050–6069; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6162–6182; e) M. Olaru, A. Mischin, L. A. Malaspina, S. Mebs, J. Beckmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 1581–1584; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 1597–1600.
- [10] M. Olaru, D. Duvinage, S. Mebs, J. Beckmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 10080–10084; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 10237–10241.
- [11] M. Olaru, D. Duvinage, E. Lork, S. Mebs, J. Beckmann, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 14758–14761.
- [12] S. Hino, M. M. Olmstead, J. C. Fettingner, P. P. Power, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 1638–1644.
- [13] M. Olaru, A. Schröder, L. Albers, D. Duvinage, S. Mebs, J. Beckmann, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 9861–9865.

- [14] Die Hinterlegungsnummern 1993654 (**1a**), 1993655 [**5a**]⁺, 1993656 [**5b**]⁺, 1993657 [**8a**]⁺, 1993658 (**9a**) und 1993659 (**9b**) erlauben Zugriff auf die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Access-Structures-Service des Cambridge Crystallographic Data Centre und des Fachinformationszentrums Karlsruhe erhältlich: www.ccdc.cam.ac.uk/structures.
- [15] Diese Beobachtung steht im Gegensatz zum Heptamethylbenzenium-Ion [C₆Me₇]⁺, bei dem bei hohen Temperaturen Methylverschiebungen ablaufen, die alle sieben Methylgruppen äquivalent werden lassen. B. H. Meier, R. R. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6441–6442.
- [16] Die Reaktion erscheint schneller und sauberer abzulaufen, wenn die Lösung dem Sonnenlicht ausgesetzt wird. Eine Kontrollreaktion, die parallel in kompletter Dunkelheit durchgeführt wurde, lief wesentlich langsamer ab (siehe Hintergrundinformationen).
- [17] P. Adkine, T. Cantat, E. Deschamps, L. Ricard, N. Mézailles, P. Le Floch, M. Geoffroy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 862–868.
- [18] Die gleiche Regioselektivität wurde bei der Deprotonierung des Heptamethylbenzenium-Ions und der Protonierung von 4-Methylen-1,1,2,3,5,6-hexamethylcyclohexa-2,5-dien beobachtet. a) W. von Doering, M. Saunders, H. G. Boyton, H. W. Earhart, E. F. Wadley, W. R. Edwards, G. Laber, *Tetrahedron* **1958**, *4*, 178–185; b) H. Hart, P. M. Collins, A. J. Waring, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1005–1013; c) M. Attina, F. Cacece, G. de Petris, S. Fornarini, P. Giacomello, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2297–2302.
- [19] R. F. Childs, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6409–6417.

Manuskript erhalten: 9. Mai 2020

Akzeptierte Fassung online: 27. Mai 2020

Endgültige Fassung online: 6. Juli 2020