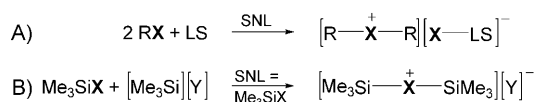


# Bissilylierte Haloniumionen: $[\text{Me}_3\text{Si}-\text{X}-\text{SiMe}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ( $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )\*\*

Mathias Lehmann, Axel Schulz\* und Alexander Villinger\*

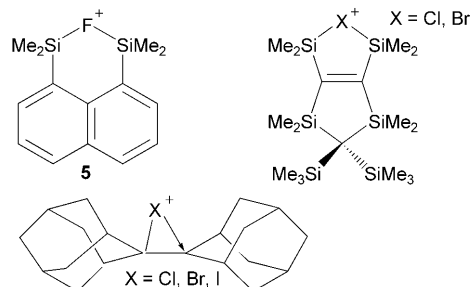
Ionen des Typs  $[\text{R}-\text{X}-\text{R}]^+$  mit  $\text{X}=\text{Halogen}$  werden als Haloniumionen bezeichnet. Sie treten sowohl cyclisch als auch offenkettig auf, bilden eine bedeutende Klasse von Oniumionen<sup>[1,2]</sup> und spielen eine wichtige Rolle in der präparativen Chemie, z. B. als Zwischenstufen bei Friedel-Crafts-Alkylierungen und Lewis-Säure-katalysierten Halogenierungen.<sup>[3]</sup> Die stabilen, langlebigen Dialkylchloronium-, -bromonium- und -iodoniumionen können sogar als Salze isoliert werden. Ihre Synthese gelingt durch Umsetzen des Halogenalkans im Überschuss mit einer starken Lewis-Säure (LS) in schwach nucleophilen Lösungsmitteln (SNLs) oder supersauren Medien (Schema 1 A).<sup>[3]</sup> Stabile Dialkylfluoroniumionen sind



**Schema 1.** A) Allgemeiner Weg zu Haloniumsalzen ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). B) Synthese von Bis(trimethylsilyl)haloniumsalzen ( $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ;  $\text{Y}^-=[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ ).

in kondensierter Phase noch nicht bekannt, was der hohen Elektronegativität von Fluor zugeschrieben wird, die zur Alkylierung einer C-H- oder C-C-Bindung führt. Überraschenderweise gibt es keine Strukturdaten von Dialkylhaloniumionen. Nur wenige arylsubstituierte Chloronium- und Bromoniumionen wurden mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht (Schema 2); dagegen sind viele vollständig charakterisierte Salze, die Iodoniumionen enthalten, bekannt.

Bereits 1988 wurde das  $[\text{H}-\text{F}-\text{H}]^+$ -Ion beobachtet und als  $[\text{H}-\text{F}-\text{H}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ -Salz (= 2  $\text{HF} \cdot \text{SbF}_5$ ) aus dem supersauren Medium  $\text{HF}/\text{SbF}_5$  isoliert.<sup>[4]</sup> Das sperrige Trimethylsiliceniunion  $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$  kann als sterisch anspruchsvolles „großes Proton“ betrachtet werden. Ähnlich wie ein Proton, das in kondensierter Phase immer assoziiert vorliegt – z. B. bildet es in wasserfreiem flüssigem  $\text{HF}$   $[\text{H}-\text{F}-\text{H}]^+$  oder protoniert



**Schema 2.** Strukturell charakterisierte Fluoronium-, Chloronium- und Bromoniumsalze, in denen das Halogen entweder mit einem C- oder einem Si-Atom verknüpft ist.<sup>[10–12]</sup>

flüssiges  $\text{HSO}_3\text{F}$  zu  $[\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}]^+$  –, sollte auch das  $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ -Ion solvatisiert vorliegen und sich an das Lösungsmittel unter Bildung eines entsprechenden Kations anlagern.<sup>[5,6]</sup> Dies führte zu der Idee,  $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ -Salze mit Trimethylhalogensilanen  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{X}$  ( $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) zur Reaktion zu bringen, um Bis(trimethylsilyl)haloniumkationen  $[\text{Me}_3\text{Si}-\text{X}-\text{SiMe}_3]^+$  herzustellen, wobei  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{X}$  sowohl als Lösungsmittel wie auch als Ausgangsverbindung fungieren sollte (Schema 1 B).  $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ -Salze sind nur mit chemisch inerten, schwach koordinierenden Anionen<sup>[7]</sup> wie den Carboraten (z. B.  $[\text{HCB}_{11}\text{F}_{11}]^-$ )<sup>[6,8]</sup> oder dem Tetrakis(pentafluorphenyl)borat,  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ , stabil.<sup>[5]</sup> Daher kann das System  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{X}/[\text{Me}_3\text{Si}][\text{Y}]$  ( $[\text{Y}]^-$  = schwach koordinierendes Anion) auch als super-Lewis-saures Silylierungsmedium angesehen werden.<sup>[8,9]</sup> Im Folgenden berichten wir über die Synthese und vollständige Charakterisierung des ersten acyclischen Fluoroniumkations  $[\text{Me}_3\text{Si}-\text{F}-\text{SiMe}_3]^+$  (**1**) ebenso wie über die bis dato unbekannten analogen Chloronium- (**2**), Bromonium- (**3**) und Iodoniumkationen (**4**), die als Tetrakis(pentafluorphenyl)borat-Salze isoliert werden konnten.

Für die Synthese dieser Haloniumsalze gibt es zwei Möglichkeiten:  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{X}$  wird durch  $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ -Salze entweder in einem  $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ -stabilen Lösungsmittel wie Toluol<sup>[5]</sup> oder in Substanz im Überschuss vorliegend silyliert. Wegen der geringen Basizität, der relativ hohen Dielektrizitätskonstante und des leichten Trocknens und Entferns entschieden wir uns für  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{X}$  (Siedepunkt für  $\text{X}=\text{F}$ : 19,  $\text{Cl}$ : 57,  $\text{Br}$ : 79,  $\text{I}$ : 107 °C) als Lösungsmittel, d. h., das Lösungsmittel ist zugleich auch eine Ausgangsverbindung (Schema 1 B).

$[\text{Me}_3\text{Si}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  reagiert sofort mit  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{X}$  zu einer klaren, farblosen Lösung von  $[\text{Me}_3\text{Si}-\text{X}-\text{SiMe}_3]^+$ -Salzen (1 mmol  $[\text{Me}_3\text{Si}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  gelöst in einem ca. 30- bis 50fachen molaren Überschuss an  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{X}$ ). Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleiben farblose, thermisch stabile Kristalle von  $[\text{Me}_3\text{Si}-\text{X}-\text{SiMe}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (**1**–**4**) ( $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ ) (Ausbeute > 91 %). Alle Salze sind

[\*] M. Lehmann, Prof. Dr. A. Schulz, Dr. A. Villinger  
Universität Rostock, Institut für Chemie  
Albert-Einstein-Straße 3a, 18059 Rostock (Deutschland)  
Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock  
Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock (Deutschland)  
Fax: (+49) 381-498-6382  
E-Mail: axel.schulz@uni-rostock.de  
Homepage: www.chemie.uni-rostock.de/ac/schulz

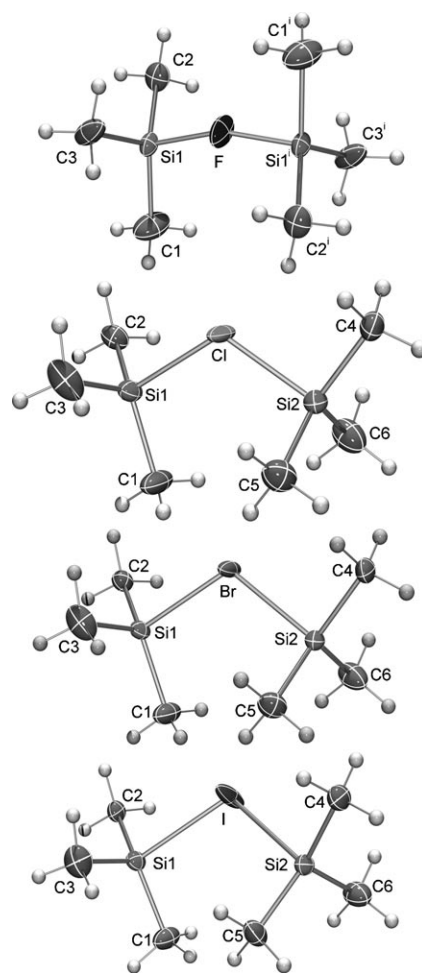
[\*\*] Wir danken J. Thomas (Universität Rostock) für Raman-Messungen.  
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter  
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.200902992> zu finden.

äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich, jedoch in einer Argonatmosphäre sowohl in Substanz als auch gelöst in  $\text{Me}_3\text{Si-X}$  lange Zeit stabil.

Die Salze von **1–4** lassen sich leicht in größeren Mengen synthetisieren und können in einer abgeschmolzenen Glasampulle unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur unbegrenzt aufbewahrt werden. Sie sind thermisch bis über 115 °C (F: 150; Cl: 116, Br: 123, I: 120 °C) stabil, was erstaunlich ist. Im Gegensatz zu **1** [ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ] kristallisieren die schwereren Haloniumsalze **2** [ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ]-**4** [ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ] als Solvate des entsprechenden Halogensilans  $\text{Me}_3\text{Si-X}$ , das allerdings bei höherer Temperatur im Vakuum leicht entfernt werden kann. Die Zersetzung der Salze beginnt beim Schmelzen. **Vorsicht:** Die Salze von **1–4** zersetzen sich explosionsartig, sodass angemessene Sicherheitsvorkehrungen getroffen werden müssen, wenn mit größeren Mengen bei Temperaturen oberhalb von 100 °C gearbeitet werden soll.

Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Verschiebung für **1** bei –131.6 ppm (in reinem  $\text{Me}_3\text{Si-F}$ , –132.0 ppm in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) ist charakteristisch für bissilylierte Fluoroniumionen (vgl. **5**:  $\delta(^{19}\text{F}) = -144$  ppm) und beschreibt ein stark abgeschirmtes Fluoratom. Ein schneller Austauschprozess,<sup>[13]</sup> der bereits für  $[\text{R}_3\text{Si}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  in verschiedenen Lösungsmitteln beschrieben ist,<sup>[5]</sup> verhinderte die Detektion spezifischer  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signale für die Haloniumkationen **1–4**. Dieser dynamische Austausch wird ebenfalls durch eine beachtliche Verbreiterung des  $^{19}\text{F}$ -NMR-Signals von  $\text{Me}_3\text{Si-F}$  im Reaktionsgemisch  $\text{Me}_3\text{Si-F}/[\text{Me}_3\text{Si-F-SiMe}_3]^+$  deutlich ( $t_{1/2} \approx 420$  Hz). Des Weiteren verschwindet in den  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren die auf die  $^{19}\text{F}$ -Kopplung in  $\text{Me}_3\text{Si-F}$  zurückzuführende Dublettaufspaltung. Wird  $\text{C}_6\text{D}_6$  als Lösungsmittel eingesetzt, werden weder für die Haloniumionen noch für  $\text{Me}_3\text{Si-X}$  ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signale beobachtet. Außerdem beginnen sich die  $[\text{Me}_3\text{Si-X-SiMe}_3]^+$ -Salze innerhalb von Stunden im  $\text{C}_6\text{D}_6$  zu zersetzen, während sie in  $\text{Me}_3\text{Si-X}$  stabil sind.<sup>[14]</sup>

Farblose, für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von  $[\text{Me}_3\text{Si-X-SiMe}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  erhält man, wenn gesättigte Lösungen der Salze eine Stunde bei –25 °C aufbewahrt werden. Die Strukturen der Kationen sind in Abbildung 1 zusammengestellt; wichtige Strukturdaten finden sich in Tabelle 1. **1** [ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  mit vier Formeleinheiten pro Zelle. Mehrere schwache Kationen-Anionen-Kontakte lassen sich identifizieren, die jedoch, wenn man die Abstände ermittelt, alle jenseits der Summe der Van-der-Waals-Radien liegen ( $d_{\text{vdw}}$ :  $\text{F}\cdots\text{F} = 2.8$ ,  $\text{H}\cdots\text{F} = 2.4$  Å), sodass von sehr schwachen Kationen-Anionen-Wechselwirkungen auszugehen ist. Wie in Abbildung 1 dargestellt, hat das  $C_2$ -symmetrische Kation in Übereinstimmung mit DFT-Rechnungen einen großen Si-F-Si-Winkel mit  $163.0(3)^\circ$  (siehe unten) und Methylgruppen in einer gestaffelten Konformation. Formal kann das neue Kation als isoelektronisches Analogon von Hexamethyldisiloxan,  $\text{Me}_3\text{Si-O-SiMe}_3$ , aufgefasst werden, welches verzerrt  $C_s$ -symmetrisch mit einem Si-O-Si-Winkel von  $148.6(1)^\circ$  vorliegt.<sup>[15]</sup> Im Kation **5** (siehe Schema 2), das von Müller et al. synthetisiert wurde, beträgt der Si-F-Si-Winkel  $129.9^\circ$ .<sup>[10]</sup> Diese experimentellen Daten verdeutlichen, dass sich der Si-X-Si-Winkel leicht variieren lässt, was auch die große Abweichung vom berechneten Wert erklärt



**Abbildung 1.** ORTEP-Darstellung der Molekülstrukturen von **1–4** in Kristallen der Salze **1** [ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ]-**4** [ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ]. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit bei 173 K.

**Tabelle 1:** Ausgewählte Strukturdaten aus den Einkristallröntgenstrukturanalysen (siehe Abbildung 1). Abstände in Å, Winkel in  $^\circ$ .<sup>[a]</sup>

|                                | F        | Cl       | Br       | I        |
|--------------------------------|----------|----------|----------|----------|
| Si1-X                          | 1.753(9) | 2.238(5) | 2.385(3) | 2.584(5) |
| Si2-X                          | 1.753(9) | 2.215(5) | 2.380(3) | 2.551(4) |
| Mittelwert Si1-C               | 1.818(2) | 1.818(3) | 1.825(3) | 1.829(6) |
| Mittelwert Si2-C               | 1.818(2) | 1.819(3) | 1.830(3) | 1.832(6) |
| Si-X-Si                        | 163.0(3) | 119.0(2) | 114.2(1) | 111.8(1) |
| $\Sigma \angle \text{C-Si1-C}$ | 348.0(1) | 346.2(2) | 345.9(2) | 345.5(3) |
| $\Sigma \angle \text{C-Si2-C}$ | 348.0(1) | 345.1(2) | 345.3(2) | 345.2(3) |
| avp-Si <sup>[17]</sup>         | 0.369(1) | 0.395(2) | 0.402(2) | 0.408(4) |
|                                | 0.369(1) | 0.412(2) | 0.411(2) | 0.413(4) |

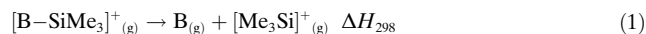
[a] Wegen einer Lagefehlordnung werden zwei Positionen für X gefunden. Die angegebenen Werte beziehen sich auf die Position mit der größeren Besetzung.

(Tabelle 2, siehe unten). Die lokale Struktur an beiden Si-Atomen in **1** kann als stark verzerrt tetraedrisch bezeichnet werden (Winkelsummen: **1**:  $348.0^\circ$  (Tabelle 1; **5**:  $345.9/347.7^\circ$ ,<sup>[10]</sup>  $\text{Me}_3\text{Si-F}$ :  $334.5^\circ$ ,<sup>[16]</sup>  $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$  als  $[\text{HCB}_{11}\text{F}_{11}]$ -Salz:  $354.4^\circ$ <sup>[8]</sup>). Die Abweichung von der Planarität<sup>[17]</sup> beträgt für die Si-Atome  $0.369$  Å (vgl.  $\text{Me}_3\text{Si-F}$ :  $0.551$ ,  $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ :  $0.250$  Å<sup>[8]</sup>).

Der wohl interessanteste Strukturparameter ist die Si-F-Bindung. Sie ist mit 1.753(9) Å (Tabelle 1) deutlich länger als die Summe der Kovalenzradien ( $d_{\text{kov}}(\text{Si-F}) = 1.7$ ; vgl.  $d(\text{Si-F})$  in **5**: 1.755/1.763 Å<sup>[10]</sup>), was für eine Si-F-Bindungsordnung kleiner eins spricht. Zum Vergleich: Der Si-F-Abstand in  $\text{Me}_3\text{Si-F}$  entspricht mit 1.600(1) Å einer typischen Si-F-Einfachbindung.<sup>[16]</sup> In pentakoordinierten, fluorverbrückten, anionischen Bissiliconaten fanden Tamao et al. immer einen kleinen (1.700–1.898 Å) und einen großen Si-F-Abstand (2.090–2.369 Å).<sup>[18]</sup> Ein weiteres Beispiel ist das asymmetrisch fluorverbrückte Produkt der Reaktion des 1,8-Bis(diphenylmethylum)naphthalindiyl-Dikations mit Fluorid, wie Gabai et al. zeigen konnten.<sup>[13]</sup> Das Fluoratom ist hier über eine typische C-F-Bindung (1.424(2) Å) an eine Methylgruppe gebunden und wechselwirkt schwach mit dem Methylumzentrum (2.444(2) Å).

Die schwereren  $[\text{Me}_3\text{Si-X-SiMe}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ -Salze (X = Cl, Br, I) kristallisieren isotyp in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit acht Formeleinheiten pro Zelle. Im Gegensatz zum Fluoroniumsalz befindet sich in der asymmetrischen Einheit ein Solvensmolekül ( $\text{Me}_3\text{Si-X}$ ) neben dem leicht verzerrten  $\text{C}_2$ -symmetrischen Kation und dem  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ -Anion (Abbildung 1). Vergleicht man die Si-X-Si-Winkel und die Abweichung von der Planarität, so ergeben sich folgende Trends (Tabelle 1): Der Si-X-Si-Winkel wird in der Reihe F, Cl, Br, I kleiner und der Abstand zwischen dem Si-Atom und der Ebene, die durch die drei Methyl-C-Atome eines  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Fragments definiert ist, größer. Da alle drei  $[\text{Me}_3\text{Si-X-SiMe}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ -Salze als Solvate mit einem Molekül  $\text{Me}_3\text{Si-X}$  kristallisieren, lässt sich der verbrückende Si-X-Abstand (Cl: 2.238(5), Br: 2.385(3), I: 2.584(5) Å) leicht mit dem Si-X-Abstand in  $\text{Me}_3\text{Si-X}$  (Cl: 2.055(2), Br: 2.242(2), I: 2.479(2) Å) vergleichen. Wie erwartet ist der verbrückende Si-X-Abstand immer größer, wenngleich interessanterweise die Differenz  $\Delta(d_{\text{Si-XSi}} - d_{\text{Si-X}})$  deutlich kleiner wird, je schwerer das Halogen wird (Cl: 0.183, Br: 0.143, I: 0.105 Å).

$[\text{Me}_3\text{Si-X-SiMe}_3]^+$ -Ionen können als Solvenskomplexe aus  $\text{Me}_3\text{Si-X}$  und  $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$  angesehen werden, wobei das  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Fragment nahezu komplett seinen Siliceniumcharakter verloren hat, da ein stabiles kovalent gebundenes tetraedrisch koordiniertes Si-Zentrum gebildet wird (starke Abweichung von der Planarität, Tabelle 1). In diesem Zusammenhang und in Analogie zur Protonenaffinität lässt sich eine Trimethylsiliceniumaffinität (TMSA) als die Enthalpieänderung definieren, die mit der Dissoziation der konjugierten Säure verknüpft ist [Gl. (1), B = Base].<sup>[1,2,19]</sup>



Unter Verwendung des pbe1pbe- und MP2-Niveaus mit einem aug-cc-pwCVDZ-Basisatz<sup>[20]</sup> wurden die TMSA und die freien Enthalpien aller betrachteten Spezies bei 298 K berechnet (B =  $\text{Me}_3\text{Si-X}$ ; X = F, Cl, Br, I). Die größte TMSA aller  $\text{Me}_3\text{Si-X}$ -Basen wurde für  $\text{Me}_3\text{Si-F}$  (pbe1pbe: 34.8 kcal mol<sup>-1</sup>) erhalten; die für  $\text{Me}_3\text{Si-Cl}$  ist kleiner (31.1 kcal mol<sup>-1</sup>), während sie von Cl zu I wieder geringfügig größer wird (Br: 31.8, I: 33.1 kcal mol<sup>-1</sup>; MP2- und  $\Delta G_{298}$ -Werte siehe Tabelle S3).<sup>[20]</sup>

In Einklang mit den für Dimethylhaloniumionen auf verschiedenen DFT-Niveaus berechneten Daten<sup>[21,22]</sup> und mit den experimentellen Daten (siehe oben) erhielten wir für alle bissylierten Haloniumionen gewinkelte,  $\text{C}_2$ -symmetrische Strukturen mit Si-X-Si-Winkeln, die in der Reihe F, Cl, Br, I kleiner werden (Tabelle 1 und Tabelle 2). Dennoch besteht

**Tabelle 2:** Partialladungen ( $q$ ) und Ladungstransfer ( $Q_{\text{CT}}$ ) in  $e$ , ausgewählte NBO-Daten, TMSA in kcal mol<sup>-1</sup> und ausgewählte berechnete Strukturdaten (Abstände in Å, Winkel in°) der  $[\text{Me}_3\text{Si-X-SiMe}_3]^+$ -Ionen auf dem pbe1pbe/aug-cc-pwCVDZ-Niveau.<sup>[20]</sup>

|   | F                | Cl               | Br               | I                |
|---|------------------|------------------|------------------|------------------|
| $q^{\text{[a]}}$                                | −0.64<br>(−0.67) | −0.30<br>(−0.43) | −0.17<br>(−0.36) | +0.01<br>(−0.26) |
| $Q_{\text{CT}}^{\text{[b]}}$                    | 0.18             | 0.35             | 0.42             | 0.51             |
| $c_{\text{Si}}/c_{\text{X}}^{\text{[c]}}$       | 0.28/0.96        | 0.40/0.92        | 0.43/0.90        | 0.48/0.88        |
| $h_{\text{X}} = \text{sp}^{\lambda \text{[c]}}$ | 1.29             | 2.88             | 4.16             | 5.34             |
| $\text{sp}^{\lambda}\text{-FE}^{\text{[d]}}$    | 6.78             | 1.05             | 0.63             | 0.43             |
| TMSA  | 34.8             | 31.1             | 31.8             | 33.1             |
| Si-X  | 1.830            | 2.276            | 2.422            | 2.630            |
| X-Si-X  | 148.4            | 117.3            | 112.3            | 106.8            |

[a] Werte in Klammern: Partialladungen in  $\text{Me}_3\text{Si-X}$ . [b] Ladungstransfer von  $\text{Me}_3\text{Si-X}$  zu  $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ . [c] Natürliches Bindungsspektrum:  $\phi_{\text{NBO}}(\text{Si-X}) = c_{\text{Si}}h_{\text{Si}} + c_{\text{X}}h_{\text{X}}$  mit dem Hybridorbital  $h = \text{sp}^{\lambda}$ . [d]  $\text{sp}^{\lambda}$ -Hybridisierung des freien Elektronenpaares (FE); das zweite freie Elektronenpaar hat reinen p-Atomorbitalcharakter.

ein großer Unterschied zwischen berechneten und experimentell bestimmten Winkeln, besonders beim Fluoroniumion. Die Ursache hierfür ist ein sehr flacher Potentialverlauf für die Variation des Si-X-Si-Winkels; so beträgt der Energieunterschied beim Fluoroniumion zwischen der linearen  $\text{C}_{3h}$ - (ekliptisch) und der gewinkelten  $\text{C}_2$ -Spezies (gestaffelt) auf dem pbe1pbe-Niveau nur 0.5 kcal mol<sup>-1</sup> ( $\Delta E_0$ ), und laut  $\Delta H_{298}$  ist die lineare Spezies 1.4 kcal mol<sup>-1</sup> günstiger.<sup>[23]</sup> Dies bedeutet, dass geringfügige Wechselwirkungen des Kations mit der Umgebung im Kristall einen großen Einfluss auf den Si-X-Si-Winkel haben können. Darüber hinaus spiegelt der Si-X-Si-Winkel die sterische Abstoßung des  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Rests wider. In  $[\text{Me}_3\text{Si-I-SiMe}_3]^+$  dürfte diese Abstoßung am kleinsten sein, sodass der Winkel durch eine Bindung mit vorwiegend p-Orbitalen am Iod beschrieben werden kann, was in Einklang mit den NBO-Daten (siehe unten und Tabelle 2) und mit den berechneten Daten der Reihe  $[\text{Me-X-Me}]^+$  ist, bei der dieser Effekt noch deutlicher ist (Cl: 105°, Br: 101.1°, I: 97.8°).<sup>[22]</sup> Erwartungsgemäß sind alle Si-X-Bindungen stark polarisiert, wenngleich diese Polarisierung deutlich schwächer wird, je schwerer das Halogen wird ( $q$  in Tabelle 2), was sich auch an den berechneten Partialladungen  $q$  ablesen lässt: Während die F-, Cl- und Br-Atome in  $[\text{Me}_3\text{Si-X-SiMe}_3]^+$  negativ geladen sind, erhält man für das Iodatome eine positive Partialladung. Bei der Silylierung verändert sich die Partialladung am Fluor kaum ( $\Delta q_{\text{X}} = q_{\text{X}}(\text{Me}_3\text{Si-X-SiMe}_3)^+ - q_{\text{X}}(\text{Me}_3\text{Si-X})$ ;  $\Delta q_{\text{F}} = 0.03 e$ ), während sie in der Reihe Cl (0.13  $e$ ), Br (0.19  $e$ ), I (0.25  $e$ ) größer wird. Zum Gesamtladungstransfer  $Q_{\text{CT}}$  (siehe Tabelle 2) trägt das F-Atoms nur vernachlässigbar bei, was bedeutet, dass hier  $Q_{\text{CT}}$  hauptsächlich durch den anderen  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Rest geleistet wird. Beim schwersten Analogon  $[\text{Me}_3\text{Si-I-SiMe}_3]^+$  dagegen trägt

das I-Atom mehr als die Hälfte zum Gesamtladungstransfer bei (Tabelle 2).

Im NBO-Lewis-Bild<sup>[20]</sup> findet man zwei äquivalente Si-X- $\sigma$ -Bindungen und zwei freie Elektronenpaare (FEs), die am Halogen lokalisiert sind (ein reines p-Typ-FE und ein  $sp^3$ -hybridisiertes FE). Die detaillierte Analyse der NBO-Daten ergab, dass je schwerer das Halogen ist, desto größer ist der Beitrag der p-Atomorbitale zu den Hybridorbitalen des Halogenatoms, die die Si-X- $\sigma$ -Bindung bilden. Umgekehrt nimmt der s-Charakter des  $sp^3$ -hybridisierten FE in der Reihe F, Cl, Br, I deutlich zu (Tabelle 2).

Wir haben hier einen einfachen Syntheseweg zu bissilylierten Haloniumsalzen vorgestellt, der das erste acyclische Fluoroniumkation mit einer gewinkelten Si-F-Si-Einheit in hohen Ausbeuten zugänglich macht. Das bissilylierte Fluoroniumion kann als das Silylanalogon des bekannten  $[H-F-H]^+$ -Ions aufgefasst werden. Die Tatsache, dass  $Me_3Si-F$  sowohl als Lösungsmittel als auch als Reaktant fungiert, kombiniert mit der leichten Handhabung von  $Me_3Si-F$  (Siedepunkt 19 °C, feuchtigkeits- und sauerstoffstabil), macht das Reaktionsgemisch  $Me_3Si-F/[Me_3Si-F-SiMe_3]^+$ -Salz zu einem interessanten Reaktionsmedium für eine Reihe von Anwendungen, z. B. der C-F-Bindungsaktivierung<sup>[24]</sup> und der  $[Me_3Si]^+$ -Übertragung. Dieses ungewöhnliche Reaktionsmedium könnte auch als Alternative zu Systemen aus wasserfreier HF und  $SbF_5$  dienen. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass sich unser Syntheseprinzip auf alle anderen Halogene erweitern lässt, wobei die analogen raumtemperaturstabilen  $Me_3Si-X/[Me_3Si-X-SiMe_3]^+$ -Medien erhalten wurden. Es kann davon ausgegangen werden, dass dieses Syntheseprinzip auch auf Pseudohalogensysteme übertragbar ist. Solche Untersuchungen werden derzeit durchgeführt.

### Experimentelles

Synthese der Salze von **1–4**: Unter Rühren wurde bei Raumtemperatur tropfenweise  $Me_3Si-X$  (30- bis 50facher Überschuss) zu reinem  $[Me_3Si][B(C_6F_5)_4]$  (0.752 g, 1.0 mmol) gegeben (bzw. im Falle von  $Me_3Si-F$  bei 0 °C im Vakuum aufkondensiert). Nach dem Erwärmen auf 60 °C erhielt man eine klare, farblose Lösung. Nach 1 h bei –25 °C hatten sich farblose Kristalle gebildet. Nach dem Entfernen des Überschusses an  $Me_3Si-X$  und Trocknen im Vakuum wurde reines  $[Me_3Si-X-SiMe_3][B(C_6F_5)_4]$  als farbloser Feststoff in nahezu quantitativer Ausbeute (91–98 %) erhalten.<sup>[25]</sup>

Eingegangen am 3. Juni 2009

Online veröffentlicht am 8. September 2009

**Stichwörter:** Fluor · Haloniumionen · Quantenchemie · Supersaure Systeme

- [1] G. A. Olah, *Halonium Ions*, Wiley-Interscience, New York, **1975**.
- [2] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. Sommer, *Superacids*, Wiley, New York, **1985**.
- [3] G. A. Olah, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 805–827; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 767–788.

- [4] D. Mootz, K. Bartmann, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 424–425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 391–392.
- [5] a) J. B. Lambert, S. Zhang, S. M. Ciro, *Organometallics* **1994**, *13*, 2430–2443; b) J. B. Lambert, S. Zhang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 383–384.
- [6] C. A. Reed, Z. Xie, R. Bau, A. Benesi, *Science* **1993**, *262*, 402–404.
- [7] Übersichtsartikel: a) I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2116–2142; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066–2090; b) C. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 133–139; c) S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927–942, zit. Lit.
- [8] T. Küppers, E. Bernhardt, R. Eujen, H. Willner, C. W. Lehmann, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6462–6465; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6346–6349.
- [9] A. Hasegawa, K. Ishihara, H. Yamamoto, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5909–5911; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5731–5733.
- [10] R. Panisch, M. Bolte, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9676–9682.
- [11] T. Mori, S. V. Lindeman, J. K. Kochi, *Chem. Commun.* **1998**, 927–928.
- [12] R. S. Brown, R. W. Nagorski, A. J. Bennet, R. E. D. McClung, G. H. M. Aarts, M. Klobukowski, R. McDonald, B. D. Santarsiero, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2448–2456.
- [13] H. Wang, C. E. Webster, L. M. Perez, M. B. Hall, F. P. Gabbaï, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8189–8196.
- [14] Interessanterweise wurden Kristalle des Salzes von **1** (charakterisiert durch eine Röntgenstrukturanalyse) auch im Reaktionsgemisch von  $[Me_3Si][B(C_6F_5)_4]$  in  $C_6H_6$  nach einigen Tagen bei Raumtemperatur erhalten.
- [15] M. J. Barrow, E. A. V. Ebsworth, M. M. Harding, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, *35*, 2093–2099.
- [16] B. Rempfer, H. Oberhammer, N. Auner, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3893–3897.
- [17]  $avp-Si$  ist der Abstand zwischen dem Si-Atom und der Ebene, die durch die drei Methyl-C-Atome des  $Me_3Si$ -Fragments definiert ist.
- [18] K. Tamao, T. Hayashi, Y. Ito, M. Shiro, *Organometallics* **1992**, *11*, 2099–2114.
- [19] M. Swart, E. Rösler, M. Bickelhaupt, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1486–1492.
- [20] a) Einzelheiten zu den Rechnungen, MOs und eine NBO-Zusammenfassung finden sich in den Hintergrundinformationen; b) E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, *NBO Version 3.1*; c) J. E. Carpenter, F. Weinhold, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1988**, *169*, 41–62; d) F. Weinhold, J. E. Carpenter, *The Structure of Small Molecules and Ions*, Plenum, New York, **1988**, S. 227; e) F. Weinhold, C. Landis, *Valency and Bonding. A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, **2005**, zit. Lit.
- [21] G. A. Olah, G. Rasul, M. Hachoumy, A. Burrichter, G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2737–2741.
- [22] L. A. Noronha, T. J. L. Judson, J. F. Dias, L. S. Santos, M. N. Eberlin, C. J. A. Mota, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2625–2629.
- [23] Die lineare  $C_{3h}$ -Spezies entspricht keiner Minimumsstruktur (drei imaginäre Frequenzen).
- [24] V. J. Scott, R. Çelenligil-Çetin, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2852–2853.
- [25] Die Synthese und Charakterisierung aller Ausgangsverbindungen einschließlich der Röntgendaten von  $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$  sowie detaillierte analytische Daten aller Produkte finden sich in den Hintergrundinformationen.