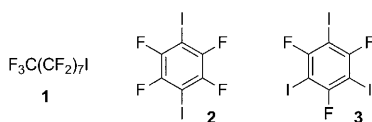


Halogenbrücken-induzierte Aktivierung einer Kohlenstoff-Heteroatom-Bindung**

Sebastian M. Walter, Florian Kniep, Eberhardt Herdtweck und Stefan M. Huber*

Professor Robert Weiss zum 70. Geburtstag gewidmet

Halogenbrücken sind attraktive nichtkovalente Wechselwirkungen zwischen terminalen Halogenatomen in Verbindungen des allgemeinen Typs R-X (X = Cl, Br, I) und Lewis-Basen (LBs).^[1–3] Voraussetzung für die Bildung einer starken Halogenbrücke ist ein möglichst elektronegatives Fragment R, beispielsweise in Form polyfluorierter Alkyl- oder Phenylreste (Schema 1).^[1,2] Dadurch wird einerseits eine Region



Schema 1. Typische polyfluorierte Halogenbrückendonoren.

positiven elektrostatischen Potentials an der von R abgewandten Seite des Halogenatoms induziert („σ-Loch“)^[4] und andererseits der n → σ*-Ladungstransfer der Lewis-Base mit dem Halogenbrückendonator R-X begünstigt.^[5] Die elektronische Natur der Wechselwirkung bedingt bei Halogenbrücken einen R-X...LB-Winkel von ca. 180° und somit eine hohe Direktionalität.^[2a,b]

Obwohl schon lange bekannt und nachgewiesen,^[5a,b] haben Halogenbrücken erst seit den 1990er Jahren verstärktes Interesse erfahren.^[2a,b,6] Neben grundlegenden Arbeiten wurden bisher vor allem Untersuchungen zum rationalen Design von Festkörpern veröffentlicht,^[2b,c,7] etwa für Flüssigkristalle^[8] und leitfähige Materialien.^[9] Starke Halogenbrücken (XBs) wurden hierbei oftmals mit Halogeniden als Lewis-Basen beobachtet.^[2a,10] Auch in Lösung gab es schon

früh Hinweise^[11] (und inzwischen auch Nachweise)^[3c,12] für das Auftreten von XBs. Erste Anwendungen in Form von XB-basierten Halogenidrezeptoren wurden aber erst kürzlich vorgestellt.^[13] Bolm et al. berichteten zudem über die katalytische Wirkung von XB-Donoren des Typs **1** (Schema 1) bei der Reduktion von Chinolinderivaten.^[14]

Die Eigenschaft von Thioharnstoffderivaten,^[15] als Rezeptoren für Anionen fungieren zu können, wurde in letzter Zeit zunehmend zur Aktivierung von Substraten und zur asymmetrischen Induktion in Wasserstoffbrücken-basierten organokatalytischen Reaktionen eingesetzt.^[16,17] Dabei bindet der Katalysator an (meist während der Reaktion freigesetzte) Halogenide,^[17b,d] Alkoholate,^[17a] Carboxylate^[17c] und andere Anionen.^[17e] Trotz der zahlreichen Analogien zu Wasserstoffbrücken sind unseres Wissens nach jedoch (abgesehen von Lit. [14]) noch keine Fälle bekannt, in denen organische^[18,19] Halogenbrücken-Donoren zur Aktivierung organischer Substrate eingesetzt wurden. Im Rahmen unserer Arbeiten zum Einsatz von Halogenbrücken in der Synthese und Organokatalyse berichten wir hier über die erstmalige Aktivierung einer Kohlenstoff-Heteroatom-Bindung durch neuartige (potenziell zweizählige) Halogenbrückendonoren.

Angesichts der zahlreichen Beispiele von Halogenbrückenaddukten mit Halogenidsalzen hatten wir uns zum Ziel gesetzt, Kohlenstoff-Halogen-Bindungen mit starken XB-Donoren zu aktivieren. Deren Koordination an die freien Elektronenpaare des terminalen Halogenatoms sollte zumindest eine Lockerung der entsprechenden C-X-Bindung, wenn nicht im Extremfall sogar eine heterolytische Spaltung bewirken können. Zusätzliche Triebkraft für die Gesamtreaktion (beispielsweise die Substitution des Halogenids durch ein zugesetztes Nucleophil) könnte aus der Unlöslichkeit des gebildeten XB-Addukts aus XB-Donor und Halogenidsalz resultieren. Im weitesten Sinne würde der XB-Donor somit als organisches Ag⁺-Äquivalent fungieren.

Als ideales Testsubstrat zur Verwirklichung dieser Idee erschien uns Benzhydrylbromid^[20] (**4**; Tabelle 1), dessen vergleichsweise labile C-Br-Bindung beispielsweise von Ag⁺-Salzen aktiviert werden kann.^[21] Deuteriertes Acetonitril als Solvens sollte einerseits gute Lösungseigenschaften gewährleisten und zudem die Bildung von XB-Addukten nicht nennenswert negativ beeinflussen.^[3c] In Abwesenheit eines weiteren Reaktionspartners würde bei der Aktivierung der C-Br-Bindung von **4** das Lösungsmittel zugleich die Rolle eines Nucleophils übernehmen und an das entsprechende C-Atom koordinieren. Nach Hydrolyse des intermediär auftretenden Nitriliumions durch Feuchtigkeitsspuren im Lösungsmittel würde diese Ritter-analoge Umsetzung schließlich das (deu-


[*] M. Sc. S. M. Walter,^[‡] Dipl.-Chem. F. Kniep,^[‡] Dr. E. Herdtweck, Dr. S. M. Huber
Department Chemie, Technische Universität München
Lichtenbergstraße 4, 85747 Garching (Deutschland)
E-Mail: stefan.m.huber@tum.de
Homepage: <http://www.ch.tum.de/oc1/shuber/>

[†] Beide Autoren haben zu gleichen Teilen zu dieser Arbeit beigetragen.

[**] Unsere Forschungsarbeiten wurden vom Fonds der Chemischen Industrie (Liebig-Stipendium), der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und der Leonhart-Lorenz-Stiftung finanziert. S.M.W. dankt der TUM Graduate School. Wir danken Prof. Dr. Thorsten Bach und seiner Arbeitsgruppe für die hervorragende Unterstützung. Wir danken außerdem den beiden Gutachtern für ihre hilfreichen Kommentare und Anregungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201101672> zu finden.

Tabelle 1: Umsetzungen von Benzhydrylbromid **4** mit verschiedenen Aktivierungsreagentien in wasserhaltigem CD₃CN.



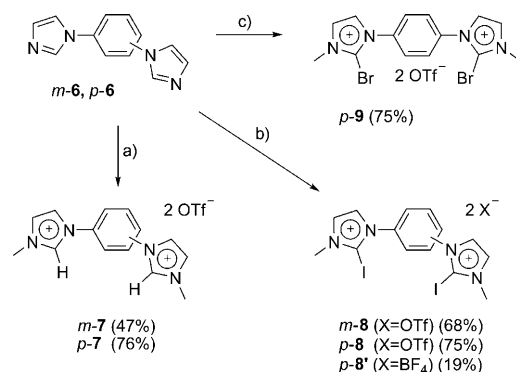
Nr.	Aktivierungsreagens	(Äquiv.) ^[a]	Zusatz ^[b]	Ausb. [%] ^[c]
1	–	–	–	≤ 5
2	–	–	py	≤ 5
3	HOTf	0.05	–	12
4	HOTf	0.05	py	7
5	HOTf	1.0	–	25
6	NBu ₄ OTf	2.0	–	≤ 5
7	2	1.0	–	≤ 5
8	3	1.0	–	≤ 5
9	<i>p</i> - 7	1.0	–	7
10	<i>p</i> - 7	1.0	py	≤ 5
11	<i>p</i> - 8	1.0	–	85 [88] ^[d]
12	<i>p</i> - 8	1.0	py	85
13	<i>m</i> - 7	1.0	–	12
14	<i>m</i> - 7	1.0	py	7
15	<i>m</i> - 8	0.2	–	28
16	<i>m</i> - 8	1.0	–	80 [71] ^[d]
17	<i>m</i> - 8	1.0	py	75
18	<i>p</i> - 8 '	1.0	–	97
19	<i>p</i> - 9	1.0	–	54
20	10	2.0	–	49

[a] Äquivalente an Aktivierungsreagens (bezogen auf **4**). [b] Zusatz: 0.1 Äquivalente Pyridin (pyr; bezogen auf **4**), siehe Text. [c] Ausbeute an **5** nach 96 h bei RT laut ¹H-NMR-Spektrum (siehe Hintergrundinformationen). [d] Ausbeute an isoliertem Produkt **5** bei präparativen Ansätzen mit CH₃CN.

terierte) *N*-Benzhydrylacetamid (**5**) liefern.^[22] Ohne Zusatz eines Aktivierungsreagens reagiert reines **4** in wasserhaltigem Acetonitril innerhalb von vier Tagen bei Raumtemperatur nur in sehr geringem Umfang zum Amid **5** (Tabelle 1, Nr. 1). Auch die beiden von uns zunächst getesteten einzähligen XB-Donoren **2** und **3** (Schema 1) vermögen die Reaktion nicht zu aktivieren (Tabelle 1, Nr. 7 und 8).

Folglich richteten wir unsere Aufmerksamkeit auf zwei-zählige XB-Donoren, für die bisher nur wenige Beispiele bekannt sind.^[13] Statt auf einen polyfluorierten Grundkörper griffen wir dabei auf eine alternative Art der Elektrophilie-Verstärkung von XB-Donoren zurück: So sollten die Imidazolium-Einheiten in *m*-**8** und *p*-**8** (Schema 2) die jeweiligen C-I-Bindungen elektrostatisch aktivieren.^[23]

Ausgehend von dem literaturbekannten Diimidazol *p*-**6**^[24] (und dem analog synthetisierten *m*-**6**) konnten wir die beiden Zielverbindungen *m*-**8** und *p*-**8** durch Iodierung und anschließende Methylierung in sehr guten Ausbeuten analysenrein erhalten (Schema 2). Die entsprechenden H-Verbindungen **7** wurden durch direkte Methylierung aus **6** hergestellt. Alle salzartigen Produkte können dabei durch einfaches Umkristallisieren isoliert werden. In den NMR-Spektren von *m*-**8** und *p*-**8** findet sich nur je ein Signalsatz, was die freie Drehbarkeit der Imidazoliumreste belegt. Abbildung 1 zeigt das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von *p*-**8**.^[25] Es



Schema 2. Synthese der Aktivierungsreagentien. a) MeOTf (4 Äquiv.), CH₂Cl₂; b) 1. *n*BuLi (2.6 Äquiv.), THF, –78 °C; I₂ (2.4 Äquiv.), THF, –78 °C; 2. MeOTf (4 Äquiv.), CH₂Cl₂ (*m*-**8**, *p*-**8**) oder 2. Me₃OBF₄ (2.5 Äquiv.), CH₂Cl₂ (*p*-**8**); c) 1. *n*BuLi (2.3 Äquiv.), THF, –78 °C; CBr₄ (2.0 Äquiv.), THF, –78 °C; 2. MeOTf (5.6 Äquiv.), CH₂Cl₂.

handelt sich hierbei um die erste Struktur eines 2-Iodimidazoliumderivats als Triflatsalz. Besonders auffällig sind die Kontakte des XB-Donors mit den Triflatgegenionen (2.838 Å).^[26] Die deutliche Unterschreitung der Summe der Van-der-Waals-Radien (3.50 Å)^[27] deutet bereits auf die hohe σ*-Acidität von *p*-**8** hin.

Sowohl *p*-**8** als auch *m*-**8** aktivieren Benzhydrylbromid (Tabelle 1, Nr. 11 bzw. 16): Nach 96 Stunden wird bei Zusatz von *p*-**8** laut ¹H-NMR-Spektrum ein Umsatz von **4** zu **5** von 85 % erreicht, bei *m*-**8** beträgt die Ausbeute an **5** immerhin 80 %. Nebenprodukte oder etwaige Zersetzungsprodukte des Aktivierungsreagens sind im NMR-Spektrum nach Ablauf der Reaktion nicht erkennbar. In präparativen Ansätzen

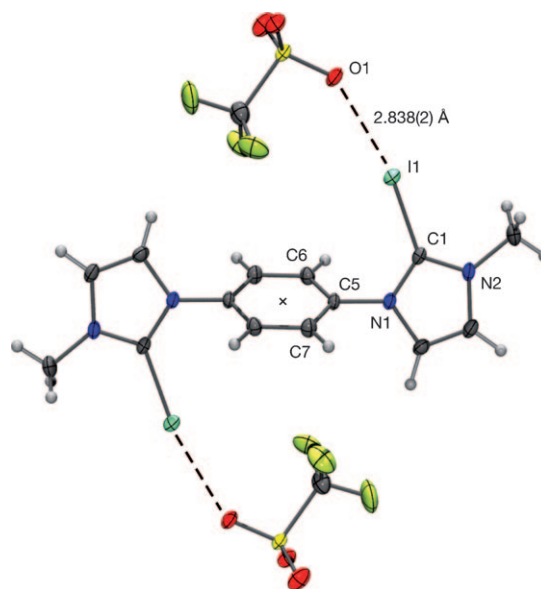


Abbildung 1. Molekülstruktur des XB-Donors *p*-**8** (Schwingungsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit); ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1–I1 2.054(3), C1–N1 1.335(4), C1–N1 1.339(4), I1...O1 2.838(2); N1–C1–N2 107.9(2), C6–C5–N1–C1 62.7(4); x = Inversionszentrum. Grau C, weiß H, gelbgrün F, cyan I, blau N, rot O, gelb S.

konnten diese Ausbeuten annähernd bestätigt werden,^[28] die NMR-Spektren des Produkts stimmen mit den Literaturdaten von **5** überein.^[29] Bei Zugabe von 20 Mol-% *m*-**8** (Tabelle 1, Nr. 15) wird laut NMR-Spektroskopie eine Ausbeute von 28 % erreicht, was auf eine stöchiometrische Wirkung des Aktivierungsreagens (samt Hintergrundreaktion) schließen lässt. Möglicherweise binden die XB-Donoren **8** bereits zu stark an das freiwerdende Bromid, um für weiteres **4** verfügbar zu sein. Darauf weist auch die Tatsache hin, dass sich das ¹³C-NMR-Signal des iodtragenden C-Atoms von *m*-**8** im Verlauf der Reaktion von $\delta=102.4$ auf schließlich $\delta=110.2$ ppm verschiebt (Abbildung 2). In Vergleichsexperi-

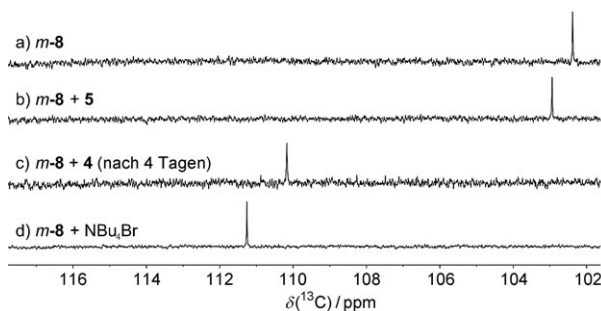


Abbildung 2. Signale des iodtragenden C-Atoms von *m*-**8** (¹³C-NMR-Spektren von Lösungen in CD₃CN): a) *m*-**8**, b) *m*-**8** und **5** (1:1), c) Reaktionslösung nach vier Tagen (siehe Tabelle 1, Nr. 16), d) *m*-**8** und Tetrabutylammoniumbromid (1:1).

menten mit *m*-**8** zeigt sich, dass die Verschiebung selbst mit einer vollständigen Komplexbildung durch **5** nicht erklärt werden kann, allerdings mit einer äquimolaren Menge an NBu₄Br in etwa reproduziert wird. Im Übrigen deutet die ¹³C-NMR-Verschiebung von *m*-**8** bereits auf die Beteiligung von XBs an der Aktivierung hin (siehe unten).

Ein kritischer Aspekt bei Untersuchungen zur Aktivierung durch XB-Donoren ist generell die Gefahr, dass (schwer auszuschließende) Säurespuren das eigentlich katalytisch wirksame Reagens sind und die Daten somit fehlinterpretiert werden. Hierzu haben wir eine Reihe von vergleichenden kinetischen Messungen durchgeführt (siehe auch Tabelle 1 und Abbildung 3): So bewirkt der Zusatz von 5 Mol-% Trifluormethansulfonsäure (HOTf) zwar eine messbare, jedoch vergleichsweise geringe Ausbeute an **5** (Tabelle 1, Nr. 3). Zudem lässt sich dieser Effekt durch Zugabe von 10 Mol-% Pyridin unterdrücken (Tabelle 1, Nr. 4), während *p*-**8** und *m*-**8** bei gleichem Zusatz nahezu unveränderte Ausbeuten an **5** liefern (Tabelle 1, Nr. 12 bzw. 17).^[30] Auch zwei Äquivalente an NBu₄OTf bewirken keine Reaktion (Tabelle 1, Nr. 6).

Die H-Verbindungen *p*-**7** und *m*-**7** sind ebenfalls nur in deutlich geringerem Maße zur Aktivierung von **4** imstande (Tabelle 1, Nr. 9 bzw. 13; auch hier wurden Vergleichsexperimente mit Pyridinzusatz durchgeführt). Da sich **7** und **8** lediglich durch die beiden Iodsubstituenten unterscheiden, liegt hier ein starker Hinweis darauf vor, dass die beiden Iodzentren ursächlich an der Aktivierung beteiligt sind. Betrachtet man zudem die beobachteten NMR-Verschiebungen (Abbildung 2), so ist die vorliegende Aktivierung sehr wahrscheinlich auf Halogenbrücken zurückzuführen.

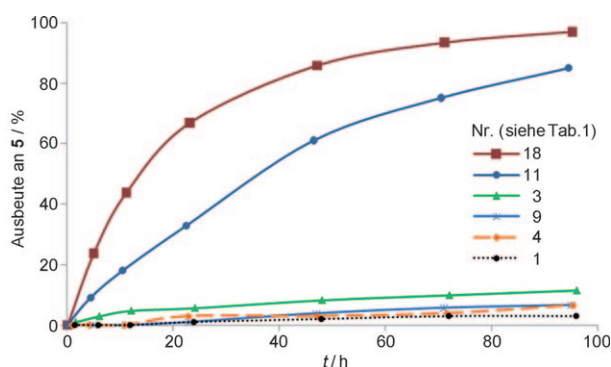


Abbildung 3. Zeitlicher Verlauf der in Tabelle 1 beschriebenen Umsetzungen für die Aktivierung durch *p*-**8** und geeigneter Vergleichstests (Ordinate: Ausbeute an **5** laut ¹H-NMR-Spektrum). Weitere Abbildungen siehe Hintergrundinformationen.

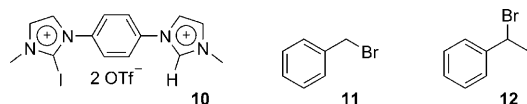
Theoretisch könnte **8** auch die Hydrolyse von Acetonitril bewirken und das im Laufe der Zeit gebildete Acetamid mit **4** reagieren. Dies können wir ausschließen, da selbst nach mehreren Wochen in einer Lösung von *m*-**8** oder *p*-**8** in CD₃CN kein Acetamid nachweisbar ist (¹H- und ¹³C-NMR-Spektren).

In weiteren Untersuchungen zum Mechanismus der Reaktion haben wir ferner ausgeschlossen, dass das während der Reaktion freiwerdende HBr autokatalytisch wirkt. So sind selbst bei Zusatz von einem Äquivalent HBr am Beginn der Reaktion (unter ansonsten gleichen Bedingungen) nach 96 h allenfalls Spuren von **5** nachweisbar. Auch die Koordination des XB-Donors an freiwerdendes HBr (und damit letztlich die Generierung von HOTf) kann die Aktivierung des Substrats nicht erklären: Selbst im (unrealistischen) Extremfall der Zugabe von einem Äquivalent HOTf bei Beginn der Reaktion ist nach 96 h Reaktionszeit lediglich eine Ausbeute an **5** von 25 % feststellbar (Tabelle 1, Nr. 5).

Um den Einfluss weiterer Strukturvariationen von **8** auf die Effektivität der Aktivierung zu überprüfen, haben wir sowohl das Dibromderivat (*p*-**9**; Schema 2) als auch das BF₄-Analogon (*p*-**8'**) von *p*-**8** hergestellt. Letzteres sollte wegen der (im Vergleich zu Triflat) weniger stark koordinierenden Gegenionen eine höhere Elektrophilie an den Iodzentren aufweisen. Wie erwartet zeigt *p*-**9** ein deutlich verringertes Aktivierungsvermögen (Tabelle 1, Nr. 19), während das BF₄-Salz *p*-**8'** wirksamer ist als die Triflatverbindung *p*-**8** (Tabelle 1, Nr. 18). Abbildung 3 deutet auf einen nicht unerheblichen kinetischen Effekt der BF₄-Gegenionen hin.

Das von uns ebenfalls zu Vergleichszwecken hergestellte monoiodierte Imidazoliumsalz **10** (Schema 3) liefert selbst bei Einsatz von zwei Äquivalenten nach 96 h lediglich 49 % Ausbeute an **5** (Tabelle 1, Nr. 20). Auch wenn sicherlich noch weitere Untersuchungen hierzu notwendig sind, so lässt dies doch eine zweizählige Koordination der XB-Donoren **8** erahnen.^[31]

Abschließend haben wir in vorläufigen Experimenten Benzylbromid (**11**) und α -Methylbenzylbromid (**12**) auf ihre Reaktivität überprüft (Schema 3).^[32] Unter den zu Tabelle 1 analogen Bedingungen war bei **11** mit *m*-**8** oder *p*-**8** nach 96 h kein Umsatz feststellbar. Im Falle von **12** war jedoch mit *m*-**8**



Scheme 3. Monoiodierter XB-Donor **10** sowie weitere getestete Substrate **11** (keine Aktivierung durch **8**) und **12** (ca. 40% Umsatz zum Amid nach 96 h mit **m-8**).

zum gleichen Zeitpunkt die Bildung des entsprechenden Amids in etwa 40% Ausbeute nachweisbar.

Zusammenfassend konnten wir zeigen, dass Benzhydrylbromid (**4**) durch die neuartigen XB-Donoren **8** aktiviert werden kann. Vergleichsexperimente mit nichtiodierten Referenzverbindungen und Tests mit zugesetzten Säuren lassen auf eine ursächliche Wirkung der Halogenbrücken schließen. In Form des Substrats **12** deutet sich zudem eine breitere Anwendbarkeit dieser Aktivierung an.

Eingegangen am 8. März 2011,
veränderte Fassung am 14. April 2011
Online veröffentlicht am 29. Juni 2011

Stichwörter: Alkylierungen · Anionen · Halogenbrücken · Imidazoliumsalze · Solvolyse

- [1] „Halogen Bonding: Fundamentals and Applications“: *Structure and Bonding*, Vol. 126 (Hrsg.: P. Metrangolo, G. Resnati), Springer, Berlin, 2008.
- [2] Neuere Übersichtsartikel: a) P. Metrangolo, H. Neukirch, T. Pilati, G. Resnati, *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 386; b) P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 6206; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6114; c) M. Fourmigué, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2009**, 13, 36; d) A. C. Legon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 7736.
- [3] Ausgewählte neuere Arbeiten: a) P. Auffinger, F. A. Hays, E. Westhof, P. S. Ho, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2004**, 101, 16789; b) R. Cabot, C. A. Hunter, *Chem. Commun.* **2009**, 2005; c) M. G. Sarwar, B. Dragisic, L. J. Salsberg, C. Gouliaras, M. S. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 1646; d) N. L. Kilah, M. D. Wise, C. J. Serpell, A. L. Thompson, N. G. White, K. E. Christensen, P. D. Beer, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 11893; e) L. A. Hardegger, B. Kuhn, B. Spinnler, L. Anselm, R. Ecabert, M. Stihle, B. Gsell, R. Thoma, J. Diez, J. Benz, J.-M. Plancher, G. Hartmann, D. W. Banner, W. Haap, F. Diederich, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 329; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 314.
- [4] Definition: P. Politzer, J. S. Murray, T. Clark, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 7748, zit. Lit.
- [5] Ausgewählte Arbeiten: a) H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1968**, 68, 587; b) O. Hassel, *Angew. Chem.* **1970**, 82, 821; c) R. Weiss, M. Rechinger, F. Hampel, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 901; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 893; d) R. Weiss, O. Schwab, F. Hampel, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 968; e) A. Karpfen, *Theor. Chem. Acc.* **2003**, 110, 1.
- [6] Ausgewählte Arbeiten: a) V. R. Pedireddi, D. S. Reddy, B. S. Goud, D. C. Craug, A. D. Rae, G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 2353; b) A. C. Legon, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1890; c) A. C. Legon, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2850; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2686; d) A. Farina, S. V. Meille, M. T. Messina, P. Metrangolo, G. Resnati, G. Vecchio, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2585; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2433; e) E. Corradi, S. V. Meille, M. T. Messina, P. Metrangolo, G. Resnati, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1852; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1782.
- [7] Übersichtsartikel: a) P. Metrangolo, G. Resnati, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 2511; b) K. Rissanen, *CrystEngComm* **2008**, 10, 1107; c) L. Brammer, G. M. Espallargas, S. Libri, *CrystEngComm* **2008**, 10, 1712; d) R. Bertani, P. Sgarbossa, A. Venzo, F. Lelj, M. Amati, G. Resnati, T. Pilati, P. Metrangolo, G. Terraneo, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 677.
- [8] a) H. L. Nguyen, P. N. Horton, M. B. Hursthouse, A. C. Legon, D. W. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 16; b) D. W. Bruce, P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pilati, C. Praesang, G. Resnati, G. Terraneo, S. G. Wainwright, A. C. Whitwood, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 9511.
- [9] a) H. M. Yamamoto, J.-I. Yamaura, R. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5905; b) M. Fourmigué, P. Batail, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 5379.
- [10] Ausgewählte Arbeiten: a) R. Weiss, M. Rechinger, F. Hampel, A. Wolski, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 483; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 441; b) S. Triguero, R. Llusar, V. Polo, M. Fourmigué, *Cryst. Growth Des.* **2008**, 8, 2241; c) P. Metrangolo, T. Pilati, G. Terraneo, S. Biella, G. Resnati, *CrystEngComm* **2009**, 11, 1187.
- [11] T. Di Paolo, C. Sandorfy, *Can. J. Chem.* **1974**, 52, 3612.
- [12] P. Metrangolo, W. Panzeri, F. Recupero, G. Resnati, *J. Fluorine Chem.* **2002**, 114, 27.
- [13] a) A. Mele, P. Metrangolo, H. Neukirch, T. Pilati, G. Resnati, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 14972; b) M. G. Sarwar, B. Dragisic, S. Sagoo, M. S. Taylor, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 1718; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 1674; c) E. Dimitrijević, P. Kvak, M. S. Taylor, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 9025; d) während der Erstellung dieses Manuskripts wurde ein weiterer XB-Rezeptor veröffentlicht: A. Caballero, N. G. White, P. D. Beer, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 1885; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 1845.
- [14] A. Bruckmann, M. A. Pena, C. Bolm, *Synlett* **2008**, 900.
- [15] Kürzlich wurde zudem ein chirales Triazoliumderivat vorgestellt, das wegen seiner Rezeptoreigenschaften als Organokatalysator fungiert: K. Ohmatsu, M. Kiyokawa, T. Ooi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 1307.
- [16] Übersicht: Z. Zhang, P. R. Schreiner, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1187.
- [17] Ausgewählte Arbeiten: a) M. Kotke, P. R. Schreiner, *Tetrahedron* **2006**, 62, 434; b) I. T. Raheem, P. S. Thiara, E. A. Peterson, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 13404; c) C. K. De, E. G. Klauber, D. Seidel, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 17060; d) A. R. Brown, W.-H. Kuo, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 9286; e) G. E. Veitch, E. N. Jacobsen, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 7490; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 7332.
- [18] ICl₃-katalysierte ringöffnende Polymerisation von L-Lactid: O. Coulembier, F. Meyer, P. Dubois, *Polym. Chem.* **2010**, 1, 434.
- [19] Neuere Übersichten zum Einsatz von elementarem Iod in der Synthese oder Katalyse: a) H. Togo, S. Iida, *Synlett* **2006**, 2159; b) M. Jereb, D. Vrazic, M. Zupan, *Tetrahedron* **2011**, 67, 1355. Als entscheidende Spezies wird hierbei unter anderem intermediär gebildetes HI diskutiert (siehe Lit. [19a]).
- [20] Beispiele zu kinetischen Studien und zur Ermittlung von Nucleophilieparametern: a) O. T. Benfey, E. D. Hughes, C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.* **1952**, 2488; b) T. B. Phan, C. Nolte, S. Kobayashi, A. R. Ofial, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 11392; c) N. Streidl, B. Denegri, O. Kronja, H. Mayr, *Acc. Chem. Res.* **2010**, 43, 1537, zit. Lit.
- [21] Beispiele: a) J. Cast, T. S. Stevens, *J. Chem. Soc.* **1953**, 4180; b) G. W. H. Cheeseman, *J. Chem. Soc.* **1957**, 115; eine enantio-selektive Alkylierung mit Benzhydrylbromid in Gegenwart eines Thioharnstoffderivats: Lit. [17d].
- [22] Ritter-analoge Reaktionen von Benzhydrylbromid in Acetonitril mit Fe(ClO₄)₃: B. Kumar, H. Kumar, N. Singh, *Indian J. Chem. Sect. B* **1991**, 30, 460.
- [23] Derartige halogenierte Imidazoliumverbindungen wurden bereits zuvor als XB-Donoren verwendet: Lit. [3d,13d] und a) N.

- Kuhn, T. Kratz, G. Henkel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1778; b) A. J. Arduengo III, M. Tamm, C. J. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3625; c) N. Kuhn, A. Abu-Rayyan, K. Eichele, S. Schwarz, M. Steimann, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 1799; d) C. J. Serpell, N. L. Kilah, P. J. Costa, V. Félix, P. D. Beer, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5450; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5322.
- [24] H.-J. Cristau, P. P. Cellier, J.-F. Spindler, M. Taillefer, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5607.
- [25] Röntgenstrukturanalyse von **p-8**: farblose Prismen, $[(C_{14}H_{14}I_2N_4)]^{2+}[(CF_3O_3S)]^{-2}$, $M_r = 790.25$; monoklin, Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15), $a = 15.9775(4)$, $b = 6.9921(2)$, $c = 23.0804(6)$ Å, $\beta = 100.6533(10)^\circ$, $V = 2534.01(12)$ Å³, $Z = 4$, $\lambda(Mo_{K\alpha}) = 0.71073$ Å, $\mu = 2.731$ mm⁻¹, $\rho_{\text{ber.}} = 2.071$ g cm⁻³, $T = 123(1)$ K, Kristalldimensionen $0.41 \times 0.51 \times 0.56$ mm³; $R1 = 0.0231$ (2307, $I_o > 2\sigma(I_o)$), $wR2 = 0.0519$ (alle 2308 Reflexe), $GOF = 1.422$, 164 Parameter, $\Delta\rho_{\text{max/min}} = 0.42/-0.56$ e Å⁻³. CCDC 815890 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [26] Kürzester bekannter (nichtkovalenter) Iod-Sauerstoff-Kontakt: 2.76 Å (L. Ouahab, F. Setifi, S. Golhen, T. Imakubo, R. Les-couëzec, F. Lloret, M. Julve, R. Swietlik, *C. R. Chim.* **2005**, *8*, 1286). Koordination von Triflat an ein I^{III}-Zentrum: I-O = 2.89 Å (P. J. Stang, K. Chen, A. M. Arif, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8793).
- [27] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441. Unter Berücksichtigung des „Polar Flattening“ (S. C. Nyburg, C. H. Faerman, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1985**, *41*, 274) ergibt sich ein Wert von 3.30 Å.
- [28] Aus den Reaktionslösungen der präparativen Ansätze konnten wir das jeweilige Aktivierungsreagens **m-8** oder **p-8** zu ca. 70 % zurückgewinnen (als Salzmisch mit 90 % Triflat und 10 % Bromid als Gegenion).
- [29] T. Maki, K. Ishihara, H. Yamamoto, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1431.
- [30] Pyridin selbst reagiert ebenfalls langsam mit Benzhydrylbromid zum entsprechenden Pyridiniumsalz (siehe z.B. Y. Pocker, *J. Chem. Soc.* **1959**, 3944), wie wir ebenfalls im NMR-Spektrum beobachten konnten.
- [31] Orientierende DFT-Rechnungen deuten an, dass eine zweizählige Koordination von **m-8** und **p-8** an ein Halogenzentrum realistisch ist (siehe Hintergrundinformationen).
- [32] Auf Basis von NMR-spektroskopischen Untersuchungen erhielten wir zudem Hinweise, dass **8** auch an andere Substrattypen (Carbonylverbindungen, Imine) koordiniert.