

Intramolekular stabilisierte Organoelementkationen der Gruppe 14: Experiment und Theorie

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften

der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

zur Erlangung des Grades und Titels eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

angenommene Dissertation

von

Robin Panisch

geboren am 02.04.1979 in Johannesburg/Südafrika

Oldenburg, Juni 2008

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom April 2005 bis Mai 2008 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Johann Wolfgang Goethe Universität Frankfurt am Main sowie am Institut für Reine und Angewandte Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg unter der Leitung von *Herrn Prof. Dr. T. Müller* angefertigt.

Gutachter: *Prof. Dr. T. Müller*

Zweitgutachter: *Prof. Dr. R. Beckhaus*

Tag der Disputation: 24.07.2008

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt zuallererst *Herrn Prof. Dr. T. Müller* für seine ständige Hilfs- und Diskussionsbereitschaft bei der Bearbeitung dieses hoch spannenden Themas und vor allem für die überaus angenehme Arbeitsatmosphäre.

Herrn Prof. Dr. R. Beckhaus danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danke ich für das gewährte Promotionsstipendium.

Danken möchte ich vor allem dem Dow Corning Award Judging Committee, *Herrn Dr. R. G. Taylor* (Dow Corning), *Herrn Dr. T. Materne* (Dow Corning), *Herrn Dr. I. A. MacKinnon* (Dow Corning), *Herrn Prof. Dr. A. Bassindale* (Open University, UK), *Herrn Dr. P. Lickiss* (Imperial College, UK), und *Herrn Prof. Dr. K. Molloy* (University of Bath, UK), ferner *Herrn Dr. G. A. Zank* (Dow Corning) und *Herrn Dr. E. Peeters* (Dow Corning) für die überaus großzügige und freundliche Unterstützung.

Herrn Dr. M. Bolte (Universität Frankfurt/Main) sowie *Herrn W. Saak* und *Herrn D. Haase* (Universität Oldenburg) gilt mein Dank für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.

Herrn Dr. G. Zimmermann (Universität Frankfurt/Main) sowie *Herrn D. Neemeyer* und *Frau M. Rundshagen* (Universität Oldenburg) danke ich für die stete Unterstützung in allen Fragen der NMR Spektroskopie.

Ferner möchte ich all denjenigen danken, die, sowohl an der Universität Frankfurt/Main als auch an der Universität Oldenburg, durch ihre Hilfsbereitschaft und Unterstützung mir eine angenehme Arbeitsatmosphäre ermöglicht und zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Summary

In the present thesis detailed experimental and computational studies on the characterization and reactivity of organosubstituted cations of group 14 elements, focusing on silyl cations, are described. As highly electrophilic species these cations are potentially interesting compounds for example as catalysts in organic transformations. By using the concept of reversible intramolecular stabilization of transient three-coordinated silylium ions, it is possible to conserve and control the characteristic electrophilicity and reactivity of these species. The cations are synthesized by the hydride transfer procedure using trityl cation in the presence of a weakly coordinating anion starting from neutral silanes as precursor compounds. For example, a thermally highly stable disilyl cation with a symmetric SiHSi three-center two-electron bond fixed to a rigid naphthalene backbone could be synthesized and characterized by NMR spectroscopy and X-ray crystallography. As is indicated by the formation of bissilylated arenium ions starting from diarylsilyl substituted *peri*-naphthalene derivatives, the formation of an aryl bridge is clearly favoured compared to the formation of a hydride bridge.

The characterized intramolecularly stabilized silyl cations exhibit a remarkable reactivity towards organic fluorides. For example, on the reaction with a primary alkyl fluoride, a bissilylated hydronium ion is converted almost quantitatively to a bissilylated fluoronium ion with an unprecedented cationic SiFSi linkage. As byproducts the corresponding defluorinated hydrocarbons are formed. Most notably, this transformation can also be performed catalytically. In the presence of catalytic amounts of silyl cations as their TFPFB salts and stoichiometric quantities of triethylsilane as a hydride source, primary, secondary and tertiary fluoroalkanes are defluorinated without any rearrangement reactions yielding the corresponding alkanes. As preliminary results are indicating also more complex substrates like the environmentally important chlorofluorocarbons (CFCs) are active under the applied hydrodefluorination conditions. In the present work it was also clearly demonstrated that the catalytic activation of a thermodynamically strong C-F bond can be combined with the highly desired functionalization of arenes yielding alkylated benzene derivatives as C(sp²)-C(sp³) cross-coupling products.

A further class of intramolecularly stabilized silyl cations, bissilylated onium ions of group 15 elements, has been synthesized and characterized by NMR spectroscopy and X-ray crystallography. Particularly the synthesized phosphonium ion and its derivatives are of special interest as silicon analogues of the well-known “frustrated Lewis-pairs”.

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit werden ausführliche experimentelle und theoretische Arbeiten zu organosubstituierten Organoelementkationen der Gruppe 14 mit einem Schwerpunkt auf Silylkationen vorgestellt. Als hoch elektrophile Spezies sind diese Kationen potentiell besonders interessante Verbindungen in Bezug auf Anwendungen als Katalysatoren in organischen Umsetzungen. Durch das Konzept der reversiblen intramolekularen Stabilisierung von transienten Silyliumionen ist es möglich, die charakteristische Elektrophilie und Reaktivität dieser Verbindungen zu erhalten und sogar zu kontrollieren. Die Kationen werden mittels der Hydridtransferreaktion unter Verwendung des Tritylkations in Gegenwart eines wenig nucleophilen Anions ausgehend von neutralen Silanen synthetisiert. Auf diese Weise wurde ein Disilylkation mit symmetrischer SiHSi Dreizentrenbindung erhalten und mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert. Wie die Bildung von bissilylierten Areniumionen ausgehend von diarylsilylsubstituierten Naphthylderivaten verdeutlicht, sind Arylgruppen signifikant bessere Donorgruppen als Si-H Gruppen.

Die vorgestellten intramolekular stabilisierten Silylkationen zeichnen sich durch eine bemerkenswerte Reaktivität gegenüber Organofluoriden aus. Bei der Reaktion des bissilylierten Hydroniumions mit einem primären Alkylfluorid entsteht quantitativ ein bissilyliertes Fluoroniumion zusammen mit dem entsprechenden Kohlenwasserstoff. Bemerkenswerterweise kann diese Umsetzung auch katalytisch durchgeführt werden. So ist es möglich, primäre, sekundäre und tertiäre Fluoralkane in Gegenwart katalytischer Mengen der Silylkationen zusammen mit Triethylsilan als Hydridquelle ohne Umlagerungsreaktionen zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen zu defunktionalisieren. Auch komplexere Substrate wie die umweltchemisch bedeutsamen Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW's) weisen eine Aktivität auf. Ebenso konnte eindeutig gezeigt werden, dass die katalytische Spaltung einer starken C-F Bindung mit der Funktionalisierung von Arenen unter Bildung von alkylierten Benzolderivaten als Kreuzkupplungsprodukten verbunden werden kann.

Eine weitere Klasse von intramolekular stabilisierten Silylkationen, bissilylierte Oniumionen der Elemente der Gruppe 15, wurde im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert und mittels NMR Spektroskopie und Einkristallstrukturanalyse charakterisiert. Von besonderem Interesse sind vor allem ein hier beschriebenes bissilyliertes Phosphoniumion bzw. dessen Derivate aufgrund ihrer isoelektronischen Natur zu den bekannten „frustrierten Lewis-Paaren“.

1	Einleitung	1
2	Aufgabenstellung	5
3	Wasserstoffverbrückung bei Elementorganischen Verbindungen der Gruppen 13 und 14 auf der Basis eines 1,8-disubstituierten Naphthylgerüsts	8
3.1	Hydridoverbrückung bei anionischen Organoelementverbindungen der Gruppe 13	8
3.1.1	Einführung	8
3.1.2	Ergebnisse und Diskussion	12
3.2	Moleküle mit TrHE Gruppen	20
3.2.1	Einführung	20
3.2.2	Ergebnisse und Diskussion	22
3.3	Hydridoverbrückung bei Organoelementkationen der Gruppe 14	29
3.3.1	Einführung	29
3.3.2	Ergebnisse und Diskussion	33
3.4	Zusammenfassung	75
4	Bissilylierte Areniumionen	77
4.1	Einführung	77
4.2	Experimentelle Arbeiten	79
4.2.1	Synthese und Charakterisierung der Areniumionen 16 und 17	79
4.2.2	Naphthylderivate mit an <i>peri</i> -Position unterschiedlichen Substituenten	82
4.3	Theoretische Untersuchungen	89
4.4	Zusammenfassung	97
5	Silylierte Oniumionen der Gruppe 15	98
5.1	Einführung	98
5.2	Synthese und Charakterisierung von Pnictogensubstituierten Silanen	101
5.3	Synthese und Charakterisierung der Pnictoniumionen	109
5.3.1	Theoretische Untersuchungen	109
5.3.2	Experimentelle Untersuchungen	117
5.4	Zusammenfassung	129
6	Untersuchungen zur Reaktivität von intramolekular stabilisierten Organoelementkationen der Gruppe 14	130

6.1	Einführung	130
6.2	Bildung von silylierten Iminiumionen	133
6.2.1	Theoretische Untersuchungen	133
6.2.2	Experimentelle Untersuchungen	136
6.3	Experimentelle Arbeiten zur Bildung bissilylierter Fluoroniumionen	138
6.3.1	Charakterisierung des Fluoroniumions 12	138
6.3.2	Reaktivität des bissilylierten Hydroniumions 11 gegenüber Organofluoriden	141
6.3.3	Reaktivität der bissilylierten Areniumionen gegenüber Organofluoriden	148
6.3.4	Reaktivität des Fluoroniumions 12 gegenüber Triethylsilan	150
6.4	Theoretische Untersuchungen zur Bildung bissilylierter Fluoroniumionen	150
6.4.1	Umsetzung des Hydroniumions 11 mit Alkylfluoriden	150
6.4.2	Umsetzung des Hydroniumions 11 mit einem aktivierten Arylfluorid	154
6.4.3	Reaktivität von Organoelementkationen mit E'HE Brücken gegenüber Fluorethan	156
6.4.4	Rückgewinnung des Hydroniumions 11	158
6.5	Inter- und intramolekular stabilisierte Disilyldikationen	160
6.5.1	Experimentelle Untersuchungen	160
6.5.2	Theoretische Untersuchungen	163
6.6	Zusammenfassung	165
7	<i>Katalytische Aktivierung von C-F Bindungen</i>	167
7.1	Einführung	167
7.2	Katalytische Hydrodefluorierung und Friedel-Crafts Alkylierung	176
7.2.1	Einführung	176
7.2.2	Katalytische Hydrodefluorierung	177
7.2.3	Versuche zur katalytischen Hydrodefluorierung in multifunktionellen Substraten	180
7.2.4	Katalytische C-F Aktivierung und Friedel-Crafts Alkylierung	183
7.3	Katalytische C-F Aktivierung und C-C Kreuzkupplung	191
7.3.1	Einführung	191
7.3.2	Ergebnisse und Diskussion	192
7.4	Zusammenfassung und Vergleich	197
8	<i>Zusammenfassung und Ausblick</i>	200
9	<i>Anhang</i>	206
9.1	Theoretischer Teil	206
9.2	Experimenteller Teil	213
9.2.1	Allgemeines	213
9.2.2	Präparativer Teil	214

9.2.3	Kristallographischer Anhang	247
9.3	Abkürzungsverzeichnis	253
9.4	Literaturverzeichnis	255

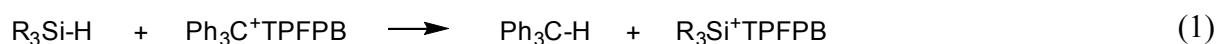
1 Einleitung

Organoelementkationen der Elemente der Gruppe 14, allen voran die Carbokationen, spielen in der Chemie in zahlreichen Bereichen eine überaus wichtige Rolle. Es waren zu Beginn des 20. Jahrhunderts vor allem die richtungweisenden Arbeiten von *Norris*,¹ *Kehrmann* und *Wentzel*,² *Baeyer* und *Villiger*,^{3,4} *Gomberg*,⁵ *Werner*⁶ und *Walden*,⁷ die ein erstes Verständnis von Triarylmethylumsalzen und Oxoniumsalzen in organischen Farbstoffen ermöglicht hatten. Erst durch die Arbeiten von *Meerwein*,⁸ der im Rahmen seiner Arbeiten zur Isomerisierung von Alkylchloriden in Gegenwart von Lewis-Säuren wie SbCl_5 oder AlCl_3 erstmalig das Auftreten von carbokationischen Intermediaten postulierte, konnte sich das elementare Konzept von intermediären Carbokationen in mechanistischen Vorstellungen der organischen Chemie etablieren. Ein grundsätzliches Verständnis dieser reaktiven Verbindungen wurde jedoch erst durch die bahnbrechenden Arbeiten von *Olah*^{9,10} ermöglicht, der durch die Entwicklung von neuen experimentellen Methoden erstmalig persistente Alkylcarbokationen in Lösung erzeugen und charakterisieren konnte. Als zwingend notwendige Voraussetzung für die Carbokationenchemie erkannte *Olah* die Anwendung von Lewis-Säure-Halogeniden wie SbF_5 , welche mit Alkylhalogeniden zu den gewünschten Alkylcarbokationen und einem wenig nucleophilen Gegenion wie $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ umgesetzt werden konnten. In der Folgezeit wurde eine Vielzahl von weiteren Supersäuren wie FSO_3H , HF-SbF_5 oder $\text{FSO}_3\text{H-SbF}_5$ („magic acid“) erfolgreich zur Erzeugung und Charakterisierung von stabilen Carbokationen in Lösung und im Festkörper herangezogen.¹¹⁻¹⁴

Diese Erfolge stimulierten in der Folgezeit zahlreiche Versuche, die hierbei entwickelten Methoden auch zur Erzeugung der höheren Homologen der Carbokationen, mit einem Schwerpunkt auf Silylkationen in kondensierter Phase anzuwenden. Bald wurde allerdings klar, dass die höhere Elektrophilie der Silylkationen, im Vergleich zu Carbokationen eine deutlich verringerte kinetische Stabilität und somit eine drastisch erhöhte Reaktivität gegenüber Nucleophilen zur Folge hat. Beispielsweise führt die Umsetzung von Chlorsilanen mit Silberperchlorat bei dem Versuch, freie trigonal-planar koordinierte Silylkationen, also Silyliumionen, zu erhalten, zur Bildung von stabilen Addukten mit kovalenten Si-O Bindungen.¹⁵

Ebenfalls erfolgt mit verschiedenen Lösemitteln wie Ethern,¹⁶ Nitrilen,¹⁷ Methylenchlorid,¹⁶ oder auch aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Toluol¹⁸⁻²⁵ eine Reaktion unter Bildung von

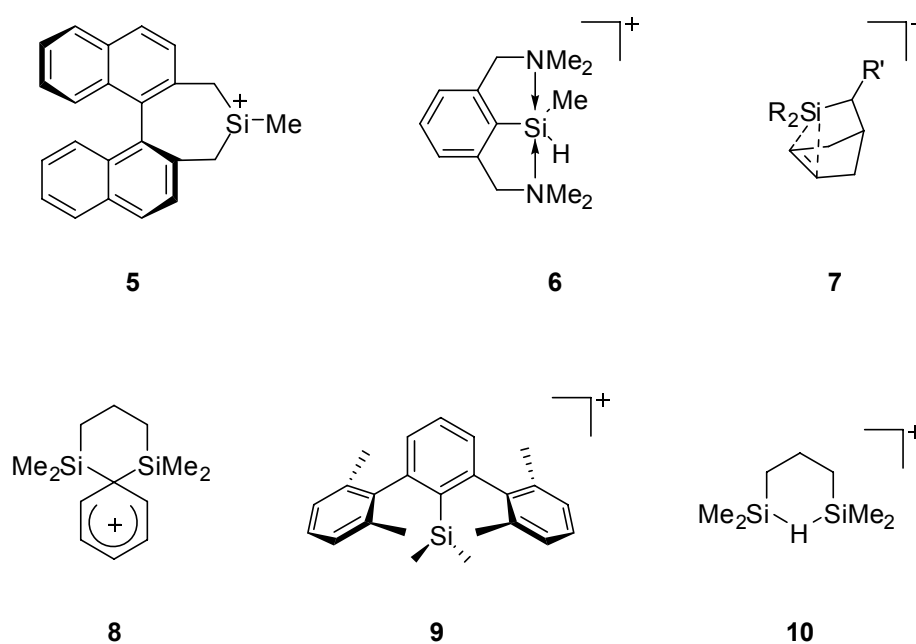
Komplexen oder auch unter Zersetzung des Lösemittels. Als Schlussfolgerung aus zahlreichen Arbeiten wurden schließlich verschiedene Grundvoraussetzungen erkannt, welche für eine erfolgreiche Erzeugung von Silylkationen in Lösung unabdingbar sind.²⁶⁻³¹ Im Gegensatz zu Carbokationen werden Silylkationen mittels einer Hydridtransferreaktion ausgehend von Hydridosilanen durch Reaktion mit einem Tritylsalz erzeugt,³²⁻³⁴ das einzige Nebenprodukt dieser Reaktion ist das unter den Reaktionsbedingungen inerte Triphenylmethan (Gleichung 1).



Geeignete wenig nucleophile, chemisch inerte, Gegenanionen sind fluorierte Tetraphenylborate wie $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (Tetrakis(pentafluorophenyl)borat, TPFBP)³⁵ oder halogenierte bzw. alkylierte Carboranate,¹⁷ geeignete Lösemittel sind aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol oder Toluol. Wie *Lambert* schließlich eindrucksvoll zeigen konnte, kann auch ein freies Silyliumion in Lösung erhalten,³⁶ und mittels NMR Spektroskopie, quantenmechanischen Rechnungen^{37,38} sowie Einkristallstrukturanalyse³⁹ charakterisiert werden. Wie die Molekülstruktur des Trimesitylsilyliumions SiMes_3^+ **1** im Festkörper in Kombination mit NMR spektroskopischen Daten verdeutlicht, ist das kationische Zentrum durch sterisch anspruchsvolle Mesitylsubstituenten effektiv abgeschirmt, so dass in Lösung und im Festkörper keinerlei direkte kovalente Wechselwirkungen mit dem Solvens mehr möglich sind. Beispiele für die höheren Homologen der Silyliumionen sind ebenfalls bekannt, ein Germyliumion $(^t\text{Bu}_2\text{MeSi})_3\text{Ge}^+$ (**2**)⁴⁰ wurde von *Sekiguchi* et al. beschrieben, auch Stannyliumionen wie $(^t\text{Bu}_2\text{MeSi})_3\text{Sn}^+$ (**3**)^{41,42} bzw. Tip_3Sn^+ (**4**)⁴³ sind durch Arbeiten von *Sekiguchi* bzw. *Lambert* und *Müller* in Form ihrer TFPBP-Salze beschrieben worden.

Silylkationen als stark elektrophile Lewis-Säuren sind insbesondere in Bezug auf Anwendungen in solchen Synthesen von potentiell hohem Interesse, die durch den Zusatz von Lewis-Säuren katalysiert werden können. Dazu gehören beispielsweise Diels-Alder-Reaktionen oder Aldolreaktionen, die bei der Zugabe von Lewis-Säuren wie Boranen,⁴⁴⁻⁴⁹ Organoaluminiumverbindungen⁵⁰ oder auch sogar Silyltriflatsen⁵¹⁻⁵⁴ eine merkliche Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit erfahren. Weiterhin ermöglichen Modifikationen der Lewis-Säuren mit chiralen Liganden sogar eine enantioselektive Durchführung dieser Reaktionen.^{44-50,55,56} Allerdings sind hierfür Lewis-Säuren wie das Silyliumion **1** nicht geeignet, da die sterische Abschirmung des lewissäuren Zentrums eine Reaktion mit vielen Nucleophilen verhindert. Daher ist es in

Bezug auf eine angestrebte Anwendung notwendig, transiente Silyliumionen, erzeugt durch Hydridabstraktion, entweder inter- oder intramolekular durch eine reversible Reaktion mit einer nucleophilen Donorgruppe zu stabilisieren. Mit Hilfe dieses Konzeptes ist es nicht nur möglich, die charakteristische hohe Elektrophilie von Silyliumionen zu erhalten, sondern sie durch die Wahl der jeweiligen Donorgruppe auch zu steuern bzw. zu kontrollieren. Eine erste Anwendung eines intermolekular stabilisierten Derivats einer silylkationischen Verbindung wurde von *Helmchen* und *Jørgensen*⁵⁷ vorgestellt. Das chirale Kation **5** mit einem Binaphthylgerüst wurde in Acetonitril mittels Hydridabstraktion erzeugt und NMR spektroskopisch als Acetonitril-Komplex⁵⁸ charakterisiert. In ersten Testreaktionen zeigte **5** eine hohe Aktivität als Katalysator von Diels-Alder-Reaktionen, allerdings konnte keine asymmetrische Induktion festgestellt werden. Trotzdem ist damit ein Beispiel für das enorm hohe synthetische Potential von lewisaciden Silylkationen gegeben.

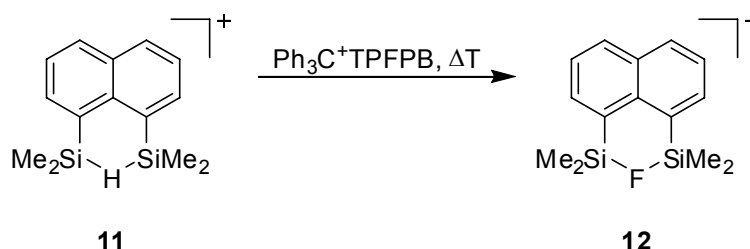


Anhand verschiedener Beispiele von Silylkationen, welche intramolekular durch eine reversible Reaktion mit Donorgruppen stabilisiert sind, wird deutlich, dass die Stabilitäten und Eigenschaften der Kationen durch die Wahl der jeweiligen Donorgruppe gesteuert werden können. Beschrieben wurden hyperkoordinierte, durch Aminogruppen⁵⁹⁻⁶¹ stabilisierte, Silylkationen wie beispielsweise **6**.⁶² Auch signifikant schwächer lewisbasische Gruppen wie C-C Doppelbindungen können erfolgreich zur Stabilisierung von transienten Silyliumionen herangezogen werden, dabei werden Silanorbornylkationen **7** in Form ihrer TPFPB-Salze^{63,64} erhalten.

Ebenfalls können intermediäre Silyliumionen durch die intramolekulare Wechselwirkung mit Arylgruppen stabilisiert werden. Wie in unserer Arbeitsgruppe⁶⁵ gezeigt werden konnte, werden hierbei bissilylierte Areniumionen wie beispielsweise **8** erhalten.

Ein kürzlich von *Siegel* et al.⁶⁶ vorgestelltes Silylkation **9** ist durch die Wechselwirkung mit einer Arylgruppe des sterisch anspruchsvollen Terphenylsubstituenten stabilisiert. Die Bedeutung der Verwendung einer Terphenylgruppe liegt vor allem in der Möglichkeit begründet, durch eine Modifikation der Substituenten eine Einschränkung der Rotation um die Biarylbindung zu erreichen und so chirale Kationen zu erhalten, welche potentiell hochinteressante lewissaure Katalysatoren sind.

In Bezug auf potentielle Anwendungen besonders interessant ist vor allem die Stabilisierung von intermediären Silyliumionen durch eine reversible Reaktion mit einer Si-H Bindung. Dabei werden Kationen mit Si-H-Si Zweielektronen-Dreizentrenbindungen erhalten, wie das in unserer Arbeitsgruppe vorgestellte Kation **10**.⁶⁷ Die Kombination aus einem lewissauren silylkationischen Zentrum und einer reaktiven Si-H Bindung in einem Molekül hat ein hohes synthetisches Potential dieser Verbindung für verschiedene Anwendungen in der Synthese wie beispielsweise der katalytischen Reduktion von Nitrilen⁶⁸ zur Folge. Allerdings steht die geringe thermische Stabilität von **10** einer detaillierteren Untersuchung seiner Reaktivität im Wege. Die Suche nach Möglichkeiten, ein stabileres Analogon von **10** zu synthetisieren, führte zur Verwendung des *peri*-substituierten Naphthylgerüsts. In der dieser vorliegenden Arbeit vorangegangenen Diplomarbeit⁶⁹ konnte dann auch ein thermisch überaus stabiles Kation **11** vorgestellt werden, welches bei der Umsetzung mit Trityl TFPFB eine höchst bemerkenswerte Reaktion mit dem Gegenion unter Spaltung einer C-F Bindung und Bildung eines bissilylierten Fluoroniumions **12** zeigte (Schema 1-1).

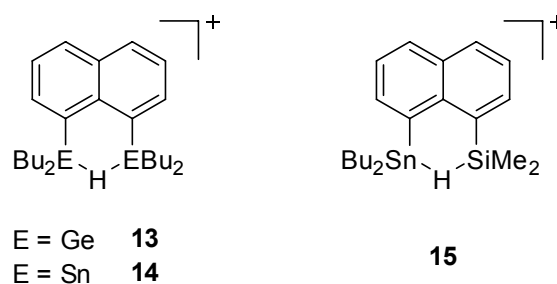


Schema 1-1.

2 Aufgabenstellung

Das bereits in einer früheren Arbeit⁶⁹ vorgestellte thermisch überaus stabile Silylkation **11** und dessen Reaktivität verdeutlichen nicht nur die besonderen Eigenschaften von intramolekular stabilisierten Organoelementkationen der Gruppe 14 mit einem *peri*-substituierten Naphthylgerüst, sondern auch deren enorm hohes synthetisches Potential.

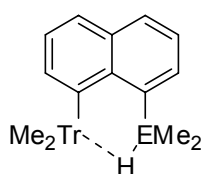
Neben einer ausführlicheren Charakterisierung der bislang nur NMR spektroskopisch nachgewiesenen Kationen **11** und **12**, die insbesondere in Bezug auf ihre Molekülstruktur im Festkörper sowie ihre Bindungsverhältnisse beschrieben werden sollen, werden Versuche zur Synthese und Charakterisierung von Molekülen **13** und **14** mit den bislang unbekanntem Strukturmotiven der GeHGe bzw. SnHSn Zweielektronen-Dreizentrenbindungen unternommen (Kapitel 3.3).



In diesen sind die Bindungsverhältnisse der EHE Brücke sowie mögliche ungewöhnliche Reaktivitätsmuster ebenso von Interesse wie in davon abgeleiteten Molekülen, in denen zwei unterschiedliche Elemente der Gruppe 14 an der Ausbildung der Mehrzentrenbindung beteiligt sind. Die unterschiedlichen Stärken der einzelnen E-H Bindungen lassen im Vergleich zum Silylkation **11** deutliche Variationen der Reaktivitäten dieser Kationen erwarten. Ein mögliches Synthesziel ist hier beispielsweise das Naphthylderivat **15**, welches durch eine SiHSn Mehrzentrenwechselwirkung gekennzeichnet ist. Die experimentellen Arbeiten zur Synthese und Charakterisierung von diesen Kationen werden begleitet von quantenmechanischen Rechnungen, welche Hinweise auf Bindungsverhältnisse und Stabilisierungsenergien der Mehrzentrenwechselwirkung geben können (Kapitel 3.3).

Tauscht man in den Organoelementkationen der Gruppe 14 (Tetrelgruppe) mit EHE Brücke formal ein Element E ($\text{E} = \text{C} - \text{Sn}$) durch ein Element Tr ($\text{Tr} = \text{B} - \text{Ga}$) der Gruppe 13 (Trielgruppe) aus, so gelangt man zu isoelektronischen neutralen Molekülen, in denen eine TrHE Gruppe vorhanden ist. Durch Tr-H Wechselwirkung kann eine merkliche Aktivierung

der E-H Bindung erwartet werden. Aus dem nichtionischen Charakter dieser Verbindungen können sich in Bezug auf Stabilität und Anwendbarkeit in verschiedenen – auch unpolaren – Lösemitteln bedeutende Vorteile gegenüber ionischen Verbindungen ergeben. Die Möglichkeit solcher Wechselwirkungen und deren Charakteristika ist Gegenstand quantenmechanischer Rechnungen von strukturellen Eigenschaften, unterstützt von topologischen Analysen der Elektronendichteverteilung. Auf dieser Grundlage können zudem Hinweise in Bezug auf mögliche Zielmoleküle für nachfolgende experimentelle Arbeiten gegeben werden (Kapitel 3.2).

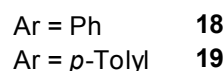
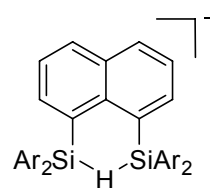
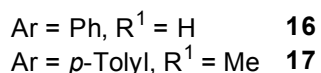
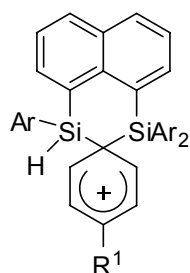


Tr = B - Ga

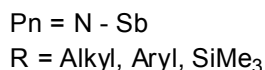
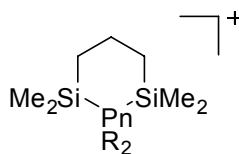
E = C - Sn

Nicht nur die Art des Elements E selbst, sondern auch die Art der Substituenten am Element E sowie die Art der Donorgruppe, durch die ein transientes Organoelementkation stabilisiert wird, kann Auswirkungen auf die Eigenschaften der resultierenden intramolekular stabilisierten Kationen haben.

Zum einen sollen daher die bereits vorgestellten⁶⁹ bissilylierten Areniumionen wie **16** oder **17** ausführlicher betrachtet werden (Kapitel 4), insbesondere in Bezug auf strukturelle Eigenschaften und die sich daraus ergebenden Folgerungen für die Bindungsverhältnisse in diesen Kationen. Ebenfalls Gegenstand der Arbeiten ist die Strukturisomerie zwischen den Areniumionen und den experimentell bislang jedoch nicht beobachteten isomeren hydridoverbrückten Kationen **18** und **19**, was zum einen von experimenteller Seite durch Versuche zur Synthese der entsprechenden hydridoverbrückten Kationen, zum anderen von theoretischer Seite durch quantenmechanische Rechnungen untersucht werden soll.



Weiterhin werden Untersuchungen zu bissilylierten Oniumionen der Gruppe 15 vorgestellt (Kapitel 5), in deren Rahmen die Auswirkungen von Variationen der Substituenten am Gruppe 15 Element Pn (Pn = N – Sb) sowie des Elements selbst auf strukturelle und spektroskopische Eigenschaften der jeweiligen Kationen betrachtet und miteinander verglichen werden. Anhand quantenmechanischer Rechnungen können auch hier Aussagen über Stabilitäten und Bindungsverhältnisse in den Kationen getroffen werden.



Die bis zu diesem Zeitpunkt synthetisierten und charakterisierten Kationen sollen anschließend in Bezug auf ihre Reaktivität eingehender untersucht werden.

In Ausweitung der bislang durchgeführten⁶⁹ Studien zur Umsetzung des Hydroniumions **11** mit Trityl TFPFB zum Fluoroniumion **12** liegt im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein Schwerpunkt auf der Fragestellung, ob **11**, **16** oder **17** auch gegenüber verschiedenen Organofluoriden wie Alkyl-, Benzyl- oder Arylfluoriden eine damit vergleichbare Reaktivität aufweisen. Im Anschluss an experimentelle Arbeiten zur stöchiometrischen Aktivierung von C-F Bindungen in Organofluoriden (Kapitel 6) wird die Möglichkeit einer katalytisch verlaufenden C-F Aktivierung (Kapitel 7) in Kombination mit der Umwandlung von C-F Bindungen in C-H Bindungen untersucht werden. Weiterhin ist nun auch vorstellbar, dass im Anschluss an die anfänglich ablaufende C-F Aktivierung anstelle der Umwandlung zum Kohlenwasserstoff auch eine Kreuzkupplung unter Bildung von C-C Bindungen ablaufen kann, was abschließend anhand der Umsetzung mit verschiedenen Substraten untersucht werden wird.

3 Wasserstoffverbrückung bei Elementorganischen Verbindungen der Gruppen 13 und 14 auf der Basis eines 1,8-disubstituierten Naphthylgerüsts

Während die Ausbildung von hydridoverbrückten Strukturen in der Chemie der Elemente der Gruppe 13 ein häufiges und gleichzeitig strukturbestimmendes Element (Kapitel 3.1) ist, beschränken sich die bekannten Beispiele von kationischen hydridoverbrückten Strukturen der Elemente der Gruppe 14 auf wenige Beispiele (Kapitel 3.3). Ebenfalls ist bislang nur wenig über mögliche Wechselwirkungen von E-H Gruppen der Elemente der Tetrelgruppe mit den stark lewissauren Organoelementverbindungen der Trielgruppe und deren Charakteristika bekannt (Kapitel 3.2).

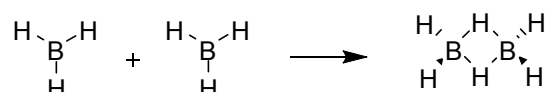
Im Folgenden soll zunächst ein Überblick über Charakteristika von bidentaten Lewis-Säuren auf der Grundlage von trielsubstituierten Naphthylderivaten gegeben werden (Kapitel 3.1). Weiterhin wird anhand quantenmechanischer Untersuchungen die Art von TrHE ($E = C - Sn$, $Tr = B - Ga$) Wechselwirkungen in 1,8-disubstituierten Naphthylderivaten beschrieben (Kapitel 3.2). Im Anschluss daran werden experimentelle und theoretische Arbeiten zu hydridoverbrückten Struktureinheiten in Organoelementkationen der Gruppe 14 vorgestellt (Kapitel 3.3).

3.1 Hydridoverbrückung bei anionischen Organoelementverbindungen der Gruppe 13

3.1.1 Einführung

Die Absättigung von Verbindungen der Hauptgruppenelemente mit Elektronenlücke durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken ist insbesondere in der Borchemie ein zentrales Strukturmotiv. Nach den richtungweisenden Arbeiten von *A. Stock*,⁷⁰ der sich um die systematische Erforschung der Synthese der elektronendefizitären Borwasserstoffe, der Borane, verdient gemacht hatte, war es vor allem *W. N. Lipscomb*,^{71,72} der durch die Beschreibung der Bindungsverhältnisse in diesen Verbindungen das Konzept der BHB Zweielektronen-Dreizentrenbindung in die Chemie der Hauptgruppenelementverbindungen eingeführt hatte. Wichtigstes Charakteristikum der Borane ist die Absättigung des stark lewissauren BR_3 Zen-

trums durch eine inter- oder intramolekulare Wechselwirkung mit einer B-H Bindung, was im Falle der Stammverbindung der Borane, des BH_3 , zur Dimerisierung (Schema 3-1) und somit zur Ausbildung von BHB-Mehrzentrenbindungen führt. So sind im Diboran (B_2H_6) die verbrückenden Wasserstoffatome symmetrisch an zwei Boratome koordiniert, die B-H Bindungen zwischen den Borzentren und den verbrückenden Wasserstoffen weisen die gleiche Länge auf.



Schema 3-1.

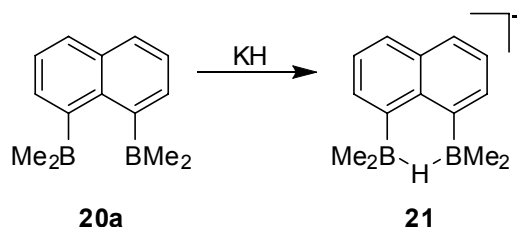
Ebenfalls bei den höheren Homologen des Bors sind anionische TrHTTr ($\text{Tr} = \text{Al} - \text{In}$) Brücken ein bekanntes Strukturmotiv. Die Stammverbindungen der Alane, das $(\text{AlH}_3)_x$ hat im Gegensatz zu dem dimeren Stammkörper der Borane B_2H_6 eine polymere Struktur mit sechsfach koordinierten Metallzentren, die über AlHAl Zweielektronen-Dreizentrenbindungen miteinander verknüpft sind. Gallan, GaH_3 , ist nicht wie Alan polymer, vielmehr kommt diesem analog zum Diboran eine dimere Struktur mit vierfach koordinierten Metallzentren zu.⁷³ Nicht zuletzt aufgrund der inhärent schwachen In-H Bindung⁷⁴⁻⁷⁶ und der damit verbundenen präparativen Schwierigkeiten⁷⁷ wurde die Stammverbindung der Indane „ (InH_3) “ bislang nicht eindeutig strukturell charakterisiert, jedoch kommt dieser vermutlich ebenfalls eine polymere Struktur zu.⁷⁸ Auch organosubstituierte Alane, Gallane und wenige Indane mit TrHTTr Zweielektronen-Dreizentrenbindungen wurden synthetisiert und strukturell charakterisiert. Von praktischem Interesse sind derartige Verbindungen vor allem als Prekursoren oder Intermediate in CVD (chemical vapour deposition, Gasphasenabscheidung) Prozessen bei der Abscheidung von Metallfilmen.⁷⁹ Beispielsweise wurde für das Dimethylalan Me_2AlH anhand von Elektronenbeugungsexperimenten in der Gasphase in Kombination mit IR- und Massenspektroskopie das Vorliegen des Dimers $[\text{Me}_2\text{AlH}]_2$ sowie des Trimers $[\text{Me}_2\text{AlH}]_3$ gefunden. Die Monomere werden über AlHAl Zweielektronen-Dreizentrenbindungen Bindungen miteinander verknüpft, die Al-H Bindungen in der Gasphase sind im Dimer ($r(\text{Al-H}) = 177.6(7)$ pm) etwas länger als im Trimer ($r(\text{Al-H}) = 171.1(2.3)$ pm).⁸⁰ Sehr ähnliche Al-H Bindungslängen wurden für die im Festkörper ebenfalls trimere Verbindung $[\text{Bu}_2\text{AlH}]_3$ aus Einkristallstrukturdaten erhalten ($r(\text{Al-H}) = 172.6(5)$ pm).⁸¹ Ebenfalls bekannt ist das mittels Elektronenbeugungsexperimenten sowie Einkristallstrukturanalyse charakterisierte homologe Dimethylgalliumhydrid, dessen

Ga-H Bindungslänge in dem in der Gasphase vorliegenden Dimer $[\text{Me}_2\text{GaH}]_2$ zu $r(\text{Ga-H}) = 170.8(1.4)$ pm bestimmt wurde.^{82,83}

Nicht nur Dialkylelementhydride können unter Ausbildung von doppelten oder einfachen neutralen H-Brücken dimerisieren, trimerisieren oder oligomerisieren, auch Trialkyltriele sind in der Lage intermolekular anionische TrHTTr Brücken auszubilden. Zu den wenigen strukturell charakterisierten Indiumhydriden ist das sterisch nicht beanspruchte, sich bei Raumtemperatur zersetzende $[\text{Li}(\text{TMEDA})_2][\text{Me}_3\text{In-H-InMe}_3]^{84}$ zu rechnen. Die InHIn Gruppe macht sich im IR Spektrum durch eine intensive, breite Bande bei 1610 cm^{-1} bemerkbar. Die Molekülstruktur im Festkörper zeichnet sich durch eine gewinkelte InHIn Brücke ($\varphi(\text{In-H-In}) = 148.6(1.0)^\circ$) sowie im Vergleich zu terminalen In-H Einheiten ($r(\text{In-H}) = 169(3)$ pm⁸⁵) lange In-H Bindungen von $r(\text{In-H}) = 191(4)$ bzw. $182(4)$ pm aus. Ähnliche In-H Bindungslängen von $195(2)$ pm zeigt die Molekülstruktur des C_2 symmetrischen Moleküls mit sterisch anspruchsvollen Neopentylsubstituenten $[\text{Np}_3\text{In-H-InNp}_3]^-$.⁷⁷

In frühen Arbeiten von *Katz*^{86,87} konnte demonstriert werden, dass in *peri*-Position disubstituierte Naphthylderivate für die Untersuchung von Molekülen mit EHE-Einheiten von besonderem Interesse sind. Zum einen sind derartige Verbindungen präparativ in einem Schritt zugänglich, zum anderen bewirkt die räumliche Nähe der Substituenten und ihre konformationelle Fixierung bedingt durch die Rigidität des aromatischen Gerüsts eine Präorganisation für die Ausbildung von hydridoverbrückten Strukturelementen. Das von *Katz* synthetisierte 1,8-Bis(dimethylboryl)naphthalin **20a** reagiert in THF mit Kaliumhydrid (Schema 3-2) zu dem thermodynamisch und kinetisch stabilen Anion **21**, welches NMR spektroskopisch sowie über Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden konnte. Zwar zeigt die Molekülstruktur von **21** unterschiedliche B-H Bindungslängen, jedoch ist die Potentialhyperfläche (PES) quantenmechanischen Rechnungen⁸⁸ zufolge als ausgesprochen flach zu bezeichnen, so dass beispielsweise subtile Packungseffekte einen signifikanten Einfluss auf die Geometrie des Anions haben könnten. Gegenüber Aldehyden wie beispielsweise Benzaldehyd ist die Reaktivität des Anions **21** ungewöhnlich gering, selbst nach 18 Stunden bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ ist keine Reaktion festzustellen. Eine Erklärung ist in der durch die Borzentren chelatisierten Position des H-Atoms und der Ausbildung einer BHB Zweielektronen-Dreizentrenbindung zu finden. In Analogie zu den wohlbekanntenen Protonenschwämmen mit erhöhter Basizität wie 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin^{89,90} wird das Bo-

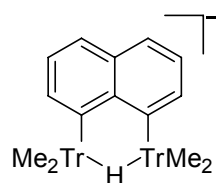
ran **20a** als Hydridschwamm bezeichnet, um seine erhöhte Hydridaffinität und ungewöhnlich starke Bindung des verbrückenden H-Atoms hervorzuheben.



Schema 3-2.

Vergleichbare bidentate Lewis-Säuren von Gruppe 13 Elementen wie das Boran **20a** wurden nicht nur auf der Basis des *peri*-Naphthylgerüsts untersucht, auch Moleküle mit einem *ortho*-substituierten Phenylgerüst sind in diese Verbindungsklasse einzureihen. Umfangreiche Beiträge bezüglich Synthese und Reaktivität bidentater Lewis-Säuren wurde in neuerer Zeit von *Gabbai*^{91,92} geliefert. Das hohe Interesse, welches dieser Verbindungsklasse zukommt, liegt in der möglichen Anwendung als selektive Anionenrezeptoren^{93,94} begründet.

Während Verbindungen mit BHB-Brücken auf Basis 1,8-substituierter Naphthylderivate in Ansätzen vor allem durch Arbeiten von *Katz* untersucht worden sind, bleiben entsprechende Verbindungen der höheren Homologen des Bors unbekannt, ebenso ist bislang nur wenig über die Bindungsverhältnisse in diesen Molekülen sowie die Energetik der Hydridaufnahme unter Bildung des Borats **21**, Alanats **22**, Galanats **23** und Indanats **24** bekannt.



Tr = B	21
Tr = Al	22
Tr = Ga	23
Tr = In	24

Aufgrund der einzigartigen Eigenschaften des *peri*-substituierten Naphthylgerüsts sollen nun anhand quantenmechanischer Rechnungen vergleichende Untersuchungen über Strukturen der hydridoverbrückten Anionen **21-24**, deren Bindungsverhältnisse auf der Basis einer *Atoms-In-Molecules* (AIM) Analyse sowie der Energetik der Hydridaufnahme vorgestellt werden.

3.1.2 Ergebnisse und Diskussion

Die auf B3LYP/6-31G(d,p) Niveau optimierten Molekülstrukturen sind als C_{2v} -symmetrische Strukturen mittels Frequenzanalysen als Minima auf der Potentialhyperfläche charakterisiert worden. Unsymmetrische Strukturen, welche durch eine isolierte Tr-H Bindung sowie ein dreifach koordiniertes TrR_3 -Zentrum gekennzeichnet sind, sind keine stationären Punkte auf der Potentialhyperfläche.

Charakteristisch ist die den Anionen **21** – **24** gemeinsame Verlängerung der berechneten Tr-H Bindungslängen im Vergleich zu diorganosubstituierten dreifach koordinierten Trielen. Unabhängig vom Element Tr sind die Tr-H Bindungen im Vergleich zu normalen Tr-H Bindungen wie in Me_2TrH (Tr = B – In) im Mittel um etwa 13 pm verlängert (Tabelle 3-1). Interessanterweise hat die Fixierung der anionischen TrHTr Einheit an einem vermeintlich starren Naphthylgerüst kaum Auswirkungen auf die Länge der jeweiligen Tr-H Bindungen, verglichen mit den intermolekular gebildeten Anionen $\text{PhMe}_2\text{Tr-H-TrMe}_2\text{Ph}^-$ (Tr = B **25a**, Tr = Al **25b**, Tr = Ga **25c**, Tr = In **25d**), in denen die Tr-H Bindungen in Abwesenheit von geometrischen Einschränkungen die ihrer jeweiligen Gleichgewichtsstruktur entsprechende Länge einnehmen können. Während im strukturell fixierten Boranat **21** und Galanat **23** die Tr-H Bindungslängen geringfügig kürzer sind als in den entsprechenden intermolekularen Komplexen **25a** und **25c**, werden für die Alanate **22** und **25b** sowie die Indanate **24** und **25d** jeweils nahezu identische Bindungslängen berechnet (siehe Tabelle 3-1). Auffällig ist eine stetige Abnahme des Bindungswinkels der Tr-H-Tr Gruppe in den Anionen in der Reihe Tr = B – In, dies geht einher mit einer zunehmenden Aufweitung des durch $\chi(\text{Tr-C1-C9})$ definierten Winkels (siehe Abbildung 3-1). Somit ist der strukturbestimmende Faktor in den Anionen die Vorzugsgeometrie der Tr-H-Tr Brücke mit nahe an den Gleichgewichtslängen liegenden Tr-H Bindungslängen, die TrR_2 Substituenten weichen diesen strukturellen Zwängen durch eine Aufweitung des Bindungswinkels χ relativ zum Naphthylgerüst aus.

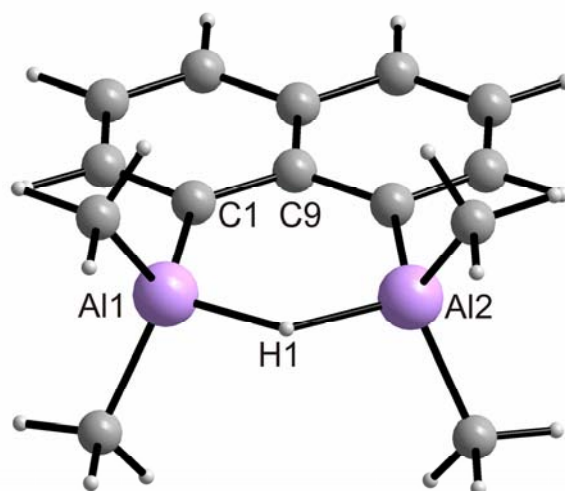


Abbildung 3-1: Auf B3LYP/6-31G(d,p) Niveau berechnete Struktur des Alanats **22**. Ausgewählte geometrische Parameter: $r(\text{Al1-H1}) = 171.3 \text{ pm}$, $r(\text{Al1-Al2}) = 310.6 \text{ pm}$, $\varphi(\text{Al1-H1-Al2}) 130.1^\circ$.

Die besondere Aussagekraft der IR Spektroskopie liegt in der Möglichkeit begründet, anhand der charakteristischen Lagen der Banden der asymmetrischen Streckschwingungen $\nu(\text{Tr-H-Tr})$ die Anionen einfach identifizieren zu können. Ebenso kann auf diese Weise zwischen dem Vorliegen einer symmetrischen bzw. einer unsymmetrischen TrHTr Brücke unterschieden werden.⁹⁵ Mit einer symmetrischen TrHTr Gruppe geht im Vergleich zu isolierten, terminalen Tr-H Bindungen eine charakteristische Verschiebung der Lage der entsprechenden Tr-H Schwingungsbande zu kleineren Wellenzahlen einher.

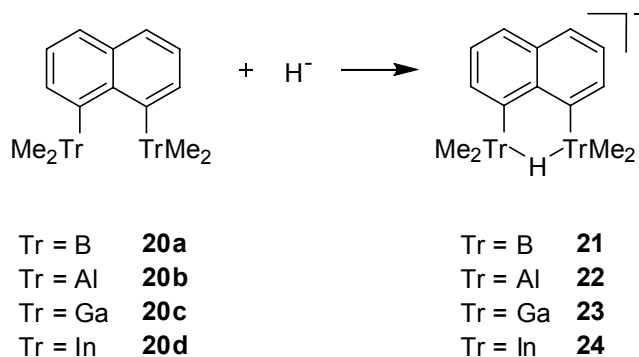
Unter den untersuchten Anionen ist die Änderung der Lage der Tr-H Streckschwingung (Tabelle 3-1) im Boranat **21** am stärksten ausgeprägt ($\Delta\nu = 402.7 \text{ cm}^{-1}$). Geringe Änderungen werden für das Alanat **22** ($\Delta\nu = 75.7 \text{ cm}^{-1}$) und Galanat **23** ($\Delta\nu = 79.1 \text{ cm}^{-1}$) gefunden, hingegen eine wiederum ausgeprägtere Änderung für das Indanat **24** ($\Delta\nu = 184.4 \text{ cm}^{-1}$).

Tabelle 3-1: Geometrische Parameter und berechnete unskalierte $\nu(\text{Tr-H-Tr})$ Streckschwingungen von Molekülen mit anionischen Tr-H-Tr Dreizentrenbindungen (Tr = B – In).

	$r(\text{Tr-H})$ [pm]	$\Delta r(\text{Tr-H})$ [pm] ^[a]	$\varphi(\text{Tr-H-Tr})$ [°]	$\chi(\text{Tr-C1-C9})$ [°]	$\nu(\text{Tr-H-Tr})$ [cm ⁻¹]	$\Delta\nu(\text{Tr-H-Tr})$ [cm ⁻¹] ^[b]
21	133.2	12.9	144.2	121.3	2181.4	402.7
25a	136.0	15.7				
22	171.3	11.6	130.1	127.6	1814.5	75.7
25b	171.5	11.8				
23	169.9	11.4	127.9	126.8	1899.5	79.1
25c	168.1	9.6				
24	190.6	15.3	125.3	129.8	1570.2	184.4
25d	190.8	15.5				

[a] $\Delta r(\text{Tr-H})$ ergibt sich als: $\Delta r(\text{Tr-H}) = r(\text{Tr-H}, \text{Me}_2\text{TrH}) - r(\text{Tr-H}, \text{Anion})$. Tr-H Bindungslängen in den Vergleichsverbindungen $\text{Me}_2\text{Tr-H}$: Tr = B 120.3 pm, Tr = Al 159.7 pm, Tr = Ga 158.5 pm, Tr = In 175.3 pm. [b] $\Delta\nu$ ergibt sich als: $\Delta\nu = \nu(\text{Me}_2\text{TrH}) - \nu(\text{Anion})$.

Im Verlauf der experimentellen Untersuchungen des Borans **20a** wurde seine erhöhte Hydridaffinität mehrfach hervorgehoben. Allerdings ist bisher weder auf der Basis von experimentellen noch theoretischen Arbeiten eine Quantifizierung dieser Aussage erfolgt, was die Energetik der H-Brückenbindung betrifft. Aus diesem Grund sollen hier die mithilfe quantenmechanischer Methoden berechneten Hydridaffinitäten in der Gasphase für die 1,8-dimethylelementsubstituierten (Tr = B – In) Naphthylderivate vorgestellt und vergleichend diskutiert werden.

**Schema 3-3.**

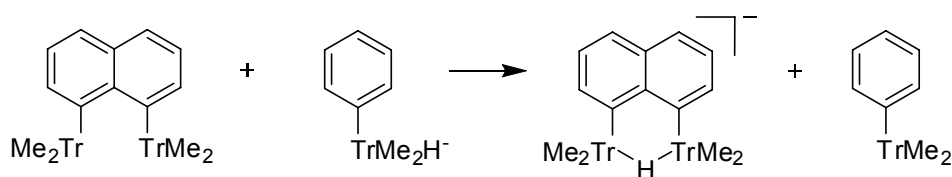
Die Hydridaffinität der neutralen Verbindungen **20a–d** kann als die sich aus Schema 3-3 ergebende Reaktionsenergie aus den absoluten Energien der Eduktmoleküle, des Hydridions und der Anionen **21–24** nach $\Delta E = E(\text{Prekursor}) + E(\text{H}^-) - E(\text{Anion})$ berechnet werden.

Ein Vergleich der so berechneten Hydridaffinitäten zeigt in der Reihe $\text{Tr} = \text{B} - \text{In}$ signifikante Unterschiede zwischen den Verbindungen der einzelnen Elemente (Tabelle 3-2). Während das Alan **20b** die höchste Hydridaffinität ($\Delta E = -521.9 \text{ kJ mol}^{-1}$) aufweist, sagen die Rechnungen eine dazu um etwa 12 % verringerte Hydridaffinität des Borans **20a** ($\Delta E = -457.5 \text{ kJ mol}^{-1}$) voraus. Etwas größer ist die Reaktionsenergie bei Bildung des Galanats **23** ($\Delta E = -479.1 \text{ kJ mol}^{-1}$), während der geringste Wert für das Indanat **24** ($\Delta E = -386.0 \text{ kJ mol}^{-1}$) gefunden wurde. Anhand eines Vergleichs mit den entsprechenden Reaktionsenergien von einzähnigen Lewis-Säuren (Gleichung 2) des Typs Me_2TrPh ($\text{Tr} = \text{B} - \text{Ga}$) wird die Energetik des Chelateffektes deutlich.



Die Hydridaffinitäten der einzähnigen Lewis-Säuren in der Gasphase sind den Erwartungen entsprechend systematisch geringer als für die zweizähnigen Elementverbindungen **20** berechnet. Unabhängig von dem Element Tr ($\text{Tr} = \text{B} - \text{Ga}$) betragen die Hydridaffinitäten der Modellverbindungen Me_2TrPh etwa 70% von denen der bidentaten Triele **20** (Tabelle 3-2). Auffällig ist allerdings die signifikant erniedrigte Hydridaffinität des Indans **20d**, welche mit $\Delta E = 314.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ deutlich geringer ist als für die der leichteren Homologen, aber bemerkenswerterweise ebenfalls geringer ist als die des Dimethylphenylindans (Me_2InPh , $\Delta E = 336.6 \text{ kJ mol}^{-1}$). Möglicherweise liegen die Ursachen dieser Auffälligkeit in der inhärenten thermodynamischen Labilität⁷⁴ von In-H Bindungen.

Eine anschaulichere Abschätzung der Bindungsenergie einer anionischen TrHTr Zweielektronen-Dreizentrenbindung in den Anionen **21–24** kann über die Reaktionsenergie der in Schema 3-4 gezeigten Hydridtransferreaktion von einer einzähnigen Lewis-Säure zu den 1,8-Bis(dimethylelement)-substituierten Naphthylderivaten erhalten werden.



Schema 3-4.

Demnach ist die Ausbildung einer GaHGa Bindung um $E = -115.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ am stärksten unter den Elementen $\text{Tr} = \text{B} - \text{In}$ begünstigt, in der Reihe von Bor ($E = -113.3 \text{ kJ mol}^{-1}$) über Aluminium ($E = -97.5 \text{ kJ mol}^{-1}$) zu Indium ($E = -5.8 \text{ kJ mol}^{-1}$) nimmt die berechnete Bindungsenergie signifikant ab (Tabelle 3-2).

Dieser berechnete Trend der Hydridaffinitäten steht allerdings in Kontrast zu dem Trend, den die Rechnungen für die Dimerisierungsenergien der Elementwasserstoffverbindungen TrH_3 nach Gleichung 3 vorhersagen.



Demnach ist Diboran gegenüber den Monomeren um $\Delta E = -163.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ bevorzugt, deutlich geringer ($\Delta E = -137.7 \text{ kJ mol}^{-1}$) ist die Dimerisierungsenergie des Dialans, während für Digallan ($\Delta E = -95.1 \text{ kJ mol}^{-1}$) und Diindan ($\Delta E = -101.9 \text{ kJ mol}^{-1}$) nur geringfügig unterschiedliche Dimerisierungsenergien berechnet werden. Eine gute Übereinstimmung ist zwischen der für Dialan berechneten Dimerisierungsenergie und der experimentell bestimmten⁹⁶ Dimerisierungsenergie von $E = 138.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ festzustellen, was als Beleg für die Eignung der im Rahmen dieser Arbeit angewendeten Methodik zu werten ist.

Gleichzeitig ermöglichen diese Ergebnisse Vorhersagen für mögliche Experimente zu treffen. Der Chelateffekt, wirksam in den 1,8-disubstituierten Naphthylderivaten **20**, dürfte zur Folge haben, dass eine Mischung aus den neutralen Naphthylderivaten **20** und den Anionen $\text{Me}_2\text{TrPhH}^-$ unter Hydridtransfer zu den Anionen **21** – **24** und den neutralen Trielen Me_2TrPh reagiert. Somit liefern die durchgeführten Dichtefunktionalrechnungen eine Rechtfertigung des bereits von *Katz* verwendeten Terminus „Hydridschwamm“ für das 1,8-diborylierte Naphthylderivat **20a** auf der Basis von berechneten Hydridaffinitäten in der Gasphase.

Tabelle 3-2: Berechnete Hydridaffinitäten der einzähnigen Lewis-Säuren Me_2TrPh , der zweizähnigen Lewis-Säuren **20a–d**, nach Schema 3-4 berechnete Reaktionsenergien der Hydridtransferreaktion sowie Dimerisierungsenergien der TrH_3 Moleküle ($\text{Tr} = \text{B} - \text{In}$).

	Hydridaffinität ΔE [kJ mol ⁻¹] ^[a]	Hydridtransferreaktion [kJ mol ⁻¹] ^[b]	Dimerisierungsenergie TrH_3 [kJ mol ⁻¹] ^[c]
Me_2BPh	-319.4		
20a	-432.7	-113.3	
BH_3			-163.3
Me_2AlPh	-353.9		
20b	-451.4	-97.5	
AlH_3			-137.7
Me_2GaPh	-334.7		
20c	-450.0	-115.3	
GaH_3			-95.1
Me_2InPh	-336.6		
20d	-314.3	-5.8	
InH_3			-101.9

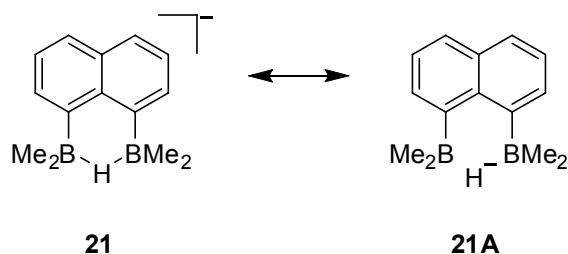
[a] Berechnet auf B3LYP/6-311G(d,p)/B3LYP/6-31G(d,p) Niveau nach Schema 3-3. [b] Berechnet nach Schema 3-4. [c] Berechnet nach Gleichung 3.

Durch eine topologische Analyse der Elektronendichteverteilung in den Anionen **21–23** mittels des von *Bader* entwickelten *Atoms-In-Molecules* Modells^{97,98} können die Bindungsverhältnisse weiter charakterisiert werden. Für die Tr-H Bindungen werden dabei bindungskritische Punkte, entsprechend lokalen Minima der Elektronendichte auf dem Pfad maximaler Elektronendichte zwischen zwei Kernen, den Bindungspfaden, gefunden. Eine chemische Bindung kann insbesondere anhand der Eigenschaften ihres bindungskritischen Punktes charakterisiert werden. Ein wichtiger Parameter ist hierbei die Größe der Elektronendichte $\rho(\text{bc}_p)$ selbst. Diese ist an den bindungskritischen Punkten der Tr-H Bindungen in den Anionen **21** und **22** im Vergleich zu Referenzverbindungen des Typs Me_2TrH bzw. $\text{PhTrMe}_2\text{H}^-$ ($\text{Tr} = \text{B} - \text{In}$) signifikant erniedrigt (siehe Tabelle 3-3), was im Allgemeinen mit einer schwächeren Bindung gleichgesetzt wird.⁹⁸

Es wurden in der Literatur verschiedene Parameter vorgeschlagen, anhand derer zwischen kovalenten und ionischen Bindungen unterschieden werden kann.^{98,99}

Einer davon ist Größe und Vorzeichen der Laplaceverteilung $-\nabla^2\rho$ am bindungskritischen Punkt. Als totales Differential der Elektronendichte nach den drei Raumdimensionen entspricht es der Krümmung der Elektronendichte und liefert somit detailliertere Informationen über Ladungsakkumulation und -verarmung an signifikanten Punkten in Molekülen. Werte von $-\nabla^2\rho > 0$ an bindungskritischen Punkten entsprechen einer Ladungsakkumulation, was vielfach mit dem Vorhandensein einer kovalenten Bindung (shared interaction) gleichgesetzt wird. Hingegen bedeutet $-\nabla^2\rho < 0$ eine Ladungsverarmung am entsprechenden Punkt, was in vielen Fällen dem Vorliegen einer ionischen Bindung (closed-shell interaction) entspricht.⁹⁸

Beispielsweise ist die Laplace-Funktion $-\nabla^2\rho(\text{bcp}_{\text{B-H}})$ an den bindungskritischen Punkten der B-H Bindung in **21** negativ, während B-H Bindungen in Referenzverbindungen wie Me_2BH oder PhBMe_2H durch positive Werte von $-\nabla^2\rho(\text{bcp}_{\text{B-H}})$ gekennzeichnet sind (Tabelle 3-3). Dies deutet auf einen geringen Beitrag der no-bond Resonanzstruktur **21A** zur Beschreibung des Anions **21** hin (Schema 3-5).



Schema 3-5.

Hervorzuheben ist an dieser Stelle allerdings, dass der Zahlenwert von $-\nabla^2\rho(\text{bcp}_{\text{B-H}})$ in **21** nahezu identisch ist (Tabelle 3-3) mit $-\nabla^2\rho(\text{bcp}_{\text{B-H}})$ in Diboran B_2H_6 , also dem einfachsten Molekül mit BHB Zweielektronen-Dreizentrenbindung. Dessen B-H Bindung ist ebenfalls durch einen bindungskritischen Punkt mit negativem Wert der Laplace-Funktion $-\nabla^2\rho$ gekennzeichnet ($-\nabla^2\rho(\text{bcp}_{\text{B-H}}) = -0.02237 \text{ e bohr}^{-5}$).

Ein aussagekräftigerer Parameter hinsichtlich einer Klassifizierung von Bindungen ist Größe und Vorzeichen der lokalen Energiedichte $H(r)$ am bindungskritischen Punkt.⁹⁹ $H(r)$ ergibt sich als Summe aus der kinetischen Energiedichte $G(r)$ und der potentiellen Energiedichte $V(r)$. Überwiegt die kinetische Energiedichte, kann keine kovalente Bindung zustande kom-

men, $H(r)$ hat damit ein positives Vorzeichen. Kovalente Bindungen hingegen sind durch eine betragsmäßig große potentielle Energiedichte charakterisiert, der Aufenthalt von Elektronen im Bindungsbereich somit energetisch begünstigt, also ist $H(r)$ folglich negativ. Eine Energiedichte $H(r) < 0$ an den bindungskritischen Punkten der Tr-H Bindungen in den Anionen **21–23** beschreibt diese als reguläre, kovalente Bindungen (Tabelle 3-3).

Tabelle 3-3: Berechnete AIM Parameter der bindungskritischen Punkte bcp_{Tr-H} in den Anionen **21**, **22** und **23**, Ladungen $q(\Omega)$ und Lokalisierungsindices $\lambda(A)$ der Atome H und Tr sowie Delokalisierungsindices $\delta(A,B)_{Tr,H}$. Elektronendichten ρ sind in $e \text{ bohr}^{-3}$, Zahlenwerte von der Laplace-Funktion $-\nabla^2\rho$ in $e \text{ bohr}^{-5}$, Energiedichten $H(r)$ in hartree bohr^{-3} und Ladungen q in e angegeben, λ und δ sind dimensionslose Größen.

	21	Me ₂ BH	22	Me ₂ AlH	23	Me ₂ GaH
$\rho(bcp_{Tr-H})$	0.09946	0.17784	0.05166	0.07898	0.12170	0.11214
$-\nabla^2\rho(bcp_{Tr-H})$	-0.02689	0.07572	-0.04569	-0.06302	0.02972	-0.02429
$H(bcp_{Tr-H})$	-0.07564	-0.18646	-0.00940	-0.02360	-0.06370	-0.05812
$q(\Omega)_H$	-0.58	-0.63	-0.81	-0.75		
$q(\Omega)_{Tr}$	1.82	1.89	2.30	2.25		
$\lambda(A)_H$	0.94	1.18	1.33	1.42		
$\lambda(A)_{Tr}$	2.17	2.18	10.03	10.07		
$\delta(A,B)_{Tr,H}$	0.30	0.57	0.21	0.43		

In den Anionen **21** und **22** ändert sich die Ladung an H1 sowie den Elementatomen $Tr = B, Al$ im Vergleich zu den Referenzverbindungen in charakteristisch unterschiedlicher Art und Weise. Wie in Tabelle 3-3 zusammengefasst ist, kommt beispielsweise dem verbrückenden Wasserstoffatom H1 im Alanat **22** ein höherer hydridischer Charakter zu als im Boranat **21**.

Die Grundlage der chemischen Bindung ist die Bildung von gemeinsamen Elektronenpaaren zwischen den an einer Bindung beteiligten Atomen. Während in homonuclearen Verbindungen wie H₂ oder N₂ die ein bzw. drei gemeinsamen Elektronenpaare gleichmäßig zwischen den Bindungspartnern aufgeteilt sind, ist dies für heteronucleare Bindungen bedingt durch eine Bindungspolarisation nicht mehr der Fall. Im Rahmen der AIM Theorie erfährt dieses elementare Konzept eine Quantifizierung anhand des Lokalisierungsindex $\lambda(A)$ bzw. Delokalisierungsindex $\delta(A,B)$.¹⁰⁰⁻¹⁰⁴ Der Lokalisierungsindex $\lambda(A)$ liefert eine Aussage darüber, wie viele Elektronen eines Atoms nicht an einer Bindung teilnehmen, sondern vielmehr in dem jeweiligen atomaren Bassin, also der Gesamtheit derjenigen Punkte, die einem Atom

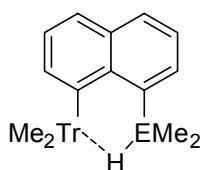
zugeordnet werden können, lokalisiert sind. In Ergänzung dessen erlaubt der Delokalisierungsindex $\delta(A,B)$ Aussagen darüber zu treffen, wie viele Elektronenpaare zwischen zwei Atomen geteilt werden, also an der Bildung einer chemischen Bindung beteiligt sind.

Auffällig ist, dass in den Anionen **21** und **22** die Delokalisierungsindices $\delta(A,B)$ der Tr-H Bindung im Vergleich zu Referenzverbindungen Me_2TrH bzw. $\text{PhTrMe}_2\text{H}^-$ (Tr = B, Al) deutlich erniedrigt sind. So werden in Me_2BH 0.57 Elektronenpaare zwischen B und H geteilt, während sich B und H in **21** jeweils nur 0.30 Elektronenpaare teilen. Ebenso sind in dem Anion **21** weniger Elektronen in dem atomaren Bassin des Wasserstoffatoms lokalisiert als in der Referenzverbindung Me_2BH , wie sich anhand der berechneten Lokalisierungsindices $\lambda(A)$ zeigt (siehe Tabelle 3-3). Gleichzeitig sind damit die TrHTr Gruppen als Zweielektronen-Dreizentrenbindungen charakterisiert. Eine Bindung wird hierbei mittels einer Umverteilung von Elektronendichte weg von lokalisierten Tr-H Bindungen über die delokalisierte TrHTr Zweielektronen-Dreizentrenbindung erreicht.

3.2 Moleküle mit TrHE Gruppen

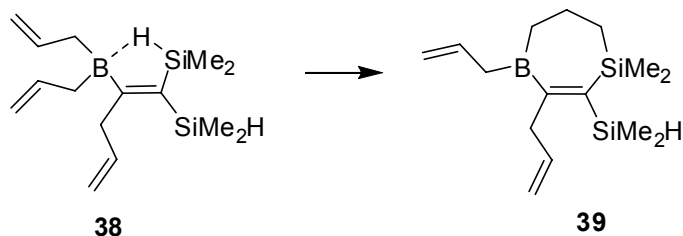
3.2.1 Einführung

Der Austausch eines Elements der Gruppe 13 in den anionischen 1,8-disubstituierten Naphthylderivaten durch ein Element der Gruppe 14 führt zu isoelektronischen neutralen Verbindungen, die ein stark lewissaures Zentrum und eine potentiell reaktive E-H (E = C – Sn) Funktionalität in einem Molekül enthalten. Bedingt durch die räumliche Nähe der *peri*-ständigen Substituenten in Naphthylderivaten besteht die Möglichkeit einer Wechselwirkung zwischen dem TrR_3 -Zentrum (Tr = B – Ga) und der E-H (E = C – Sn) Funktionalität, was seinen Ausdruck unter anderem in einer Aktivierung der E-H Bindung finden kann. Denkbar sind Moleküle mit BHE Gruppen (E = C **26**, E = Si **27**, E = Ge **28**, E = Sn **29**), AlHE Baueinheiten (E = C **30**, E = Si **31**, E = Ge **32**, E = Sn **33**) und GaHE Brücken (E = C **34**, E = Si **35**, E = Ge **36**, E = Sn **37**).



Tr = B, E = C	26
Tr = B, E = Si	27
Tr = B, E = Ge	28
Tr = B, E = Sn	29
Tr = Al, E = C	30
Tr = Al, E = Si	31
Tr = Al, E = Ge	32
Tr = Al, E = Sn	33
Tr = Ga, E = C	34
Tr = Ga, E = Si	35
Tr = Ga, E = Ge	36
Tr = Ga, E = Sn	37

Verschiedene Beispiele für vergleichbare Moleküle, in denen derartige Wechselwirkungen vorhanden sind, wie beispielsweise **38**, wurden von *Wrackmeyer* et al. beschrieben (Schema 3-6).¹⁰⁵ Die wechselwirkenden Gruppen sind durch ihre *cis*-Position an einer Alken-Baueinheit in räumlich geeigneter Position so zueinander fixiert, dass es zu einer signifikanten Wechselwirkung und Ausbildung einer BHSi Gruppe kommt.



Schema 3-6.

Deutlich wird diese Wechselwirkung zunächst anhand des ^1H NMR Spektrums von **38**. Im Vergleich zu SiMe_2H -Gruppen, bei welchen die Si-H Bindung nicht an Mehrzentrenwechselwirkungen beteiligt ist, ist die breite Si-H Resonanz von **38** deutlich zu höherem Feld verschoben ($\delta^1\text{H} = 3.18$, $\Delta\delta^1\text{H} = -1.2$). Zudem deutet eine stark verringerte Kopplungskonstante $^1J_{\text{Si-H}} = 146.0$ Hz auf eine Schwächung der Si-H Bindung hin. Auch charakteristische Verschiebungsunterschiede in den ^{11}B und ^{29}Si NMR Spektren lassen diese Schlussfolgerung zu. Während das Signal im ^{11}B NMR Spektrum verglichen mit anderen Triorganoboranen deutlich hochfeldverschoben ist ($\delta^{11}\text{B} = 64.3$, $\Delta\delta^{11}\text{B} = -20$), zeigt das ^{29}Si NMR Spektrum eine Entschirmung der SiMe_2H Gruppe ($\delta^{29}\text{Si} = 3.2$, $\Delta\delta^{29}\text{Si} = +34$). Im IR

Spektrum von **38** befindet sich die Bande der $\nu(\text{Si-H})$ Streckschwingung mit 1905 cm^{-1} bei niedrigeren Wellenzahlen als für SiMe_2H Gruppen mit terminalen Si-H Funktionalitäten zu erwarten ($\nu(\text{Si-H}) = 2146\text{ cm}^{-1}$). Eine weitere Besonderheit zeigt sich an der erhöhten Reaktivität der Si-H Bindung in **38**. Nach mehreren Stunden bei Raumtemperatur kann das Produkt einer intramolekularen Hydrosilylierung **39** gefunden werden.

Da bislang nur wenig über Energetik und Bindungssituation dieser und analoger Wechselwirkungen bekannt ist, sollen im Folgenden auf der Grundlage von quantenmechanischen Rechnungen an 1,8-disubstituierten Naphthylderivaten vergleichende Analysen von strukturellen und energetischen Eigenschaften derartiger TrHE Brücken vorgestellt werden. Weiterhin wurde die Bindungssituation anhand topologischer Analysen wie der *Atoms-In-Molecules* (AIM) Methode⁹⁸ untersucht. Gegenstand der Studien waren Naphthylderivate, die an *peri*-Position mit TrMe_2 Gruppen ($\text{Tr} = \text{B-Ga}$) bzw. EMe_2H Gruppen ($\text{E} = \text{C-Sn}$) substituiert sind.

3.2.2 Ergebnisse und Diskussion

Die auf B3LYP/6-31G(d,p) Niveau optimierten Strukturen zeigen deutliche strukturelle Hinweise auf eine Wechselwirkung zwischen dem lewissauren TrMe_2 Zentrum und der E-H Gruppe (Tabelle 3-4). Entsprechend der aufgrund der Elektronegativitätsdifferenzen zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff vorhandenen Polarisierung der $\text{C}^{\delta-}\text{-H}^{\delta+}$ Bindung tritt die C-H Gruppe gegenüber den Elementen der Gruppe 13 auch nur als sehr schwacher Donor auf. Vor allem wird dies an den berechneten C-H Bindungslängen deutlich, welche in den Molekülen **26**, **30** und **34** nahezu identische Werte einnehmen und außerdem im Vergleich zu normalen C-H Bindungen kaum verlängert sind (**26**: $r(\text{C-H}) = 110.0\text{ pm}$; **30**: $r(\text{C-H}) = 110.4\text{ pm}$; **34**: $r(\text{C-H}) = 110.1\text{ pm}$, PhCMe_2H : $r(\text{C-H}) = 109.8\text{ pm}$). Auch anhand der nahezu planaren TrR_3 Gruppen zeigt sich, dass lediglich verhältnismäßig schwache Wechselwirkungen zwischen C-H Bindungen und TrR_3 Gruppen vorhanden sind.

Hydridosilane hingegen zeigen merklich bessere Donoreigenschaften (Tabelle 3-4). Strukturelle Veränderungen wie verlängerte Si-H Bindungen (**27**: $r(\text{Si-H}) = 149.7\text{ pm}$; **31**: $r(\text{Si-H}) = 152.0\text{ pm}$; **35**: $r(\text{Si-H}) = 151.8\text{ pm}$, PhSiMe_2H : $r(\text{Si-H}) = 149.3\text{ pm}$) sowie merkliche Abweichungen von der Planarität der TrR_3 Gruppen (**27**: $\sum\alpha(\text{B}) = 356.7^\circ$; **31**: $\sum\alpha(\text{Al}) = 355.0^\circ$; **35**:

$\Sigma\alpha(\text{Ga}) = 354.9^\circ$) deuten auf signifikante Wechselwirkungen hin (Abbildung 3-2). Bei Übergang von den leichten hin zu den schwereren Elementen der Gruppe 14 nehmen die Donoreigenschaften der E-H Gruppen weiter zu. Bedingt durch die abnehmende thermodynamische Stabilität der E-H Bindung treten Hydridostannane gegenüber lewissauren TrR_3 Gruppen als zunehmend bessere H-Donoren auf als Kohlenwasserstoffe, Silane oder Germane. Deutlich wird dies vor allem an der in der Reihe $\text{Tr} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$ abnehmenden Planarisierung des TrR_3 Zentrum sowie der von $\text{E} = \text{C}$ hin zu $\text{E} = \text{Sn}$ zunehmenden Planarisierung des ER_3 Gruppe. Während die Bor-, Aluminium-, und Galliumatome in **26**, **30** und **34** nahezu ideal trigonal-planar umgeben sind, hat die signifikant erhöhte Wechselwirkung mit der Sn-H Funktionalität in **29**, **33** und **37** die deutliche Pyramidalisierung der BR_3 -, AlR_3 - und GaR_3 -Gruppen zu Folge (Tabelle 3-4).

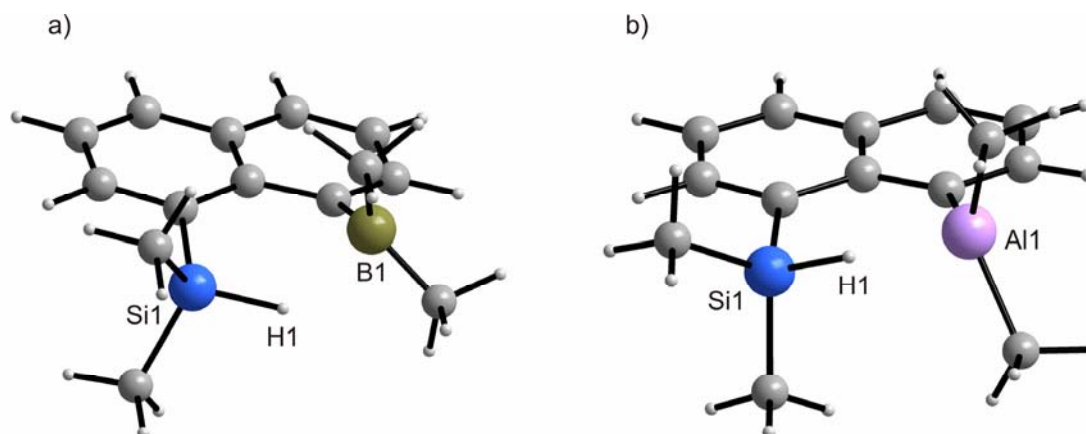


Abbildung 3-2: Auf B3LYP/6-31G(d,p) berechnete Strukturen von a) **27** und b) **31**. a) Ausgewählte geometrische Parameter: $r(\text{Si1-H1}) = 149.7 \text{ pm}$, $r(\text{B1-H1}) = 202.4 \text{ pm}$, $r(\text{B1-Si1}) = 307.4 \text{ pm}$, $\varphi(\text{Si1-H1-B1}) = 120.9^\circ$, $\Sigma\alpha(\text{B}) = 333.0^\circ$; b) $r(\text{Si1-H1}) = 152.0 \text{ pm}$, $r(\text{Al1-H1}) = 192.1 \text{ pm}$, $r(\text{Si1-Al1}) = 310.1 \text{ pm}$, $\varphi(\text{Si1-H1-Al1}) = 128.3^\circ$, $\Sigma\alpha(\text{Al}) = 337.3^\circ$.

In den untersuchten Verbindungen kommt den Boranen ein schwächerer Akzeptorcharakter zu als den Alanen, wie anhand eines Vergleichs der berechneten Strukturen der Silane **27** und **31** gezeigt werden kann (siehe Abbildung 3-2 und Tabelle 3-4). Der auffälligste Unterschied zwischen diesen Molekülen ist die im Boran **27** deutlich kürzere Si-H Bindung als im Alan **31**. Eine weitere durch die stärkere Wechselwirkung mit dem Aluminiumzentrum verursachte strukturelle Änderung ist die ausgeprägtere Planarisierung der Silylgruppe (**27**: $\Sigma\alpha(\text{B}) = 333.0^\circ$, **31**: $\Sigma\alpha(\text{Al}) = 337.3^\circ$). Weitere eindeutige Trends lassen sich ausgehend von diesen strukturellen Untersuchungen jedoch nicht erkennen.

Charakteristisch für die Anwesenheit von Tr-H Wechselwirkungen ist vor allem die Verringerung der berechneten unskalierten Wellenzahlen der E-H Streckschwingungen relativ zu den Referenzverbindungen PhEMe₂H, wie in Tabelle 3-4 zusammengefasst ist. Diese sind diagnostisch für eine Schwächung der E-H Bindung und bieten gleichzeitig die prinzipielle Möglichkeit eines Vergleichs der theoretischen Resultate mit dem Experiment.

Tabelle 3-4: Berechnete geometrische Parameter und unskalierte Wellenzahlen der Streckschwingungen $\nu(\text{E-H})$ in den Molekülen **26–37**.^[a] Bindungslängen sind im pm angegeben, Bindungswinkel in Winkelgraden [°] und Schwingungsfrequenzen in cm⁻¹.

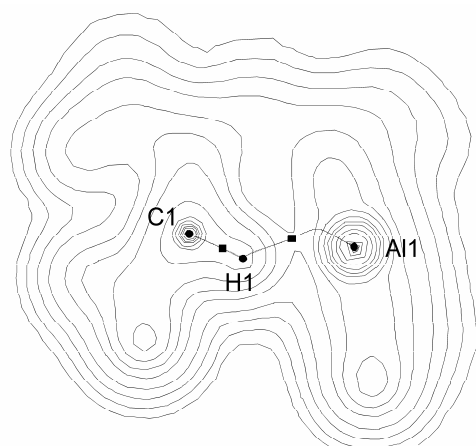
Verbindung (Tr/E)	r(Tr-H)	r(E-H)	r(Tr-E)	$\varphi(\text{Tr-H-E})$	$\Sigma\alpha(\text{Tr})$	$\Sigma\alpha(\text{E})$	$\nu(\text{E-H})$
26 (B/C)	194.0	110.0	290.2	144.0	358.5	335.8	2994.5
30 (Al/C)	206.5	110.4	307.1	149.9	359.1	336.4	2946.0
34 (Ga/C)	194.2	110.1	298.7	157.1	359.1	337.2	2991.5
PhCMe ₂ H		109.8					3030.2
27 (B/Si)	202.4	149.7	307.4	120.9	356.7	333.0	2171.3
31 (Al/Si)	192.1	152.0	310.1	128.3	355.0	337.3	2083.6
35 (Ga/Si)	190.7	151.8	308.0	127.8	354.9	336.9	2077.5
PhSiMe ₂ H		149.3					2196.0
28 (B/Ge)	166.9	155.4	285.4	124.6	353.0	336.2	2145.4
32 (Al/Ge)	188.6	156.1	306.2	125.0	354.4	336.0	2154.7
36 (Ga/Ge)	186.1	158.6	307.8	128.3	354.8	335.8	2176.8
PhGeMe ₂ H		153.9					2218.0
29 (B/Sn)	169.7	175.6	302.4	122.3	351.7	339.5	1870.3
33 (Al/Sn)	191.5	177.0	325.5	124.0	353.2	339.3	1731.7
37 (Ga/Sn)	195.0	176.5	325.8	122.5	354.0	337.7	1704.3
PhSnMe ₂ H		172.2					1847.8

[a] Auf B3LYP/6-31G(d,p) (C, H, Si, Ge, B, Al, Ga), SDD (Sn) Niveau optimierte Strukturen.

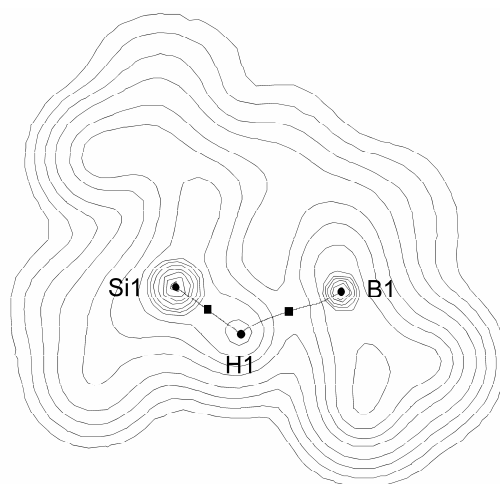
Während durch die strukturelle Analyse in erster Linie die E-H Bindung charakterisiert werden konnte, kann mittels der *Atoms-In-Molecules* Methode⁹⁸ nicht nur ein weitaus verfeinertes Bild der Bindungssituation der E-H Bindung gewonnen werden, vielmehr ist es auch möglich, Informationen über die Art des nichtkovalenten Tr-H Kontakts zu erhalten (für eine detaillierte Beschreibung siehe Tabelle 9-1 und Tabelle 9-2 in Kapitel 9.1). Für sämtliche unter-

suchten Tr-H Kontakte entspricht die Topologie der Elektronendichteverteilung im Bereich zwischen dem Gruppe 13 Elementatom und dem verbrückenden H-Atom dem Vorhandensein eines bindungskritischen Punktes (bcp) sowie eines die Atome verknüpfenden Bindungspfads, wie anhand der in Abbildung 3-3 dargestellten Konturliniendiagramme der Elektronendichte ρ zu erkennen ist.

a)



b)



c)

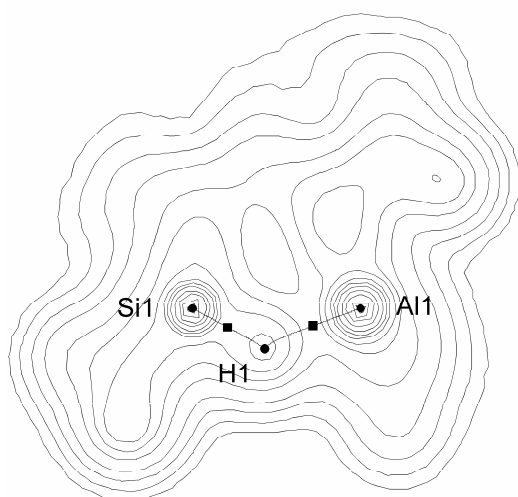


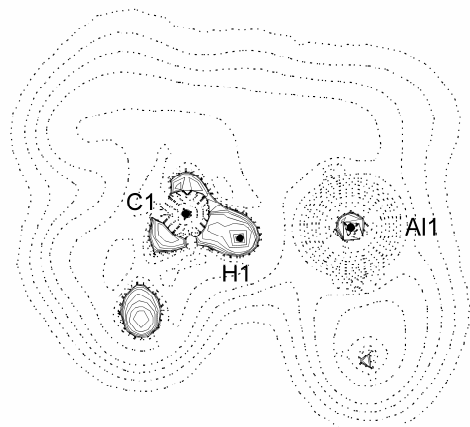
Abbildung 3-3: Konturliniendiagramme der Elektronendichteverteilung $\rho(r)$. Schnittebene ist die Ebene, welche durch die an der TrHE Brücke beteiligten Atome definiert ist. Kernpositionen sind als Kreis (●), bindungskritische Punkte als Quadrat (■) abgebildet. a) Schnitt durch die AlHC Ebene in **30**. b) Schnitt durch die BHSi Ebene in **27**. c) Schnitt durch die AlHSi Ebene in **31**.

Der nichtkovalente Tr-H Kontakt ist charakterisiert durch Elektronendichten $\rho(\text{bcp}_{\text{Tr-H}})$ am bindungskritischen Punkt, welche in einem Bereich von $\rho(\text{bcp}_{\text{Tr-H}}) = 0.02 \text{ e bohr}^{-3}$ bis $\rho(\text{bcp}_{\text{Tr-H}}) = 0.05 \text{ e bohr}^{-3}$ liegen. Zwischen den Akzeptorgruppen TrMe_2 und den E-H Gruppen der leichteren Gruppe 14 Elemente werden tendenziell geringere Elektronendichten berechnet als in Molekülen mit E-H Gruppen der schwereren Elemente, was den bereits im Rahmen der strukturellen Analyse gefundenen schwächeren Donorcharakter von C-H Bindungen im Vergleich zu Si-H, Ge-H und Sn-H Bindungen unterstreicht. Rationalisiert werden kann dieser Unterschied durch die unterschiedliche Polarisierung von $\text{C}^{\delta-}\text{-H}^{\delta+}$ Bindungen verglichen mit $\text{E}^{\delta+}\text{-H}^{\delta-}$ ($\text{E} = \text{Si} - \text{Sn}$) Bindungen, bedingt durch die Umkehrung der Elektronegativitätsdifferenz zwischen Wasserstoffatom und Elementatom. Die Elektronendichte an den bindungskritischen Punkten der E-H Bindungen ist im Vergleich zu Modellverbindungen des Typs PhEMe_2H ($\text{E} = \text{C} - \text{Sn}$) charakteristisch erniedrigt, was auf eine Schwächung der E-H Bindung durch die Tr-H Wechselwirkung hindeutet. Die größeren relativen Änderungen der Elektronendichten in den Alanen ($\Delta\rho(\text{bcp}_{\text{E-H}}) = 0.0120 - 0.0137 \text{ e bohr}^{-3}$) im Vergleich zu den Boranen ($\Delta\rho(\text{bcp}_{\text{E-H}}) = 0.003 - 0.0010 \text{ e bohr}^{-3}$) sind charakteristisch für den höheren Akzeptorcharakter der Alane, wodurch die jeweiligen E-H Bindungen einer ausgeprägteren Schwächung unterliegen (siehe Tabelle 9-1 und Tabelle 9-2 in Kapitel 9.1).

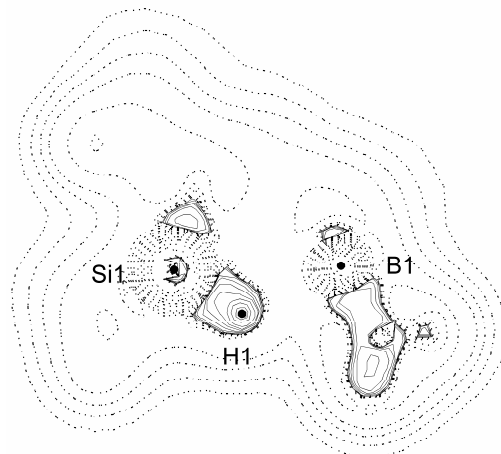
Höhenliniendiagramme des Laplace-Feldes $-\nabla^2\rho$ (siehe Abbildung 3-4), welches als das totale Differential der Elektronendichteverteilung dessen Krümmung veranschaulicht, zeigen, dass $-\nabla^2\rho$ im Bereich des Tr-H Kontakts ein negatives Vorzeichen einnimmt. Dies ist gleichbedeutend mit einer Verringerung von Bindungselektronendichte im Bindungsbereich, was oftmals mit dem Vorhandensein einer ionischen Bindung in Verbindung gebracht wird. Hervorzuheben ist allerdings, dass $-\nabla^2\rho(\text{bcp})$ am bindungskritischen Punkt von normalen Tr-H ($\text{E} = \text{Al}, \text{Ga}$) Bindungen ebenfalls ein negatives Vorzeichen hat, dies gilt auch für anionische Verbindungen mit BHB Mehrzentrenbindungen. An den bindungskritischen Punkten der Tr-H Kontakte liegen die Werte von $-\nabla^2\rho(\text{bcp})$ in einem Bereich von $-0.007 \text{ e bohr}^{-5}$ bis $-0.025 \text{ e bohr}^{-5}$. Ein charakteristischer Unterschied zwischen dem Boran **27** und dem Alan **31** wird anhand der in Abbildung 3-4 gezeigten Höhenliniendiagramme deutlich. Im Gegensatz zur – in Bezug auf die E-H Achse – annähernd symmetrischen Verteilung der Ladungskonzentration um H1 in den Molekülen **27** und **30** ist in **31** eine deutliche Verzerrung der Ladungsverteilung

auf die Akzeptorgruppe hin zu sehen. Dies entspricht einer angestrebten Erhöhung der Ladungskonzentration im Bindungsbereich.

a)



b)



c)

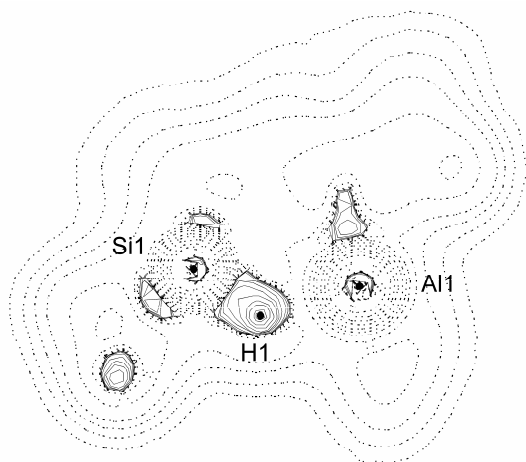


Abbildung 3-4: Konturliniendiagramme der Laplaceverteilung $-\nabla^2\rho(r)$. Schnittebene ist die Ebene, welche durch die an der TrHE Brücke beteiligten Atome definiert ist. Kernpositionen sind als Kreis (●) abgebildet, positive Werte von $-\nabla^2\rho(r)$ durch durchgezogene Linien, negative Werte von $-\nabla^2\rho(r)$ durch gepunktete Linien. a) Schnitt durch die AIHC Ebene in **30**. b) Schnitt durch die BHSi Ebene in **27**. c) Schnitt durch die AlHSi Ebene in **31**.

Das Vorzeichen der lokalen Energiedichte $H(r)$ am bindungskritischen Punkt wird vielfach als ein Kriterium zur Abgrenzung von ionischen und kovalenten Bindungen herangezogen.⁹⁹ $H(r)$ ergibt sich als Summe aus der kinetischen Energiedichte $G(r)$ und der potentiellen Energie-

dichte $V(r)$. Überwiegt die kinetische Energiedichte, kann keine kovalente Bindung zustande kommen, $H(r)$ hat damit ein positives Vorzeichen. Kovalente Bindungen hingegen sind durch eine betragsmäßig große potentielle Energiedichte charakterisiert, $H(r)$ ist damit negativ. An den bindungskritischen Punkten der Tr-H Kontakte liegt $H(r)$ in einem Bereich von -0.002 hartree bohr⁻³ bis -0.004 hartree bohr⁻³, nimmt also stets ein negatives Vorzeichen ein. Somit wäre der Tr-H Kontakt als eine schwache kovalente Wechselwirkung beschrieben.

Im Vergleich zu den Referenzverbindungen PhEMe₂H (E = C – Sn) ist die Ladungsdichte an den Wasserstoffatomen in den Molekülen **26–37** als Folge der Tr-H Wechselwirkung leicht erhöht, gleichbedeutend mit einer Zunahme des hydridischen Charakters der Wasserstoffatome. Die Ladungsdichte in den atomaren Bassins ist um bis zu 0.16 e erhöht, Ausnahmen bilden wiederum die Borane, in denen die Ladung sich nicht ändert oder sogar gleich bleibt, was als ein Hinweis auf die schwache B-H Wechselwirkung zu werten ist.

Zu vergleichen sind diese Ergebnisse zum einen mit inter- oder intramolekularen Wasserstoffbrücken, zum anderen mit agostischen Wechselwirkungen zwischen C-H Gruppen und Metallzentren.

In typischen Wasserstoffbrücken¹⁰⁶⁻¹⁰⁸ liegt die Elektronendichte am bindungskritischen Punkt $\rho(\text{bcp})$ in Abhängigkeit von der angewendeten Methode zwischen 0.002 e bohr⁻³ und 0.04 e bohr⁻³, zusammen mit einem negativen Wert der Laplace-Funktion $-\nabla^2\rho(\text{bcp})$, der in einen Bereich zwischen -0.15 e bohr⁻⁵ und -0.02 e bohr⁻⁵ liegen kann. Das H-Atom selbst ist gekennzeichnet durch eine zunehmende Positivierung, also eines Verlust an Ladung, im Vergleich zu den nichtverbrückten Spezies ohne Wasserstoffbrücken.¹⁰⁶

Bei der Untersuchung von Titanalkylkomplexen wie C₃H₇TiCl₂⁺, in denen zwischen der CH₃ Gruppe und dem Titanzentrum eine agostische Wechselwirkung vorhanden ist, wurden verschiedene Charakteristika festgestellt, anhand derer sich die Ti-H Wechselwirkung von einer Wasserstoffbrückenbindung abgrenzen lässt.^{109,110} Die Ti-H Wechselwirkung zeichnet sich durch eine höhere, im Bereich von 0.04 e bohr⁻³ bis 0.05 e bohr⁻³ variierende Elektronendichte $\rho(\text{bcp})$, in Kombination mit einem negativen, betragsmäßig ebenfalls auf etwa -0.15 e bohr⁻⁵ bis -0.25 e bohr⁻⁵ erhöhten $-\nabla^2\rho(\text{bcp})$ aus. Im Gegensatz zur Wasserstoffbrückenbindung ist im verbrückenden H-Atom die Elektronendichte im Vergleich zu Referenzverbindungen erhöht.

Dieser Vergleich macht deutlich, dass die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Moleküle mit TrHE Gruppen gemeinsame Charakteristika mit agostischen Wechselwirkungen aufweisen, wenngleich Größe der Werte der Elektronendichte ρ und der Laplace-Funktion $-\nabla^2\rho(\text{bcp})$ am bindungskritischen Punkt geringfügig niedriger sind. Die Unterschiede zur klassischen Wasserstoffbrücke sind hingegen offensichtlich.

Gleichzeitig unterstützt die Ähnlichkeit mit agostischen Wechselwirkungen die Charakterisierung der TrHE Wechselwirkung als eine schwache Zweielektronen-Dreizentrenwechselwirkung.

3.3 Hydridoverbrückung bei Organoelementkationen der Gruppe 14

3.3.1 Einführung

Die bekannten Beispiele von kationischer Hydridoverbrückung bei Elementen der Gruppe 14 beschränken sich auf wenige Arbeiten zu Carbokationen und Silylkationen.

Eine der zentralen Fragestellungen hierbei ist die nach dem Potentialverlauf für die E-H-E Brücke. Zum einen kann eine statische, symmetrische Struktur des Typs $[\text{E-H-E}]^+$ vorliegen (Abbildung 3-5 links), zum anderen eine dynamische, unsymmetrische Struktur (Abbildung 3-5 rechts), wo eine E-H Bindung und ein isoliertes Elementkation E^+ nebeneinander vorliegen. Einer symmetrischen Struktur kommt in diesem Fall lediglich der Charakter eines Übergangszustandes zu.

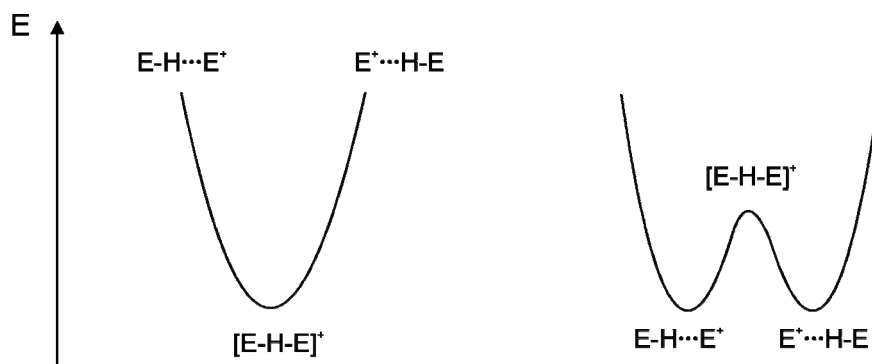
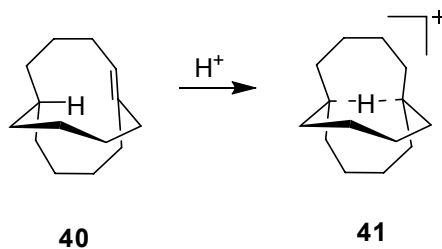


Abbildung 3-5. Einfachminimumpotential (links) und Doppelminimumpotential (rechts) für kationische E-H-E Brücken.

Eine Unterscheidung dieser beiden möglichen Fälle kann zum einen durch theoretische Untersuchungen auf der Basis von quantenmechanischen Berechnungen vorgenommen werden, zum anderen von experimenteller Seite durch NMR spektroskopische Methoden. Beispielsweise kann durch Isotopensubstitution die Entartung der verschiedenen isomeren Strukturen mit $E-H\cdots E^+$ und $E^+\cdots H-E$ Brücken aufgehoben werden. Dies führt bei Vorliegen einer dynamischen Struktur (Abbildung 3-5 rechts) zu charakteristischen Unterschieden in den NMR chemischen Verschiebungen, was eindeutige Rückschlüsse auf den vorliegenden Potentialverlauf erlaubt.^{95,111}

Aus frühen Arbeiten von *Sorensen*¹¹² und *McMurry*^{113,114} sind die bislang einzigen Beispiele von Carbokationen mit symmetrischen CHC Brücken hervorgegangen. Beispielsweise entsteht bei der Protonierung des bicyclischen käfigförmigen Alkens **40** (Schema 3-7) ein Molekül mit symmetrischer CHC Brücke **41**, wie mittels NMR spektroskopischer Untersuchungen gezeigt werden konnte. Unterstützt wurden diese experimentellen Ergebnisse durch theoretische Arbeiten von *DuPré*,¹¹⁵ der anhand von topologischen Untersuchungen auf der Basis der AIM Theorie und des NBO Modells die Stärke und den hohen Kovalenzgrad der CHC Bindung in **41** hervorhob.



Schema 3-7.

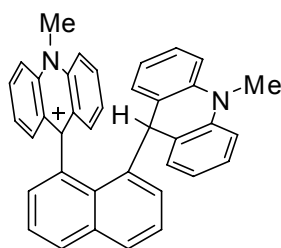
Im Gegensatz zur statischen, symmetrischen Dreizentrenbindung in **41** liegen bei anderen vergleichbaren Systemen dynamische, unsymmetrische Strukturen (Schema 3-8) vor. Dazu zählt das einfache, acyclische Carbokation **42**, welches in Lösung ebenso wie vergleichbare offenkettige Systeme einer schnellen 1,5-Hydridverschiebung unterliegt.¹¹⁶⁻¹¹⁹



42

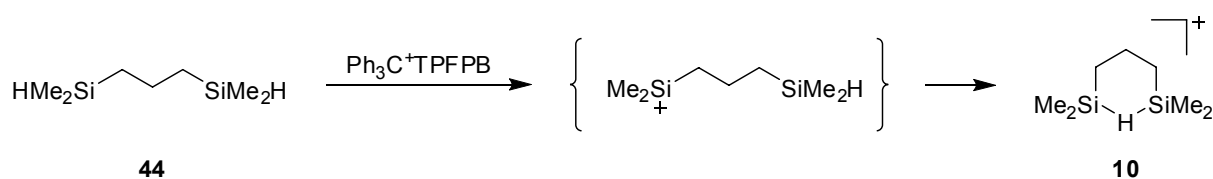
Schema 3-8.

Aus Arbeiten von *Suzuki* et al. sind Carbokationen auf der Basis von 1,8-disubstituierten Naphthylderivaten bekannt geworden, welche potentiell zur Ausbildung einer CHC Zweielektronen-Dreizentrenbindung befähigt sein könnten. Allerdings deuten die experimentellen Ergebnisse darauf hin, dass im Carbokation **43** ein Triarylmethyliumzentrum neben einer Triarylmethangruppe vorliegt, was in Übereinstimmung mit einem Doppelminimumpotential für die entsprechende CHC Brücke steht. NMR spektroskopisch wurde eine auf der NMR Zeitskala schnelle 1,5-Hydridverschiebung nachgewiesen, was das Vorliegen einer symmetrisch verbrückten Struktur im Übergangszustand dieser Umlagerung impliziert.¹²⁰⁻¹²²



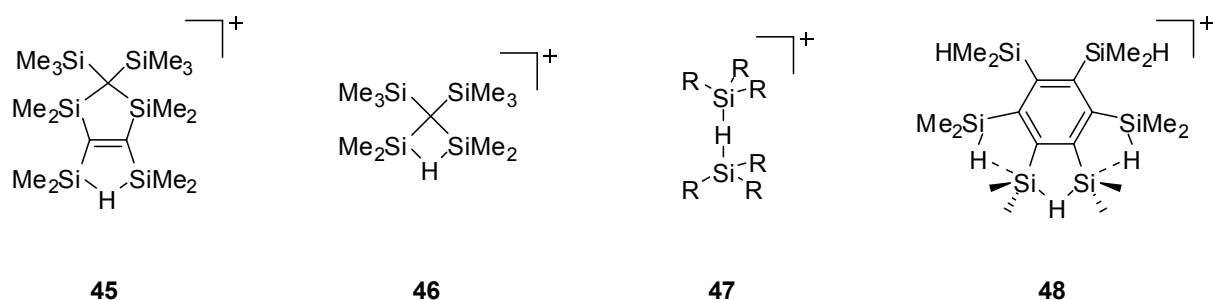
43

Erstmalig wurde das strukturelle Motiv der SiHSi Brücke in unserer Arbeitsgruppe beschrieben.⁶⁷ Über die intramolekulare Stabilisierung eines durch Hydridabstraktion aus **44** erzeugten transienten Silyliumions mit einer Si-H Bindung konnte ein Molekül mit einer SiHSi Zweielektronen-Dreizentrenbindung **10** synthetisiert (Schema 3-9) sowie über NMR spektroskopische Methoden und quantenmechanische Rechnungen charakterisiert werden. Aus Größe und Vorzeichen des primären Isotopeneffekts ($\Delta\delta(^1\text{H}^2\text{H}) = -0.30$) auf die chemische Verschiebung geht aus der ^1H und ^2H NMR Spektroskopie eindeutig das Vorliegen eines Einfachminimumpotentials⁹⁵ für die SiHSi Brücke in **10** hervor.

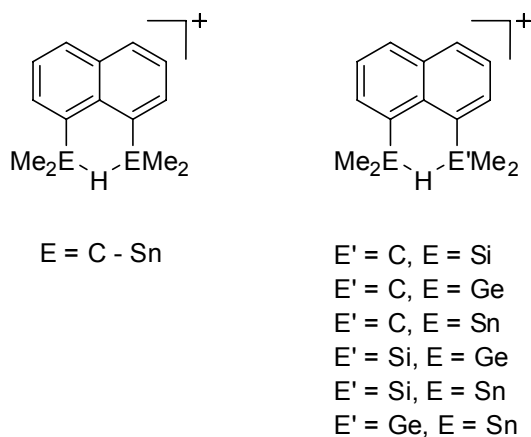


Schema 3-9.

Später wurde in der Gruppe von *Sekiguchi* das Silylkation **45** mittels NMR Spektroskopie charakterisiert,¹²³ ebenso wurden von *Lickiss* et al. ausgewählte Details der Molekülstruktur von **46** im Festkörper veröffentlicht.¹²⁴ *Reed* et al. konnten kürzlich verschiedene intermolekular durch Ausbildung einer SiHSi Brücke stabilisierte Silylkationen (**47**, R = Me) in Form ihrer Carboranat-Salze kristallisieren.¹²⁵ Ein Silylkation **48** mit polyagostischen SiHSi Wechselwirkungen haben *Nikonov* et al. beschrieben und mittels NMR Spektroskopie charakterisiert.¹²⁶



Allerdings sind die höheren Homologen des Silylkations **11**, also Germyl- und Stannylkationen mit EHE Dreizentrenbindungen bisher nicht bekannt, ebenso wenig wie Kationen, in denen unterschiedliche Elemente E und E' an der Bildung der E'HE Brücke beteiligt sind.



Daher sollen im Folgenden symmetrisch verbrückte Kationen mit EHE Brücken ($E = C - Sn$) anhand quantenmechanischer Rechnungen strukturell und hinsichtlich ihrer Bindungssituation charakterisiert und vergleichend diskutiert werden. Die mögliche Existenz von Kationen mit unsymmetrischen E'HE Brücken wird ebenso untersucht, insbesondere geben die Rechnungen Informationen über die Stabilisierung des Moleküls durch Ausbildung einer E'HE Brücke sowie auf die Existenz verschiedener Isomere, im Speziellen im Hinblick auf das Vorliegen eines Einfach- oder Doppelminimumpotentials für die E'HE Brücke. Nachfolgende experimentelle Arbeiten haben zunächst zum Ziel, sowohl für Kationen mit EHE Brücken als auch für Kationen mit unsymmetrischen E'HE Brücken mögliche Vorläufermoleküle zu synthetisieren und charakterisieren. Im Anschluss daran wird die Bildung der entsprechenden Kationen mittels Hydridabstraktion untersucht und eine Charakterisierung mittels NMR spektroskopischer Methoden und Einkristallstrukturanalysen vorgenommen.

3.3.2 Ergebnisse und Diskussion

3.3.2.1 Theoretische Untersuchungen

3.3.2.1.1 Kationen mit symmetrischen EHE Brücken

Wie die bereits erwähnten experimentellen Arbeiten von *Suzuki* et al.¹²⁰⁻¹²² verdeutlichen, scheint ein Carbokation mit einer CHC Zweielektronen-Dreizentrenbindung auf der Basis des 1,8-disubstituierten Naphthylgerüsts nicht zugänglich zu sein. Um die intrinsischen Unterschiede zwischen Kohlenstoff und Silicium an dieser Stelle weiter zu beleuchten und verdeutlichen, erscheint es sinnvoll, zunächst Charakteristika eines C_{2v} symmetrischen Carbokations **49** mit einer Zweielektronen-Dreizentrenbindung und dessen unsymmetrischen Isomers **50** auf der Grundlage der Ergebnisse quantenmechanischer Rechnungen vorzustellen und vergleichend zu diskutieren.

Auf MP2/6-31G(d,p) Niveau ist das C_{2v} symmetrische Carbokation **49** ein Sattelpunkt zweiter Ordnung auf der Potentialhyperfläche. Erst durch Symmetrierniedrigung wird eine energetisch um 26.7 kJ mol^{-1} begünstigte nichtverbrückte Struktur **50** gefunden, welche sich durch das Vorhandensein eines dreifach koordinierten carbokationischen Zentrums in Nachbarschaft zu einer C-H Zweielektronen-Zweizentrenbindung auszeichnet.

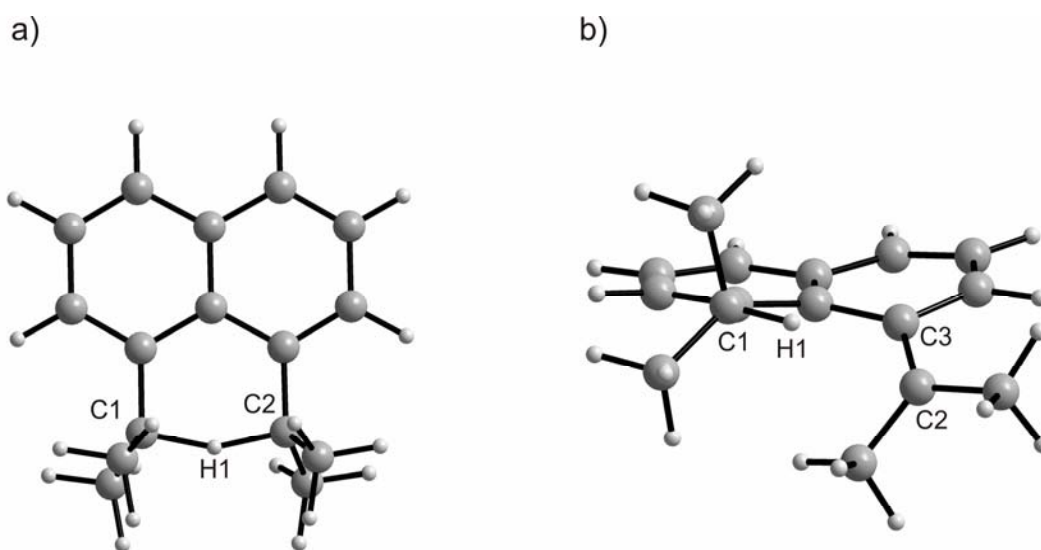


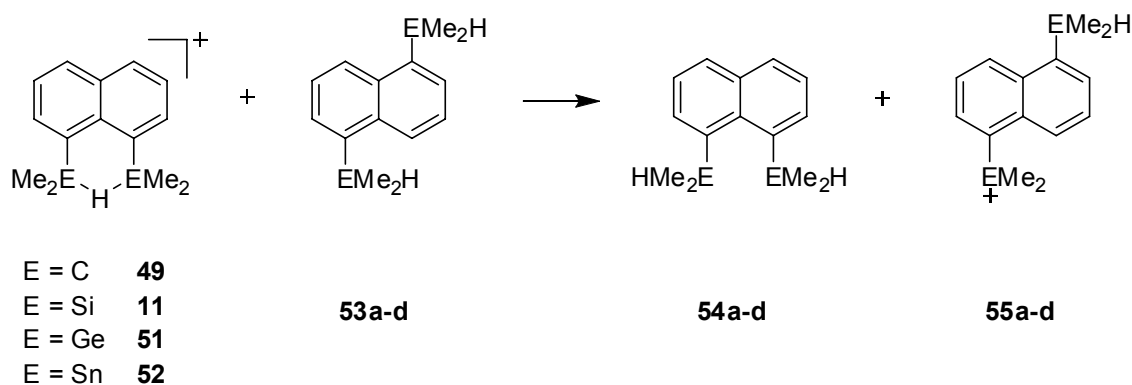
Abbildung 3-6: a) Auf B3LYP/6-31G(d,p) Niveau berechnete Struktur des C_{2v} , symmetrischen Carbokations **49** mit CHC Dreizentrenbindung. Ausgewählte geometrische Parameter: C1-H1 128.1 pm, C1-H1-C2 156.1°, C1-C2 250.6 pm. b) Auf B3LYP/6-31G(d,p) Niveau berechnete Struktur des Carbokations **50**. Ausgewählte geometrische Parameter: C1-H1 109.3 pm, H1-C2 245.3 pm, C1-C2 325.0 pm, C3-C2 140.6 pm, $\Sigma\alpha(C2)$ 359.7°.

Im Gegensatz dazu sagen sowohl Dichtefunktionalmethoden als auch ab initio Methoden für die höheren Homologen, also das Silylkation **11**, das Germylkation **51** und das Stannylkation **52** symmetrische Strukturen der Kationen entsprechend Einfachminimumpotentialen der EHE Brücke voraus. Ein Vergleich der berechneten Molekülstrukturen zeigt eine signifikante Verlängerung der E-H Bindungen im Vergleich zu E-H Bindungen in neutralen tetra-koordinierten Organoelementverbindungen (siehe Tabelle 3-5). Für das Silylkation **11** ($r(\text{Si-H}) = 162.1$ pm) und das Germylkation **51** ($r(\text{Ge-H}) = 163.6$ pm) werden auf B3LYP/6-31G(d,p) Niveau nahezu identische EH Bindungslängen berechnet, welche um 12.4 pm (**11**, PhSiMe_2H : $r = 149.3$ pm) bzw. 8.9 pm (**51**, PhGeMe_2H : $r = 153.9$ pm) gegenüber den neutralen Trimethylelementverbindungen verlängert sind. Rechnungen sagen für das Stannylkation **52** eine deutlich ausgeprägtere Verlängerung der Sn-H Bindung voraus ($r(\text{Sn-H}) = 190.4$ pm; PhSnMe_2H , $r = 172.2$ pm). Als Folge der verlängerten und damit schwächeren E-H Bindungen wird ebenso eine signifikante Verschiebung der E-H Streckschwingung gefunden. Beispielsweise ist im bissilylierten Hydroniumion **11** die Si-H Streckschwingung mit $\nu(\text{SiHSi}) = 1966$ cm^{-1} um etwa 230 cm^{-1} im Vergleich zu PhSiMe_2H ($\nu(\text{Si-H}) = 2196$ cm^{-1}) zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Auch für das Germylkation **51** liegt die Wellenzahl der Ge-H Streckschwingung ($\nu(\text{GeHGe}) = 2103$ cm^{-1} ; PhGeMe_2H : $\nu(\text{Ge-H}) = 2218$ cm^{-1}) charak-

teristisch verschoben an prominenter Stelle im berechneten IR Spektrum. Durch die von anderen Schwingungsbanden isolierte Lage der E-H Banden sowie deren hohe Intensität wird prinzipiell eine einfache Identifikation der entsprechenden Banden in experimentellen IR Spektren mittels eines Vergleichs mit den berechneten Wellenzahlen möglich.

Eine Abschätzung der Bindungsenergie einer EHE Brücke der Kationen **11**, **49**, **51** und **52** kann über die Bestimmung der Reaktionsenergie der in Schema 3-10 vorgestellten isodesmischen Reaktion erfolgen. Die Reaktionsenergie selbst ergibt sich nach $\Delta E = |\sum E^{\text{absolut}}(\text{Produkte}) - \sum E^{\text{absolut}}(\text{Edukte})|$ aus den absoluten Energien der Kationen **11**, **49**, **51**, **52**, sowie der neutralen 1,5-disubstituierten Verbindungen **53**, der neutralen 1,8-disubstituierten Verbindungen **54** und den 1,5-disubstituierten Kationen **55**.

Die Bedeutung von Konjugationseffekten zwischen dem Naphthylgerüst und einem p*-Orbital des Elements E der EMe_2^+ Gruppe in den Kationen **55** zeigt sich, wenn mit verschiedenen Strukturen von **55** erhaltene Stabilisierungsenergien miteinander verglichen werden (siehe Tabelle 3-5).



Schema 3-10.

Tabelle 3-5: Mittels der isodesmischen Reaktion in Schema 3-10 berechnete Stabilisierungsenergien ΔE , strukturelle Parameter in den H-verbrückten Kationen **11**, **49**, **51** und **52** und berechnete unskalierte Wellenzahlen der asymmetrischen Streckschwingung $\nu(\text{EHE})$. Zu Vergleichszwecken sind ebenfalls die Wellenzahlen der Streckschwingung $\nu(\text{EH})$ und die E-H Bindungslängen der Referenzverbindungen PhEMe_2H angegeben. ΔE ist in kJ mol^{-1} angegeben, Schwingungsfrequenzen in cm^{-1} , Bindungslängen in pm und Bindungswinkel in Winkelgraden $[\circ]$.

	$\Delta E^{[a]}$	$\Delta E^{[b]}$	$\nu(\text{EHE})$ bzw. $\nu(\text{EH})$	$r(\text{E-H})$		$\varphi(\text{EHE})$		$r(\text{E-E})$	
				B3LYP	MP2	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2
49	+ 18.9	- 73.4	1870	128.1	125.2	156.1	156.3	250.6	245.1
PhCMe ₂ H			3030	109.8					
11	- 114.5	- 172.3	1966	162.1	160.7	136.5	134.7	301.1	296.6
PhSiMe ₂ H			2196	149.3					
51	- 97.9	- 156.1	2103	163.6	163.4	139.1	136.3	306.6	303.4
PhGeMe ₂ H			2218	153.9					
52	- 100.1	- 123.1	1516	190.4	190.0	129.2	128.6	344.1	342.4
PhSnMe ₂ H			1848	172.2					

[a] Optimierung der Molekülstruktur in **55** ohne geometrische Einschränkungen. [b] Optimierung der Molekülstruktur in **55** mit geometrischen Einschränkungen.

Wird in **55** die Geometrieoptimierung ohne Einschränkungen vorgenommen, also Konjugation zugelassen, ergibt sich für das Silylkation **11** die größte Stabilisierungsenergie ($\Delta E = -114.5 \text{ kJ mol}^{-1}$), während die Ausbildung von GeHGe- bzw. SnHSn-Zweielektronen-Dreizentrenbindungen in den Germyl- und Stannylkationen (**51**: $\Delta E = -97.9 \text{ kJ mol}^{-1}$, **52**: $\Delta E = -100.1 \text{ kJ mol}^{-1}$) gegenüber dem Silylkation **11** demnach nur wenig benachteiligt ist. Die positive Reaktionsenergie im Fall des Carbokations mit CHC Zweielektronen-Dreizentrenbindungen **49** ($\Delta E = +18.9 \text{ kJ mol}^{-1}$) spricht in Übereinstimmung mit den berechneten Charakteristika der stationären Punkte auf der Potentialhyperfläche für die Bevorzugung einer unsymmetrischen Struktur und gegen die Existenz von **49**.

Wird hingegen die Geometrieoptimierung in den Kationen **55** unter konformationeller Fixierung der EMe_2^+ Gruppe in einer annähernd rechtwinkligen Anordnung relativ zum Naphthylgerüst vorgenommen, ergeben sich deutlich unterschiedliche Werte für die Stabilisierungsenergien. In diesem Fall wird das Silylkation **11** ebenfalls als deutlich energetisch

begünstigt vorausgesagt ($\Delta E = -172.3 \text{ kJ mol}^{-1}$), dem Carbokation **49** kommt hier eine Stabilisierungsenergie von $\Delta E = -73.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ zu (siehe Tabelle 3-5).

Durch die Resultate einer AIM Analyse⁹⁸ wird die bislang vorgenommene Charakterisierung der Kationen **11** und **49-52** unterstützt. Es werden für die E-H Bindungen in den Kationen bindungskritische Punkte sowie die dazugehörigen Bindungspfade gefunden, wie in Abbildung 3-7 anhand der Konturliniendiagramme der Elektronendichte ρ und der Laplaceverteilung $-\nabla^2\rho$ am Beispiel des Silylkations **11** gezeigt ist. $-\nabla^2\rho$ (Abbildung 3-7b) zeigt im Bindungsbereich zudem auf eine starke Anhäufung von Elektronendichte um H1 herum hin, was den stark hydridischen Charakter von H1 hervorhebt.

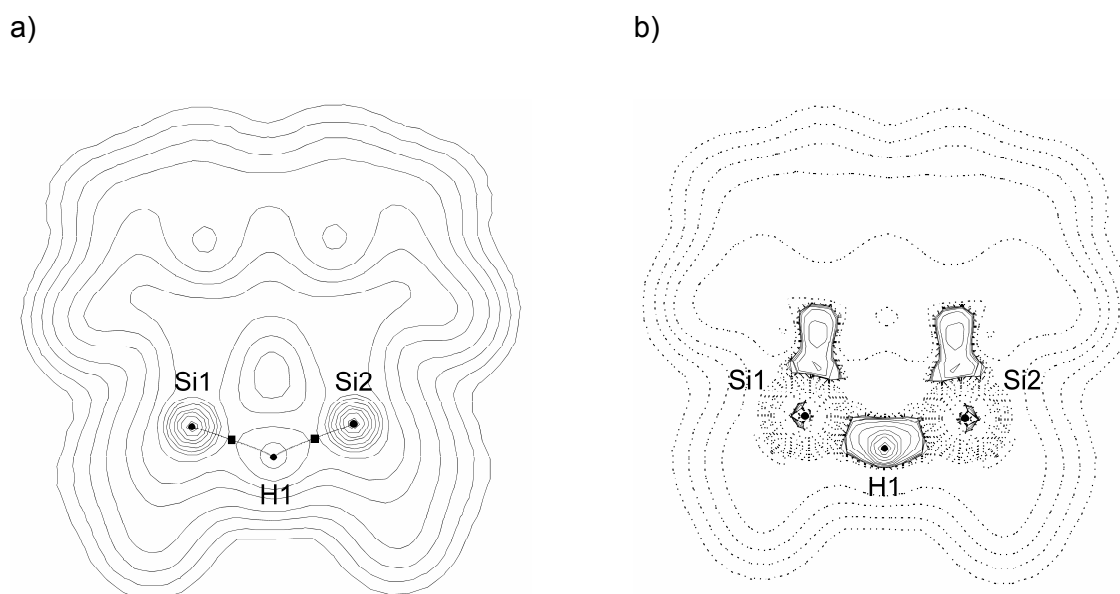


Abbildung 3-7: a) Konturliniendiagramm der Elektronendichteverteilung $\rho(r)$ im Hydroniumion **11**. Schnittebene ist die Ebene, welche durch die Atome Si1-H1-Si2 definiert ist. Kernpositionen sind als Kreis (●), bindungskritische Punkte als Quadrat (■) abgebildet. b) Konturliniendiagramm von $-\nabla^2\rho(r)$ im Hydroniumion **11**. Schnittebene ist die Ebene, welche durch die Atome Si1-H1-Si2 definiert ist. Kernpositionen sind als Kreis (●) abgebildet, positive Werte von $-\nabla^2\rho(r)$ durch durchgezogene Linien, negative Werte von $-\nabla^2\rho(r)$ durch gepunktete Linien.

Anhand des verringerten Lokalisierungsindex¹⁰¹⁻¹⁰³ $\lambda(A)_H$ von H1 ($\lambda(A)_H = 1.13$, PhSiMe₂H: $\lambda(A)_H = 1.25$) sowie des verglichen mit isolierten Si-H Gruppen ebenfalls verringerten Delokalisierungsindex $\delta(A,B)_{Si,H}$ ($\delta(A,B) = 0.29$, PhSiMe₂H: $\delta(A,B) = 0.50$) ist die Charakterisierung als Mehrzentrenbindung begründet. Qualitativ sind keine signifikanten Unterschiede bezüglich der Bindungssituation in den Germyl- und Stannylkationen **51** bzw. **52** im

Vergleich zum Silylkation **11** auszumachen (Tabelle 3-6). An den bindungskritischen Punkten der E-H Gruppen ist die Elektronendichte ρ signifikant reduziert, ebenso der Zahlenwert von $-\nabla^2\rho$. Die Energiedichte $H(r)$ ist deutlich geringer als in Vergleichsverbindungen PhEMe_2H , zudem in den Kationen mit EHE Brücke stets negativ, wodurch die E-H Bindungen als kovalente Bindungen klassifiziert sind.

Tabelle 3-6: Berechnete AIM Parameter der bindungskritischen Punkte $\text{bcp}_{\text{E-H}}$ und Ladungen $q(\Omega)$, Lokalisierungsindices $\lambda(A)$ und Delocalisierungsindices in den Kationen **11**, **49**, **51** und **52**. Elektronendichten ρ sind in e bohr^{-3} , Zahlenwerte der Laplaceverteilung $-\nabla^2\rho$ in e bohr^{-5} , Energiedichten H in hartree bohr^{-3} und Ladungen q in e angegeben, $\lambda(A)$ und $\delta(A,B)$ sind dimensionslose Größen.

	49	11	51	52
$\rho(\text{bcp}_{\text{E-H}})$	0.15212	0.07537	0.09329	0.06715
$-\nabla^2\rho(\text{bcp}_{\text{E-H}})$	0.05853	-0.03144	-0.03135	-0.03086
$H(\text{bcp}_{\text{E-H}})$	0.10859	-0.03743	-0.04022	-0.01714
$q(\Omega)_{\text{H}}$	-0.05	-0.72		
$q(\Omega)_{\text{E}}$	0.06	2.72		
$\lambda(A)_{\text{H}}$	0.42	1.13		
$\lambda(A)_{\text{E}}$	3.86	10.21		
$\delta(A,B)_{\text{E,H}}$	0.49	0.30		

Neben einer Charakterisierung des Carbokations mit einer CHC Dreizentrenbindung **49**, welchem dem berechneten Potentialverlauf zufolge lediglich der Status eines Übergangszustands zukommt, können mittels einer Untersuchung der Eigenschaften von Atomen und Bindungen in dem energetisch bevorzugten lokalisierten Carbokation **50** weitere Belege für die bereits anhand der strukturellen Parameter vorgenommene Charakterisierung dieses Moleküls erhalten werden. Die Bindung zwischen C1-H1 ist als eine normale C-H Bindung zu bezeichnen, eine durch die Nähe zu einem carbokationischen Zentrum mögliche Bindungsschwächung ist anhand der Elektronendichte am bindungskritischen Punkt $\rho(\text{bcp}_{\text{C-H}})$ ($\rho = 0.27883 \text{ e bohr}^{-3}$), des Laplace-Feldes $-\nabla^2\rho(\text{bcp}_{\text{C-H}})$ ($-\nabla^2\rho = 0.23325 \text{ e bohr}^{-5}$) und der negativen lokalen Energiedichte $H(r)$ ($H(r) = -0.27792 \text{ hartree bohr}^{-3}$) nicht zu erkennen. Auch wenn, wie in Abbildung 3-8 ersichtlich wird, ein Bindungspfad zwischen C2 und H1 gefunden wird, ist der entsprechende bindungskritische Punkt durch eine sehr niedrige Elektronendichte ($\rho = 0.01223 \text{ e bohr}^{-3}$) gekennzeichnet. In der Region zwischen H1 und C2 zeigt das Kontur-

liniendiagramm von $-\nabla^2\rho$ stets ein negatives Vorzeichen, eine für reguläre C-H Bindungen zu erwartende Anhäufung von Bindungselektronendichte ist auch am bindungskritischen Punkt nicht zu erkennen ($-\nabla^2\rho = -0.01023 \text{ e bohr}^{-5}$). Von Bedeutung ist weiterhin vor allem das positive Vorzeichen der lokalen Energiedichte $H(r)$ ($H(r) = 0.00166 \text{ hartree bohr}^{-3}$) am bindungskritischen Punkt $\text{bcp}_{\text{C2-H1}}$, was gegen das Vorhandensein von kovalenten Wechselwirkungen⁹⁹ zwischen H1 und C2 spricht.

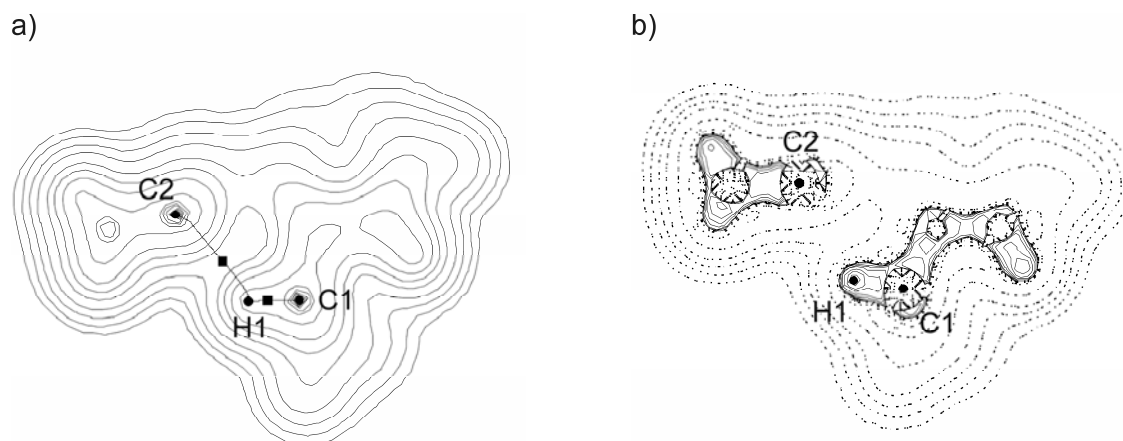


Abbildung 3-8: a) Konturliniendiagramm der Elektronendichteverteilung $\rho(r)$ in **50**. Schnittebene ist die Ebene, welche durch die Atome C2-H1-C1 definiert ist. Kernpositionen sind als Kreis (●), bindungskritische Punkte als Quadrat (■) abgebildet. b) Konturliniendiagramm der Laplace-Funktion $-\nabla^2\rho(r)$ in **50**. Schnittebene ist die Ebene, welche durch die Atome C2-H1-C1 definiert ist. Kernpositionen sind als Kreis (●) abgebildet, positive Werte von $-\nabla^2\rho(r)$ durch durchgezogene Linien, negative Werte von $-\nabla^2\rho(r)$ durch gepunktete Linien.

Somit liefert die AIM Analyse⁹⁸ keinerlei Hinweise auf das Vorhandensein von Wechselwirkungen zwischen der C-H Gruppe und dem an C2 lokalisierten Carbokation. Anstelle durch Ausbildung einer CHC Brücke stabilisiert sich die kationische CMe_2 Gruppe durch Konjugation mit dem π -System des Naphthylgerüsts. Dies wird an der erhöhten Elektronendichte am bindungskritischen Punkt ($\rho = 0.30339 \text{ e bohr}^{-3}$), welche in einem für C-C Bindungen in aromatischen Mehrfachbindungssystemen typischen Bereich liegt (Benzol: $\rho = 0.30750 \text{ e bohr}^{-3}$), deutlich. Ein weiteres Kriterium zur Beschreibung von konjugativen Wechselwirkungen ist die räumliche Verteilung von Elektronendichte im Bereich des bindungskritischen Punktes. Während in Einfachbindungen sowie Dreifachbindungen die Elektronendichte ideal zylinderförmig verteilt ist, zeichnen sich Doppelbindungen durch eine elliptische, also stark anisotrope, Verteilung von Elektronendichte aus. Quantifiziert werden kann dies im Rahmen der AIM Theorie durch die Bindungselliptizität ϵ .¹²⁷ Auf diese Weise ist

es beispielsweise möglich, Aussagen über den Doppelbindungsanteil von C-C Bindungen in konjugierten Systemen zu treffen. Die C2-C3 Bindung in **50** ist durch eine Elliptizität ε charakterisiert, welche nur geringfügig kleiner ist als die der C-C Bindungen in Benzol ($\varepsilon = 0.1990$, Benzol: $\varepsilon = 0.2013$).

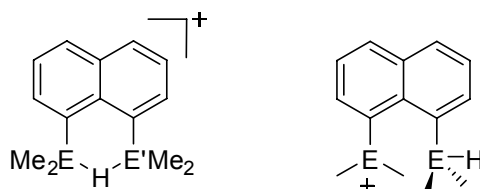
Die bislang vorgestellten Ergebnisse von quantenmechanischen Rechnungen zu strukturellen und topologischen Eigenschaften von Organoelementkationen mit E-H-E Brücke sowie Betrachtungen zur Energetik der Bildung dieses Strukturmotivs zeigen deutlich charakteristische Unterschiede zwischen Kohlenstoff und seinen höheren Homologen auf. Während ein Carbokation mit C-H-C Bindung **49** nicht existent zu sein scheint, bevorzugen die homologen Silyl-, Germyl- und Stannylkationen symmetrisch verbrückte Strukturen mit EHE Mehrzentrenwechselwirkungen. Wie *valence-bond* (VB)¹²⁸ Rechnungen zeigen, können diese Unterschiede durch die intrinsisch höhere Ionizität der E-H (E = Si – Sn) Bindungen im Vergleich zu C-H Bindungen rationalisiert werden.¹²⁹⁻¹³¹

3.3.2.1.2 Kationen mit verschiedenen an der EHE Brücke beteiligten Elementen

Organoelementkationen mit EHE Brücken, in denen zwei unterschiedliche Elemente E an der Bildung der Mehrzentrenbindung beteiligt sind, sind als Moleküle mit einem bislang unbekanntem strukturellen Motiv von besonderem Interesse. Die ungewöhnliche Bindungssituation in der E'HE Gruppe (E = C – Sn) lässt ebenso ungewöhnliche Eigenschaften für diese Moleküle erwarten. Nicht zuletzt im Hinblick auf eine mögliche Anwendung in der Katalyse ist es wünschenswert, die Reaktivität eines Moleküls durch eine Modifikation der Stabilität und Eigenschaften der reaktiven E-H Gruppe steuern zu können. Im Folgenden sollen Kationen mit unsymmetrischen E'HE Gruppen auf der Basis des *peri*-disubstituierten Naphthylgerüsts vorgestellt und anhand der Ergebnisse von quantenmechanischen Rechnungen bezüglich Bindungssituation, Stabilität und möglicher Eigenschaften charakterisiert werden.

Wie quantenmechanische Rechnungen auf B3LYP/6-31G(d,p) Niveau zeigen, sind die H-verbrückten Strukturen die energetisch günstigsten Isomere. Alternative Strukturen ohne H-Verbrückung, in denen eine Me₂EH Gruppe sowie eine durch Konjugation mit dem Naphthyl-

gerüst stabilisierte kationische ${}^+E\text{Me}_2$ Gruppe nebeneinander vorliegen (Schema 3-11, rechts), liegen stets energetisch höher als das H-verbrückte Isomer. Außerdem lassen sich bei einem Vergleich der berechneten Strukturen eine Reihe von Charakteristika der Bindungsverhältnisse in den einzelnen E'HE Gruppen herausarbeiten.



E' = C, E = Si	56
E' = C, E = Ge	57
E' = C, E = Sn	58
E' = Si, E = Ge	59
E' = Si, E = Sn	60
E' = Ge, E = Sn	61

Schema 3-11.

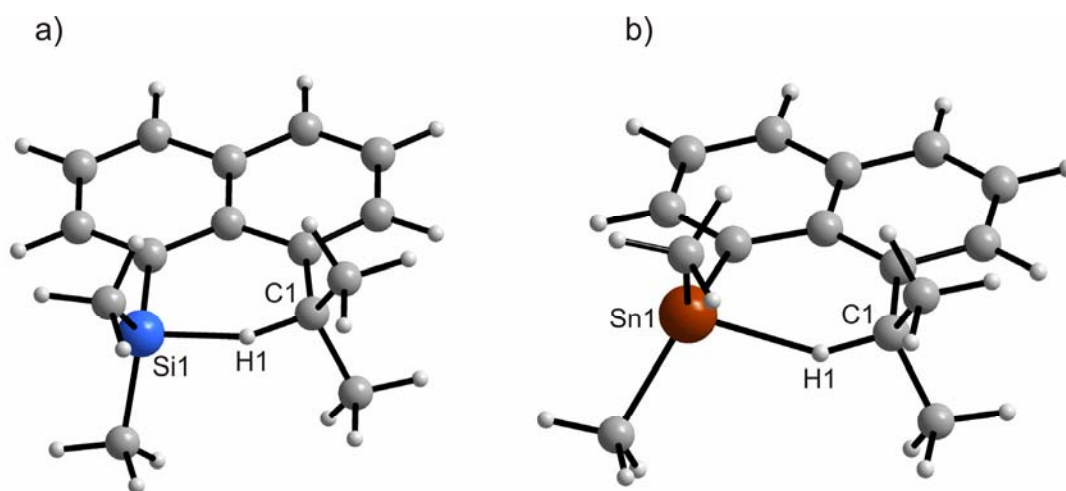
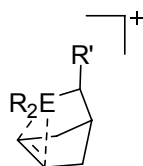


Abbildung 3-9: a) Auf B3LYP/6-31G(d,p) Niveau berechnete Struktur von **56**. Ausgewählte strukturelle Parameter: C1-H1 116.5 pm, Si1-H1 174.0 pm, Si1-C1 280.5 pm. b) Auf B3LYP/6-31G(d,p) (C,H) SDD (Sn) Niveau berechnete Struktur von **58**. Ausgewählte strukturelle Parameter: C1-H1 113.4 pm, Sn1-H1 209.8 pm, Sn1-C1 311.0 pm.

Zunächst zeigt ein Vergleich der Kationen mit CHE Gruppen (E = Si – Sn) deutliche strukturelle Variationen sowohl der C-H Bindungslängen als auch der Winkelsummen $\sum\alpha(E)$ an den ER_3 Gruppen mit Änderung des schwereren Elements E (siehe Abbildung 3-9). Mit

zunehmender Ordnungszahl des Elements $E = \text{Si, Ge, Sn}$ nimmt die C-H Bindungslänge von $r(\text{C-H}) = 116.5 \text{ pm}$ (**56**) über $r(\text{C-H}) = 115.3 \text{ pm}$ (**57**) hin zu $r(\text{C-H}) = 113.4 \text{ pm}$ (**58**) ab (Tabelle 3-7). Gleichzeitig erfährt das Element E eine zunehmende Planarisierung, erkennbar an der Summe der Bindungswinkel $\sum\alpha(E)$ zwischen dem Element E und den benachbarten Kohlenstoffatomen (**56**: $\sum\alpha(\text{Si}) = 355.6^\circ$; **57**: $\sum\alpha(\text{Ge}) = 356.4^\circ$; **58**: $\sum\alpha(\text{Sn}) = 358.6^\circ$). Dies deutet auf eine in der Richtung $E = \text{Si} < \text{Ge} < \text{Sn}$ abnehmende Stärke der E-H Wechselwirkung hin. Rationalisiert werden kann dies zum einen über die bei den schwereren Elementen zunehmende thermodynamische Stabilität der ER_3 Kationen, was eine geringere Elektrophilie zur Folge hat, zum anderen über die zunehmend ungünstigeren Überlappungsverhältnisse der an der CHE Dreizentrenbindung beteiligten Grenzorbitale. Unterstützt wird dies durch die unskalierten Wellenzahlen der C-H Streckschwingung $\nu(\text{C-H})$, die von 2415 cm^{-1} (**56**) über 2540 cm^{-1} (**57**) hin zu 2603 cm^{-1} (**58**) signifikant zunehmen, wiederum im Einklang mit einer Zunahme der Stärke der CH Bindung.

Der hier anhand der Ergebnisse der quantenmechanischen Rechnungen beobachtete Trend der in der Reihe $E = \text{Si, Ge, Sn}$ abnehmenden Stärke der Wechselwirkung des Elementatoms mit einer C-H Bindung kann mit dem beobachteten Trend in Sila-, Germa-, Stanna- und Plumbanorboryl-kationen **7** bzw. **7a-c**^{64,132} verglichen werden. Wie NMR spektroskopisch anhand der ^{13}C NMR chemischen Verschiebungen der vinylicischen Kohlenstoffatome gezeigt werden konnte, nimmt in diesen innerhalb der Reihe $E = \text{Si} - \text{Pb}$ die Stärke der Wechselwirkung der elektronendefizitären ER_3 Gruppe mit der C=C-Doppelbindung ab.



$E = \text{Si}$	7
$E = \text{Ge}$	7a
$E = \text{Sn}$	7b
$E = \text{Pb}$	7c

Ein weiterer Vertreter der Verbindungsklasse der Kationen mit $\text{E}'\text{HE}$ Brücken, **59**, zeigt als wichtigstes Merkmal eine nahezu symmetrische SiHGe Brücke ($r(\text{Si-H}) = 160.8 \text{ pm}$, $r(\text{Ge-H}) = 166.0 \text{ pm}$), was im Einklang steht mit nahezu identischen Kovalenzradien von Si (117 pm) und Ge (122 pm).⁷⁴ Ebenfalls weichen die Winkelsummen $\sum\alpha(E)$ kaum voneinander ab,

lediglich geringfügig stärker planarisiert ist die GeR_3 Gruppe mit $\sum\alpha(\text{Ge}) = 349.3^\circ$ im Vergleich zu $\sum\alpha(\text{Si}) = 347.8^\circ$.

Tabelle 3-7: Auf B3LYP/6-31G(d,p) (C,H,Si,Ge), SDD (Sn) Niveau berechnete geometrische Parameter und Wellenzahlen der asymmetrischen Streckschwingung $\nu(\text{E}'\text{HE})$ der Kationen **56–61**.

	56	57	58	59	60	61
E'/E	C/Si	C/Ge	C/Sn	Si/Ge	Si/Sn	Ge/Sn
$r(\text{E}'\text{-H})$ [pm]	116.5	115.3	113.4	160.8	159.5	166.6
$r(\text{E-H})$ [pm]	174.0	174.5	209.8	166.0	194.0	193.0
$\varphi(\text{E}'\text{HE})$ [°]	149.1	152.4	146.6	134.3	131.7	130.2
$r(\text{E}'\text{-E})$ [pm]	280.5	281.7	311.0	304.2	322.8	326.3
$\sum\alpha(\text{E}')$ [°]	340.9	341.5	338.4	347.8	344.8	345.6
$\sum\alpha(\text{E})$ [°]	355.6	356.4	358.6	349.3	354.0	352.8
$\nu(\text{E}'\text{HE})$ [cm^{-1}]	2415.3	2540.3	2602.8	1965.4	1816.0	1693.0

Bedingt durch die größeren Unterschiede in den Kovalenzradien zwischen Si bzw. Ge und Sn als zwischen Si und Ge zeigen die schwereren Vertreter der Kationen mit unterschiedlichen an den $\text{E}'\text{HE}$ Brücken beteiligten Elemente, **60** bzw. **61** eine ausgeprägtere Unsymmetrie der $\text{E}'\text{HE}$ Einheiten (Tabelle 3-7). Beide Kationen, sowohl **60** als auch **61** haben den Rechnungen zufolge sehr ähnliche Strukturen (Abbildung 3-10). Betrachtet man die strukturellen Eigenschaften beider Kationen, wird anhand einer kürzeren Sn-H Bindung in **60** ($r(\text{Sn-H}) = 194.0$ pm; **61**, $r(\text{Sn-H}) = 193.0$ pm) sowie der geringfügig stärkeren Planarisierung der SnR_3 Gruppe (**60**: $\sum\alpha(\text{Sn}) = 354.0^\circ$; **61**: $\sum\alpha(\text{Sn}) = 352.8^\circ$) deutlich, dass die Wechselwirkung der Sn-H Gruppe mit dem Siliciumzentrum in **60** schwächer ist als die der Sn-H Gruppe mit dem Germaniumzentrum in **61**.

Die quantenmechanischen Berechnungen der Strukturen von Organoelementkationen mit un-symmetrischen $\text{E}'\text{HE}$ Gruppen belegen, dass gemäß den Erwartungen dem schwereren Element stets ein höherer kationischer Charakter zukommt als dem leichten Element. Ebenso lässt sich ein weiterer Trend anhand der strukturellen Analyse belegen: Je näher die entsprechenden Elemente innerhalb der Gruppe 14 benachbart sind, umso stärker ist die Dreizentrenwechselwirkung in der $\text{E}'\text{HE}$ Brücke.

Unterstützt wird diese anhand von berechneten strukturellen Parametern abgeleitete Aussage mittels eines Vergleichs der energetischen Stabilisierung, die die Kationen durch Ausbildung der Dreizentrenbindungen erfahren.

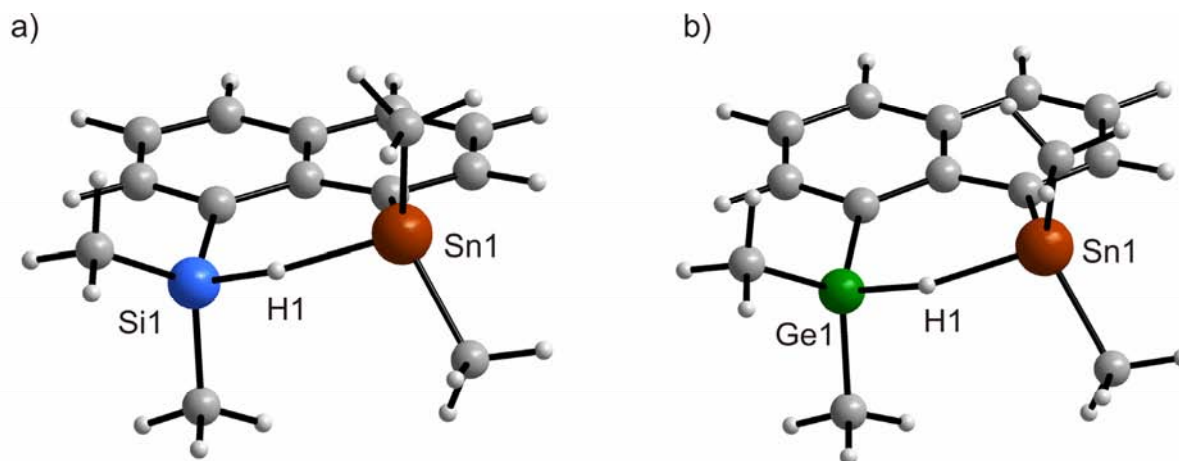
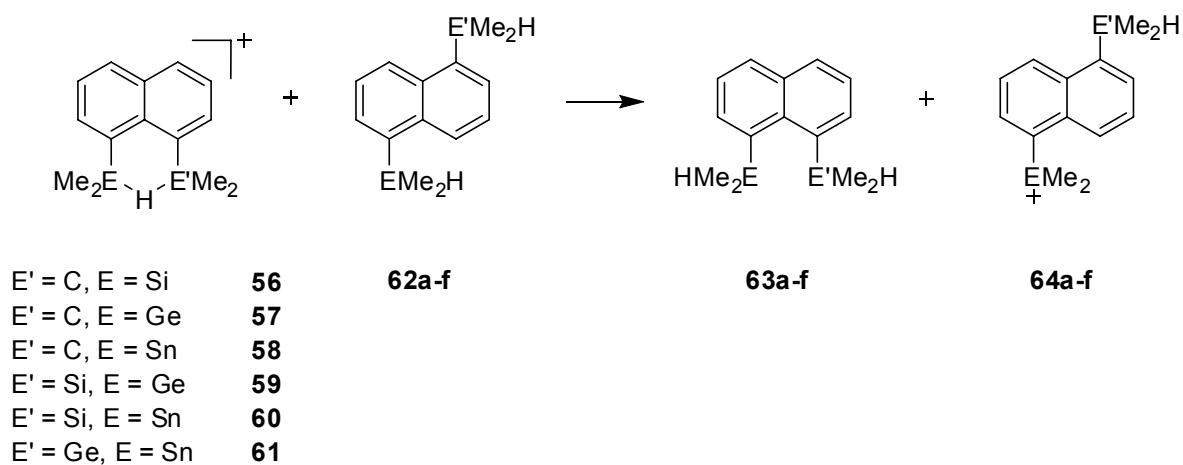


Abbildung 3-10: Auf B3LYP/6-31G(d,p) Niveau berechnete Strukturen von a) **60** und b) **61**.

Um die Stabilisierungsenergie ΔE eine E'HE Dreizentrenbindung abschätzen zu können, wird die bereits beschriebene isodesmische Reaktion angewendet (Schema 3-12). ΔE wird bestimmt aus den absoluten Energien der Kationen **56–61**, den 1,5-disubstituierten neutralen Verbindungen **62**, den 1,8-disubstituierten Verbindungen **63** und den 1,5-disubstituierten Kationen **64**.



Schema 3-12.

Da es sich bei E und E' um jeweils unterschiedliche Elemente handelt, kann bei der Berechnung der absoluten Energie des 1,5-substituierten Kations die kationische EMe₂ Gruppe entweder das leichtere oder das schwerere Element enthalten. In diesem Zusammenhang erscheint es aufgrund der höheren Stabilität der schwereren Organoelementkationen der Gruppe 14 sinnvoll, der kationischen EMe₂ Gruppe das jeweils schwerere Element E zuzuweisen. Weiterhin befindet sich die EMe₂ Gruppe in einer koplanaren Anordnung relativ zum Naphthylgerüst, so dass die Möglichkeit zur Konjugation gegeben ist.

Tabelle 3-8: Mittels einer isodesmischen Reaktion (Schema 3-12) berechnete Stabilisierungsenergien^[a] der Kationen **11**, **49**, **51**, **52**, **56–61**.

	49	56	57	58	11	51	59	52	60	61
E'/E	C/C	C/Si	C/Ge	C/Sn	Si/Si	Ge/Ge	Si/Ge	Sn/Sn	Si/Sn	Ge/Sn
ΔE [kJ mol ⁻¹]	+18.9	-34.8	-19.1	-15.1	-114.5	-97.9	-95.8	-100.1	-84.3	-86.0

[a] Berechnet auf B3LYP/6-311G(d,p)//B3LYP/6-31G(d,p) (C,H,Si,Ge), SDD (Sn) Niveau.

In Übereinstimmung mit der strukturellen Analyse nimmt die Stabilisierungsenergie ΔE der Kationen mit CHE Brücke in der Reihe E = Si > Ge > Sn signifikant ab (Tabelle 3-8), von $\Delta E = -34.8$ kJ mol⁻¹ im Silylkation **56** über $\Delta E = -19.1$ kJ mol⁻¹ im Germylkation **57** bis hin zu $\Delta E = -15.1$ kJ mol⁻¹ im Stannylkation **58**. Demgegenüber sagen die Rechnungen signifikant höhere Stabilisierungsenergien für die schwereren Vertreter dieser Verbindungsklasse voraus. Dem Kation mit einer SiHGe Brücke **59** kommt eine nahezu identische Stabilisierungsenergie zu ($\Delta E = -95.8$ kJ mol⁻¹) wie dem symmetrischen Kation **51** mit GeHGe-Dreizentrenbindung ($\Delta E = -97.9$ kJ mol⁻¹). Im Vergleich trägt die Ausbildung einer SiHSn- bzw. GeHSn-Dreizentrenbindung etwas weniger zur Stabilisierung der Kationen **60** ($\Delta E = -84.3$ kJ mol⁻¹) und **61** ($\Delta E = -86.0$ kJ mol⁻¹) bei.

Auf der Basis dieser energetischen Betrachtungen erscheint es wahrscheinlich, dass die Kationen **59–61** auch von experimenteller Seite zugänglich sein werden, während die geringe Stabilisierungsenergie von Molekülen mit CHSi-, CHGe- und CHSn-Dreizentrenbindungen die erfolgreiche Synthese und Charakterisierung der entsprechenden Kationen **56**, **57** und **58** als fraglich erscheinen lässt.

Eine weitere Charakterisierung ist wiederum durch die Berechnung von NMR chemischen Verschiebungen sowie Kopplungskonstanten möglich (Tabelle 3-9). Auf diese Weise können den kationischen Systemen mit CHE Brücken signifikante Wechselwirkungen der CH Bindung mit der EMe₂ Gruppe zugeschrieben werden. Zwar kommt **56**, wie anhand der berechneten ²⁹Si NMR chemischen Verschiebung $\delta^{29}\text{Si} = 195.4$ ersichtlich wird, ein starker silylkationischer Charakter zu, zugleich nimmt die Kopplungskonstante $|^1J_{\text{Si-H}}| = 22.0$ Hz einen kleinen, aber für die Art der Wechselwirkung charakteristischen Wert an. Hingegen deutlich verkleinert ist die Kopplungskonstante $^1J_{\text{C-H}} = 67.8$ Hz, verglichen mit normalen C-H Bindungen wie in PhCMe₂H ($\delta^{13}\text{C}_{\text{calc}} = 42.9$, $^1J_{\text{C-H}} = 121.4$ Hz; $\delta^{13}\text{C}_{\text{exp}} = 34.6$).¹³³ Das Signal des Kohlenstoffatoms der CMe₂ Gruppe in **56** ist mit $\delta^{13}\text{C} = 98.1$ zu ungewöhnlich tiefem Feld verschoben. Wie im Verlauf der strukturellen Analyse deutlich wurde, nimmt in der Reihe E = Si, Ge, Sn die Stärke der E-H Wechselwirkung ab, was einhergeht mit einer Vergrößerung der $^1J_{\text{C-H}}$ Kopplungskonstante (**56**: $^1J_{\text{C-H}} = 67.8$ Hz; **57**: $^1J_{\text{C-H}} = 70.6$ Hz; **58**: $^1J_{\text{C-H}} = 83.2$ Hz). Gleichzeitig erfährt die CMe₂ Gruppe eine Verschiebung zu höherem Feld (**56**: $\delta^{13}\text{C} = 98.1$; **57**: $\delta^{13}\text{C} = 92.9$; **58**: $\delta^{13}\text{C} = 72.3$). Auffällig ist insbesondere bei **56** die Tatsache, dass aus der strukturellen Analyse eine verhältnismäßig geringe Auswirkung der Si-H Wechselwirkung auf die Geometrie der C-H Bindung hervorgeht, während die Größe der C-H Kopplungskonstante als Folge der Si-H Wechselwirkung eine drastische Verringerung erfährt. Gleichzeitig zeigen diese Ergebnisse, dass NMR chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten deutlich sensitiver auf Änderungen der Bindungsverhältnisse in den einzelnen Bindungen reagieren und somit geeigneter sind für eine Charakterisierung der Art der jeweiligen Wechselwirkungen als rein strukturelle Parameter.

Die für das Kation mit SiHGe Brücke (**59**) berechnete ²⁹Si NMR chemische Verschiebung von $\delta^{29}\text{Si} = 56.7$ und die Kopplungskonstante $|^1J_{\text{Si-H}}| = 47.3$ Hz (Tabelle 3-9) unterscheiden sich nur geringfügig von der berechneten ²⁹Si NMR chemischen Verschiebung im symmetrischen Silylkation **11** ($\delta^{29}\text{Si} = 65.3$) und mit der $^1J_{\text{Si-H}}$ Kopplungskonstante ($|^1J_{\text{Si-H}}| = 42.0$ Hz). In Übereinstimmung mit der bekannten chemischen Ähnlichkeit zwischen Si und Ge verdeutlichen diese Rechnungen, dass sich die Silylkationen **59** und **11** hinsichtlich ihrer Bindungssituation nur wenig unterscheiden.

Im Gegensatz dazu ist in **60** die Sn-H Wechselwirkung etwas schwächer als die Ge-H Wechselwirkung in **59**. Folge davon ist eine Hochfeldverschiebung des berechneten ²⁹Si

NMR Signals ($\delta^{29}\text{Si} = 31.1$) sowie eine Vergrößerung der $^1\text{J}_{\text{Si-H}}$ Kopplungskonstante auf 58.8 Hz.

Tabelle 3-9: Berechnete NMR Parameter der E'HE Brücke in den Kationen **56–60**.^[a]

	56	57	58	59	60
E'/E	C/Si	C/Ge	C/Sn	Si/Ge	Si/Sn
$\delta^{29}\text{Si}$	195.4	-	-	56.7	32.1
$\delta^{13}\text{C}$	98.1	92.9	72.3	-	-
$ ^1\text{J}_{\text{Si-H}} $ [Hz]	22.0	-	-	47.3	58.8
$^1\text{J}_{\text{C-H}}$ [Hz]	67.8	70.6	83.2	-	-

[a] Berechnet auf GIAO/B3LYP/6-311G(2d,p) (C,H,Si,Ge), TZVPP (Sn)//B3LYP/6-31G(d,p) (C,H,Si,Ge), SDD (Sn) Niveau. Chemische Verschiebungen δ sind relativ zu berechneten Abschirmungskonstanten $\sigma(^{29}\text{Si}, \text{TMS}) = 328.3$ und $\sigma(^{13}\text{C}, \text{TMS}) = 183.3$ angegeben

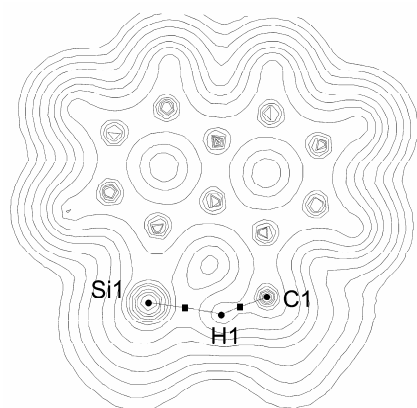
Gestützt werden die bisher vorgestellten Ergebnisse durch eine topologische Analyse auf Basis der *Atoms-In-Molecules*⁹⁸ Methode. Wie anhand der in Abbildung 3-11 für das Kation **56** abgebildeten Konturliniendiagramme der Elektronendichte ρ und von $-\nabla^2\rho$ beispielhaft gezeigt ist, werden in den Kationen für alle E-H Bindungen bindungskritische Punkte sowie die dazugehörigen Bindungspfade gefunden. Die Schwächung der E-H Bindungen in den Kationen, verglichen mit den Referenzverbindungen PhEMe_2H ($\text{E} = \text{C} - \text{Sn}$), wird anhand der deutlich erniedrigten Elektronendichten ρ an den einzelnen bindungskritischen Punkten deutlich (Tabelle 3-10).

Weiterhin können bei einem Vergleich der hier untersuchten Kationen verschiedene Trends bezüglich der Natur einzelner E-H Wechselwirkungen in verschiedenen Kationen festgestellt werden.

Beispielsweise nimmt innerhalb der Reihe der Kationen mit CHE Gruppe in der Reihenfolge $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ die Elektronendichte ρ am bindungskritischen Punkt der C-H Bindung signifikant zu (PhMe_2CH : $\rho = 0.27569 \text{ e bohr}^{-3}$, **56**: $\rho = 0.21001 \text{ e bohr}^{-3}$, **57**: $\rho = 0.21818 \text{ e bohr}^{-3}$, **58**: $\rho = 0.23487 \text{ e bohr}^{-3}$). Im Vergleich zur Referenzverbindung PhCMe_2H ($q(\Omega)_\text{H} = -0.02$) ist die Ladungsdichte an H1 deutlich erhöht, entsprechend einem höheren hydridischen Charakter von H1. In der Reihe $\text{E} = \text{Si} > \text{Ge} > \text{Sn}$ nimmt die Ladungsdichte jedoch signifikant ab (Tabelle 3-10, **56**: $q(\Omega)_\text{H} = -0.27 \text{ e}$, **57**: $q(\Omega)_\text{H} = -0.21 \text{ e}$, **58**: $q(\Omega)_\text{H} = -0.17 \text{ e}$). Beides ist

diagnostisch für eine abnehmende Stärke der E-H Wechselwirkung, wodurch die C-H Bindung gleichzeitig an Stärke zunimmt.

a)



b)

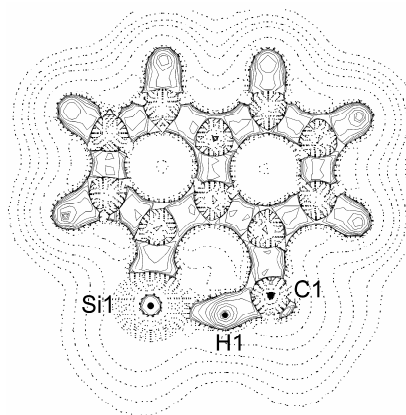
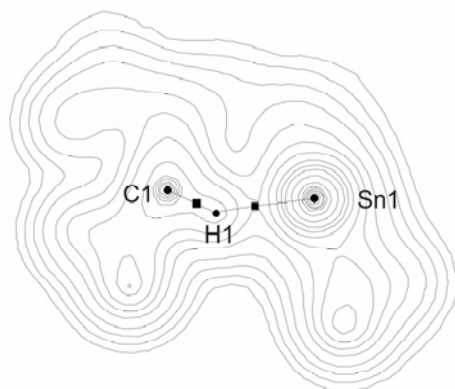


Abbildung 3-11: a) Konturliniendiagramm der Elektronendichteverteilung $\rho(r)$ von **56**. Schnittebene ist die Ebene, welche durch die Atome Si1-H1-C1 definiert ist. Kernpositionen sind als Kreis (●), bindungskritische Punkte als Quadrat (■) abgebildet. b) Konturliniendiagramm der Laplace-Funktion $-\nabla^2\rho(r)$ **56**. Schnittebene ist die Ebene, welche durch die Atome Si1-H1-C1 definiert ist. Kernpositionen sind als Kreis (●) abgebildet, positive Werte von $-\nabla^2\rho(r)$ durch durchgezogene Linien, negative Werte von $-\nabla^2\rho(r)$ durch gepunktete Linien.

a)



b)

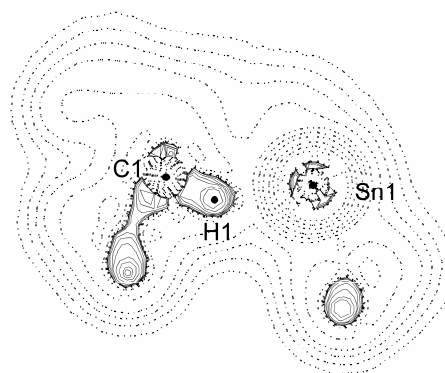


Abbildung 3-12: a) Konturliniendiagramm der Elektronendichteverteilung $\rho(r)$ von **58**. Schnittebene ist die Ebene, welche durch die Atome Sn1-H1-C1 definiert ist. Kernpositionen sind als Kreis (●), bindungskritische Punkte als Quadrat (■) abgebildet. b) Konturliniendiagramm der Laplace-Funktion $-\nabla^2\rho(r)$ in **58**. Schnittebene ist die Ebene, welche durch die Atome Sn1-H1-C1 definiert ist. Kernpositionen sind als Kreis (●) abgebildet, positive Werte von $-\nabla^2\rho(r)$ durch durchgezogene Linien, negative Werte von $-\nabla^2\rho(r)$ durch gepunktete Linien.

Auch anhand eines Vergleichs der Konturliniendiagramme der Laplaceverteilung $-\nabla^2\rho$ (Abbildung 3-12) wird die unterschiedlich stark ausgeprägte Wechselwirkung der C-H

Gruppe mit Sn1 im Kation **58** im Vergleich zu Si1 im Kation **56** deutlich. Die Ladungsanhäufung im Bereich der CHSi Brücke ist stark zum Siliciumatom hin deformiert, während die Ladungsverteilung im Bereich der C-H Bindung in **58** nur schwach zum Zinnatom hin polarisiert ist.

Tabelle 3-10: Berechnete AIM Parameter der bindungskritischen Punkte bcp_{E-H} in den Kationen **56–61**. Elektronendichten ρ sind in $e \text{ bohr}^{-3}$, Zahlenwerte von $-\nabla^2\rho$ in $e \text{ bohr}^{-5}$, Energiedichten $H(r)$ in hartree bohr^{-3} und Ladungen q in e angegeben.

	56	57	58	59	60	61
E'/E	C/Si	C/Ge	C/Sn	Si/Ge	Si/Sn	Ge/Sn
$\rho(bcp_{E'-H})$	0.21001	0.21818	0.23487	0.07888	0.08370	0.09157
$\rho(bcp_{E-H})$	0.05443	0.06636	0.03851	0.08826	0.06016	0.06253
$-\nabla^2\rho(bcp_{E'-H})$	0.13054	0.14328	0.16761	-0.03380	-0.03499	-0.02350
$-\nabla^2\rho(bcp_{E-H})$	-0.00909	-0.02118	-0.01835	-0.03009	-0.03028	-0.02975
$H(r)(bcp_{E'-H})$	-0.19064	-0.20506	-0.22396	-0.04017	-0.04418	-0.03978
$H(r)(bcp_{E-H})$	-0.02528	-0.02357	-0.00558	-0.03607	-0.01315	-0.01475
$q(\Omega)_H$	-0.27	-0.21	-0.17	-0.61	-0.64	-0.48

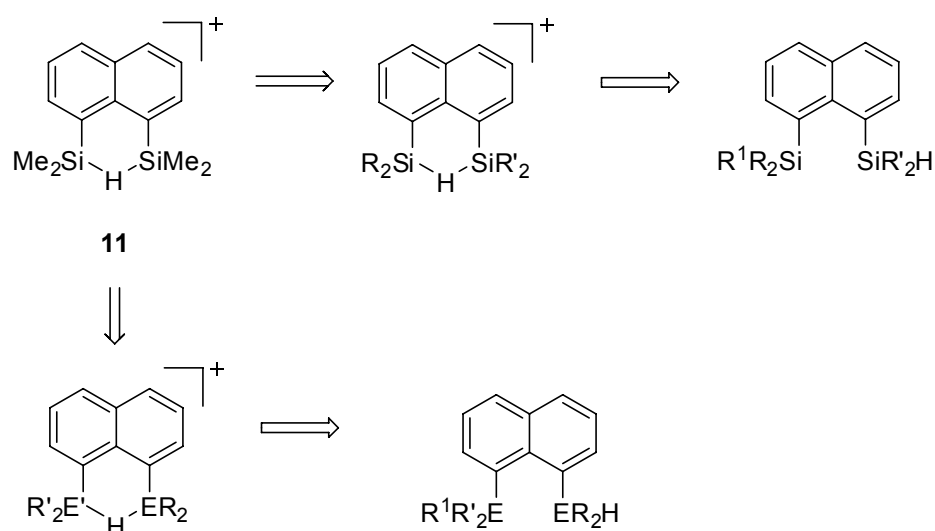
In Analogie dazu lassen sich auch die E-H Bindungen in den Kationen **59**, **60** und **61** charakterisieren. Beispielsweise ist die Elektronendichte am bindungskritischen Punkt $\rho(bcp_{Si-H})$ der Si-H Bindung in Kation **59** ($\rho = 0.07888 e \text{ bohr}^{-3}$) niedriger als in **60** ($\rho = 0.08370 e \text{ bohr}^{-3}$). Dies deutet darauf hin, dass die Ge-H Wechselwirkung in **59** signifikant stärker ist als die Sn-H Bindung in **60**. Verglichen werden kann dies mit einer wiederum niedrigeren Elektronendichte im symmetrischen Kation mit einer SiHSi Dreizentrenbindung **11** ($\rho(bcp_{Si-H}) = 0.07537 e \text{ bohr}^{-3}$), was in Übereinstimmung steht mit der stärkeren Si-H Wechselwirkung. Ähnlich ist die Situation bei einem Vergleich der Kationen **60**, **61** und **52**. Eine geringfügig höhere Elektronendichte $\rho(bcp_{Sn-H})$ in **52** ($\rho(bcp_{Sn-H}) = 0.06715 e \text{ bohr}^{-3}$) im Vergleich zu Kation **61** ($\rho(bcp_{Sn-H}) = 0.06253 e \text{ bohr}^{-3}$) und **60** ($\rho(bcp_{Sn-H}) = 0.06016 e \text{ bohr}^{-3}$) ist charakteristisch für die Bevorzugung der Si-H Bindung über die Ge-H bzw. Sn-H Bindung. Hervorzuheben ist weiterhin die stets negative lokale Energiedichte $H(r)$ an den bindungskritischen Punkten sämtlicher E-H Bindungen, wodurch diese als kovalente Bindungen⁹⁹ charakterisiert sind.

Abschließend kann festgehalten werden, dass die theoretische Analyse dem hier vorgestellten Strukturmotiv einer E'HE Gruppe mit unterschiedlichen Elementen E bzw. E' den Charakter einer Zweielektronen-Dreizentrenbindung, entsprechend einem Einfachminimumpotential, zuweist. Denkbare Strukturen ohne Ausbildung einer H-Brücke liegen energetisch höher. Innerhalb der Gruppe der vorgestellten Moleküle mit E'HE Dreizentrenbindung können klare Tendenzen bezüglich der Bindungsverhältnisse in den einzelnen E-H Bindungen und den daraus resultierenden Stabilisierungsenergien für die jeweiligen Kationen ausgemacht werden. Auf dieser Grundlage wurde beispielsweise ersichtlich, dass die Möglichkeit einer experimentelle Synthese und Charakterisierung von Kationen mit CHE Gruppe als fraglich erscheint, während das Kation mit einer SiHGe Dreizentrenbindung **59** mit dem bissilylierten Hydroniumion **11** hinsichtlich Bindungscharakteristika und Energetik der Dreizentrenbindung vergleichbar ist.

3.3.2.2 Experimentelle Arbeiten

3.3.2.2.1 Einführung und Synthesestrategie

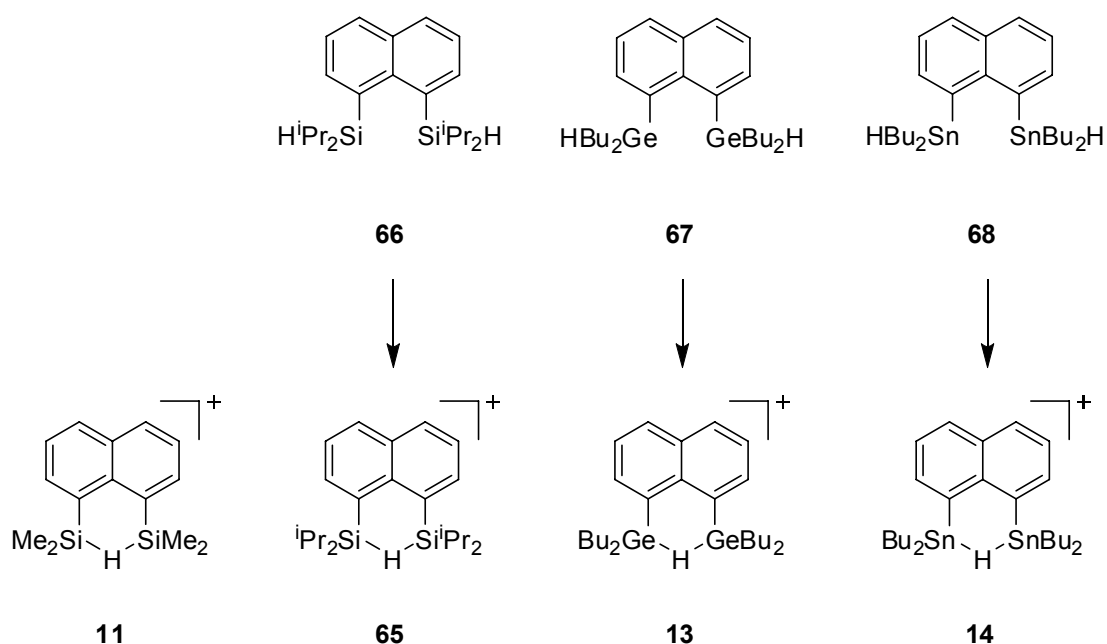
Ein Ziel der präparativen Arbeiten ist ausgehend von der Leitstruktur des Silylkations **11**^{69,134} vor allem eine Variation der Substituenten an den Silylgruppen sowie eine Ausweitung auf die höheren Homologen des Siliciums, also die Synthese und Charakterisierung von Germyl- und Stannylkationen. Ebenfalls sollen mögliche Vorläufermoleküle von Kationen, in denen unterschiedliche Elemente E an der Bildung der E'HE Brücke beteiligt sind, synthetisiert und deren Weiterreaktion zu den entsprechenden Kationen untersucht werden (Schema 3-13).



R, R' = Alkyl; R¹ = H, Allyl; E, E' = C - Sn

Schema 3-13.

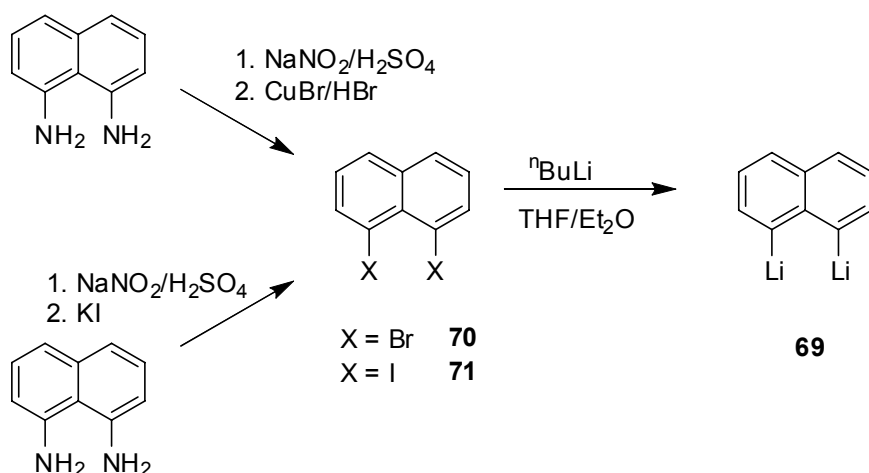
Durch einen Austausch der verhältnismäßig kleinen Methylgruppen an den Silylsubstituenten in **11** durch anspruchsvollere Gruppen wie beispielsweise Isopropylgruppen kann für das Hydroniumion **65** (Schema 3-14) bedingt durch die effektivere sterische Abschirmung der kationischen SiHSi Brücke eine nochmals gesteigerte Stabilität erwartet werden. Damit einhergehend ist eine verringerte Reaktivität zu vermuten, was insbesondere im Hinblick auf die Anwendung als Katalysatoren von enormem Vorteil sein dürfte. Ein mögliches Vorläufermolekül für **65** ist das Naphthylsilan **66**.



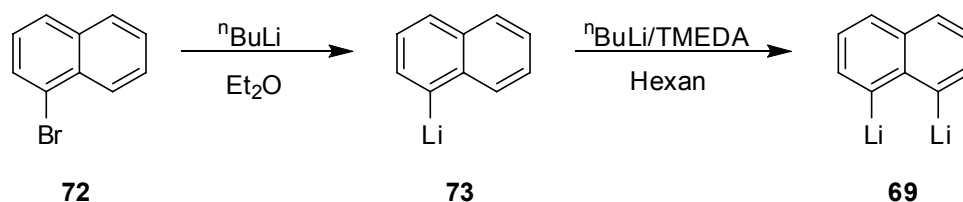
Schema 3-14.

Aufgrund ihrer im Vergleich zu **11** potentiell unterschiedlichen Reaktivität und Eigenschaften sind die bislang unbekannt höheren Homologen des Silylkations **11**, die hydridoverbrückten Germyl- und Stannylkationen **13** und **14** ebenfalls von hohem Interesse. Mögliche Vorläufermoleküle sind **67** bzw. **68**.

Peri-disubstituierte Naphthyllderivate können allgemein durch eine Metathesereaktion ausgehend von 1,8-Dilithionaphthalin (**69**) und einem Elementhalogenid dargestellt werden.¹³⁵ 1,8-Dilithionaphthalin kann entweder durch eine Metallierung von 1,8-Dibromnaphthalin (**70**)¹³⁵ oder 1,8-Diiodnaphthalin (**71**)^{136,137} mit Organolithiumreagenzien wie Butyllithium erhalten werden (Schema 3-15) oder über eine zweifache Metallierung von 1-Bromnaphthalin (**72**, Schema 3-16), welche über das Zwischenprodukt 1-Lithionaphthalin (**73**) verläuft.¹³⁸ Die Synthese von 1,8-Dibromnaphthalin geht von dem kommerziell erhältlichen 1,8-Diaminonaphthalin aus, welches in einer Sandmeyer-Reaktion zweifach diazotiert und mit Kupfer(I)-bromid zu 1,8-Dibromnaphthalin umgesetzt wird.¹³⁵ Zur Synthese von 1,8-Diiodnaphthalin wird Diaminonaphthalin zunächst zweifach diazotiert, danach mit Kaliumiodid umgesetzt.^{136,137}

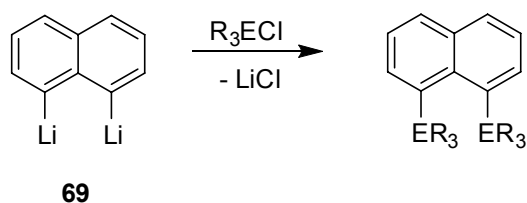


Schema 3-15.



Schema 3-16.

Durch die anschließende in-situ erfolgende Salzmetathese (Schema 3-17) mit Elementhalogeniden können Kohlenstoff-Element (Element = Si – Sn) Bindungen in einem Schritt geknüpft werden.



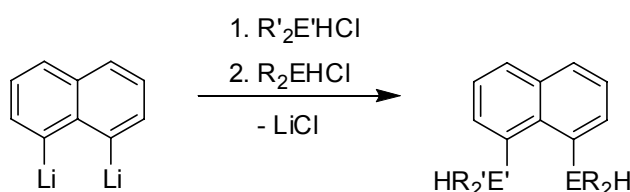
Schema 3-17.

Aufgrund der räumlichen Nähe, in die die Substituenten an der 1,8-Position durch das starre Molekülgerüst gezwungen werden, ist die direkte Salzmetathese jedoch auf die Synthese sterisch weniger überfrachteter Verbindungen beschränkt, wie 1,8-Bis(dimethylsilyl)naphthalin oder 1,8-Bis(diphenylsilyl)naphthalin.⁶⁹ Wie bereits in frühen Arbeiten von *Seyferth et al.*^{135,139} deutlich wurde, sind Verbindungen mit anspruchsvolleren Substituenten, wie beispielsweise Trimethylsilylgruppen, auf diesem Weg nicht zu synthetisieren.

Der Schwerpunkt der nachfolgenden Arbeiten zu symmetrischen Molekülen mit identischen Substituenten an 1,8-Position liegt auf der Untersuchung der möglichen Einführung von sterisch anspruchsvollen Diisopropylgruppen in den Vorläufermolekülen der Silylkationen sowie auf der Synthese und Charakterisierung von dibutylgermyl- und dibutylstannylsubstituierten Naphthylderivaten. Die Verwendung von dibutylsubstituierten Germanen und Stannanen findet seinen Grund vor allem in der kommerziellen Erhältlichkeit der entsprechenden Edukte.

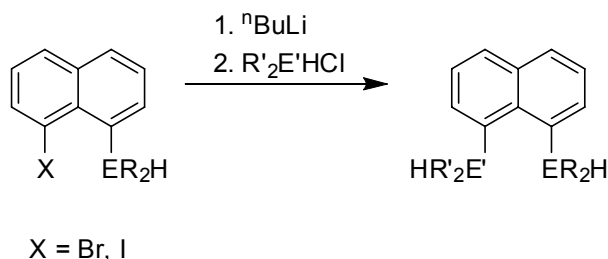
Zur Synthese von Naphthylderivaten, welche an *peri*-Position unterschiedliche Substituenten tragen, sind prinzipiell verschiedene Ansätze vorstellbar.

Die einfachste Methode besteht darin, eine Lösung von 1,8-Dilithionaphthalin nacheinander mit verschiedenen Elementhalogeniden des Typs R_2EHCli ohne Isolierung von Zwischenprodukten umzusetzen (Schema 3-18).



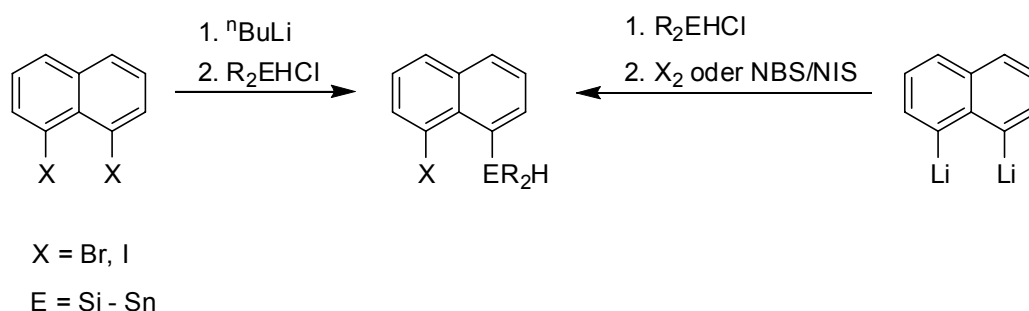
Schema 3-18.

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Synthese und Isolierung eines halogensubstituierten Zwischenprodukts, welches wie in Schema 3-19 gezeigt, in einem nächsten Schritt metalliert und in einer Metathesereaktion mit einem Elementhalogenid $R'_2E'HCl$ umgesetzt werden könnte. Vorteilhaft für diese Funktionalisierung ist die Verwendung von iodierten Naphthylderivaten. Wie von *Katz*^{140,141} beschrieben wurde, sind iodierte Arene unter mildereren Bedingungen zu metallieren als bromierte Arene, was eine Erhöhung der Selektivität der Funktionalisierung und somit eine Zurückdrängung der Bildung von Nebenprodukten zu Folge hat.



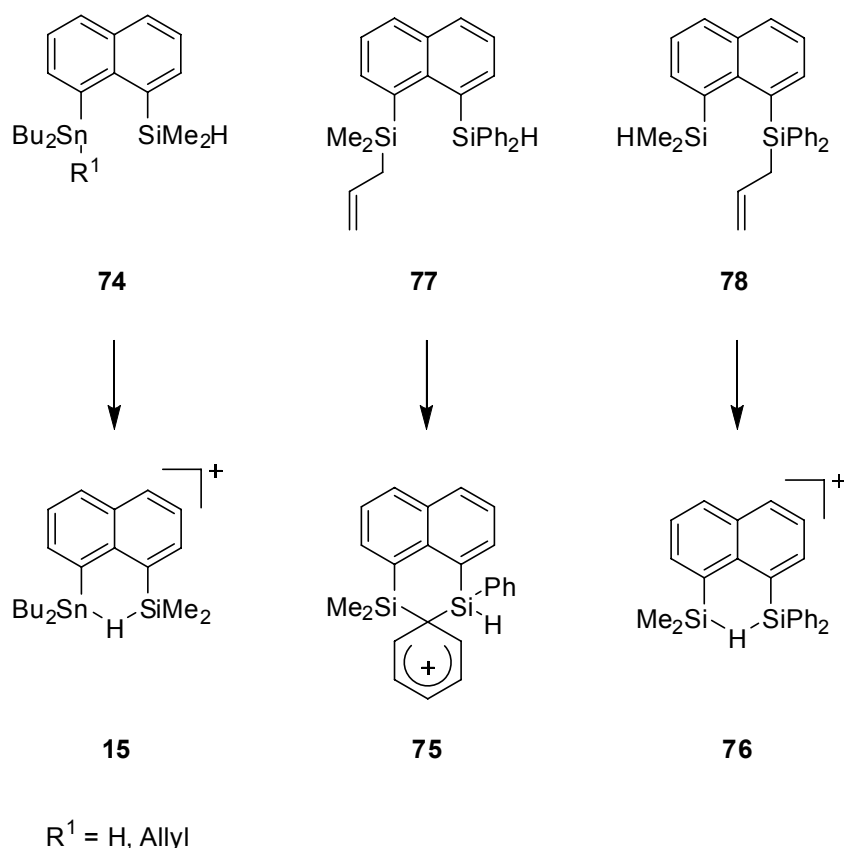
Schema 3-19.

Ein halogensubstituiertes Naphthylderivat könnte durch eine selektive einfache Metallierung und Funktionalisierung von 1,8-dihalogenierten Naphthylderivaten oder auch ausgehend von 1,8-Dilithionaphthalin durch eine in-situ ablaufende Reaktionsfolge aus Funktionalisierung und Metall-Halogen austausch erhalten werden (Schema 3-20). Für den Metall-Halogen austausch^{142,143} können als Reagenzien elementare Halogene (Br_2 , I_2), N-Halogensuccinimide (wie NBS) oder 1,2-dihalogenierte Alkane wie 1,2-Dibromethan¹⁴⁴ herangezogen werden.



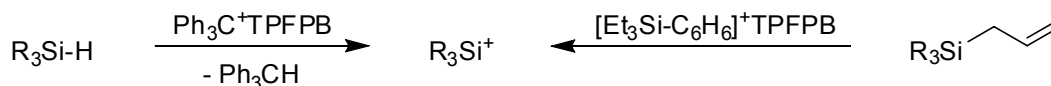
Schema 3-20.

Der Schwerpunkt der präparativen Arbeiten zu unsymmetrisch substituierten Naphthylderivaten (Schema 3-21) liegt zum einen auf der Synthese von Verbindungen mit Silyl- und Stannylsubstituenten in 1,8-Position wie **74**. Zur Untersuchung der Frage nach der selektiven Zugänglichkeit der Kationen **75** und **76** sind im Rahmen dieser Arbeit ebenso die Naphthylsilane **77** und **78** ein schwerpunktmäßig verfolgtes Syntheseziel.



Schema 3-21.

Die Synthese der Kationen selbst erfolgt prinzipiell durch Umsetzung der Prekursoren mit dem Hydridabstraktionsreagenz Trityl TFPFB in aromatischen Kohlenwasserstoffen als Lösemitteln (Schema 3-22).³²⁻³⁴ Als Produkt der Hydridtransferreaktion entsteht ausgehend von Silanen das unter den Reaktionsbedingungen inerte Triphenylmethan zusammen mit einem Silyliumion R_3Si^+ . Im Fall von Silanen mit sterisch anspruchsvollen Substituenten R führt die Hydridabstraktion nicht zur Bildung von Silyliumionen, anstelle dessen muss eine Allylgruppe als alternative Abgangsgruppe verwendet werden.¹⁴⁵



Schema 3-22.

Zudem eröffnen unterschiedliche Abgangsgruppen, welche auch eine unterschiedliche Reaktivität gegenüber Elektrophilen zeigen, die Möglichkeit, in komplexeren Silanen wie **77** oder **78**, ein intermediäres Silyliumion selektiv an der gewünschten Gruppe erzeugen zu können. Wie noch beschrieben wird (Kapitel 4), nimmt bedingt durch die besseren Donoreigenschaften von Arylgruppen in Kationen die Phenylgruppe stets die verbrückende Position ein.

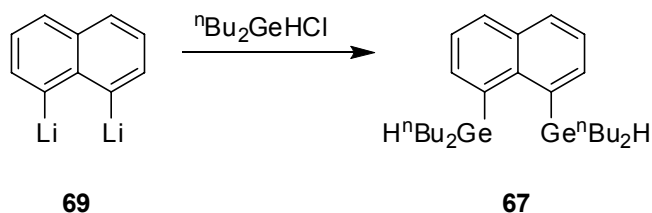
Ist es jedoch möglich, mittels der Wahl der Abgangsgruppe das intermediäre Silyliumion mit hoher Selektivität an der Diphenylsilylgruppe in **78** anstelle an der Dimethylsilylgruppe zu erzeugen, könnte ein thermodynamisch benachteiligtes hydridoverbrücktes Silylkation mit unterschiedlichen Substituenten an den Siliciumzentren **76** zugänglich werden.

3.3.2.2.2 Synthese und Charakterisierung von *peri*-disubstituierten Naphthylderivaten

3.3.2.2.2.1 Naphthylderivate mit an *peri*-Position identischen Substituenten

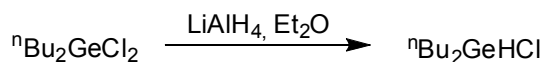
Synthese und Charakterisierung von 1,8-Bis(dibutylgermyl)naphthalin

Die Synthese von 1,8-Bis(dibutylgermyl)naphthalin **67** gelang über die Umsetzung von 1,8-Dilithionaphthalin mit Dibutylchlorgerman (Schema 3-23).



Schema 3-23.

Eine Möglichkeit, das benötigte Dibutylchlorgerman Bu_2GeHCl zu synthetisieren, besteht in der Reduktion von Dibutyldichlorgerman mittels Lithiumalanat in etherischer Lösung (Schema 3-24). Allerdings erwies sich diese Methode als problematisch, da das bei der Reduktion entstehende Produktgemisch destillativ nur schwer zu trennen war.



Schema 3-24.

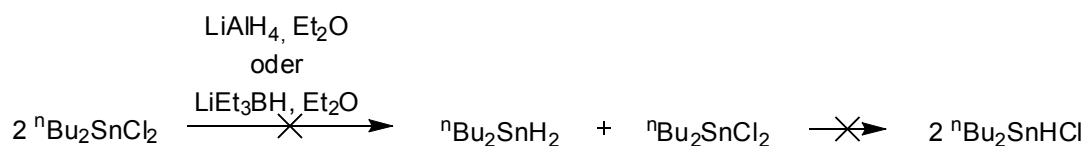
Daher konnte nur eine Mischung, welche als Hauptanteil Dibutylchlorgerman enthielt, in der nachfolgenden Salzmetathese umgesetzt werden. Die Zugabe des Dibutylchlorgermans zu einer Suspension von 1,8-Dilithionaphthalin in Diethylether erfolgt bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$, nach Beendigung der Reaktion wird wässrig aufgearbeitet. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung des erhaltenen Rohproduktes wurde das Organogerman **67** in geringer Ausbeute (16 %) als

farblose Flüssigkeit isoliert. Wie die Charakterisierung über Elementaranalyse, Massenspektroskopie, IR- sowie NMR-Spektroskopie zeigt, wurde das Produkt in hoher Reinheit erhalten.

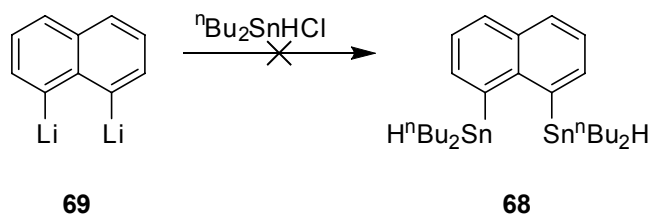
Charakteristisch für eine Identifizierung der synthetisierten Verbindung und für Vergleichszwecke sind vor allem das Signal der Ge-H Gruppe im ^1H NMR Spektrum bei $\delta^1\text{H} = 5.35$ sowie die Lage der Ge-H Streckschwingungsbande im IR Spektrum bei $\nu(\text{Ge-H}) = 2052 \text{ cm}^{-1}$. Auch die gemessenen charakteristischen ^{13}C NMR chemischen Verschiebungen bestätigen die vorgenommene strukturelle Zuordnung (für weitere spektroskopische Daten siehe Anhang, Kapitel 9.2.2.1).

Versuchte Synthese von 1,8-Bis(dibutylstannyl)naphthalin

Analog zur Darstellung von Dibutylchlorgerman wurden ebenso Versuche zur Darstellung von Dibutylchlorstannan (Schema 3-25) unternommen, welches nachfolgend zu 1,8-Bis(dibutylstannyl)naphthalin (Schema 3-26) umgesetzt werden sollte. Bekannt ist die Darstellung von Dibutylchlorstannan durch eine Komproportionierungsreaktion ausgehend von Dibutylstannan und Dibutyldichlorstannan, deren Mischung bei Raumtemperatur einen Gleichgewichtsanteil Dibutylchlorstannan enthält.¹⁴⁶⁻¹⁴⁸ Allerdings waren diese Versuche nicht erfolgreich, weder durch die Umsetzung von Dibutyldichlorstannan mit Lithiumalanat noch mit LiEt_3BH war Dibutylchlorstannan ($^n\text{Bu}_2\text{SnHCl}$) zu isolieren.

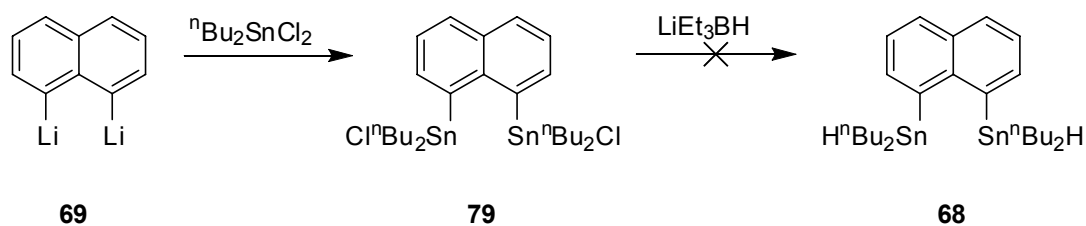


Schema 3-25.



Schema 3-26.

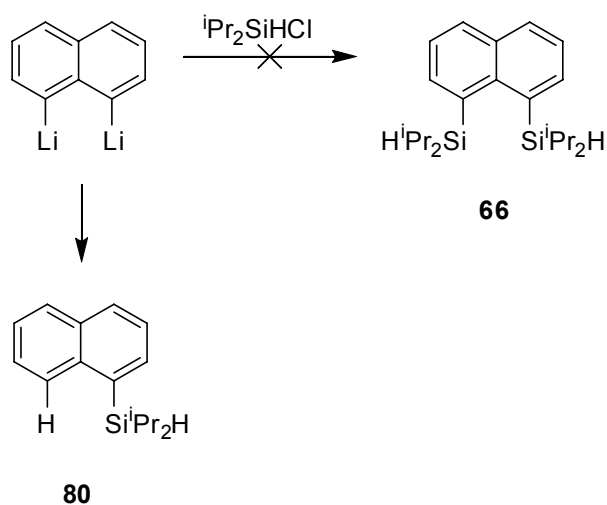
Alternativ dazu wurde nun versucht, 1,8-Dilithionaphthalin mit Dibutyldichlorstannan zu 1,8-Bis(dibutylchlorstannyl)naphthalin **79** umzusetzen (Schema 3-27). Das gewünschte Produkt 1,8-Bis(dibutylstannyl)naphthalin **68** könnte hieraus prinzipiell durch eine nachfolgende in-situ Reduktion mittels LiEt_3BH erhalten werden. Auch diese Versuche waren nicht erfolgreich, Verbindungen mit Sn-H Funktionalitäten wurden nicht erhalten. Möglicherweise hat im Reaktionsverlauf eine Oligomerisierung der Naphthylfragmente unter Ausbildung von Dibutylstannylbrücken stattgefunden.¹⁴⁹



Schema 3-27.

Versuchte Synthese von 1,8-Bis(diisopropylsilyl)naphthalin

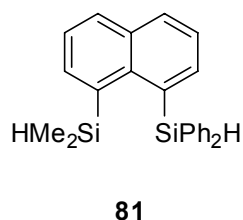
Der Versuch, 1,8-Bis(diisopropylsilyl)naphthalin **66** zu synthetisieren, war im Verlauf dieser Arbeit nicht erfolgreich. Setzt man eine Suspension von 1,8-Dilithionaphthalin in Diethylether mit einem Überschuss Diisopropylchlorsilan um, entsteht das gewünschte Produkt **66** lediglich in Spuren, das Hauptprodukt ist jedoch eine einfach silylierte Verbindung **80** (Schema 3-28).



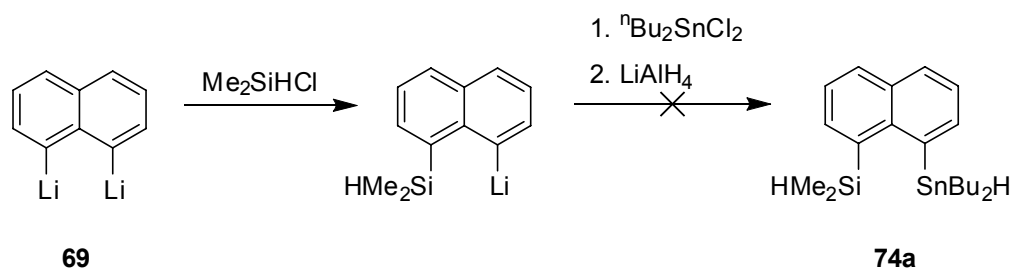
Schema 3-28.

3.3.2.2.2 Naphthylderivate mit an *peri*-Position unterschiedlichen Substituenten

Die Synthesestrategie, eine an 1,8-Position unterschiedliche Substitution von 1,8-Dilithionaphthalin durch eine aufeinander folgende Zugabe verschiedener Elementhalogenide zu erreichen (siehe Schema 3-18), war lediglich im Fall der Synthese von 1-Dimethylsilyl-8-diphenylsilylnaphthalin (**81**) erfolgreich (siehe Kapitel 4.2.2.1). Weitere Versuche, diese erfolgversprechende Synthesestrategie daraufhin zur Darstellung verschiedener unterschiedlich substituierter Verbindungen anzuwenden, blieben erfolglos.

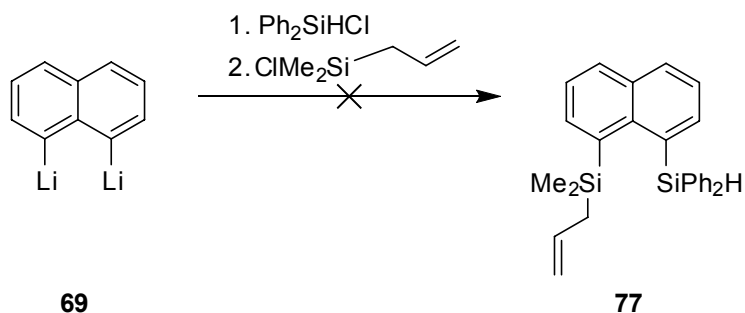


Beispielsweise konnte 1-Dimethylsilyl-8-dibutylstannylnaphthalin (**74a**) nicht isoliert werden. Zu dessen versuchter Synthese wurde Dilithionaphthalin mit Dimethylchlorsilan umgesetzt, Dibutyldichlorstannan zugegeben und in-situ mit Lithiumalanat reduziert (Schema 3-29).



Schema 3-29.

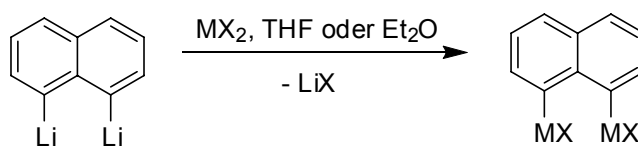
Bemerkenswerterweise scheinen allylsubstituierte Silane unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil zu sein. Wird zu Dilithionaphthalin-TMEDA in Diethylether nacheinander jeweils ein Äquivalent Diphenylchlorsilan und Allyldimethylchlorsilan zugegeben, können nach wässriger Aufarbeitung der Reaktionsmischung keinerlei NMR spektroskopischen Hinweise auf das Vorhandensein einer Allylgruppe gefunden werden. Entstandene Produkte wie **77** (Schema 3-30) konnten nicht identifiziert werden.



Schema 3-30.

Nächste Versuche hatten zum Ziel, die intrinsisch hohe Reaktivität der Organolithioverbindungen herabzusetzen und so eine Steigerung der Selektivität zusammen mit einer Zurückdrängung von Zersetzungsreaktionen zu bewirken.

Über einen Metallaustausch (Schema 3-31) durch Zugabe von Metallhalogeniden können hochreaktive Lithioverbindungen prinzipiell in weniger reaktive Organomagnesium- bzw. Organozinkverbindungen umgewandelt werden.¹⁵⁰

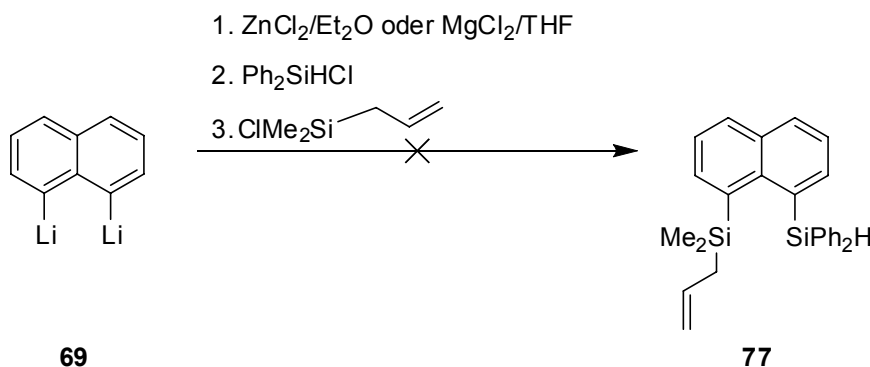


69

M = Mg, Zn; X = Cl, Br

Schema 3-31.

Dazu wurde Dilithionaphthalin-TMEDA mit einer 1.0 M Lösung von ZnCl_2 in Diethylether versetzt, anschließend mit Diphenylchlorsilan bzw. Allyldimethylchlorsilan umgesetzt. Auch Versuche zur Metathese nach einem Metallaustausch mit einer Lösung von Magnesiumchlorid in THF waren nicht erfolgreich (Schema 3-32).



69

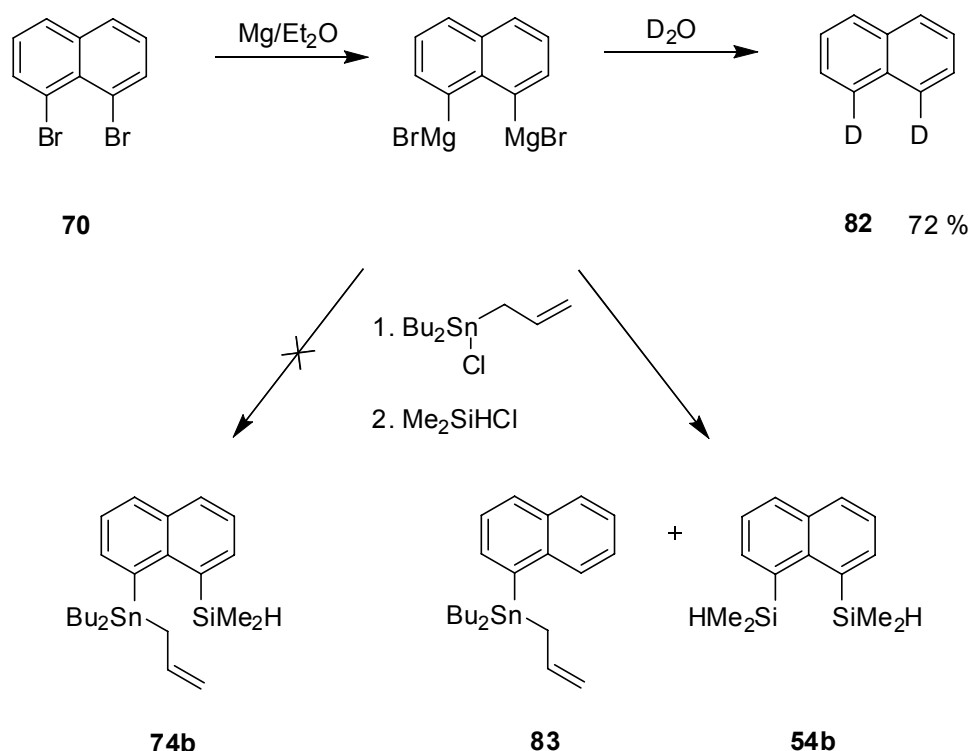
77

Schema 3-32.

Bekanntermaßen führt die Mischung von Organolithioverbindungen mit TMEDA nicht nur zu einer drastischen Erhöhung deren Reaktivität, sondern auch zu einer Erniedrigung deren thermischer Stabilität gegenüber Donor-Lösemitteln wie Ethern.^{142,143} Somit kann die Möglichkeit nicht ausgeschlossen werden, dass auch in diesen Versuchen die Anwesenheit von TMEDA zu einer frühzeitigen Zersetzung der Organolithiospezies führt. Aus diesem Grund wurde Dilithionaphthalin ausgehend von 1,8-Dibromonaphthalin TMEDA-frei erzeugt, und der Metallaustausch unter Bildung der Organomagnesiumspezies untersucht. Wie verschiedene Versuche zeigen konnten, führt auch diese Modifikation nicht zur erfolgreichen Synthese von an 1,8-Position unterschiedlich substituierten Naphthylderivaten.

Alternativ können Organomagnesiumverbindungen prinzipiell auch über eine Grignard-Reaktion ausgehend von Dibromnaphthalin synthetisiert werden. Zwar kann über eine Hydrolyse mittels D_2O die Entstehung der 1,8-Dimagnesiumverbindung in guten Ausbeuten (72 % iso-

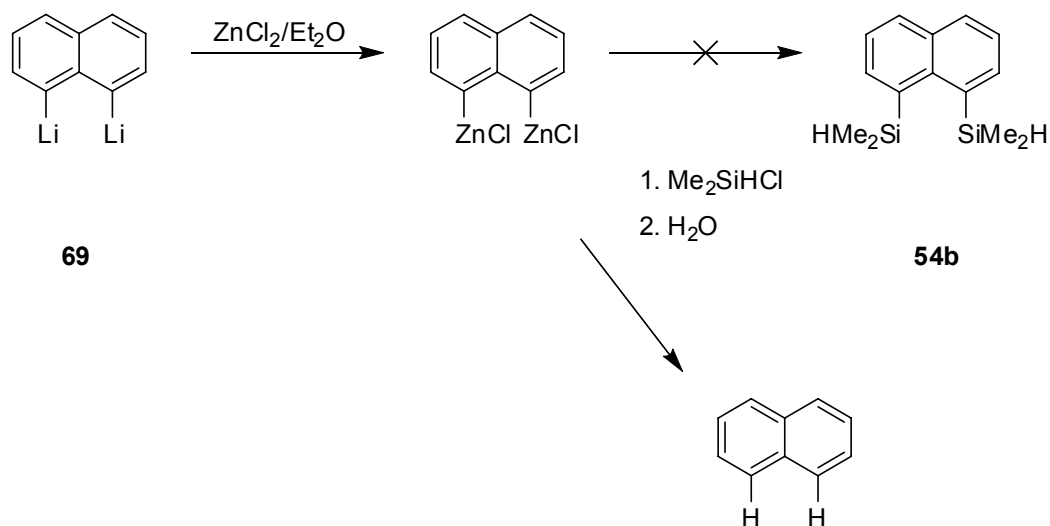
lierte Ausbeute **82**) bestätigt werden, allerdings wurde auch mithilfe dieser Strategie keine an 1,8-Position unterschiedliche Substitution des Naphthylgerüsts erreicht (Schema 3-33). Wird 1,8-Dimagnesonaphthalin mit Allyldibutylchlorstannan und Dimethylchlorsilan umgesetzt, kann nicht das erwartete Produkt **74b** isoliert werden. Anstelle dessen werden das symmetrisch substituierte 1,8-Bis(dimethylsilyl)naphthalin und das einfach substituierte 1-(Allyldibutylstannyl)naphthalin **83** nachgewiesen.



Schema 3-33.

In Testreaktionen kann die prinzipielle Eignung von Organozinkverbindungen abgeschätzt werden, Metathesereaktionen einzugehen. Zu diesem Zweck wird durch Umsetzung von Dilithionaphthalin-TMEDA mit Zinkchlorid in Diethylether eine Organozinkspezies erzeugt und diese in-situ mit einem Überschuss Dimethylchlorsilan versetzt (Schema 3-34). Entgegen den Erwartungen kann 1,8-Bis(dimethylsilyl)naphthalin nicht isoliert werden, anstelle dessen erhält man nach wässriger Aufarbeitung ausschließlich Naphthalin. Dies zeigt, dass die Nucleophilie der Organozinkverbindung gegenüber dem Chlorsilan nicht ausreichend für eine Bindungsknüpfung ist. Hydrolyse der offensichtlich erfolgreich entstandenen intakten Organozinkverbindung führt zum alleinigen Produkt Naphthalin. Eine direkte Hydrolyse der Organolithiospezies kann aufgrund deren hoher Reaktivität gegenüber Dimethylchlorsilan ausge-

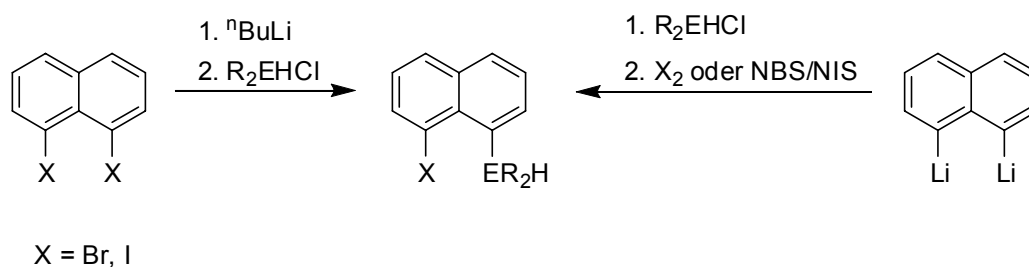
geschlossen werden, wie die beschriebene^{69,134} Synthese von 1,8-Bis(dimethylsilyl)naphthalin verdeutlicht.



Schema 3-34.

Somit kann festgestellt werden, dass die direkte, also ohne Isolierung von Zwischenprodukten durchgeführte zweifache Funktionalisierung von 1,8-Dilithionaphthalin nicht zu den erwünschten an 1,8-Position unterschiedlich substituierten Naphthylderivaten führt.

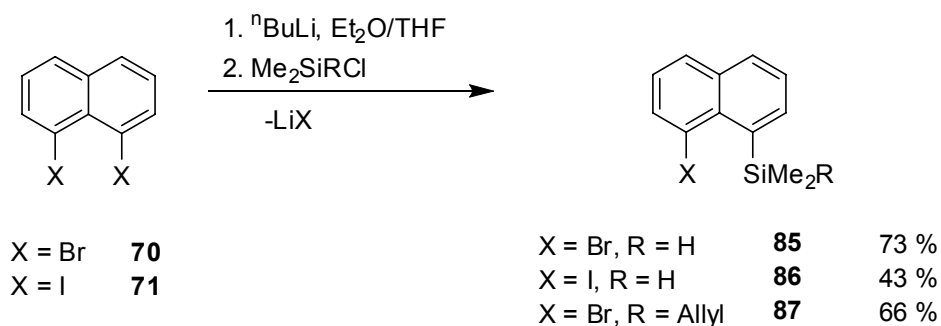
Daher sollen im Folgenden Untersuchungen zur Zweifachsubstitution mit Hilfe einer weiteren, bereits erwähnten, Synthesestrategie diskutiert werden. Diese verläuft über die Synthese und Isolierung elementsubstituierter Halogenonaphthylderivate (Schema 3-35, mitte), welche in nachfolgenden Schritten weiter funktionalisiert werden können.



Schema 3-35.

Synthese und Charakterisierung von 1-Brom-8-dimethylsilylnaphthalin, 1-Iod-8-dimethylsilylnaphthalin und 1-Brom-8-allyldimethylsilylnaphthalin

Durch Zugabe eines Äquivalents einer Lösung von *n*-Butyllithium zu einer Lösung von 1,8-Dibromnaphthalin oder 1,8-Diiodnaphthalin in Diethylether/THF (Mischungsverhältnis 1:1 bis 1:2) bei -60 °C und nachfolgender Zugabe eines Chlorsilans (Schema 3-36) können die Naphthylderivate **84** und **85** nach chromatographischer Aufreinigung in Form farbloser, öligere Flüssigkeiten in zufriedenstellenden Ausbeuten erhalten werden. Notwendig ist die Zugabe von THF, da sowohl **70** als auch **71** bei tiefer Temperatur in Diethylether nur schwer löslich sind.



Schema 3-36.

Ein analoges Vorgehen liefert 1-Brom-8-allyldimethylsilylnaphthalin (**86**) in etwas geringerer Ausbeute (66 %). Eindeutig identifiziert wurden die Verbindungen mittels ^1H , ^{13}C und ^{29}Si NMR Spektroskopie. Charakteristisch sind vor allem die für das Substitutionsmuster der Moleküle **84-86** typischen ^1H NMR chemischen Verschiebungen, wodurch eine besonders schnelle Identifikation der synthetisierten Verbindungen möglich wird. Verdeutlicht wird dies durch die in zusammengestellten NMR Daten.

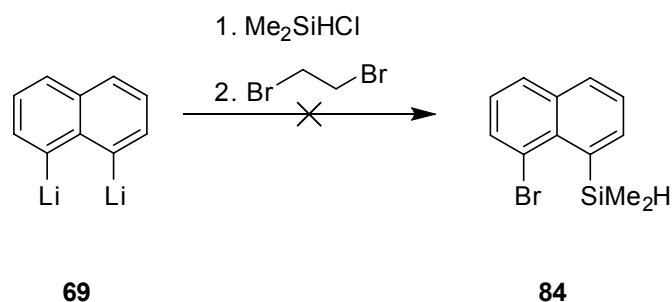
Tabelle 3-11: Experimentelle NMR Daten der Verbindungen **84–86**.

	84	86	85
$\delta^1\text{H}(\text{SiMe}_2)$	0.61	0.63	0.61
$\delta^1\text{H}(\text{SiR})$		2.17-2.21, CH ₂	
	5.48	4.93-5.05, CH ₂	5.93
		5.86-5.97, CH	
$\delta^1\text{H}(\text{ArH})$	6.82-6.88	6.82-6.89	6.65-6.71
$\delta^1\text{H}(\text{ArH})$	7.12-7.18	7.13-7.20	7.10-7.16
$\delta^1\text{H}(\text{ArH})$	7.41-7.45		
$\delta^1\text{H}(\text{ArH})$	7.49-7.53	7.42-7.51	7.42-7.47
$\delta^1\text{H}(\text{ArH})$	7.66-7.69	7.64-7.69	7.85-7.89
$\delta^1\text{H}(\text{ArH})$	7.95-7.98	7.90-7.93	8.10-8.13
$\delta^{29}\text{Si}(\text{SiMe}_2)$	-13.6	-3.9	
$\delta^{13}\text{C}(\text{SiMe}_2)$	1.1	2.64	

Nachteilig an dieser Synthesestrategie ist jedoch die Verwendung von 1,8-Dibromnaphthalin oder 1,8-Diiodnaphthalin als Edukte. Deren Synthesen laufen nur in sehr geringen Ausbeuten ab (etwa 20 %), zudem sind aufwändige Aufreinigungsschritte vonnöten, so dass die Verwendung des leicht und nahezu quantitativ zugänglichen 1,8-Dilithionaphthalin-TMEDA als Edukt als vorteilhaft erscheint.

Eine denkbare, bereits in Schema 3-20 beschriebene Syntheseroute verläuft ausgehend von Dilithionaphthalin-TMEDA über eine einfache Knüpfung einer Kohlenstoff-Element Bindung zu einem abschließenden in-situ Metall-Halogen Austausch mittels N-Bromsuccinimid, Dibromethan oder elementarem Iod.

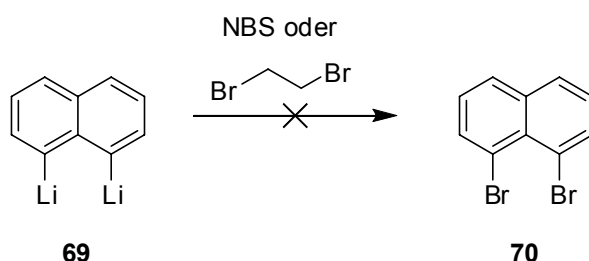
Zur versuchten Darstellung von 1-Brom-8-dimethylsilylnaphthalin **84** beispielsweise wird 1,8-Dilithionaphthalin-TMEDA in Diethylether bei -30 °C mit einem Äquivalent Dimethylchlorsilan versetzt und anschließend ein Überschuss an 1,2-Dibromethan zugegeben (Schema 3-37).



Schema 3-37.

Allerdings schlugen alle Versuche fehl, auf diesem Weg die bereits bekannten Verbindungen **84** oder **85** zu synthetisieren, in keinem der durchgeführten Experimente wurden NMR spektroskopische Hinweise auf das Vorhandensein der gewünschten Produkte erhalten.

Um nun mögliche Rationalisierungen für das Fehlschlagen dieser Darstellungsmethode zu finden, wurden verschiedene Testreaktionen durchgeführt, welche die Darstellung von Dibromnaphthalin ausgehend von Dilithionaphthalin-TMEDA unter Verwendung von NBS oder Dibromethan zum Ziel hatten (Schema 3-38). Die Ergebnisse dieser Versuche deuten eindeutig darauf hin, dass entgegen literaturbeschriebener Synthesen¹⁴²⁻¹⁴⁴ in diesen Fällen ein Metall-Halogen-Austausch nicht abgelaufen ist.



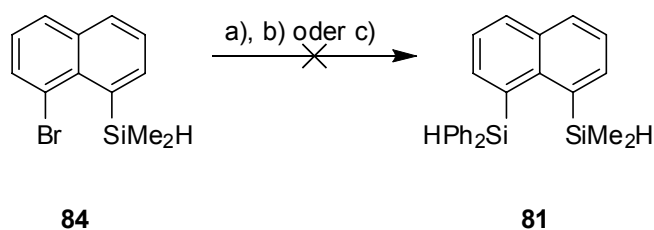
Schema 3-38.

Nach der erfolgreichen Synthese der halogensubstituierten Zwischenprodukte **84** und **85** bestand das anschließende Ziel in einer weiteren Funktionalisierung dieser Verbindungen hin zu den erwünschten, an 1,8-Position mit unterschiedlichen Gruppen substituierten, Zielverbindungen (siehe Schema 3-21).

Für eine solche Funktionalisierung ist zunächst eine Umwandlung der Kohlenstoff-Halogen Bindung in eine Kohlenstoff-Metall Bindung notwendig, welche auf verschiedenen Wegen erfolgen kann. Zum einen kann eine Metallierung mittels Butyllithium durchgeführt werden, zum anderen ist eine direkte Metallierung durch Reaktion mit elementaren Metallen wie Li-

thium oder Magnesium denkbar. Im Anschluss daran kann durch eine Metathesereaktion mit Elementhalogeniden weiter funktionalisiert werden.

Um anhand der Synthese einer bereits bekannten Verbindung die Reaktionsbedingungen optimieren zu können, wurden zunächst Testreaktionen durchgeführt, mit dem Ziel, die erfolgreiche Synthese von 1-Dimethylsilyl-8-diphenylsilylnaphthalin (**81**) mittels Funktionalisierung von 1-Brom-8-dimethylsilylnaphthalin (**84**) zu reproduzieren (Schema 3-39). Die Metallierung mit einem Äquivalent *n*-Butyllithium erfolgte bei -90 °C in THF, nach 30 Minuten gefolgt von der Zugabe von Diphenylchlorsilan. Allerdings wurde nach wässriger Aufarbeitung ein komplexes, durch Säulenchromatographie nicht aufzureinigendes Produktgemisch erhalten, eindeutige Hinweise auf die Bildung des erwünschten Produkts konnten nicht gefunden werden.



Schema 3-39. Versuchte Synthese von 1-Dimethylsilyl-8-diphenylsilylnaphthalin (**81**). a) 1. *n*-Butyllithium/THF, -90°C, 2. Ph₂SiHCl. b) 1. Mg/Et₂O, 5 Stunden Rückfluss, 2. Ph₂SiHCl. c) 1. Li/Et₂O, 1 Stunde Raumtemperatur, 2. Ph₂SiHCl.

Um das hochreaktive *n*-Butyllithium und damit möglicherweise Neben- bzw. Zersetzungsreaktionen zu vermeiden, hatten darauf folgende Experimente den direkten Halogen-Metallaustausch in **84** mittels elementarer Metalle zum Thema. In einer typischen Umsetzung wurde ein Überschuss metallischen Lithiums oder Magnesiums mit **84** in Diethylether zur Reaktion gebracht. Bei der Metallierung mittels Magnesium wurde die Organomagnesiumverbindung nach 5 Stunden unter Erhitzen zum Rückfluss mit einem Äquivalent Diphenylchlorsilan versetzt und nach 10 Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur wässrig aufgearbeitet. Bei der Metallierung mit Lithium entsteht eine tiefrote Lösung, welche nach einer Stunde bei Raumtemperatur mit einem Äquivalent Diphenylchlorsilan versetzt wurde. Allerdings führten auch diese Modifikationen nicht zur Bildung des gewünschten Produkts **81**.

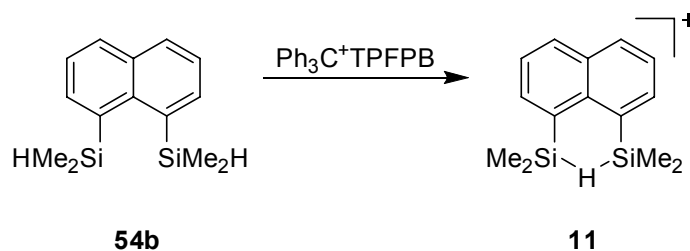
Auch über eine Funktionalisierung von 1-Iod-8-dimethylsilylnaphthalin, welches wie bereits erwähnt^{140,141} prinzipiell unter milderer Bedingungen und daher mit gesteigerter Selektivität zu lithieren ist als die analoge Bromverbindung **84**, war es nicht möglich, das gewünschte Produkt 1-Dimethylsilyl-8-diphenylsilylnaphthalin (**81**) zu isolieren. Der Halogen-Metallaus-

tausch wurde analog zur Umsetzung von **84** durch Reaktion mit einem Äquivalent *n*-Butyllithium bei -80 °C in Diethylether durchgeführt, nach 30 Minuten durch Zugabe von Diphenylchlorsilan weiter umgesetzt. Hinweise auf die Bildung des gewünschten Produkts waren nicht zu erkennen.

3.3.2.2.3 Synthese und Charakterisierung der hydridoverbrückten Kationen

Synthese und Charakterisierung des bissilylierten Hydroniumions **11**

Die Hydridabstraktion vom Naphthylsilan **54b** führt, wie bereits beschrieben,^{69,134} zu einem außergewöhnlich stabilen Silylkation mit einer SiHSi Zweielektronen-Dreizentrenbindung (Schema 3-40).



Schema 3-40.

Charakteristisch für **11** ist eine im Vergleich zum Vorläufermolekül zu deutlich tieferem Feld verschobene Resonanz im ²⁹Si NMR Spektrum ($\delta^{29}\text{Si} = 54.4$, $\Delta\delta^{29}\text{Si} = 74.0$), welche mit einer relativ kleinen Kopplungskonstante von $^1J_{\text{Si-H}} = 46$ Hz zu einem Dublett aufgespalten ist. Verglichen werden kann dieser Zahlenwert mit einer Kopplungskonstante im Naphthylsilan **54b** von $^1J_{\text{Si-H}} = 193$ Hz. Im ¹H NMR ist das Signal des verbrückenden H-Atoms bei vergleichsweise hohem Feld zu finden ($\delta^1\text{H} = 3.34$, $\Delta\delta^1\text{H} = -1.85$).

Durch Umkristallisation aus Hexafluorbenzol wurden farblose, für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **11**-TPFPB erhalten. Die asymmetrische Einheit (Abbildung 3-13) enthält neben dem Kation **11** und dem wenig nucleophilen Gegenion ein Molekül Hexafluorbenzol. Direkte Wechselwirkungen zwischen Anion und Kationen sind nicht vorhanden, der kleinste Anion-Kation Abstand liegt bei 326.6(5) pm (zwischen F und C1). Ebenso wenig sind direkte Kontakte zwischen dem Kation und dem Molekül Hexafluorbenzol vorhanden, wie der kleinste Kation-Hexafluorbenzol Abstand von 325.0(8) pm (zwischen F und C1) zeigt. Die relativ kleinen Abstände sind möglicherweise durch die Ausbildung von π - π Wechsel-

wirkungen zwischen dem Naphthylgerüst des Kations und dem Anion bzw. dem Molekül Hexafluorbenzol zu erklären.¹⁵¹

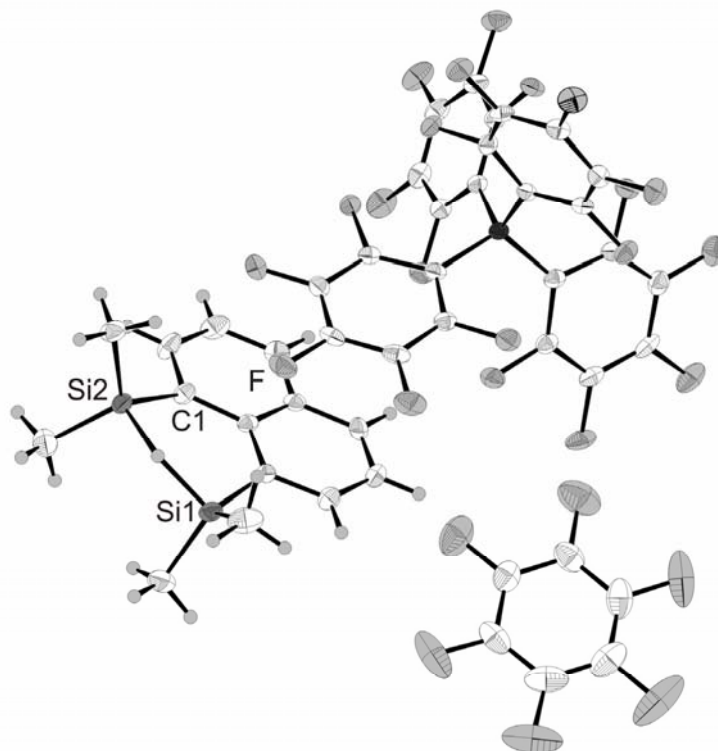
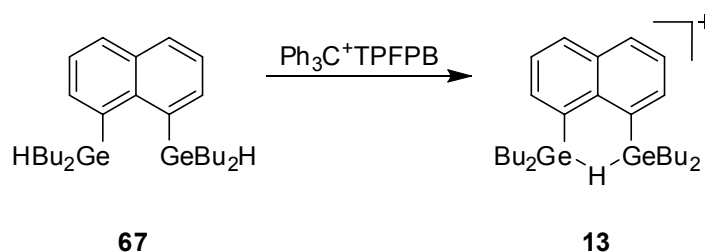


Abbildung 3-13: Die asymmetrische Einheit enthält das Kation **11**, das wenig nucleophile Gegenion und ein Molekül Hexafluorbenzol. Thermische Ellipsoide 30 % Wahrscheinlichkeit. Farbschema: C weiß, Si dunkelgrau, F hellgrau, H hellgrau, ohne Ellipsoide.

In der Molekülstruktur von Kation **11** im Festkörper (Abbildung 3-14) sind beide Siliciumatome vierfach koordiniert. Die Summe der Bindungswinkel $\sum\alpha(\text{Si})$ zwischen dem Siliciumatom und den benachbarten Kohlenstoffatomen zeigen signifikante Abweichungen von der idealen tetraedrischen Koordination. Mit $\sum\alpha(\text{Si}) = 345.4^\circ$ bzw. $\sum\alpha(\text{Si}) = 346.7^\circ$ liegt die Winkelsumme zwischen den für eine ideale tetraedrische Umgebung ($\sum\alpha(\text{Si}) = 328.4^\circ$) und den für eine trigonal-planare Koordination ($\sum\alpha(\text{Si}) = 360^\circ$) zu erwartenden Werten. Ähnlich große Winkelsummen $\sum\alpha(\text{Si})$ wurden bereits für Komplexe von Silyliumionen mit Lösemittelmolekülen ($\sum\alpha(\text{Si}) = 341.4(5)^\circ$ bzw. $\sum\alpha(\text{Si}) = 342.6(5)^\circ$ für $\text{Et}_3\text{SiC}_7\text{H}_8$)^{18,20} oder mit Anionen ($\sum\alpha(\text{Si}) = 345.0(10)^\circ$ bzw. $\sum\alpha(\text{Si}) = 349.0(9)^\circ$ beispielsweise für $[\text{Et}_3\text{Si}][\text{Br}_6\text{CB}_{11}\text{H}_6]$)¹⁵² oder auch für ein nahezu lineares hydridoverbrücktes Silylkation ($\sum\alpha(\text{Si}) = 350.1^\circ$)¹²⁵ gefunden.

Synthese und Charakterisierung des Gernylkations **13**

Nicht nur hydridoverbrückte Disilylkationen können auf diesem Weg synthetisiert werden, sondern auch ein Molekül mit GeHGe Zweielektronen-Dreizentrenbindung **13** wurde durch Hydridabstraktion ausgehend von dem Vorläufermolekül **67** synthetisiert und charakterisiert (Schema 3-41). Im Gegensatz zu Silylkation **11**, wo nicht zuletzt die ^{29}Si NMR Spektroskopie zahlreiche Informationen bezüglich dessen Identität liefern konnte, macht das Fehlen eines für die Routine-NMR Spektroskopie geeigneten Germanium-Isotops¹⁵³ die Charakterisierung von **13** etwas schwieriger. Über das ^1H NMR Spektrum sowie das ^{13}C NMR Spektrum in Kombination mit einem Vergleich mit den NMR spektroskopischen Charakteristika des Silylkations **11** ist es trotzdem möglich, die Bildung eines Moleküls mit GeHGe Brücke **13** zu belegen.



Schema 3-41.

Ein relativ breites Signal ohne aufgelöste Kopplungen im ^1H NMR Spektrum (Abbildung 3-15) bei $\delta^1\text{H} = 1.91$ konnte mithilfe zweidimensionaler Korrelationsspektroskopie dem verbrückenden H-Atom in **13** zugeordnet werden. Damit ist die Hochfeldverschiebung der Ge-H Resonanz mit $\Delta\delta^1\text{H} = -3.34$ deutlich größer als für das Silylkation **11** ($\Delta\delta^1\text{H} = -1.85$).

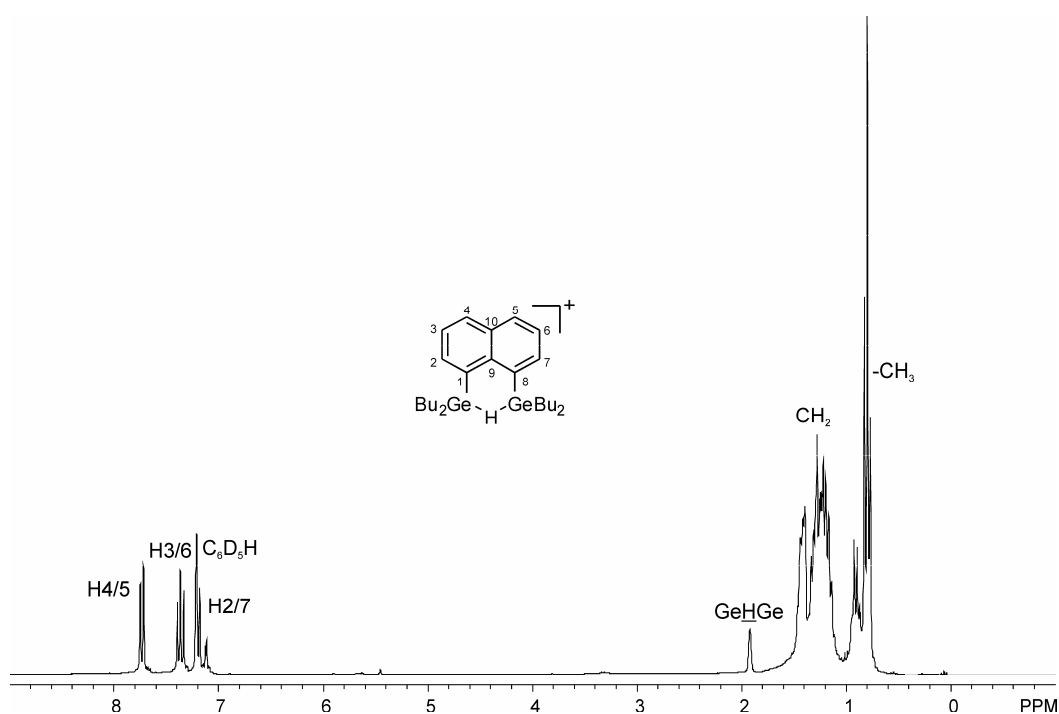


Abbildung 3-15: 250.131 MHz ^1H NMR Spektrum des Germylkations **13**, gemessen in Benzol- d_6 bei $T = 303$ K.

Tabelle 3-12: Experimentelle NMR chemische Verschiebungen des Silans **54b**, des Germans **67** sowie der Kationen **11** und **13**.

	54b	11	67	13 ^[a]	13 ^[b]
$\delta^1\text{H}(\text{E-H})$	5.29	3.34	5.35	1.91	1.87
$\delta^{13}\text{C}(\text{C1/8})$	138.3	126.4	139.9	134.9	135.1
$\delta^{13}\text{C}(\text{C2/7})$	131.5	133.8	130.9	132.4	132.6
$\delta^{13}\text{C}(\text{C3/6})$	124.7	126.6	124.6	126.4	126.5
$\delta^{13}\text{C}(\text{C4/5})$	136.0	134.3	135.8	133.4	133.6
$\delta^{13}\text{C}(\text{C9})$	142.0	137.6	142.9	138.5	138.7
$\delta^{13}\text{C}(\text{C10})$	134.3	133.2	135.1	131.5	131.6

[a] Gemessen in Benzol- d_6 bei $T = 303$ K. [b] Gemessen in Toluol- d_8 bei $T = 303$ K.

Wie in Tabelle 3-12 zusammengefasst ist, ändert sich das ^{13}C NMR Spektrum von **67** bei der Hydridabstraktion unter Bildung von **13** signifikant. Eine deutliche Abschirmung der Kohlenstoffatome C1/8 ($\Delta\delta^{13}\text{C} = -5.0$), C9 ($\Delta\delta^{13}\text{C} = -4.4$) und C10 ($\Delta\delta^{13}\text{C} = -3.6$) in **13** geht einher

mit einer schwachen Entschirmung von C2/7 ($\Delta\delta^{13}\text{C} = +1.5$) und C3/6 ($\Delta\delta^{13}\text{C} = +1.8$). Das beobachtete charakteristische ^{13}C NMR chemische Verschiebungsmuster ist zu dem des Silylkations **11** sehr ähnlich, deutlichster Unterschied ist die bei dem Germylkation **13** geringere Abschirmung von C1/8. Messungen in Toluol- d_8 zeigen zudem eine nur sehr geringe Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen vom Lösemittel, so dass direkte kovalente Kation-Solvens Wechselwirkungen ausgeschlossen werden können. Auch dieses Kation zeigt eine mit **11** vergleichbar hohe thermische Stabilität.

Es gelang trotz mehrerer Versuche nicht, durch zuvor bereits erfolgreich zur Kristallisation angewandte Lösemittel bzw. Verfahren wie dem Abkühlen von Mischungen in Toluol oder Hexafluorbenzol bei verschiedenen Temperaturen, vom Salz **13**-TPFPB für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle zu erhalten, um so Aussagen über die Molekülstruktur im Festkörper treffen zu können.

3.4 Zusammenfassung

Die Ergebnisse der quantenmechanischen Rechnungen zu bidentaten Lewis-Säuren der Gruppe 13 mit *peri*-substituierten Naphthylgerüsten (siehe Kapitel 3.1) geben anhand im Vergleich zu einzähnigen Lewis-Säuren signifikant erhöhter Hydridaffinitäten eine eindeutige Rechtfertigung für den häufig verwendeten Begriff des Hydridschwamms. Eine Ausnahme bildet hier das 1,8-Bis(dimethylindanyl)naphthalin, dessen geringe Hydridaffinität vermutlich eine Folge der inhärent schwachen In-H Bindung ist. Die Produkte der Hydridaufnahme, die Anionen **21-24**, wurden anhand topologischer Analysen der Elektronendichteverteilung als Moleküle mit Zweielektronen-Dreizentrenbindungen charakterisiert.

In der Klasse der Organoelementkationen der Gruppe 14 sind Verbindungen mit symmetrischen EHE Zweielektronen-Dreizentrenbindungen mit einem *peri*-Naphthylgerüst lediglich von den höheren Homologen des Kohlenstoffs zugänglich, wie sowohl aus experimentellen als auch theoretischen Arbeiten deutlich wurde (siehe Kapitel 3.3). Während das Carbokation den Rechnungen zufolge eine lokalisierte Struktur ohne Zweielektronen-Dreizentrenwechselwirkung einnimmt (vergleiche experimentelle Arbeiten von *Suzuki et al.*¹²⁰), konnten dessen höhere Homologen, das Silylkation **11** und das Germylkation **13** synthetisiert und experimentell charakterisiert sowie unterstützt durch quantenmechanische Rechnungen als symmetrische Verbindungen mit EHE Dreizentrenbindungen klassifiziert werden. Für das bislang

noch nicht synthetisierte Stannylkation **14** kann anhand der quantenmechanischen Rechnungen eine ähnlich hohe Stabilität erwartet werden wie für **11** bzw. **13**.

Für Organoelementkationen, in denen verschiedene Elemente an der E'HE Brücke beteiligt sind, lassen sich in Abhängigkeit von E beträchtliche Unterschiede erwarten. Während Verbindungen der schweren Elemente hinsichtlich der Bindungsverhältnisse und Energetik der Dreizentrenwechselwirkung nur graduelle Unterschiede zum symmetrischen Silyl-, oder Germylkation zeigen, weisen Kationen mit CHE Gruppen lediglich 10–30 % der Stabilisierungsenergie der höheren Homologen sowie deutlich abgeschwächte H-E Wechselwirkungen auf. Dies lässt eine experimentelle Zugänglichkeit von Kationen mit CHE Gruppen als fraglich erscheinen.

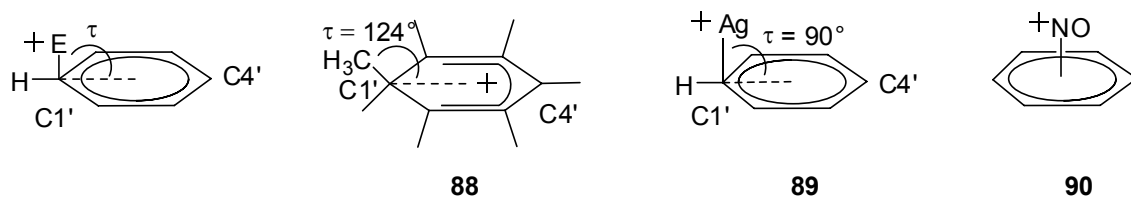
Allerdings gelang es im Verlauf der experimentellen Arbeiten nicht, mögliche Vorläufermoleküle derartiger unsymmetrischer Kationen zu synthetisieren, so dass eine experimentelle Verifikation der aufgrund der theoretischen Untersuchungen getroffenen Vorhersagen nicht erfolgen konnte.

Die theoretischen Untersuchungen zu Molekülen mit TrHE Gruppen (siehe Kapitel 3.2) lassen für diese Verbindungsklasse ebenfalls interessante Eigenschaften erwarten. Wie durch topologische Analysen mittels des *Atoms-In-Molecules* Modells gezeigt werden konnte, hat die direkte räumliche Nähe der lewissauren TrMe_2 Gruppe zur EMe_2H Gruppe eine signifikante Schwächung der E-H Bindung und somit auch deren Aktivierung zur Folge. C-H Bindungen werden im Gegensatz zu Si-H, Ge-H und Sn-H Bindungen nur geringfügig aktiviert. Besonders effektive Akzeptoren sind die schwereren Vertreter der Gruppe 13 Elemente, also Al und Ga, während Borane eine vergleichsweise geringe Schwächung von E-H Bindungen zur Folge haben.

4 Bissilylierte Areniumionen

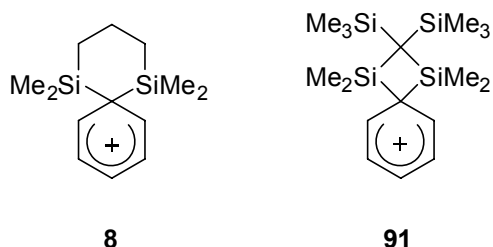
4.1 Einführung

Die Art der Wechselwirkung von intermediären Silyliumionen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen ist seit den frühen Arbeiten von *Lambert et al.*,^{18,20} die die Existenz eines freien, also trigonal-planar koordinierten, Silyliumions Et_3Si^+ in kondensierter Phase unter Verwendung von Toluol als Lösemittel vermutet hatte, Gegenstand intensiver Diskussionen. Nachfolgende Arbeiten wiesen jedoch darauf hin, dass eine nicht zu vernachlässigende Wechselwirkung zwischen dem Triethylsilylium-Baustein und dem Solvens vorhanden ist.^{19,21,22,24,154-156} Ein erster Hinweis darauf ist bereits der von *Lambert* selbst erhaltenen Molekülstruktur des Kations **87** im Salz $[\text{Et}_3\text{Si-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3]^+\text{TPFPB}$ zu entnehmen. In dieser sprechen eine signifikante Pyramidalisierung des Siliciumatoms und ein Si-C Abstand von 219.5 pm gegen die Formulierung des erhaltenen Produktes als freies Triethylsilyliumion. Zugleich waren die strukturellen Charakteristika einer angestrebten eindeutigen Klassifizierung, ob ein Areniumion mit einem σ -gebundenen Substituenten oder ein π -Komplex vorliegt, hinderlich. Ein zentraler Punkt in dieser Diskussion ist der Winkel τ , der durch das Elektrophil E^+ , das *ipso*-Kohlenstoffatom $\text{C}1'$ sowie das *para*-Kohlenstoffatom $\text{C}4'$ definiert ist (Schema 4-1). Während klassische σ -Komplexe durch weite Winkel τ gekennzeichnet sind, weisen π -Komplexe deutlich spitzere Winkel auf. Beispielhaft für σ -Komplexe sind alkylierte oder protonierte Areniumionen wie das Heptamethylbenzeniumion **88**, in dessen Molekülstruktur der Substituent mit $\tau = 124^\circ$ relativ zur Ringebene abgewinkelt ist. In verschiedenen protonierten Areniumionen wurden Winkel τ von 116° bis 142° gefunden.¹⁵⁷⁻¹⁵⁹ Als prototypische π -Komplexe wurden der Ag^+ -Komplex des Benzols **89**, in dem mit $\tau = 90^\circ$ das Kation direkt oberhalb des benachbarten Kohlenstoffatoms $\text{C}1'$ positioniert ist,¹⁶⁰ oder aber auch der Nitrosylium-Komplex des Hexamethylbenzols, erkannt. Im Nitrosylium-Komplex **90** befindet sich das Stickstoffatom des NO^+ -Liganden oberhalb der Ringebene.¹⁶¹ Ausgehend von diesen strukturellen Charakteristika ist nach Arbeiten von *Reed et al.*¹⁶² der Triethylsilylkomplex des Toluols mit $\tau = 103.5(6)^\circ$ in ein Kontinuum zwischen den Extremfällen des σ -Komplexes und des π -Komplexes einzuordnen.



Schema 4-1.

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur intramolekularen Stabilisierung von transienten Silyliumionen wurden in unserer Arbeitsgruppe eine Reihe von bissilylierten Areniumionen wie **8** synthetisiert und NMR spektroskopisch charakterisiert.⁶⁵ Anhand der kombinierten experimentellen und quantenchemischen Ergebnisse konnten **8** und dessen Derivate als Beispiele für silylierte Areniumionen, also klassische σ -Komplexe, klassifiziert werden.



Lickiss et al.¹²⁴ konnten das TPFPB-Salz des Kations **91** in Form für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristalle aus einer komplexen Mischung von sich im Gleichgewicht befindlichen Spezies erhalten. Eindeutige NMR spektroskopische Daten von **91** sind aus diesem Grund nicht verfügbar. Auf der Basis von strukturellen Parametern und quantenmechanischen Berechnungen von kernunabhängigen chemischen Verschiebungen (nucleus independent chemical shifts, im Speziellen NICS(1)) gelangten *Lickiss* et al. zu einer Interpretation der Bindungsverhältnisse in **91**, welche von der Beschreibung der Bindungssituation in verwandten Verbindungen wie **8** abweicht. Demnach wird dem verbrückenden Ring ein beinahe ungestörter Charakter zugewiesen, vergleichbar mit dem aromatischen Molekül Benzol.

Im Rahmen der im Folgenden beschriebenen experimentellen Arbeiten werden die synthetisierten Silylkationen **16**, **17** und **75** auf der Grundlage von NMR spektroskopischen Untersuchungen und Einkristallstrukturuntersuchungen als silylierte Areniumionen, also σ -Komplexe, charakterisiert. Unterstützt wird die experimentelle Charakterisierung durch quantenmechanische Rechnungen mittels Dichtefunktional- und ab initio Methoden. Ein Schwerpunkt der theoretischen Arbeiten liegt hierbei auf der Beschreibung der Bindungsverhältnisse in den Kationen **16**, **17** und **75** und einem Vergleich mit verwandten Kationen wie **87**. Ebenso

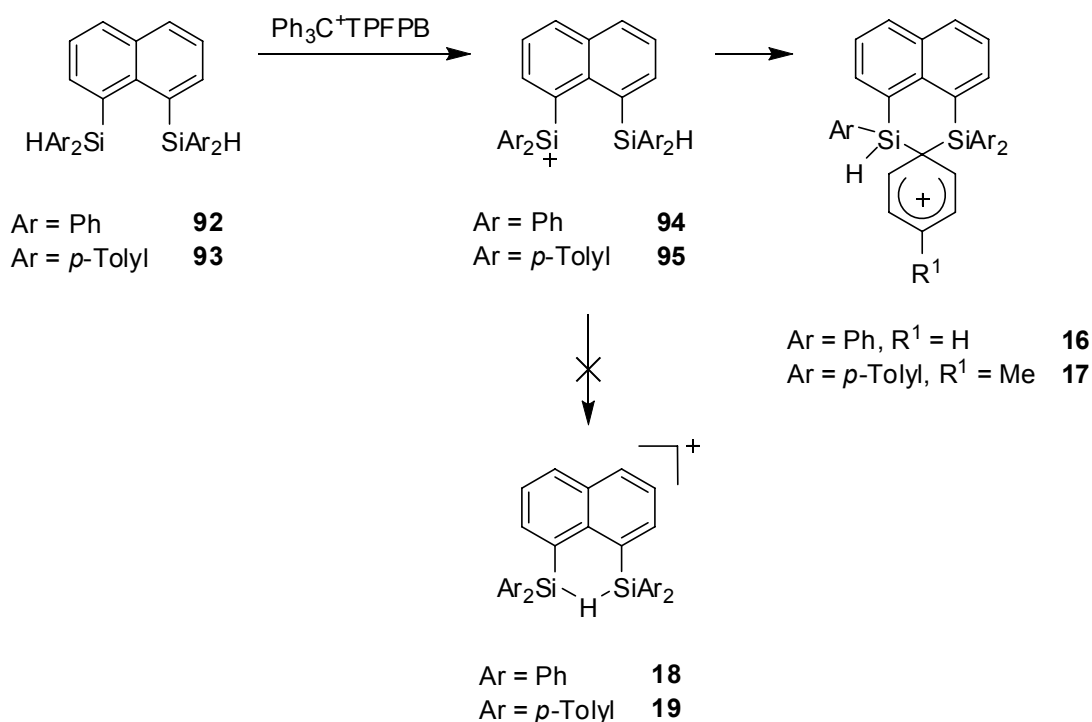
kann auf diesem Weg die bevorzugte Bildung von Areniumionen **16**, **17** und **75** gegenüber den hydridoverbrückten Isomeren **18**, **19** und **76** rationalisiert werden.

Ein Teil der nachfolgend vorgestellten experimentellen und theoretischen Ergebnisse zur Synthese und Charakterisierung der Kationen **16** und **17** sowie der Bindungssituation in bis-silylierten Areniumionen hat bereits Eingang in eine Veröffentlichung¹⁶³ gefunden, die entsprechenden Resultate sind somit an dieser Stelle lediglich nochmals zusammengefasst.

4.2 Experimentelle Arbeiten

4.2.1 Synthese und Charakterisierung der Areniumionen **16** und **17**

Wie bereits beschrieben,^{69,163} können an 1,8-Position diarylsilylsubstituierte Naphthalin-Derivate **92** und **93** durch eine Metathesereaktion von 1,8-Dilithionaphthalin mit Diarylchlorsilanen in mäßigen Ausbeuten erhalten werden. Im Gegensatz zu dialkylsilylsubstituierten Naphthylderivaten bilden sich bei der Hydridabstraktion keine Hydroniumionen **18** bzw. **19**, anstelle dessen reagieren die intermediären Silyliumionen **94** und **95** quantitativ zu bis-silylierten Areniumionen **16** und **17** (Schema 4-2). Anhand der charakteristischen ¹³C NMR chemischen Verschiebungen des verbrückenden Rings konnten die erhaltenen Produkte eindeutig identifiziert und als silylierte Areniumionen klassifiziert werden.^{69,163}



Schema 4-2.

Von dem Salz **17**-TPFPB konnten durch Umkristallisation aus Hexafluorbenzol bei 8 °C für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Die asymmetrische Einheit enthält das Kation **17**, das wenig nucleophile Gegenion TFPFB, sowie 3.5 Moleküle Hexafluorbenzol (Abbildung 4-1a). Der engste Kontakt zwischen Anion und Kation liegt bei 321.0(8) pm, knapp oberhalb der Summe der *van der Waals* Radien (320 pm), was für die Abwesenheit von kovalenten Wechselwirkungen zwischen Anion und Kation spricht. Jedoch fällt zwischen den Solvensmolekülen Hexafluorbenzol und dem verbrückenden Ring des Kations ein bemerkenswert geringer Abstand zwischen C^{ortho} und F304 auf, der mit 294.9(6) pm deutlich unterhalb der Summe der *van der Waals* Radien liegt. Die parallele Anordnung dieses Rings zu einem *p*-Tolyl Substituenten an Si2 mit einem Zentroid-Zentroid Abstand von etwa 345 pm legt die Vermutung nahe, die Ausbildung von π - π Wechselwirkungen könnte zu dem beobachteten geringen C^{ortho} -F304 Abstand beitragen (Abbildung 4-1b).^{A,164-166}

^A Bei C_6H_6 - C_6F_6 Cokristallen wurden Abstände zwischen den Ebenen von etwa 340 pm und Zentroid-Zentroid Abstände von ungefähr 370 pm beobachtet.

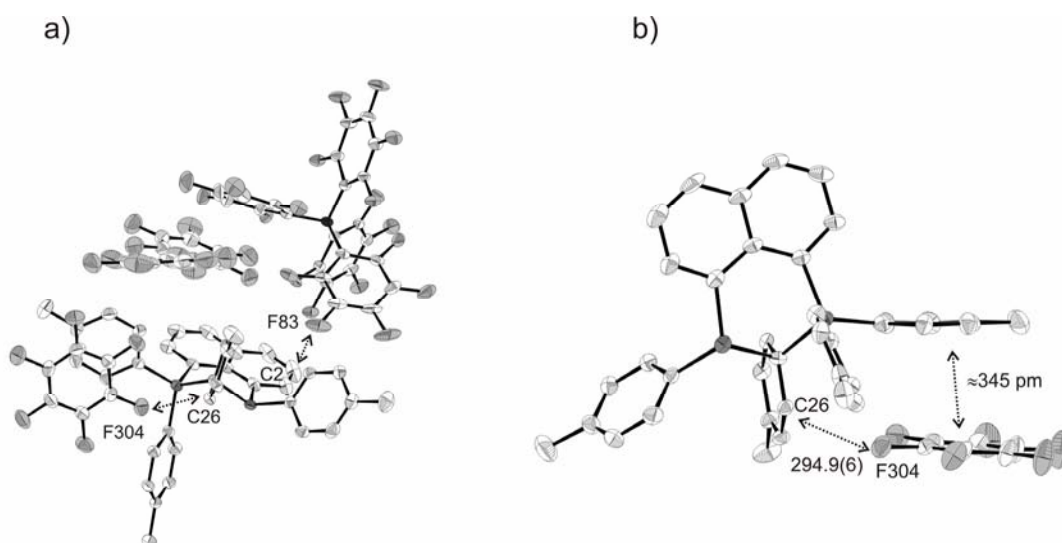


Abbildung 4-1: a) Die asymmetrische Einheit enthält das Kation **17**, das wenig nucleophile Gegenion TFPFB und 3.5 Moleküle C_6F_6 . Ausgewählte Abstände: $r(F304-C26) = 294.9(6)$ pm, $r(C2-F83) = 321.0(8)$ pm. b) Kation **17** mit einem Molekül C_6F_6 . Gezeigt sind die kleinsten Abstände zwischen Kation und C_6F_6 . Farbschema: B schwarz, C weiß, Si dunkelgrau, F hellgrau. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Thermische Ellipsoide 30 % Wahrscheinlichkeit.¹⁶³

Im Kristall zeigt die Molekülstruktur von **17** eine signifikante Bindungslängenvariation innerhalb des verbrückenden *p*-Tolyl Rings (Abbildung 4-2). Vergleichsweise langen Bindungen zwischen $C1'-C2'/C1'-C6'$ (144.3(9)/143.9(9) pm) stehen kurze Bindungen zwischen $C2'-C3'/C6'-C5'$ (137.5(9)/136.3(9) pm) sowie Bindungen mit intermediären Werten zwischen $C3'-C4'/C5'-C4'$ (139.2(1.0)/142.1(1.0) pm) gegenüber. Qualitativ entspricht dies dem für das *para*-Tolueniumion $C_7H_9^+$ gefundenen Muster ($r(C1'-C2'/C1'-C6')$ = 144.8(8)/145.1(8) pm, $r(C2'-C3'/C6'-C5')$ = 133.6(8)/133.4(8) pm, $r(C3'-C4'/C5'-C4')$ = 140.9(7)/139.4(7) pm), wenngleich in dem Fall des Tolueniumions die Bindungslängenvariation deutlich stärker ausgeprägt ist. Ein verkleinerter Bindungswinkel $\alpha(C6'-C1'-C2') = 115.9(4)^\circ$ deutet auf eine Umhybridisierung von $C1'$ von sp^2 im Vorläufermolekül **93** nach sp^3 im Kation **17** hin. Im Rahmen der Messgenauigkeit ist die Si1- $C1'$ -Si2 Brücke symmetrisch. Mit $r(Si1-C1') = 198.3(1.0)$ pm und $r(Si2-C1') = 199.6(8)$ pm sind die Si-C Bindungslängen deutlich kürzer als im Fall des einfach silylierten Kations **87** (219.5(1.1) pm) und des zweifach silylierten Kations **91** (210.4(8)/202.1(7) pm), allerdings deutlich länger als eine normale Si-C(sp^3) Bindung (186.0 pm).¹⁶⁷ Um das synthetisierte Kation **17** in den Rahmen der Diskussion bezüglich der σ - und π -Komplexe einordnen zu können, erscheint ein Ver-

gleich des Winkels τ in **17** mit Strukturdaten anderer silylierter Areniumionen angebracht. Aufgrund der unsymmetrischen Struktur des Toluenumions **17** sind die Winkel τ mit $\tau(\text{Si}-\text{C1}'-\text{C4}') = 140.5(3)/121.6(2)^\circ$ deutlich unterschiedlich voneinander, jedoch systematisch kleiner als für das Kation **91** ($\tau(\text{Si}-\text{C1}'-\text{C4}') = 131.0(3)/150.4(3)^\circ$) gefunden. Damit lässt sich Kation **17** strukturell vom silylierten Toluenumion **87** abgrenzen, welches durch einen signifikant kleineren Winkel $\tau = 103.6(5)^\circ$ charakterisiert ist.

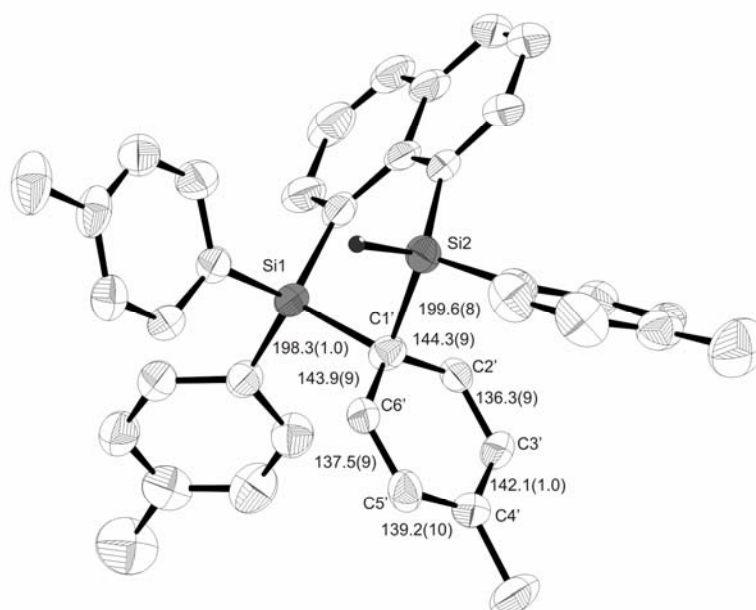


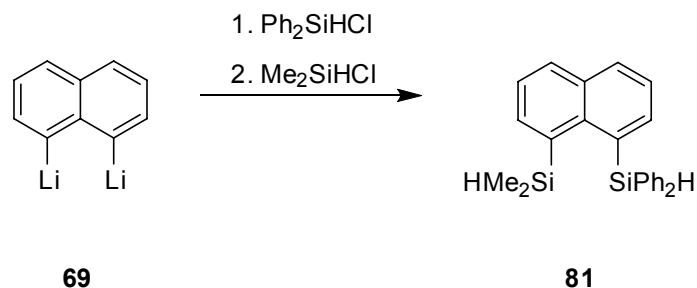
Abbildung 4-2: Molekülstruktur von **17** im Kristall. Bindungslängen sind in pm angegeben. Wasserstoffatome, abgesehen von Si-H, sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgelassen. Farbschema: C weiß, Si dunkelgrau, H schwarz. Thermische Ellipsoide 30 % Wahrscheinlichkeit.

4.2.2 Naphthylderivate mit an *peri*-Position unterschiedlichen Substituenten

4.2.2.1 Synthese und Charakterisierung von 1-Dimethylsilyl-8-diphenylsilylnaphthalin

Bei der aufeinander folgenden Zugabe von Dimethylchlorsilan und Diphenylchlorsilan zu 1,8-Dilithionaphthalin bei -20°C in Diethylether (Schema 4-3) wird nach wässriger Aufarbeitung des Reaktionsansatzes ein komplexes Produktgemisch erhalten, aus dem beim Abkühlen nach

wenigen Stunden das gewünschte Produkt 1-Dimethylsilyl-8-diphenylsilylnaphthalin **81** in Form eines weißen Feststoffs in hoher Reinheit ausfällt. Eine weitere Aufreinigung kann durch Waschen mit Hexan erzielt werden.



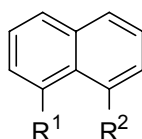
Schema 4-3.

Eindeutig identifiziert wurde **81** durch eine korrekte Elementaranalyse, EI-MS, sowie IR Spektroskopie und NMR Spektroskopie. Charakteristisch ist vor allem die Lage der Si-H Streckschwingungsbanden im IR Spektrum bei 2178 cm^{-1} und 2112 cm^{-1} . Entsprechend den unterschiedlichen SiR_2H ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) Gruppen sind im ^1H NMR Spektrum zwei den Si-H Gruppen zuzuordnende Signale zu finden, die SiPh_2H Gruppe ist mit $\delta^1\text{H} = 6.46$ und einer Kopplungskonstante $^1J_{\text{Si-H}} = 203\text{ Hz}$ bei tieferem Feld zu finden als die SiMe_2H Gruppe ($\delta^1\text{H} = 5.42$, $^1J_{\text{Si-H}} = 192\text{ Hz}$). Kaum unterschiedlich sind die ^{29}Si NMR chemischen Verschiebungen ($\delta^{29}\text{Si} = -19.5, -19.7$).

Durch langsames Einengen einer benzolischen Lösung von **81** wurden farblose, für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten (siehe Abbildung 4-3).

Die Eigenschaften von *peri*-disubstituierten Naphthylderivaten mit sterisch anspruchsvollen Substituenten haben in der Literatur einige Beachtung gefunden.^{135,139,168-172} Auf der Basis verschiedener geometrischer Parameter lassen sich die strukturellen Auswirkungen der durch die Abstoßung der Substituenten hervorgerufenen sterischen Spannung auf das Naphthylgerüst diskutieren. Neben der allen bekannten Vertretern dieser Verbindungsklasse gemeinsamen Aufweitung des Bindungswinkels $\chi(\text{E-C1-C9})$ der Substituenten relativ zum Grundgerüst zeigen stärker gespannte Verbindungen signifikante Verzerrungen, erkennbar an einer *out-of-plane* Deformation der Substituenten (Torsionswinkel $\beta(\text{Si1-C1-C8-Si2})$) sowie einer Abweichung von der idealen Planarität des Naphthylgerüsts (Torsionswinkel $\gamma(\text{C1-C9-C10-C4})$). Deutlich wird die unterschiedliche sterische Beanspruchung in den Naphthylsilanen vor allem an signifikant aufgeweiteten Torsionswinkeln β und γ in **92**, **96** und **97**, während die ent-

sprechende Winkel in **81** nahe an den idealen Bindungsparametern liegen (Tabelle 4-1). Das bereits zuvor synthetisierte 1,8-Bis(diphenylsilyl)naphthalin⁶⁹ und die literaturbekannten Verbindungen 1,8-Bis(trimethylsilyl)naphthalin¹⁷¹ und 1,8-Bis(*p*-anisylsilyl)naphthalin¹⁶⁹ sind somit den sterisch stärker beanspruchten Verbindungen zuzurechnen. Demgegenüber ist die durch die sterische Wechselwirkung hervorgerufene Verzerrung der an der 1,8-Position unterschiedlich substituierten Verbindung **81** ebenso wie die der Stammverbindung **98** merklich geringer.



R ¹ = SiMe ₂ H, R ² = SiPh ₂ H	81
R ¹ = R ² = SiPh ₂ H	92
R ¹ = R ² = SiMe ₃	96
R ¹ = R ² = Si(<i>p</i> -Anisyl)H ₂	97
R ¹ = R ² = SiH ₃	98

Tabelle 4-1: Ausgewählte strukturelle Parameter von 1,8-bissilylierten Naphthylderivaten.

	r(C1-Si1) [pm]	r(Si1-Si2) [pm]	χ [°] ^[a]	β [°] ^[a]	γ [°] ^[a]
92 ^[b]	188.5(1)	347.1(2)	129.16(8)	23.05(6)	7.5(2)
81 ^[c]	189.2(4)/189.3(2)	345.3(2)	129.8(1)/131.3(1)	2.4(1)	0.3(3)/0.2(3)
96 ^[d]	189.4(1.0)	380.3	125.7(7)	57.3	15.52
97 ^[e]	187.8(3)	336.6	127.1(2)	28.5	6.86
98 ^[e]	187.8(3)	336.7	129.9(2)	1.15	0.1

[a] Die Winkel χ, β und γ sind definiert nach: χ(Si1-C1-C9), β(Si1-C1-C8-Si2), γ(C1-C9-C10-C4). [b] Molekülstruktur im Festkörper.⁶⁹ [c] Molekülstruktur im Festkörper, diese Arbeit. [d] Molekülstruktur im Festkörper.¹⁷¹ [e] Molekülstruktur im Festkörper.¹⁶⁹

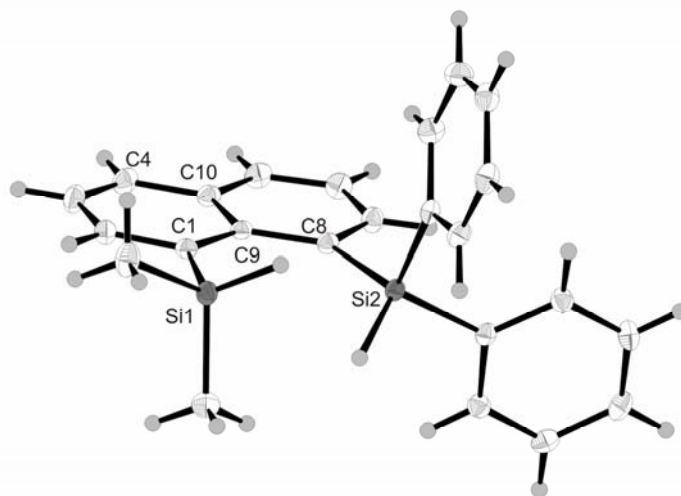
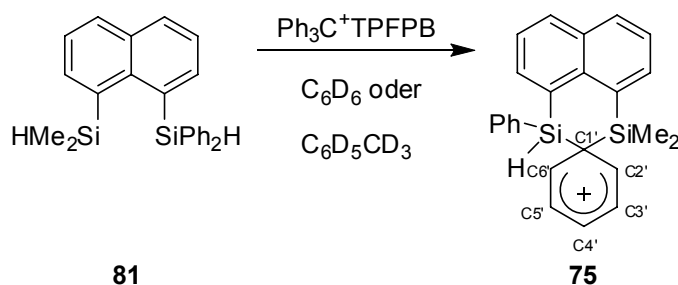


Abbildung 4-3: Molekülstruktur von **81** im Kristall. Farbschema: C weiß, Si dunkelgrau, H hellgrau. Thermische Ellipsoide 30 % Wahrscheinlichkeit.

4.2.2.2 Synthese und Charakterisierung des bissilylierten Areniumions **75**

Wird das 1,8-bissilylierte Naphthylderivat **81** mit einem Äquivalent des Hydridabstraktionsreagenzes Trityl TPFPB in aromatischen Lösemitteln wie Benzol oder Toluol umgesetzt, entsteht in hohen Ausbeuten ein bissilyliertes Areniumion **75** (Schema 4-4).



Schema 4-4.

Das ^{13}C NMR Spektrum (Abbildung 4-4) von **75** zeigt das für Areniumionen charakteristische Verschiebungsmuster.^{65,173-176} Die zu den Kohlenstoffatomen C2'/C6' ($\delta^{13}\text{C} = 165.7$ bzw. 165.0) und C4' ($\delta^{13}\text{C} = 153.0$) zugehörigen Signale sind im Vergleich zum Naphthylsilan **81** zu tieferem Feld verschoben, während für C1' ($\delta^{13}\text{C} = 95.2$, $\Delta\delta^{13}\text{C} = -41.1$) eine Verschiebung zu höherem Feld zu beobachten ist. Eine solche Hochfeldverschiebung ist diagnostisch für eine Umhybridisierung des Kohlenstoffzentrums C1' von sp^2 in **81** nach sp^3 im Kation **75**.

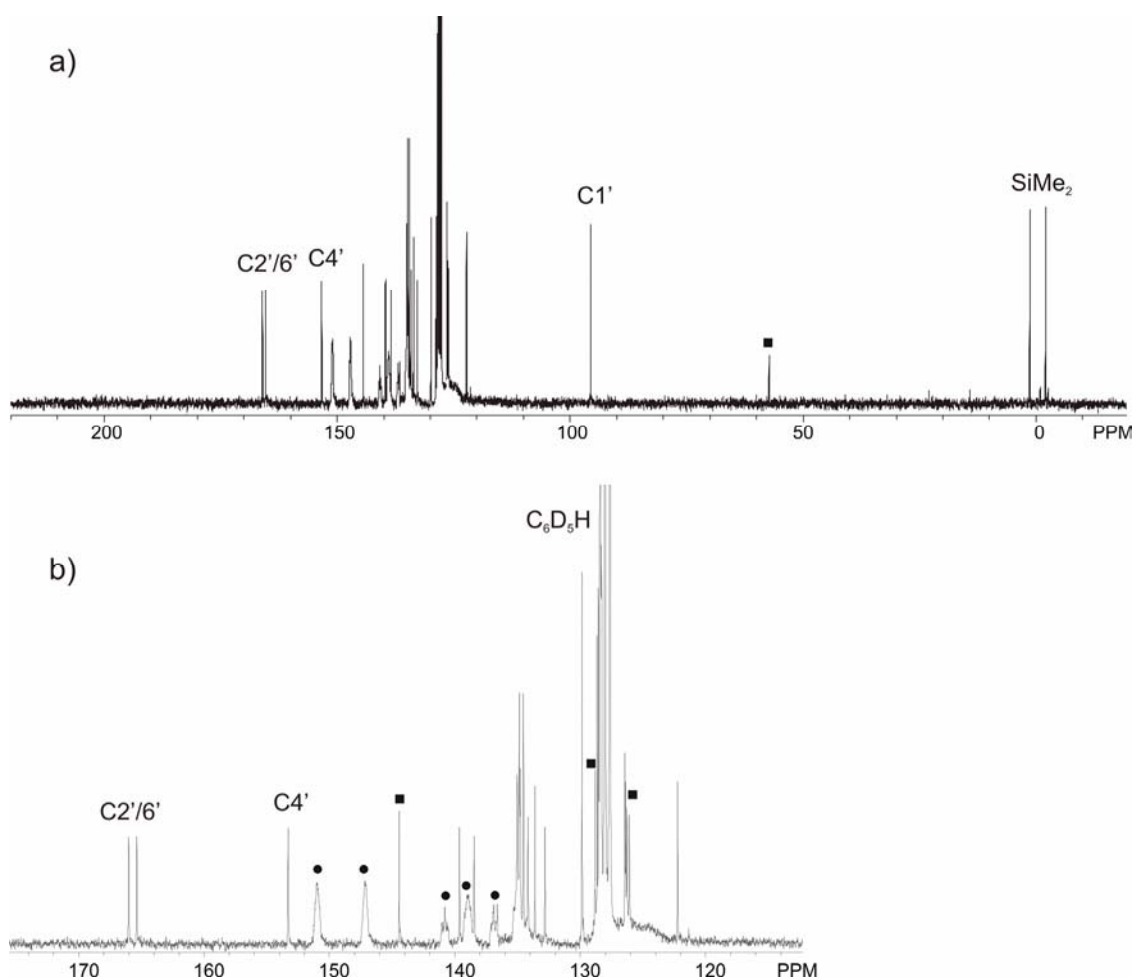


Abbildung 4-4: a) 62.902 MHz $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum von **75**, gemessen in Benzol-*d*₆ bei T = 303 K. b) Ausschnitt des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrums von **75** im Bereich von $\delta^{13}\text{C} = 121 - 173$. Signale des perfluorierten Anions $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ sind mit Kreisen (●) markiert, die Signale des Triphenylmethans mit Quadraten (■).

In Übereinstimmung mit der unsymmetrischen Struktur des Kations sind im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum zwei Signale bei $\delta^{29}\text{Si} = 12.9$ bzw. -13.5 zu finden (Abbildung 4-5), beide Resonanzen sind im Vergleich zum Silan **81** zu tieferem Feld verschoben. Das Signal bei $\delta^{29}\text{Si} = -13.9$ spaltet im protonen-gekoppelten ^{29}Si NMR Spektrum in ein Dublett mit einer relativ großen Kopplungskonstanten von $^1J_{\text{Si-H}} = 233$ Hz auf. Alle für **75** gemessenen NMR chemischen Verschiebungen sind nahezu identisch mit den für die Areniumionen **16** und **17** erhaltenen Werten, wie in Tabelle 4-2 zusammengefasst ist.

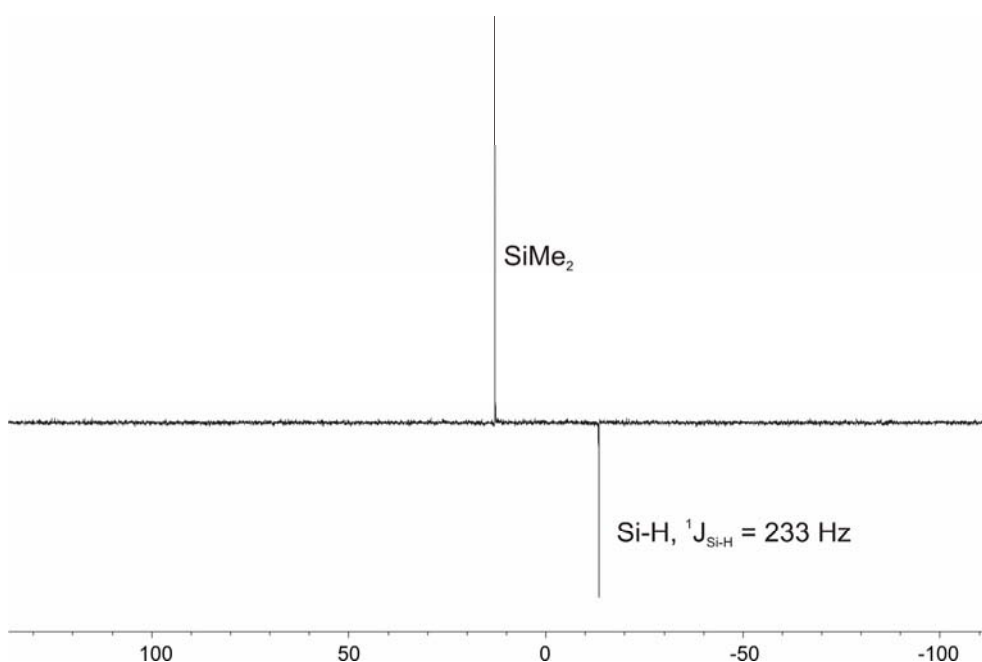
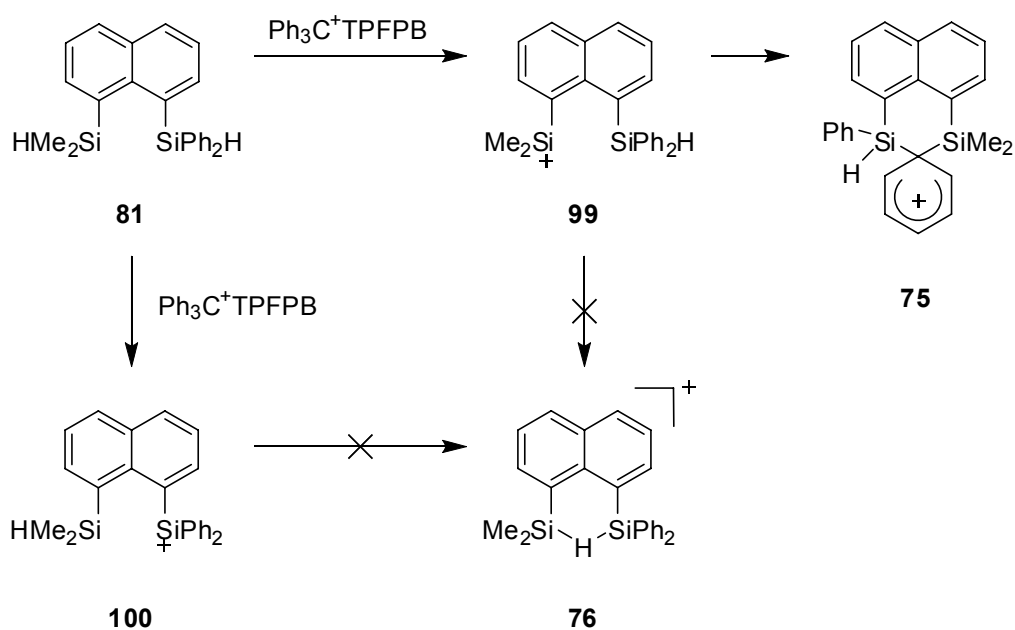


Abbildung 4-5: 49.694 MHz $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum von **75**, gemessen in Benzol- d_6 bei $T = 303$ K.

Bemerkenswerterweise sind auch bei dieser Reaktion keine NMR spektroskopischen Hinweise auf die Bildung eines hydridoverbrückten Kations **76** zu finden. Dieser Befund kann über die intermediäre Bildung des vermutlich thermodynamisch benachteiligten Aryldialkylsilyliumions **99** erklärt werden, welches sich unter Ausbildung des Areniumions **75** stabilisiert (Schema 4-5). Das thermodynamisch wahrscheinlich bevorzugte³⁸ transiente Triarylsilyliumion **100** würde zu einem hydridoverbrückten Kation **76** reagieren. Ein solches könnte zudem ebenfalls aus dem Aryldialkylsilyliumion **99** hervorgehen, indem eine Si-H Bindung anstelle einer Arylgruppe in die verbrückende Position übergeht. Rationalisiert werden kann die experimentell offensichtlich benachteiligte Bildung des Triarylsilyliumions möglicherweise durch kinetische Effekte. Die Vermutung liegt nahe, dass die Hydridabstraktion unter Bildung von **99** bedingt durch die sterisch erleichterte Zugänglichkeit der SiMe_2H Gruppe deutlich schneller abläuft als die Hydridabstraktion unter Bildung von **100**.



Schema 4-5.

Tabelle 4-2: Experimentelle und berechnete NMR Parameter der Areniumionen 16, 17 und 75.

	$\delta^{13}\text{C}(\text{C1}')$	$\delta^{13}\text{C}(\text{C2}')$	$\delta^{13}\text{C}(\text{C3}')$	$\delta^{13}\text{C}(\text{C4}')$	$\delta^{13}\text{C}(\text{C5}')$	$\delta^{13}\text{C}(\text{C6}')$	$\delta^{29}\text{Si}(\text{Si1})$	$\delta^{29}\text{Si}(\text{Si2}),$ $^1J_{\text{Si-H}} [\text{Hz}]$
16 ^[a]	95.1	164.7	[d]	153.1	[d]	165.8	-2.2	-9.7, 248
16 ^[b]	95.4	164.9	[d]	153.3	[d]	166.1	-2.1	-9.8
16 ^[c]	107.2	173.7	140.0	158.1	138.9	175.4	10.4	-3.5
17 ^[a]	89.9	163.5	[d]	170.7	[d]	164.5	-3.3	-11.4, 249
17 ^[c]	102.1	172.7	141.0	177.1	139.7	173.6	8.0	-7.3
75 ^[a]	95.2	165.7	[d]	153.0	[d]	165.0	12.9	-13.5, 233
75 ^[c]	106.9	174.8	139.7	159.0	139.6	175.3	21.4	-4.9

[a] Gemessen in Benzol-*d*₆ bei T = 303 K. [b] Gemessen in Toluol-*d*₈ bei T = 303 K. [c] Berechnet auf GIAO/B3LYP/6-311G(2d,p)//B3LYP/6-31G(d,p) Niveau. Chemische Verschiebungen δ sind relativ zu berechneten Abschirmungskonstanten $\sigma(^{29}\text{Si}, \text{TMS}) = 328.3$ und $\sigma(^{13}\text{C}, \text{TMS}) = 183.3$ angegeben. [d] Es konnte aufgrund Signalüberlagerungen keine klare Zuordnung der Kohlenstoffatome C3'/C5' vorgenommen werden.

4.3 Theoretische Untersuchungen

Die Durchführung von quantenmechanischen Rechnungen unter Verwendung von Dichtefunktionalmethoden und ab initio Methoden kann nicht nur dabei helfen, die alleinige Entstehung des arylverbrückten Isomers **75** zu rationalisieren, zusätzlich können über topologische Analysen auf der Grundlage der *Atoms-In-Molecules* (AIM) Theorie wertvolle Erkenntnisse über die Bindungsverhältnisse in silylierten Areniumionen gewonnen werden.

Werden die relativen Energien beider denkbarer Strukturisomere **16** und **18** miteinander verglichen, so wird deutlich, dass Dichtefunktionalmethoden im Widerspruch zu den experimentellen Befunden die Bildung des hydridoverbrückten Isomers vorhersagen (Abbildung 4-6). Für alle untersuchten Kombinationen aus verwendetem Funktional und Basissatz ist die Energiedifferenz zwischen den Isomeren als relativ klein zu bezeichnen (Tabelle 4-3). Mit zunehmender Größe des Basissatzes nimmt die Energiedifferenz von $\Delta E = 16.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ (B3LYP/6-31G(d,p)) auf $\Delta E = 25.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ (B3LYP/6-311G(2d,p)) zu Gunsten des H-verbrückten Isomers **18** zu. Signifikant kleiner ist ΔE bei Verwendung des *mPW1PW91* Funktionals: Bei Vergrößerung des Basissatzes von double- ζ Qualität (6-31G(d,p)) zu triple- ζ Qualität mit zusätzlichen Polarisationsfunktionen (6-311G(2d,p)) wächst ΔE von 2.2 kJ mol^{-1} auf 10.2 kJ mol^{-1} an.

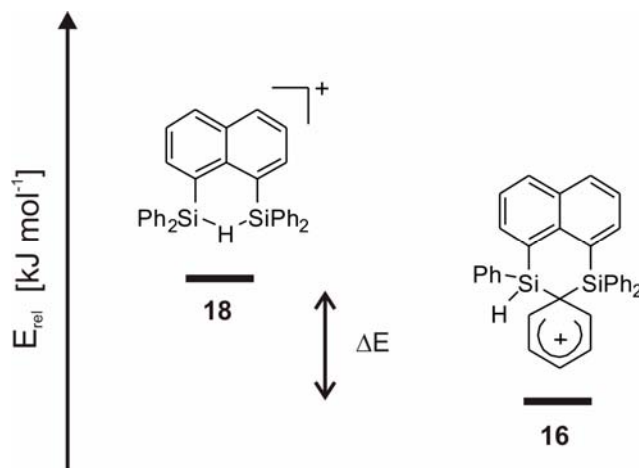


Abbildung 4-6: Energetische Reihenfolge der Strukturisomere **16** und **18**.

Ein qualitativ ähnliches Bild ergeben vergleichende Rechnungen der Energetik für die Isomere **75** und **76**, jedoch liegen hier beide Isomere energetisch näher zusammen, auf

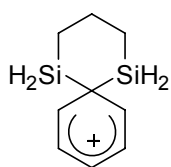
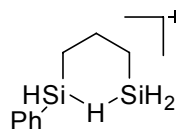
*m*PW1PW91/6-31G(d,p) Niveau ist die energetische Reihenfolge sogar umgekehrt, das Areniumion ist um $\Delta E = -3.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ energetisch bevorzugt.

Erst Rechnungen unter Verwendung einer korrelierten ab initio Methode liefern für beide Kationen **16** und **75** auf MP2/6-31G(d,p) Niveau in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen eine deutliche energetische Bevorzugung des Areniumions von $\Delta E = -29.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ (**16**) beziehungsweise $\Delta E = -23.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ (**75**).

Tabelle 4-3: Die relativen Energien von hydridoverbrücktem Kation **18** bzw. **76** und Benzeniumion **16** bzw. **75**. Positive Werte bedeuten eine energetische Bevorzugung des hydridoverbrückten Isomers, negative Werte eine Bevorzugung des Areniumions.

Methode / Basissatz	$\Delta E \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]}^{[a]}$	
	16	75
B3LYP/6-31G(d,p)	16.4	7.9
B3LYP/6-311G(d,p)	21.7	12.5
B3LYP/cc-pVDZ	24.1	14.9
B3LYP/6-311G(2d,p)	25.4	15.5
<i>m</i> PW1PW91/6-31G(d,p)	2.2	-3.7
<i>m</i> PW1PW91/cc-pVDZ	9.4	3.6
<i>m</i> PW1PW91/6-311G(2d,p)	10.2	2.8
BP86/6-31G(d,p)	9.2	3.4
MP2/6-31G(d,p)	-29.0	-23.9

[a] Die angegebenen Energiewerte wurden mittels Einzelpunktrechnungen unter Verwendung von auf B3LYP/6-31G(d,p) Niveau optimierten Strukturen erhalten. Die relative Energie ΔE ergibt sich nach $\Delta E = E^{\text{absolut}}(\text{Areniumion}) - E^{\text{absolut}}(\text{Hydroniumion})$.

**101****102**

Um die Eignung weiterer Dichtefunktional- und höher korrelierter ab initio Methoden zu untersuchen, wurden vereinfachte Modellverbindungen **101** und **102** untersucht. Im Unterschied zur energetischen Reihenfolge in den experimentell charakterisierten Verbindungen **16**

und **75** sagen in diesem Fall sowohl Dichtefunktional- als auch ab initio Methoden eine energetische Bevorzugung des Areniumions voraus (Tabelle 4-4). Eine Vergrößerung des Basissatzes hat unabhängig von der verwendeten Methode eine Abnahme der Energiedifferenz ΔE und somit eine geringere energetische Begünstigung des Areniumions **101** zur Folge. Das häufig verwendete Hybridfunktional B3LYP ergibt mit allen herangezogenen Basissätzen die geringste Energiedifferenz, der kleinste Wert wurde mit $\Delta E = -5.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ auf B3LYP/cc-pVQZ Niveau berechnet.

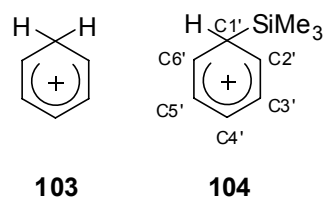
Tabelle 4-4: Die relativen Energien^[a] von hydridoverbrücktem Kation **102** und Benzeniumion **101**. Negative Zahlenwerte bedeuten eine energetische Bevorzugung des Benzeniumions **101**.

	<i>m</i> PW1PW91	B3LYP	MP2	CCSD(T)
6-31G(d,p)	-27.1	-16.3	-41.0	
6-311G(d,p)	-21.4	-9.3	-33.1	-30.9
cc-pVTZ	-17.1	-5.5	-30.5	
cc-pVQZ	-16.6	-5.2		

[a] Die relative Energie ΔE ergibt sich nach $\Delta E = E^{\text{absolut}}(\text{Benzeniumion}) - E^{\text{absolut}}(\text{Hydroniumion})$.

Zusammengefasst legen die quantenmechanischen Rechnungen der relativen Energien der Areniumionen **16**, **75** und **101** und ihrer Isomere **18**, **76** und **102** die Vermutung nahe, dass insbesondere auf B3LYP Niveau die relative Stabilität der hydridoverbrückten Spezies signifikant überschätzt, bzw. die relative Stabilität der isomeren Areniumionen unterschätzt wird.

Ungeachtet der festgestellten Unzulänglichkeiten von Dichtefunktionalmethoden in Bezug auf die Beschreibung der Energetik der Hydrid- bzw. Arylverbrückung in den isomeren Kationen ist eine gute Übereinstimmung der auf B3LYP/6-31G(d,p) Niveau optimierten Struktur von **17** mit der experimentellen Molekülstruktur festzustellen. Insbesondere die berechneten C-C Bindungslängen des verbrückenden Rings liegen innerhalb der Fehlergrenzen der aus Einkristalldaten erhaltenen experimentellen Struktur (berechnet: $r(\text{C1}'\text{-C2}'/\text{C1}'\text{-C6}') = 143.8/143.8 \text{ pm}$, $r(\text{C2}'\text{-C3}'/\text{C6}'\text{-C5}') = 138.1/138.2 \text{ pm}$, $r(\text{C3}'\text{-C4}'/\text{C5}'\text{-C4}') = 141.0/140.9 \text{ pm}$; experimentell: $r(\text{C1}'\text{-C2}'/\text{C1}'\text{-C6}') = 144.3(9)/143.9(9) \text{ pm}$, $r(\text{C2}'\text{-C3}'/\text{C6}'\text{-C5}') = 137.5(9)/136.3(9) \text{ pm}$, $r(\text{C3}'\text{-C4}'/\text{C5}'\text{-C4}') = 139.2(1.0)/142.1(1.0) \text{ pm}$). Lediglich die berechneten Si-C1' Atomabstände sind größer als die experimentellen Werte (berechnet: $r(\text{Si1-C1}'/\text{Si2-C1}') = 204.4/200.9 \text{ pm}$; experimentell $r(\text{Si1-C1}') = 198.3(1.0) \text{ pm}$, $r(\text{Si2-C1}') = 199.6(8) \text{ pm}$).



Um weitere Aussagen über die Bindungssituation in bissilylierten Areniumionen **16**, **17** und **75** treffen zu können, ist es zielführend, strukturelle Charakteristika und topologische Eigenschaften der Elektronendichte der Kationen **8** als ein Modell für **16**, **17** und **75**, sowie das klassische Benzeniumion **103** und **104** als eine vereinfachte Modellverbindung für das von *Lambert*¹⁸ beschriebene Kation **87** auf der Basis von quantenmechanischen Rechnungen miteinander zu vergleichen. Berechnungen der NMR chemischen Verschiebungen auf B3LYP Niveau unter Verwendung der GIAO Methode liefern für die Kationen **8** und **104** qualitativ sehr ähnliche Verschiebungsmuster, welche als charakteristisch für Areniumionen zu bezeichnen sind. Die Stammverbindung der Areniumionen **103** zeigt deutlich stärker ausgeprägte Verschiebungsunterschiede. Während für das Signal des Kohlenstoffatoms C^{ipso} eine signifikante Hochfeldverschiebung verglichen mit **8** und **104** berechnet wurde, liegen C^{ortho} und C^{para} zu deutlich tieferem Feld verschoben.

Tabelle 4-5: Berechnete^[a] NMR Parameter und NICS Werte für die Kationen **8**, **104**, **103** und Benzol.

	8	104	103	C ₆ H ₆
$\delta^{29}\text{Si}$	33.2	95.2		
$\delta^{13}\text{C}(\text{C}1')$	105.9	102.1	52.5	134.3
$\delta^{13}\text{C}(\text{C}2'/6')$	177.6/177.0	162.9	194.8	134.3
$\delta^{13}\text{C}(\text{C}3'/5')$	140.1/141.4	141.7	142.6	134.3
$\delta^{13}\text{C}(\text{C}4')$	159.5	156.6	182.7	134.3
NICS(1)	-8.9		-5.5	-10.8
NICS(1) _{zz}	-26.0		-14.6	-29.6

[a] Berechnet auf GIAO/B3LYP/6-311G(2d,p)//MP2/6-31G(d) Niveau. Chemische Verschiebungen δ sind relativ zu berechneten Abschirmungskonstanten $\sigma(^{29}\text{Si}, \text{TMS}) = 329.0$ und $\sigma(^{13}\text{C}, \text{TMS}) = 183.6$ angegeben.

In der Literatur hat die von *Schleyer*¹⁷⁷ eingeführte NICS (nucleus independent chemical shift, kernunabhängige chemische Verschiebung) Methode als ein magnetisches Aromatizitätskriterium enorme Beachtung gefunden. Dabei wird die magnetische Abschirmung von oberhalb der Ringebene befindlichen Geisatomen berechnet, NICS(1) im Speziellen bezeichnet demnach die isotrope Abschirmung eines 100 pm (1 Å) oberhalb des Ringzentrums lokalisierten Geisatoms. In späteren Arbeiten wurde eine Vielzahl von Verfeinerungen beschrieben, welche verschiedene Nachteile^{178,179} der ursprünglichen Methode umgehen. Dazu gehören beispielsweise NICS(1)_{zz} Werte, welche als die zz-Komponenten des NICS Tensors, also gemäß der Konvention aus der Ringebene heraus, 100 pm (1 Å) oberhalb des Ringzentrums definiert sind.^{180,181} Diese liefern im Vergleich zu rein isotropen NICS Werten, die sich als der Mittelwert der Spur des NICS Tensors ergeben, ein verfeinertes Bild der Ringstromdichte in der Ringebene (konventionsgemäß der xy Ebene). Da die zz-Komponenten orthogonal zur Ringebene stehen, enthalten NICS_{zz} Werte nur magnetische Beiträge des Ringstroms in der xy-Ebene.

Der NICS(1)_{zz} Wert für **8** (NICS(1)_{zz} = -26.0) weicht sowohl von dem Wert des ideal aromatischen Moleküls Benzol (NICS(1)_{zz} = -29.6) ab, als auch von dem des prototypischen Benzeniumions **103** (NICS(1)_{zz} = -14.6). Damit deuten die berechneten NICS(1)_{zz} Werte auf einen intermediären Charakter von **8** zwischen dem Aromaten Benzol auf der einen Seite und dem klassischen Benzeniumion **103** auf der anderen Seite hin.

Sowohl auf B3LYP als auch auf MP2 Niveau werden für die Modellverbindung **8** sehr ähnliche Strukturen vorausgesagt, die sich lediglich im Ausmaß der Bindungslängenalternanz im verbrückenden Ring unterscheiden. Eine Quantifizierung findet dies anhand des von *Julg* vorgeschlagenen Parameters *A*,¹⁸² der ursprünglich als ein strukturelles Aromatizitätskriterium in cyclisch konjugierten Molekülen eingeführt wurde. Definiert ist der Parameter *A* nach Gleichung 4, wobei *n* Zahl der Bindungen im Ring ist, *r_i* die individuelle C-C Bindungslänge und *r* die gemittelte C-C Bindungslänge.

$$A = 1 - \frac{255}{n} \sum_i \left(1 - \frac{r_i}{r} \right)^2 \quad (4)$$

Für die Modellverbindung **8** (*A* = 0.97, 0.94 mit MP2, B3LYP) sind die Werte von *A* relativ nahe an denjenigen von Benzol (*A* = 1), aber auch an denen von **104** (*A* = 0.98, 0.97 mit MP2,

B3LYP). Hingegen sind deutliche Unterschiede zu klassischen Areniumionen wie **103** ($A = 0.82$, 0.78 mit MP2, B3LYP) zu erkennen. Auch die anhand der berechneten Struktur von **17** bestimmte Bindungslängenalternanz liegt in dieser Größenordnung ($A = 0.93$, B3LYP), während ausgehend von der experimentellen Struktur eine nur geringfügig ausgeprägtere Bindungslängenalternanz gefunden wurde ($A = 0.88$). Diese strukturellen Daten verdeutlichen die Einordnung von **8** in ein Kontinuum, welches von den Eckpunkten **103** und **104** begrenzt wird.

Zusätzlich kann eine topologische Analyse der Elektronendichte auf Basis des *Atoms-In-Molecules* (AIM) Modells⁹⁸ weitere detaillierte Erkenntnisse über die Bindungsverhältnisse in silylierten Areniumionen liefern.

In Abbildung 4-7 sind Konturlinienbilder der Elektronendichte ρ in den Kationen **8** und **104** gezeigt. In **8** ist die Elektronendichte ρ am bindungskritischen Punkt kleiner ($\rho = 0.080 \text{ e bohr}^{-3}$) als $\rho(\text{bcp}_{\text{Si-C}}$) in $\text{H}_3\text{Si-CH}_3$ ($\rho = 0.120 \text{ e bohr}^{-3}$), aber signifikant höher als $\rho(\text{bcp}_{\text{Si-C1}'})$ ($\rho = 0.057 \text{ e bohr}^{-3}$) in Kation **104**.

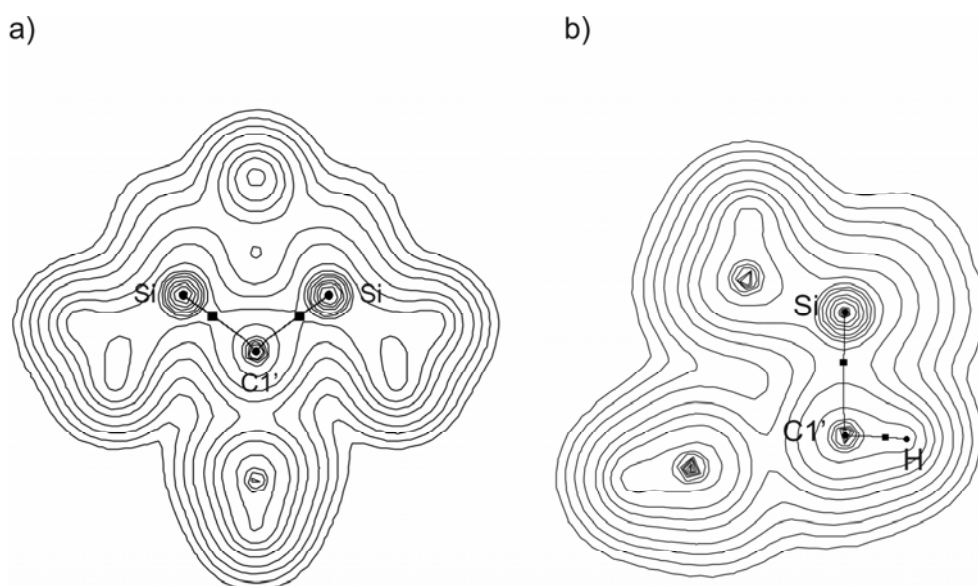
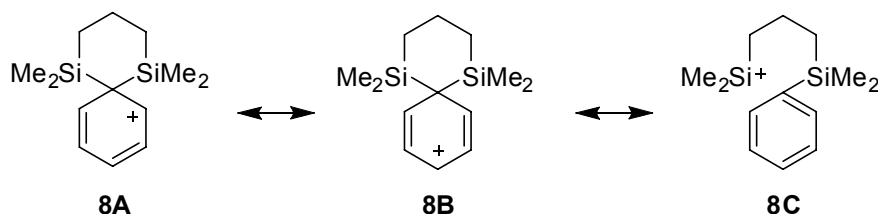


Abbildung 4-7: Konturliniendiagramme der Elektronendichte ρ . Die Schnittebene ist definiert durch die Substituenten an $\text{C1}'$. Kernpositionen sind als Kreise (\bullet) dargestellt, bindungskritische Punkte als Quadrate (\blacksquare). a) Silylkation **8**. b) Silylkation **104**.

Ein deutlich verfeinertes Bild der Bindungssituation kann über eine Analyse der Elektronendichten und Bindungselliptizitäten ϵ an den bindungskritischen Punkten des verbrückenden

Arylrings erhalten werden. Im Allgemeinen sind Elliptizitäten ε an bindungskritischen Punkten mit dem Einfach- oder Doppelbindungscharakter einer Bindung korreliert.¹²⁷ Die überaus ausgeprägte Bindungslängenalternanz im Benzeniumion $C_6H_7^+$ spiegelt sich auch in den berechneten Elliptizitäten ε wider. Während die Bindungen zwischen $C1'-C2'/C1'-C6'$ eine niedrige Elliptizität aufweisen ($\varepsilon = 0.044$), sind die Bindungen zwischen $C2'-C3'/C6'-C5'$ durch hohe ($\varepsilon = 0.184$) Elliptizitäten charakterisiert, die Bindungen zwischen $C3'-C4'/C5'-C4'$ durch Elliptizitäten mittlerer Größe ($\varepsilon = 0.113$).

Wie in Tabelle 4-6 zusammengefasst ist, zeigen für **8** die Bindungselliptizitäten vergleichsweise geringere Unterschiede untereinander. Die vergleichsweise hohen Elliptizitäten der Bindungen zwischen $C1'-C2'/C1'-C6'$ in **8** sind eine Folge der hyperkonjugativen Stabilisierung durch die Silylgruppen, wie anhand der in Schema 4-6 gezeigten Resonanzformeln verdeutlicht. Durch die Beiträge der no-bond Resonanzformel **8C** wird der Doppelbindungsanteil von $C1'-C2'/C1'-C6'$ erhöht. Wie anhand der niedrigeren Elliptizitäten zwischen $C2'-C3'/C6'-C5'$, aber zugleich erhöhten Elliptizitäten zwischen $C3'-C4'/C5'-C4'$ deutlich wird, weist Kation **8** eine deutlich stärker delokalisierte Struktur auf als das klassische Benzeniumion **103**. Eine wiederum stärker delokalisierte Struktur wird für das einfach silylierte Kation **104** gefunden.



Schema 4-6.

Tabelle 4-6: Berechnete Bindungselliptizitäten ε und Elektronendichten ρ an den bindungskritischen Punkten in den Arylringen der Kationen **103**, **8** und **104**.^[a] Elektronendichten ρ sind in $e \text{ bohr}^{-3}$ angegeben, Bindungselliptizitäten ε sind dimensionslose Größen.

	103	8	104
$\varepsilon(\text{bcp}_{\text{C1}^+-\text{C2}^+/\text{C1}^+-\text{C6}^+})$	0.044	0.109/0.108	0.145
$\rho(\text{bcp}_{\text{C1}^+-\text{C2}^+/\text{C1}^+-\text{C6}^+})$	0.247	0.290/0.291	0.296
$\varepsilon(\text{bcp}_{\text{C2}^+-\text{C3}^+/\text{C6}^+-\text{C5}^+})$	0.184	0.173/0.175	0.174
$\rho(\text{bcp}_{\text{C2}^+-\text{C3}^+/\text{C6}^+-\text{C5}^+})$	0.325	0.314/0.315	0.314
$\varepsilon(\text{bcp}_{\text{C3}^+-\text{C4}^+/\text{C5}^+-\text{C4}^+})$	0.113	0.142/0.143	0.148
$\rho(\text{bcp}_{\text{C3}^+-\text{C4}^+/\text{C5}^+-\text{C4}^+})$	0.306	0.310	0.310

[a] Auf B3LYP/6-311G(2d,p)//MP2/6-31G(d) Niveau sind die berechneten Elliptizitäten ε und Elektronendichten ρ : Benzol $\varepsilon = 0.200$, $\rho = 0.311$; C_2H_4 $\varepsilon = 0.300$, $\rho = 0.349$; C_2H_6 $\varepsilon = 0$, $\rho = 0.238$.

4.4 Zusammenfassung

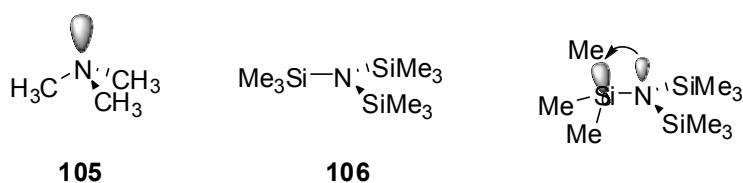
Zusammenfassend charakterisieren sowohl die experimentellen Ergebnisse als auch die Resultate der quantenmechanischen Berechnungen die synthetisierten Kationen **16**, **17** und **75** als silylierte Areniumionen. Zu den experimentellen Belegen dieser Charakterisierung gehört neben der durch Einkristallstrukturanalyse erhaltenen Molekülstruktur von **17** im Festkörper, die als wichtigstes Merkmal eine signifikante Bindungslängenalternanz im verbrückenden Sechsring zeigt, auch die charakteristischen NMR chemischen Verschiebungen im ^{13}C NMR Spektrum. Dieses zeigt diagnostisch zu tiefem Feld verschobene Signale der *ortho*- und *para*-Kohlenstoffatome. Unterstützt werden die experimentellen Befunde durch quantenmechanische Rechnungen mittels Dichtefunktional- und ab initio Methoden, die sowohl für die Kationen **16**, **17** und **75** als auch für das strukturell vereinfachte Kation **8** die Beschreibung als Areniumion favorisieren. Eine topologische Analyse der Elektronendichteverteilung im Kation **8** sowie in verwandten Kationen **103** und **104** mittels der *Atoms-In-Molecules* Methode liefert ein verfeinertes Bild der Bindungssituation in **8**. Die Ergebnisse der Rechnungen zeigen, dass dem Silylkation **8** eine intermediäre Position zwischen dem Benzeniumion **103** mit stark lokalisierter Struktur und dem einfach silylierten Tolueniumion **104** mit stärker delokalisierter Struktur zukommt. Durch die in Kation **8** wirksame Si-C^{ipso} Hyperkonjugation wird der Doppelbindungsanteil der C^{ipso}-C^{ortho} Bindung erhöht, was im Vergleich zum klassischen Benzeniumion **103** zu einer leichten Abschwächung der – jedoch immer noch vorhandenen – deutlichen Bindungslängenalternanz führt.

Damit beschreiben die kombinierten experimentellen und theoretischen Befunde die Einordnung der Kationen **16**, **17** und **75** als bissilylierte Areniumionen und stehen gleichzeitig in Kontrast zu den von *Lickiss*¹²⁴ geschilderten Befunden für das verwandte Kation **91**.

5 Silylierte Oniumionen der Gruppe 15

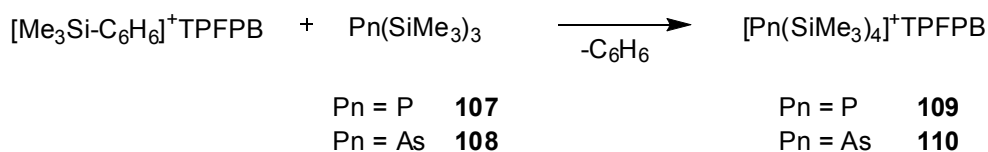
5.1 Einführung

Die Untersuchung von Substituenteneffekten auf Struktur und Eigenschaften von triorgano-substituierten Pnictogenen ist für ein Verständnis der Bindungssituation in dieser Verbindungsklasse von grundlegender Bedeutung. Insbesondere der Einfluss von Silylsubstituenten im Vergleich zu Alkyl- oder Arylgruppen auf die Basizität des dreifach koordinierten Gruppe 15 Elementes hat im Hinblick auf intrinsische Unterschiede zwischen Elementen der ersten und zweiten Langperiode in der Literatur Beachtung gefunden. Während der starken Base Trimethylamin **105** eine trigonal-pyramidale Struktur zukommt, besitzt im Gegensatz dazu das höhere Homologe Trisilylamin **106** ein trigonal-planares Si_3N Gerüst, wie mittels Elektronenbeugung in der Gasphase gezeigt werden konnte. Thermochemische Messungen in kondensierter Phase verdeutlichen die vernachlässigbar geringe Basizität von Trisilylaminen.¹⁸³⁻¹⁸⁵ Rationalisiert wurden diese charakteristischen Unterschiede durch $n\text{-}\sigma^*$ Hyperkonjugation, die bedingt durch energetisch tiefer liegende $\sigma^*(\text{SiC})$ Orbitale im Vergleich zu $\sigma^*(\text{CC})$ Orbitalen bei Silylaminen effektiver ist als bei den entsprechenden Alkylaminen und sich somit stärker auf die strukturellen Eigenschaften von Silylaminen auswirkt.¹⁸⁶ Als Folge dieser negativen Hyperkonjugation sind Silylamine stärker planarisiert und weisen eine geringere Basizität auf als die homologen Alkylamine.



Schema 5-1.

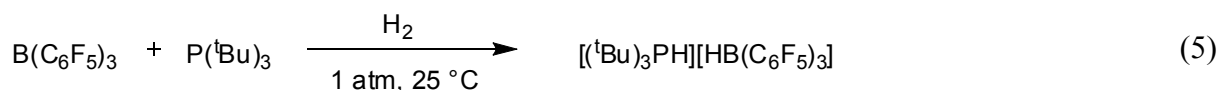
Neuere experimentelle Arbeiten von *Driess*¹⁸⁷ deuten auf eine deutliche Abstufung der Reaktivitäten verschiedener Tris(trimethylsilyl)pnictogenide **106**, **107** und **108** gegenüber dem starken Elektrophil $[\text{Me}_3\text{Si-C}_6\text{H}_6]^+\text{TPFPB}$ innerhalb der Reihe $\text{Pn} = \text{N}, \text{P}, \text{As}$ hin. Während Tris(trimethylsilyl)phosphan und –arsan in hohen Ausbeuten zu den persilylierten Oniumionen **109** und **110** reagieren, erwies sich das Stickstoffanalogon Tris(trimethylsilyl)amin unter den Reaktionsbedingungen als inert, ein Tetrakis(trimethylsilyl)ammoniumion **111** wurde nicht erhalten.



Schema 5-2.

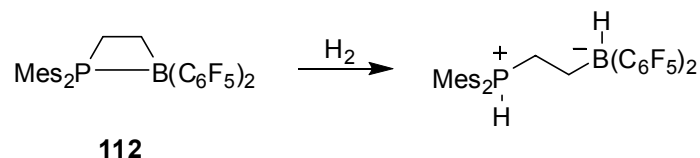
Allerdings bietet die Möglichkeit, das transiente lewissaure Silyliumzentrum sowie die stabilisierende Donorgruppe in einem Molekül, verbunden durch einen Alkyl-Linker,¹⁸⁸ zu fixieren, im Hinblick auf die Fragestellung nach der Existenz zwei- bis vierfach silylierter Oniumionen der Gruppe 15 entscheidende Vorteile. Zum einen ist durch den intramolekularen Verlauf der Reaktion des dreifach koordinierten Pnictogenids mit einem Trialkylsilyliumzentrum diese thermodynamisch bevorzugt, zum anderen eröffnet dieses Vorgehen eine enorm hohe Variabilität. Durch Variation der Substituenten am Pnictogenzentrum im Vorläufermolekül können so beispielsweise Substituenteneffekte auf Struktur und Eigenschaften der resultierenden Pnictoniumionen untersucht werden.

Von potentiell außerordentlich hohem synthetischem Interesse sind vor allem silylierte Phosphoniumionen aufgrund der Anwesenheit eines stark lewissauren kationischen Siliciumzentrums und eines stark lewisbasischen Phosphorzentrums in einem Molekül. Wie in richtungweisenden Arbeiten von *Stephan* et al.¹⁸⁹⁻¹⁹² gezeigt werden konnte, sind Systeme, welche Boranzentren, also zu den Silylkationen isoelektronische Gruppen, sowie Phosphangruppen enthalten, zur reversiblen Spaltung von molekularem Wasserstoff fähig. Als Produkt dieser bei Raumtemperatur unter Atmosphärendruck ablaufenden Reaktion ist das entsprechende Phosphoniumboratsalz (Gleichung 5) erhalten worden. Rationalisiert kann diese Reaktivität solcher „frustrierter Lewis-Paare“ über die Abwesenheit von direkten Lewis-Säure/Lewis-Base Wechselwirkungen werden, wodurch die charakteristisch hohe Reaktivität des Borans bzw. Phosphans erhalten bleibt. Eine Wechselwirkung zwischen Boran und Phosphan wird lediglich durch dipolare Wechselwirkungen zwischen den Substituenten vermittelt.¹⁹³



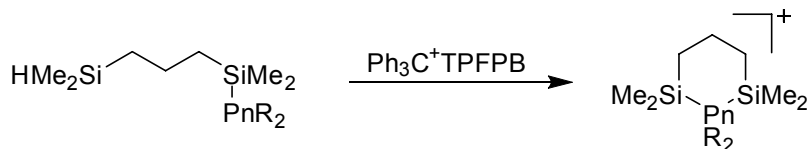
Durch weitere Arbeiten von *Stephan* und *Erker*¹⁹⁴ konnte vor kurzem ein intramolekular stabilisiertes Phosphoniumborat **112** vorgestellt werden, das bemerkenswerterweise ebenfalls

zur stöchiometrischen Spaltung von molekularem Wasserstoff bei Raumtemperatur fähig ist (Schema 5-3).



Schema 5-3.

Gegenstand der im Folgenden vorgestellten Arbeiten sind zum einen die Synthese und Charakterisierung von möglichen Vorläufermolekülen von silylierten Pnictoniumionen (Schema 5-4). Zum anderen werden die Pnictoniumionen mit PnMe₂ Gruppen (Pn = N **113**, Pn = P **114**, Pn = As **115**, Pn = Sb **116**), PnPh₂ Gruppen (Pn = N **117**, Pn = P **118**, Pn = As **119**, Pn = Sb **120**) und Pn(SiMe₃)₂ Gruppen (Pn = N **121**, Pn = P **122**, Pn = As **123**, Pn = Sb **124**) von experimenteller Seite untersucht und mittels NMR spektroskopischer Methoden und Einkristallstrukturanalysen charakterisiert. Begleitet werden die experimentellen Arbeiten von quantenmechanischen Rechnungen, welche Aufschluss geben über die Energetik der intramolekularen Stabilisierung sowie die Bindungsverhältnisse in den Kationen.

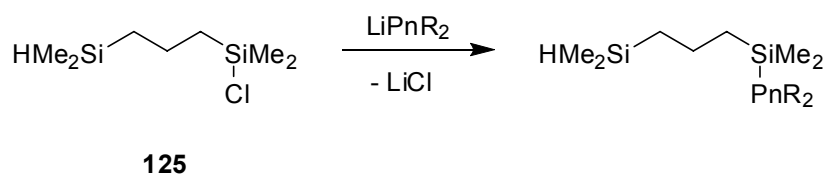


Pn = N - Sb, R = Alkyl, Aryl, SiMe₃

Schema 5-4.

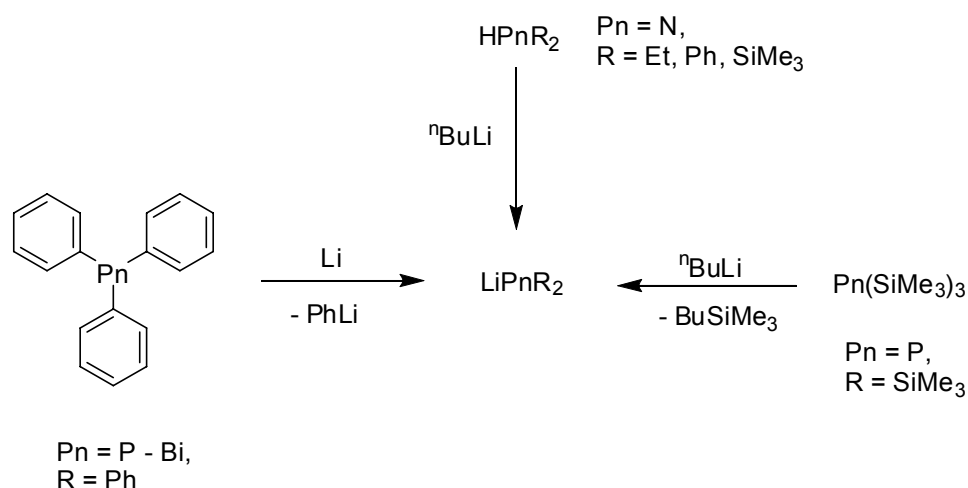
Ein Teil der im Folgenden beschriebenen Untersuchungen zu bissilylierten Oniumionen mit PnPh₂ (Pn = N – Sb) Gruppen hat bereits Eingang in eine Veröffentlichung¹⁹⁵ gefunden, soll aber dennoch vergleichend diskutiert werden.

5.2 Synthese und Charakterisierung von Pnictogen-substituierten Silanen



Schema 5-5.

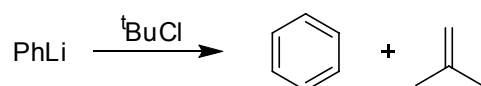
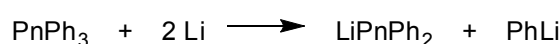
Die Synthese von Vorläufermolekülen der in Schema 5-4 vorgestellten Kationen verläuft stets ausgehend von Chlorsilan **125**, welches in einer Salzmetathesereaktion mit dem jeweiligen Reagenz des Typs LiPnR_2 umgesetzt wird (Schema 5-5). Dieses ist in Abhängigkeit vom Element Pn und den Substituenten R auf verschiedenen Wegen zugänglich (Schema 5-6). Sofern die Verbindungen des Typs HPnR_2 kommerziell erhältlich sind (Pn = N; R = Et, Ph, SiMe₃), kann das Reagenz des Typs LiPnR_2 durch eine Deprotonierungsreaktion mit *n*-Butyllithium erhalten werden, in den anderen Fällen (Pn = P – Bi, R = Ph bzw. Pn = P, R = Me) über eine homolytische Spaltung einer C^{aryl}-Pn Bindung ausgehend von den Arylelementverbindungen,¹⁹⁶ oder auch über eine Heterolyse einer Si-Pn Bindung mittels *n*-Butyllithium (Pn = P, R = SiMe₃).¹⁹⁷



Schema 5-6.

Synthese und Charakterisierung von Pnictylsilanen mit PnPh_2 ($\text{Pn} = \text{N} - \text{Sb}$) Gruppen

Bei der Spaltung der Triphenylpnictogene PnPh_3 ($\text{Pn} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) in THF mittels zwei Äquivalenten metallischen Lithiums bei Raumtemperatur entstehen nach einer Reaktionszeit von etwa zwei Stunden tiefrote Lösungen von LiPnPh_2 . Das sich in äquimolaren Mengen bildende Phenyllithium muss vor einer weiteren Umsetzung durch Zugabe eines Äquivalents *t*-Butylchlorid aus der Reaktionsmischung entfernt werden (Schema 5-7). Die Nebenprodukte dieser Umsetzung, *i*-Buten und Benzol, sind für den weiteren Verlauf der Reaktion nicht hinderlich.

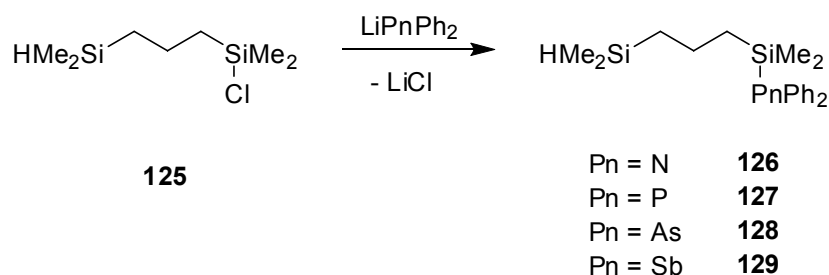


Schema 5-7.

Nach Abtrennung überschüssigen metallischen Lithiums wird die erhaltene Lösung ohne weitere Aufreinigung umgesetzt.

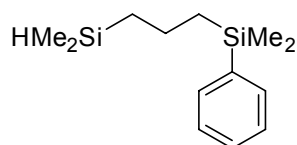
Einfacher ist die Synthese von Lithiodiphenylamin LiNPh_2 . Hierzu wird Diphenylamin in THF mit einer äquimolaren Menge einer Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ deprotoniert und die entstandene Lösung ohne Aufreinigung weiter umgesetzt.

Zur Knüpfung der Si-Pn Bindung selbst wird zu einer Lösung des entsprechenden Lithiodiphenylpnictogenids LiPnPh_2 in THF bei Raumtemperatur eine Lösung des Chlorsilans in THF zugegeben. Über das Verschwinden der charakteristischen tiefroten Färbung des LiPnPh_2 kann der Fortgang der Reaktion verfolgt werden. Die Aufreinigung der Rohprodukte konnte in allen Fällen mittels fraktionierender Destillation unter vermindertem Druck erfolgen.



Schema 5-8.

Auf diese Weise können die Pnictylsilane **126** (Pn = N), **127** (Pn = P), **128** (Pn = As) und **129** (Pn = Sb) in mäßigen Ausbeuten (44 – 62 %) erhalten werden. Die niedrigste Ausbeute (44 %) wurde für das Diphenylsilylstiban **129** erreicht, was vermutlich mit der Abscheidung von elementarem Antimon^{196,198} während der Spaltung des Triphenylstibans zusammenhängt, eine bereits bekannte Nebenreaktion. Im Gegensatz zu den leichteren Pnictogenen N – Sb konnte ein homologes Diphenylsilylbismutan nicht erhalten werden, anstelle dessen wurde nach destillativer Auftrennung des Rohprodukts als Hauptprodukt das Arylsilan **130** zusammen mit einem nicht identifizierten Nebenprodukt erhalten. Möglicherweise hat bei der Spaltung des Triphenylbismutans unter den Reaktionsbedingungen eine Zersetzung des vermutlich entstandenen Lithiodiphenylbismutids zu elementarem Bismut stattgefunden, analog zur Spaltung des Triphenylstibans. Das verbleibende Phenyllithium hat nun unter Metathese mit dem Chlorsilan **125** weiterreagiert.

**130**

Alle synthetisierten Silylpnictogene **126-129** wurden mittels NMR Spektroskopie vollständig charakterisiert. In Tabelle 5-1 sind wichtige NMR chemische Verschiebungen zusammengefasst.

Der Einfluss verschiedener Substituenten PnPh₂ (Pn = N – Sb) auf die ²⁹Si NMR chemischen Verschiebungen in den SiMe₂Pn Gruppen ist relativ gering, ein eindeutiger Trend innerhalb der Reihe Pn = N – Sb ist nicht zu erkennen. Beispielsweise liegt im Phosphan **127** das Signal der SiMe₂Pn Gruppe bei höherem Feld ($\delta^{29}\text{Si} = 2.5$) als im Amin **126** ($\delta^{29}\text{Si} = 5.6$), während für die SiMe₂As Gruppe des Arsans **128** ($\delta^{29}\text{Si} = 5.7$) eine nahezu identische ²⁹Si NMR chemische Verschiebung wie für die SiMe₂N Gruppe desamins **126** bestimmt wurde.

Tabelle 5-1: Experimentelle NMR Parameter in den Silylpnictogenen mit PnR₂ (Pn = N – Sb) Gruppen **126–129**.

	126 ^[a]	127 ^[b]	128 ^[b]	129 ^[b]
PnPh ₂	N	P	As	Sb
$\delta^1\text{H}(\text{SiMe}_2\text{H})$	4.08	3.79	3.77	3.78
$\delta^1\text{H}(\text{Si}\underline{\text{Me}}_2\text{H})$	0.00	0.00	-0.03	0.00
$\delta^1\text{H}(\text{Si}\underline{\text{Me}}_2\text{Pn})$	0.18	0.15	0.15	0.23
$\delta^{13}\text{C}(\text{Si}\underline{\text{Me}}_2\text{H})$	-4.3	-4.5	-4.3	- 4.4
$\delta^{13}\text{C}(\text{Si}\underline{\text{Me}}_2\text{Pn}),$	-0.3	-2.9,	-2.6	- 1.6
$^2\text{J}_{\text{C-P}}$ [Hz]		12.6		
$\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_2)$	18.6	18.6	18.5	18.6
$\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_2),$	18.8	19.0,	19.2	19.8
$^3\text{J}_{\text{C-P}}$ [Hz]		4.4		
$\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_2),$	21.3	19.5,	20.0	21.1
$^2\text{J}_{\text{C-P}}$ [Hz]		11.1		
$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}^q),$	148.6	135.7,	137.2	132.1
$^1\text{J}_{\text{C-P}}$ [Hz]		14.8		
$\delta^{29}\text{Si}(\text{SiH})$	-14.4	-14.4	-14.4	-14.4
$\delta^{29}\text{Si}(\text{SiPn}),$	5.6	2.5,	5.7	2.3
$^1\text{J}_{\text{Si-P}}$ [Hz]		21.7		
δPn	-294.2	- 56.7	[c]	[c]

[a] $\delta^{15}\text{N}$ vs. $\text{MeNO}_2 = 0$, gemessen in C_6D_6 . [b] Gemessen in CDCl_3 . [c] Es konnten keine ^{75}As bzw. ^{121}Sb NMR Spektren erhalten werden.

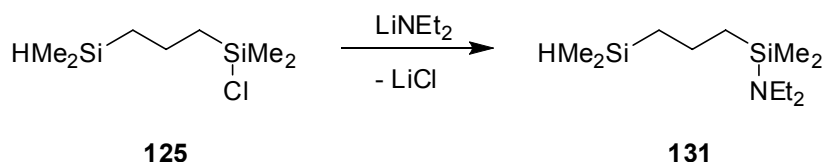
Weiterhin können die Silylpnictogene leicht anhand ihrer ^1H NMR Spektren identifiziert werden. Vor allem ist es anhand der charakteristischen NMR chemischen Verschiebungen möglich, eine einfache Kontrolle des Reaktionsverlaufs vornehmen zu können. Während die mit einer Kopplungskonstante von $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 3.3$ Hz bis 3.7 Hz zu einem Dublett aufgesplante Resonanz der Methylgruppen der SiMe_2H Gruppe stets eine chemische Verschiebung von $\delta^1\text{H} = 0.00$ zeigt, sind die Signale der Methylgruppen der SiMe_2X Gruppen vergleichsweise bei

etwas höherem Feld zu finden, wie in Tabelle 5-1 vergleichend zusammengefasst ist. Die Verschiebungen der Si-H Gruppe sind für die höheren Homologen Pn = P – Sb mit $\delta^1\text{H}(\text{Si-H}) = 3.77 - 3.79$ nahezu identisch, wohingegen im Amin **126** ($\delta^1\text{H}(\text{Si-H}) = 4.08$) die Si-H Gruppe zu tieferem Feld verschoben ist. Zusätzlich kann die vorgenommene Zuordnung durch die erhaltenen ^{13}C NMR Spektren unterstützt werden (siehe Anhang, Kapitel 9.2.2).

Die gemessene ^{15}N NMR chemische Verschiebung im Amin **126** von $\delta^{15}\text{N} = -294.2$ liegt ebenso im Bereich literaturbekannter Verbindungen^{199,200} wie die gemessene ^{31}P NMR chemische Verschiebung des Phosphans **127** ($\delta^{31}\text{P} = -56.7$).

Synthese und Charakterisierung von Pnictylsilanen mit PnAlkyl₂ (Pn = N, P) Gruppen

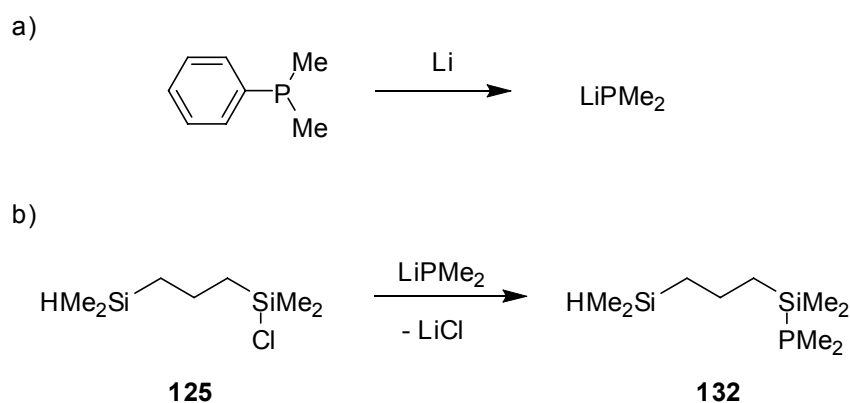
Das zur Synthese des N,N-diethylsubstituierten Silylamins **131** benötigte Reagenz LiNEt₂ wird ausgehend von kommerziell erhältlichem Diethylamin durch Deprotonierung mittels eines Äquivalents einer Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan bei -80 °C erhalten. Die entstandene Lösung wird ohne Aufreinigung in einer Metathesereaktion mit dem Chlorsilan **125** umgesetzt. Nach fraktionierender Destillation unter vermindertem Druck kann das Silylamin **131** in einer guten Ausbeute von 71 % erhalten werden.



Schema 5-9.

Die NMR spektroskopische Charakterisierung zeigt im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ INEPT NMR Spektrum zwei Signale bei $\delta^{29}\text{Si} = -14.1$ und $\delta^{29}\text{Si} = 4.4$, von denen das bei höherem Feld liegende mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{Si-H}} = 180$ Hz zu einem Dublett aufgespalten ist. Auch das ^{13}C NMR Spektrum und das ^{15}N NMR Spektrum stehen in Übereinstimmung mit der beschriebenen Struktur. Die ^{15}N NMR chemische Verschiebung von $\delta^{15}\text{N} = -347.8$ ist vergleichbar mit Werten von literaturbekannten Verbindungen wie Et₂N-SiPhMe₂ ($\delta^{15}\text{N} = -349.5$).²⁰¹

In Analogie zur Synthese des Diphenylsilylphosphans **127** wurde nun die von *Levason*^{202,203} beschriebene Spaltung von kommerziell erhältlichem Dimethylphenylphosphan PhPMe₂ untersucht (Schema 5-10).

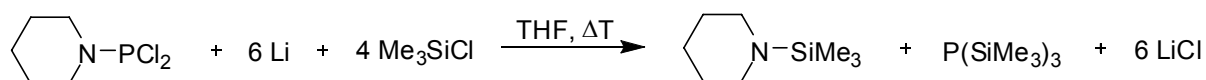


Schema 5-10.

In Kontrast zu den von *Levason* et al. vorgestellten Untersuchungen konnten im Rahmen dieser Arbeit auch bei einer Variation der Reaktionsdauer oder des Überschusses an eingesetztem Lithium das gewünschte Kupplungsprodukt **132** lediglich in sehr geringen Ausbeuten NMR spektroskopisch nachgewiesen werden. Eine destillative Abtrennung des Silylphosphans **132** war nicht möglich.

Synthese und Charakterisierung von Pnictylsilanen mit $\text{Pn}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{Pn} = \text{N}, \text{P}$) Gruppen

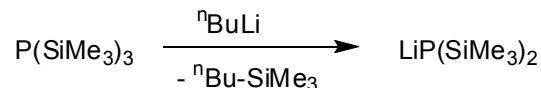
Zur Synthese des persilylierten Phosphans **133** wird zunächst Tris(trimethylsilyl)phosphan dargestellt, woraus das benötigte Lithiobis(trimethylsilyl)phosphan erhalten werden kann. Tris(trimethylsilyl)phosphan kann nach literaturbekannter Vorschrift²⁰⁴ aus Piperidinodichlorphosphan synthetisiert werden (Schema 5-11). Dazu wird eine siedende Suspension von Lithium und Trimethylchlorsilan in THF mit Piperidinodichlorphosphan umgesetzt. Das Produkt kann nach Abtrennung der unlöslichen Salze anschließend über eine fraktionierende Destillation in guter Ausbeute isoliert werden.



Schema 5-11.

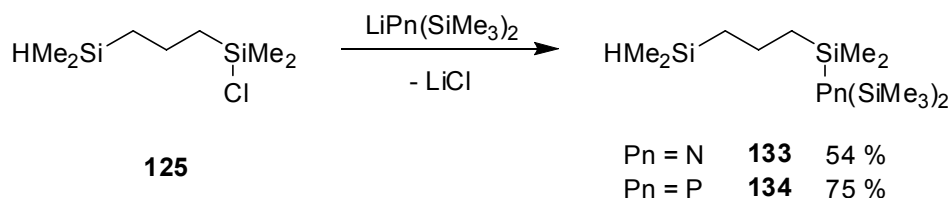
Anschließend liefert die Spaltung einer Si-P Bindung in Tris(trimethylsilyl)phosphan durch Umsetzung mit *n*-Butyllithium in Hexan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ das gewünschte Reagenz Lithiobis(trimethylsilyl)phosphan (Schema 5-12), welches ohne weitere Aufreinigung mit dem Chlorsilan **125** umgesetzt wird (Schema 5-13). Durch fraktionierende Destillation unter vermindertem

Druck kann das Silylphosphan **133** in mäßiger Ausbeute (54 %) als farblose Flüssigkeit isoliert werden.



Schema 5-12.

Die Deprotonierung von kommerziell erhältlichem Hexamethyldisilazan in THF bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ liefert Lithiohexamethyldisilazan, welches ohne weitere Aufreinigung in einer Salzmetathese mit Chlorsilan **125** umgesetzt wird (Schema 5-13). Durch fraktionierende Destillation unter vermindertem Druck wurde das Silylamin **134** in guter Ausbeute (75 %) als gelbe Flüssigkeit isoliert.



Schema 5-13.

Eindeutig charakterisiert wurden die Verbindungen **134** und **133** mittels NMR Spektroskopie, wie in Tabelle 5-2 vergleichend zusammengefasst ist. In Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Struktur sind im ^{29}Si NMR Spektrum drei Signale zu sehen, von denen die bei höherem Feld liegende Resonanz der Si-H Gruppe zuzuordnen ist ($\delta^{29}\text{Si} = -14.4$, $^1J_{\text{Si-H}} = 180$ Hz). Im Amin **134** und Phosphan **133** zeigen die Si-X Gruppe (**134**: $\delta^{29}\text{Si} = 2.7$, **133**: $\delta^{29}\text{Si} = 3.6$) und die SiMe_3 Gruppen (**134**: $\delta^{29}\text{Si} = 2.0$, **133**: $\delta^{29}\text{Si} = 2.3$) zudem relativ ähnliche chemische Verschiebungen. Charakteristisch ist die Größe der Kopplungskonstante $^1J_{\text{Si-P}}$, die mit $^1J_{\text{Si-P}} = 28.4$ Hz bzw. $^1J_{\text{Si-P}} = 27.3$ Hz in dem für dreifach koordinierte Silylphosphane bekannten Bereich liegt.¹⁹⁹ Auch die gemessene ^{15}N NMR chemische Verschiebung in Amin (**134**: $\delta^{15}\text{N} = -347.9$) sowie die ^{31}P NMR chemische Verschiebung im Phosphan (**133**: $\delta^{31}\text{P} = -255.0$) sind vergleichbar zu den NMR chemischen Verschiebungen des persilyliertenamins $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ ($\delta^{15}\text{N} = -346.9$)²⁰⁵ und des Phosphans $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ ($\delta^{31}\text{P} = -251.0$).²⁰⁶

Tabelle 5-2: Experimentelle NMR Parameter im persilylierten Amin **134** und Phosphan **133**.

	134 ^[a]	133 ^[a]
δ_{Pn}	-347.9	-255.0
$\delta^{29}\text{Si}(\text{SiH}), {}^1J_{\text{Si-H}}$ [Hz]	-14.4, 180.0	-14.4, 180.0
$\delta^{29}\text{Si}(\text{SiX}), {}^1J_{\text{Si-P}}$ [Hz]	2.7	3.6, 28.4
$\delta^{29}\text{Si}(\text{SiMe}_3), {}^1J_{\text{Si-P}}$ [Hz]	2.0	2.3, 27.3
$\delta^{13}\text{C}(\text{SiMe}_2\text{H})$	-4.2	-4.3
$\delta^{13}\text{C}(\text{SiMe}_2\text{X}), {}^2J_{\text{C-P}}$ [Hz]	4.1	2.1, 9.1
$\delta^{13}\text{C}(\text{SiMe}_3), {}^2J_{\text{C-P}}$ [Hz]	5.8	4.3, 11.4
$\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_2)$	19.0	18.9
$\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_2), {}^2J_{\text{C-P}}$ [Hz]	19.5	19.7, 4.7
$\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_2), {}^3J_{\text{C-P}}$ [Hz]	25.2	24.3, 11.5

[a] Gemessen in Benzol-*d*₆ bei T = 300 K.

5.3 Synthese und Charakterisierung der Pnictoniumionen

5.3.1 Theoretische Untersuchungen

Im Folgenden sollen die Ergebnisse quantenmechanischer Rechnungen auf Dichtefunktionalniveau von strukturellen Eigenschaften der silylierten Oniumionen der Gruppe 15 vorgestellt werden. Ebenso von Interesse ist eine Abschätzung der Energetik der intramolekularen Stabilisierung der Silylkationen, da dadurch Rückschlüsse auf die Stabilität der Kationen und demzufolge auf deren experimentelle Zugänglichkeit ermöglicht werden. Die Bindungsverhältnisse in den Kationen kann nicht nur anhand des *Natural Bond Orbital* (NBO) Modells²⁰⁷ diskutiert werden, auch die Berechnung von NMR Parametern wie chemischen Verschiebungen oder Kopplungskonstanten mittels der GIAO Methode liefert diesbezüglich wertvolle Informationen.

Die durchgeführten Dichtefunktionalrechnungen auf B3LYP/6-31G(d) Niveau sagen für alle silylierten Oniumionen der Gruppe 15 Strukturen mit nahezu symmetrischen SiPnSi Brücken voraus, wie anhand der berechneten Strukturen in Abbildung 5-1 zu erkennen ist (siehe Tabelle 5-3). Der neu gebildete sechsgliedrige Ring nimmt eine reguläre Sesselkonformation ein. Im Vergleich zu den Vorläufermolekülen sind den Pnictoniumionen signifikant verlängerte Si-Pn Bindungen gemeinsam. Besonders ausgeprägt ist die Bindungsverlängerung bei den silylierten Ammoniumionen, beispielsweise ist im Kation **117** die Si-N Bindung mit $r(\text{Si-N}) = 198.1$ pm (mittlere Si-N Bindungslänge) um etwa 21 pm länger als im dreifach koordinierten Amin mit $r(\text{Si-N}) = 177.1$ pm. In den silylierten Phosphonium- bzw. Arsoniumionen hingegen sind die Si-Pn Bindungen im Vergleich zu den Prekursoren **127** ($r(\text{Si-P}) = 229.5$ pm) bzw. **128** ($r(\text{Si-As}) = 237.0$ pm) lediglich um 4 pm (**118**: $r(\text{Si-P}) = 233.6$ pm) bzw. 2 pm (**119**: $r(\text{Si-As}) = 238.9$ pm, mittlere Bindungslänge) verlängert. Bemerkenswerterweise scheint dieser Trend im Falle der Stiboniumionen nicht gültig zu sein. Während im Kation **124** die Si-Sb Bindung ($r(\text{Si-Sb}) = 261.4$ pm) gegenüber dem Prekursor um 2.6 pm verlängert ist, kehren sich beim Wechsel von Silyl- zu Phenylsubstituenten die Verhältnisse um (Tabelle 5-3). Nun ist im Kation **120** die Si-Sb Bindung ($r(\text{Si-Sb}) = 260.9$ pm) sogar um 1.4 pm kürzer als im Prekursor ($r(\text{Si-Sb}) = 262.3$ pm). Möglicherweise sind diese verkürzten Si-Sb Bindungen eine Folge der geometrischen Einschränkungen bedingt durch die $(\text{CH}_2)_3$ -Klammer, wodurch die entsprechenden Si-Sb Gleichgewichtsabstände nicht eingenommen werden können.

Die in Abbildung 5-2 dargestellte berechnete Struktur des auch experimentell untersuchten persilylierten Phosphoniumions **122** zeigt eine hochsymmetrische Struktur mit relativ ähnlichen Si-P Bindungslängen. Mit einer mittleren Si-P Bindungslänge von 235.1 pm sind die exocyclischen P-SiMe₃ Bindungen nur geringfügig länger als die endocyclischen P-SiMe₂ Bindungen mit 234.2 pm. Verglichen werden können diese berechneten Bindungslängen mit experimentellen Werten für das Phosphoniumion [P(SiMe₃)₄]⁺, welches von *Driess* et al.¹⁸⁷ mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert wurde. Die experimentell bestimmte mittlere Si-P Bindungslänge ist mit $r(\text{Si-P}) = 230.0$ pm kürzer als die berechnete Bindungslänge im hier vorgestellten Kation **118**.

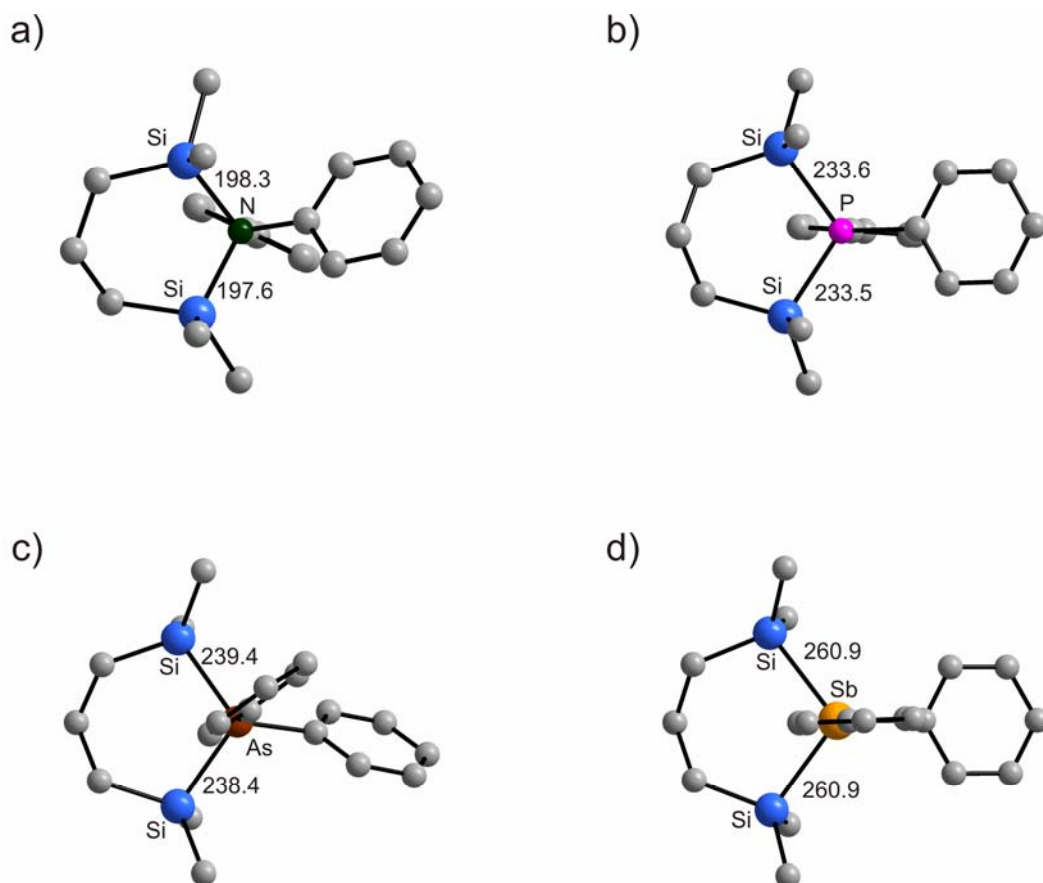


Abbildung 5-1: Auf B3LYP/6-31G(d) Niveau berechnete Strukturen der diphenylsubstituierten Pnictoniumionen, angegeben sind die einzelnen Si-Pn Bindungslängen in pm. Farbschema: C grau, H hellgrau, N grün, P violett, As braun, Sb gelb. a) Ammoniumion **117**, b) Phosphoniumion **118**, c) Arsoniumion **119**, d) Stiboniumion **120**.

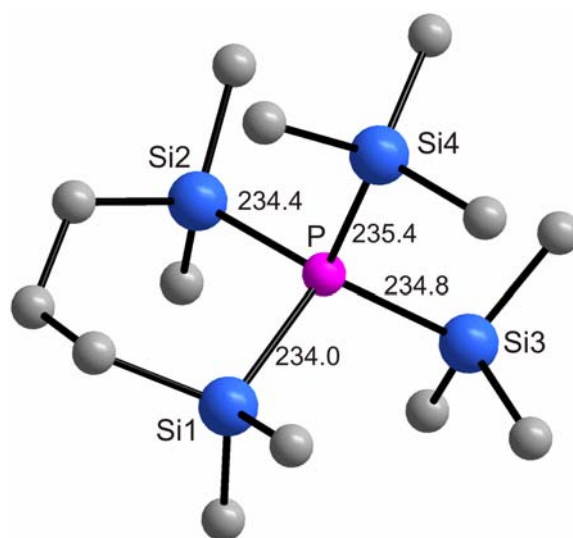


Abbildung 5-2: Auf B3LYP/6-31G(d) Niveau berechnete Struktur des persilylierten Phosphoniumions **122**. Ausgewählte geometrische Parameter: Si1-P 234.0 pm, Si2-P 234.4 pm, Si3-P 234.8 pm, Si4-P 235.4 pm. Farbschema: C grau, H hellgrau, Si blau, P violett.

Als eine Folge der kurzen Si-Pn Bindungen und der daraus resultierenden sterischen Abstoßung zwischen den Substituenten an den Siliciumatomen und den Substituenten R der PnR_2 Gruppe nehmen die Pnictoniumionen **117** ($\text{Pn} = \text{N}$, $\text{R} = \text{Ph}$), **121** ($\text{Pn} = \text{N}$, $\text{R} = \text{SiMe}_3$), **118** ($\text{Pn} = \text{P}$, $\text{R} = \text{Ph}$) und **122** ($\text{Pn} = \text{P}$, $\text{R} = \text{SiMe}_3$) im Gegensatz zu den höheren Homologen **119** ($\text{Pn} = \text{As}$, $\text{R} = \text{Ph}$), **123** ($\text{Pn} = \text{As}$, $\text{R} = \text{SiMe}_3$), **120** ($\text{Pn} = \text{Sb}$, $\text{R} = \text{Ph}$) und **124** ($\text{Pn} = \text{Sb}$, $\text{R} = \text{SiMe}_3$) keine exakt C_s symmetrischen Strukturen ein, allerdings sind die Si-Pn Bindungslängen nur geringfügig unterschiedlich. Auf B3LYP/6-31G(d) Niveau sind die C_s symmetrischen Strukturen keine Minima auf der Potentialhyperfläche, erst durch Symmetrierniedrigung nach C_1 sind die resultierenden stationären Punkte auf der Potentialhyperfläche auch Minima. In den Kationen **119**, **120**, **123** und **124** sind bedingt durch lange Si-Pn Bindungen die Substituenten räumlich weiter voneinander entfernt, somit können diese Verbindungen eine ideale C_s symmetrische Struktur einnehmen.

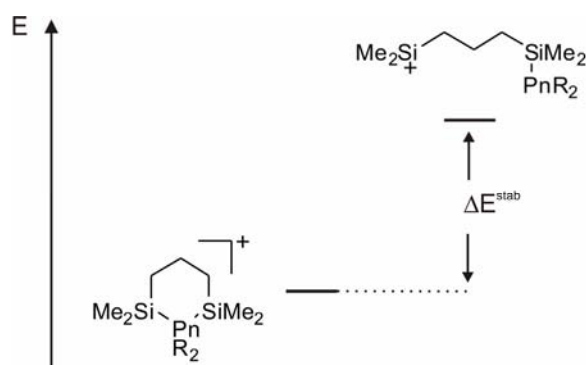


Abbildung 5-3: Definition der intramolekularen Stabilisierungsenergie ΔE^{stab} der silylierten Pnictoniumionen.

Die intramolekularen Stabilisierungsenergien ΔE^{stab} der hier beschriebenen Oniumionen können über einen Vergleich der absoluten Energien der cyclischen Pnictoniumionen mit denjenigen der offenkettigen Silyliumionen abgeschätzt werden (Abbildung 5-3).

Wie durchgeführte Dichtefunktionalrechnungen auf B3LYP/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31G(d) Niveau verdeutlichen, ergeben sich bei einem Vergleich der Kationen zum Teil signifikante Unterschiede. Es sind nicht nur deutliche Substituenteneffekte auf die Stabilisierungsenergie festzustellen, auch sind die cyclischen Ammonium-, Phosphonium-, Arsonium- und Stiboniumionen gegenüber den offenkettigen Silyliumionen energetisch deutlich unterschiedlich stark stabilisiert (siehe Tabelle 5-3). Die Rechnungen weisen den Ammoniumionen die geringste Stabilisierungsenergie zu. Der Substituenteneffekt auf ΔE^{stab} ist bei den Ammoniumionen im Gegensatz zu den schwereren homologen Kationen ($\text{Pn} = \text{P} - \text{Sb}$) zudem besonders ausgeprägt. Bei einer Änderung der Substituenten am Stickstoffatom von Methyl- zu Phenyl- oder Trimethylsilylgruppen sinkt ΔE^{stab} von $\Delta E^{\text{stab}} = 206.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ (**113**, $\text{R} = \text{Me}$) über $\Delta E^{\text{stab}} = 130.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ (**117**, $\text{R} = \text{Ph}$) nach $\Delta E^{\text{stab}} = 116.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ (**117**, $\text{R} = \text{SiMe}_3$). Zu erklären ist dieses Verhalten sowohl durch sterische als auch elektronische Effekte. Zum einen wird durch sterisch anspruchsvolle Substituenten R das Kation bedingt durch die kurze Si-N Bindung und die tetraedrische Anordnung der Substituenten um das Stickstoffatom destabilisiert, zum anderen bewirkt in den Silylaminen **126** ($\text{R} = \text{Ph}$) und **134** ($\text{R} = \text{SiMe}_3$) die Delokalisierung des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom zu den Phenyl- bzw. Silylgruppen deren zusätzliche energetische Stabilisierung sowie eine Verringerung der Basizität der Aminogruppen. Struktur- und eigenschaftsbestimmend ist im persilylierten Amin **134** also die $n\text{-}\sigma^*$ -

Konjugation, die eine Delokalisation des freien Elektronenpaars in $\sigma^*(\text{Si-C})$ -Orbitale der Substituenten zur Folge hat. Im diphenylsubstituierten Silylamin **126** wird durch die $n\text{-}\pi^*$ -Konjugation das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms in π^* -Orbitale der Substituenten delokalisiert.

Ungeachtet der Substituenten sind die cyclischen Phosphoniumionen gegenüber den offenkettigen Kationen energetisch stärker bevorzugt als die analogen Ammonium-, Arsonium- oder Stiboniumionen gegenüber ihren offenkettigen Isomeren (siehe Tabelle 5-3). Auch bei den Phosphoniumionen ist die Stabilisierungsenergie des alkylierten Kations **114** größer als die des arylierten Kations **118** bzw. des silylierten Kations **122**, allerdings sind die berechneten Stabilisierungsenergien hier untereinander ähnlicher als im Fall der analogen Ammoniumionen. Zum einen ist dies eine Folge der im Vergleich zu Si-N Bindungen längeren Si-P Bindungen, wodurch die sterischen Wechselwirkungen der Substituenten in den Phosphoniumionen geringer sind. Zum anderen ist die $n\text{-}\sigma^*$ -Konjugation im Silylphosphan **122** ($\text{R} = \text{SiMe}_3$) bzw. die $n\text{-}\pi^*$ -Konjugation in **118** ($\text{R} = \text{Ph}$) deutlich schwächer ausgeprägt als in den entsprechenden Aminen, so dass die neutralen Silylphosphane gegenüber den vergleichbaren Silylaminen eine geringere konjugative Stabilisierung erfahren und somit eine höhere Basizität zeigen. Entsprechend der Erwartung nimmt für die untersuchten Substituenten die Stabilität der Kationen mit zunehmender Größe des Elements $\text{Pn} = \text{P} - \text{Sb}$ ab. Bemerkenswerterweise sagen die Rechnungen ebenso eine Zunahme der relativen Stabilität der tetrasilylierten Arsonium- bzw. Stiboniumionen im Vergleich zu den alkylierten oder arylierten Kationen voraus, so dass das persilylierte Stiboniumion **124** nunmehr sogar eine um 30 kJ mol^{-1} größere Stabilisierungsenergie ΔE^{stab} aufweist (Tabelle 5-3) als die disilylierten Kationen **116** ($\text{Pn} = \text{Sb}$, $\text{R} = \text{Me}$) bzw. **120** ($\text{Pn} = \text{Sb}$, $\text{R} = \text{Ph}$).

Weiterhin lässt die Berechnung von NMR Parametern wie chemischen Verschiebungen oder Kopplungskonstanten auf GIAO/*m*PW1PW91/6-311G(2d,p)//B3LYP/6-31G(d) Niveau bei einem Vergleich der verschiedenen Pnictoniumionen einen deutlichen Trend erkennen (siehe Tabelle 5-3). Die berechneten ^{29}Si NMR chemischen Verschiebungen liegen in den Ammoniumionen **113**, **117** und **121** bei tieferem Feld als bei den höheren Homologen ($\text{Pn} = \text{P} - \text{Sb}$). Für die Siliciumzentren im alkylierten (**113**: $\delta^{29}\text{Si} = 52.8$) und arylierten (**117**: $\delta^{29}\text{Si} = 53.9$) Ammoniumion werden nahezu identische Verschiebungen berechnet, die Siliciumzentren des tetrasilylierten Kations **121** liegen jedoch den Rechnungen zufolge bei signifikant

höherem Feld ($\delta^{29}\text{Si} = 35.7/39.5$). Derart große Unterschiede sind bei den höheren Homologen nicht zu erkennen, die ^{29}Si NMR chemischen Verschiebungen der Kationen zeigen bei einer Variation des Elements E sowie des Substituenten R nur geringfügige Unterschiede, wie in Tabelle 5-3 vergleichend zusammengefasst ist.

Tabelle 5-3: Berechnete strukturelle Parameter, Stabilisierungsenergien ΔE^{stab} und berechnete ^{29}Si NMR chemische Verschiebungen der silylierten Pnictoniumionen **113–124**.

Kation	Pn	R	r(Si-Pn) [pm] ^[a]	$\varphi(\text{SiPnSi})$ [°] ^[a]	ΔE^{stab} [kJ mol ⁻¹] ^[b]	$\delta^{29}\text{Si}$, $^1J_{\text{Si-P}}$ [Hz] ^[c]
113	N	Me	193.9	112.1	206.6	52.8
117	N	Ph	197.6/198.3	107.6	130.3	53.9
121	N	SiMe ₃	193.1/193.9	104.2	116.7	35.7/39.5
114	P	Me	232.1	106.2	231.0	11.8, 18.6
118	P	Ph	233.5/233.6	104.0	222.0	13.8
122	P	SiMe ₃	234.0/234.4	100.5	221.1	13.5/17.1
115	As	Me	239.0	106.7	202.7	16.4
119	As	Ph	239.4/238.4	104.7	196.6	18.3
123	As	SiMe ₃	241.3	101.2	215.2	17.9
116	Sb	Me	262.4	101.3	170.7	13.9
120	Sb	Ph	260.9	100.9	168.5	13.0
124	Sb	SiMe ₃	261.4	96.0	203.3	11.4

[a] Berechnet auf B3LYP/6-31G(d) (H, C, N, Si, P, As) SDD (Sb) Niveau. [b] Berechnet auf B3LYP/6-311+G(2d,p) (H, C, N, Si, P, As) SDD (Sb)//B3LYP/6-31G(d) (H, C, N, Si, P, As) SDD (Sb) Niveau nach $\Delta E^{\text{stab}} = E^{\text{absolut}}(\text{offenkettiges Kation}) - E^{\text{absolut}}(\text{cyclisches Kation})$, positive Energiewerte entsprechen einer energetischen Bevorzugung des cyclischen Pnictoniumions. [c] Berechnet auf GIAO/mPW1PW91/6-311G(2d,p) (H, C, N, Si, P, As) TZVPP (Sb)//B3LYP/6-31G(d) (H, C, N, Si, P, As) SDD (Sb) Niveau. Chemische Verschiebungen δ sind relativ zur berechneten Abschirmungskonstanten $\sigma(^{29}\text{Si}, \text{TMS}) = 343.2$ angegeben.

Mittels einer Analyse auf der Grundlage der *Natural Bond Orbital* (NBO) Methode²⁰⁷ können die untersuchten Kationen in Bezug auf die Bindungsverhältnisse und Ladungsverteilung weitergehend charakterisiert werden (siehe Tabelle 5-4). Im Rahmen dieses Modells wird die üblicherweise (Kapitel 5.1, Schema 5-4) formulierte Lewis-Formel für die silylierten Pnictoniumionen bestätigt. Das lokalisierte Bindungorbital der Si-Pn Bindung wird durch die

Kombination aus einem sp^3 -Hybridorbital des Pnictogens und einem Hybridorbital mit überwiegendem p-Charakter des Siliciumatoms, welches einer ungefähren Zusammensetzung von sp^4 bis sp^5 entspricht, gebildet (Tabelle 5-4). Auffällig sind die im Vergleich zu idealisierten Bindungsorbitalen reduzierten Besetzungszahlen, die im Bereich von 1.93 (**116**) bis 1.96 (**113**) liegen. Dennoch wird die Si-Pn Bindung in allen untersuchten Kationen als reguläre, kovalente Bindung beschrieben.

Tabelle 5-4: Berechnete^[a] NBO Ladungen der Si-Atome, der Gruppenladungen der PnR_2 Gruppe und Besetzungszahlen der Si-Pn Bindungsorbitale in den Pnictoniumionen **113–124**.

Kation	Pn	R	Ladung an Si	Gruppenladung PnR_2 ^[b]	Besetzungszahl Si-Pn
113	N	Me	1.95	-0.45	1.962
117	N	Ph	2.01	-0.48	1.957
121	N	SiMe ₃	1.99	-0.42	1.957
114	P	Me	1.49	0.29	1.954
118	P	Ph	1.52	0.26	1.949
122	P	SiMe ₃	1.58	0.24	1.963
115	As	Me	1.48	0.30	1.953
119	As	Ph	1.52	0.28	1.947
123	As	SiMe ₃	1.56	0.27	1.963
116	Sb	Me	1.39	0.53	1.933
120	Sb	Ph	1.40	0.52	1.929
124	Sb	SiMe ₃	1.46	0.50	1.951

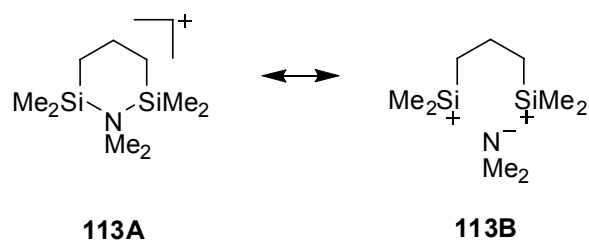
[a] Berechnet durch Analyse einer HF/6-311G(d) Wellenfunktion. [b] Berechnet als die Summe der Einzelladungen der beteiligten Atome.

Bei der Populationsanalyse (natural population analysis, NPA) der jeweiligen Siliciumatome werden mehrere Unterschiede zwischen den Ammoniumionen sowie den Phosphoniumionen bzw. den Arsoniumionen und den Stiboniumionen deutlich (siehe Tabelle 5-4). Die Rechnungen weisen den Siliciumatomen in den Ammoniumionen unabhängig von der Art der Substituenten R die größte positive Ladung zu (**113**: 1.95), während sie in den durchweg sehr ähnlichen Phosphonium- und Arsoniumionen signifikant abnimmt (**114**: 1.49, **115**: 1.48). Wiederum geringer ist die Ladung in den Stiboniumionen (**116**: 1.39), jedoch ist der Unter-

schied zu den Arsoniumionen weitaus geringer als der Unterschied zwischen Ammonium- und Phosphoniumionen. Die mittleren Ladungen an den jeweiligen Siliciumatomen in den untersuchten Pnictoniumionen lassen sich mit den bekannten Elektronegativitäten der Elemente $Pn = N - Sb$ auf der Pauling-Skala korrelieren.^{74,208} Hochgeladene Siliciumatome in den Ammoniumionen stehen mit der hohen Elektronegativität ($E_N(N) = 3.04$) des Stickstoffs in Verbindung, sehr ähnliche Ladungen in Phosphanen und Arsanen mit ebenfalls kaum unterschiedlichen Elektronegativitäten ($E_N(P) = 2.19$, $E_N(As) = 2.18$) des Phosphors bzw. Arsens. Eine geringere Elektronegativität des Antimons ($E_N(Sb) = 2.05$) geht einher mit der vergleichsweise geringsten Ladung an den Siliciumatomen in den Stiboniumionen.

Ebenfalls aufschlussreich ist ein Vergleich der Gruppenladungen der PnR_2 Gruppen ($R = Me, Ph, SiMe_3$) in den Pnictoniumionen (siehe Tabelle 5-4). Diese können als die Summe über die Einzelladungen der beteiligten Atome ermittelt werden. Während die Gruppenladungen der NR_2 Gruppe in den Ammoniumionen negativ sind (**113**: -0.45), werden für die höheren Homologen positive Werte gefunden. Wiederum sind die Gruppenladungen der PMe_2 - und der $AsMe_2$ -Gruppe kaum unterschiedlich (**114**: 0.29, **115**: 0.30), wohingegen für die $SbMe_2$ -Gruppe eine etwas höhere Ladung berechnet wurde (**116**: 0.53). Der gleiche Trend ist für phenyl- bzw. silylsubstituierte Pnictoniumionen zu beobachten, bei gleichen Substituenten sind die PnR_2 Gruppen der schwereren Kationen stets höher geladen.

Zusammenfassend sind somit die höheren Ladungen der Siliciumzentren in den Ammoniumionen charakteristisch für einen stärker ionischen Charakter der Si-N Bindung im Vergleich zu Si-Pn ($Pn = P - Sb$) Bindungen in Phosphonium- bzw. Arsoniumionen sowie Stiboniumionen (siehe Tabelle 5-4). Gleichbedeutend ist dies mit einem signifikanten Beitrag der no-bond Resonanzformel **113B** (Schema 5-14). In Kombination mit der in der Reihe $Pn = N, P, As, Sb$ zunehmenden Gruppenladung der PnR_2 Gruppe deuten die Rechnungen auf eine zunehmend effektivere Ladungsüberübertragung von den schwereren PnR_2 Gruppen auf die Siliciumzentren hin.

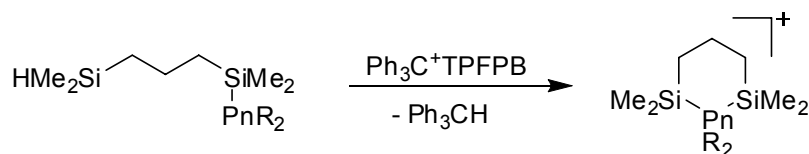


Schema 5-14.

5.3.2 Experimentelle Untersuchungen

Einführung

Die Synthese der Kationen erfolgt durch Hydridabstraktion (Schema 5-15) mittels Trityl TPFPB in aromatischen Lösemitteln wie Benzol oder Toluol.



Schema 5-15.

Eine Aufreinigung der erhaltenen Salze kann durch Waschen mit Pentan erfolgen, wodurch das Nebenprodukt Triphenylmethan abgetrennt wird. Die Kationensalze werden als amorphe, leicht bräunlich gefärbte Feststoffe erhalten. In allen Fällen wird unmittelbar im Anschluss an die Synthese eine Charakterisierung mittels multinuklearer NMR Spektroskopie vorgenommen. Dabei werden deutliche Unterschiede in den Stabilitäten der verschiedenen Kationen beobachtet. Während die diphenylsubstituierten Pnictoniumionen **117–119** und das diethylsubstituierte Ammoniumion **135** in Lösung unter Inertbedingungen stabil sind, zersetzt sich das Stiboniumion **120** langsam bei Raumtemperatur unter Bildung nicht identifizierter Produkte. Auch ein persilyliertes Ammoniumion **121** konnte nicht erhalten werden. Das persilylierte Phosphoniumion **122** konnte nicht ohne Nebenprodukte erzeugt oder als Reinstanz isoliert werden, wodurch eine eindeutige Charakterisierung nicht möglich war.

Im Folgenden sollen nun die Ergebnisse der experimentellen Charakterisierungen der synthetisierten Pnictoniumionen vorgestellt und vergleichend diskutiert werden.

Die NMR spektroskopische Charakterisierung deutet auf die Bildung von symmetrischen Kationen hin, wie aus dem Vorhandensein jeweils einer einzigen der kationischen SiMe₂ Gruppe zuzuordnenden Resonanz in den ²⁹Si NMR Spektren hervorgeht. Charakteristisch ist die Tiefelfeldverschiebung der Signale in den ²⁹Si NMR Spektren der Kationen im Vergleich zu den Vorläufermolekülen ein Hinweis auf das Vorhandensein positiver Ladung im Molekül, wie in Tabelle 5-5 zusammengefasst ist.

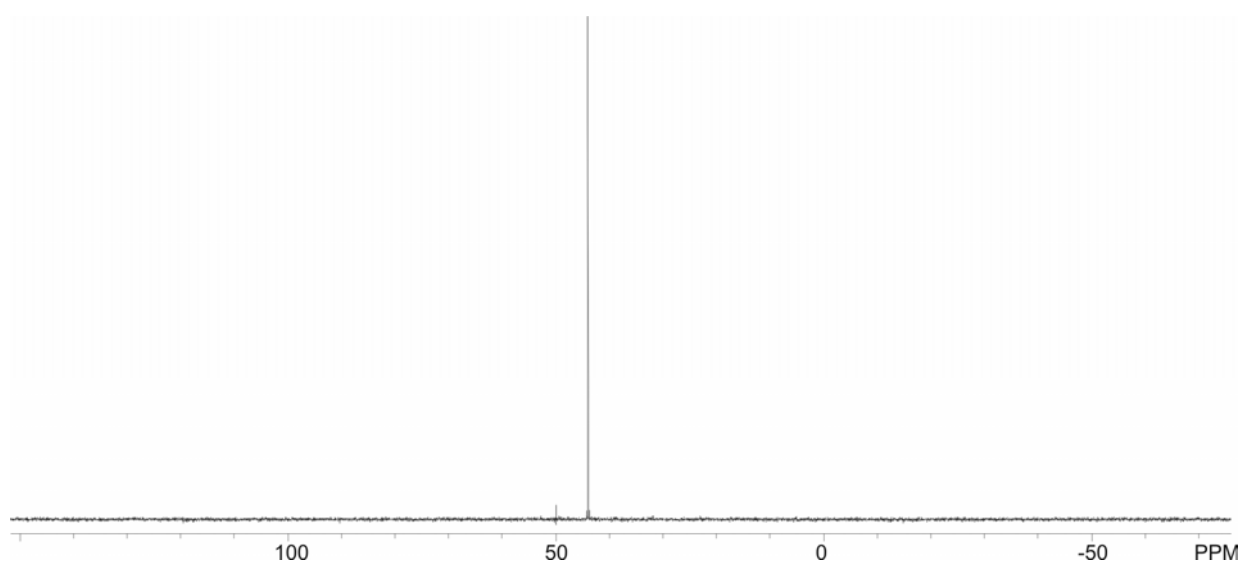


Abbildung 5-4: 99.367 MHz $^{29}\text{Si}\{\text{}^1\text{H}\}$ NMR Spektrum von **117**, gemessen in Benzol- d_6 bei $T = 300$ K. $\delta^{29}\text{Si} = 44.0$.

Bemerkenswerterweise hat die Quarternisierung des Stickstoffatoms nicht dessen Entschirmung, sondern dessen Abschirmung im ^{15}N NMR Spektrum zur Folge (Abbildung 5-5), wie die Hochfeldverschiebung von $\delta^{15}\text{N} = -294.2$ in **126** nach $\delta^{15}\text{N} = -299.9$ in **117** zeigt. Dies steht im Gegensatz zum beobachteten Trend in bekannten alkylierten Ammoniumionen, in denen die Signale der Stickstoffatome im ^{15}N NMR Spektrum im Vergleich zu Trialkylaminen deutlich zu tieferem Feld hin verschoben sind. Beispielsweise wird bei der Methylierung von Trimethylamin ($\delta^{15}\text{N} = -363.1$) unter Bildung von Tetramethylammoniumiodid ($\delta^{15}\text{N} = -334.5$) das Signal im ^{15}N NMR Spektrum um $\Delta\delta^{15}\text{N} = 28.6$ zu tieferem Feld verschoben.^{199,209}

Auch das ^{13}C NMR Spektrum bestätigt die Bildung einer symmetrischen Spezies. Ein Signal bei $\delta^{13}\text{C}(\text{SiMe}_2) = 0.2$ kann den äquivalenten SiMe_2 -Gruppen zugeordnet werden, hier hat im Vergleich zum Prekursor mit $\delta^{13}\text{C}(\text{SiMe}_2) = -0.3$ eine schwache Tieffeldverschiebung von $\Delta\delta^{13}\text{C} = 0.5$ stattgefunden. In Übereinstimmung mit der symmetrischen Struktur von **117** sind zwei der drei Methylengruppen des $(\text{CH}_2)_3$ -Grundgerüsts äquivalent, die an die Siliciumatome gebundenen CH_2 -Gruppen C1 und C3 sind bei höherem Feld zu finden ($\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_2) = 15.9$) als C2 ($\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_2) = 18.1$).

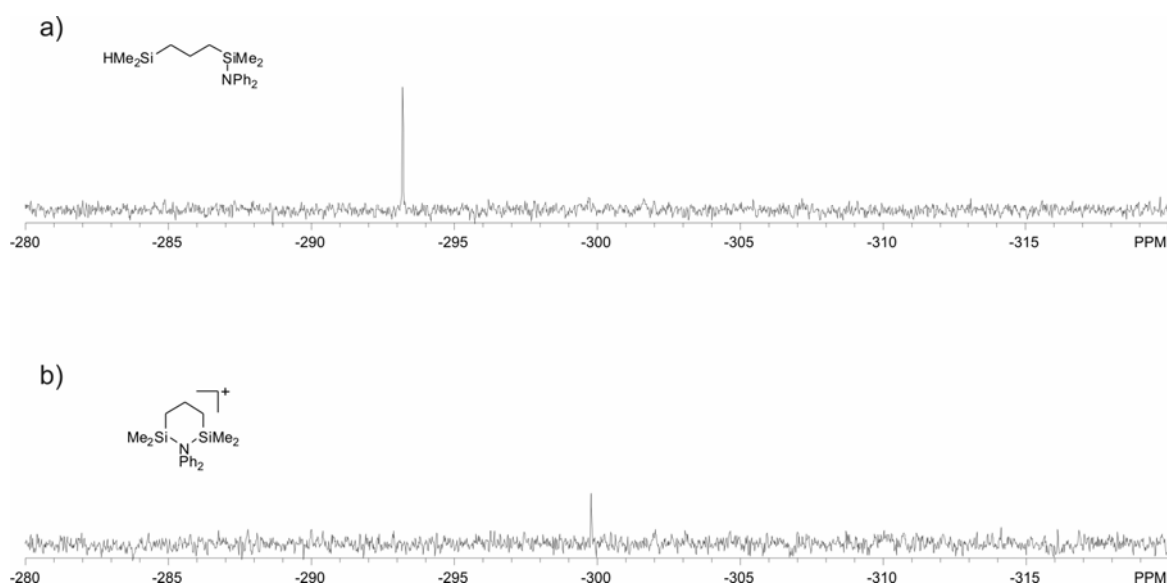
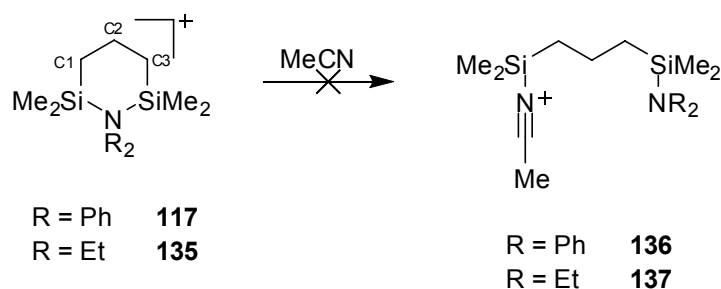


Abbildung 5-5: a) 50.68 MHz $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ INEPT NMR Spektrum des Silylamins **126**, gemessen in Benzol- d_6 bei $T = 300$ K. b) 50.68 MHz $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ INEPT NMR Spektrum des bisilylierten Ammoniumions **117**, gemessen in Benzol- d_6 bei $T = 300$ K.

Ein Vergleich der in Benzol- d_6 und Toluol- d_8 erhaltenen ^{29}Si NMR Spektren zeigt, dass keine direkten kovalenten Wechselwirkungen zwischen Kation und dem aromatischen Kohlenwasserstoff als Solvens vorhanden sind. Die Bildung von silylierten Areniumionen wird nicht beobachtet. In beiden Lösemitteln werden nur geringfügig unterschiedliche chemische Verschiebungen gemessen ($\delta^{29}\text{Si}(\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3) = 43.4$, $\delta^{29}\text{Si}(\text{C}_6\text{D}_6) = 44.0$). Auch in stärker koordinierenden Lösemitteln bleibt der sechsgliedrige Ring intakt, nach Zugabe von Acetonitril ist eine nur geringe Hochfeldverschiebung ($\delta^{29}\text{Si} = 38.3$) zu beobachten, was gegen die Bildung eines silylierten Nitriliumions **136** spricht (Schema 5-17). Unterstützt wird dies durch die ^{13}C NMR chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffzentren C1/C3 und C2 Alkylgerüsts, was auf eine zyklische Struktur hindeutet ($\delta^{13}\text{C} = 17.1, 18.2$).



Schema 5-17.

Das diethylsubstituierte Ammoniumion **135** ist unter Inertbedingungen ebenfalls bei Raumtemperatur stabil. Analog zum diphenylsubstituierten Ammoniumion findet bei Zugabe von Acetonitril keine Ringöffnung zu einem silylierten Nitriliumion **137** statt (Schema 5-17). Die Tieffeldverschiebung der Signale der SiMe₂ Gruppen im ²⁹Si NMR Spektrum (Abbildung 5-6) ist bei **135** ($\delta^{29}\text{Si} = 38.9$) im Vergleich zum Amin **131** ($\delta^{29}\text{Si} = 4.4$) mit einem Wert von $\Delta\delta^{29}\text{Si} = 34.5$ nur wenig kleiner als für das diphenylsubstituierte Kation **117** ($\Delta\delta^{29}\text{Si} = 38.4$) gemessen. Auch die ¹H und ¹³C NMR chemischen Verschiebungen können die vorgenommene Zuordnung zu einem diethylsubstituierten Ammoniumion **135** unterstützen.

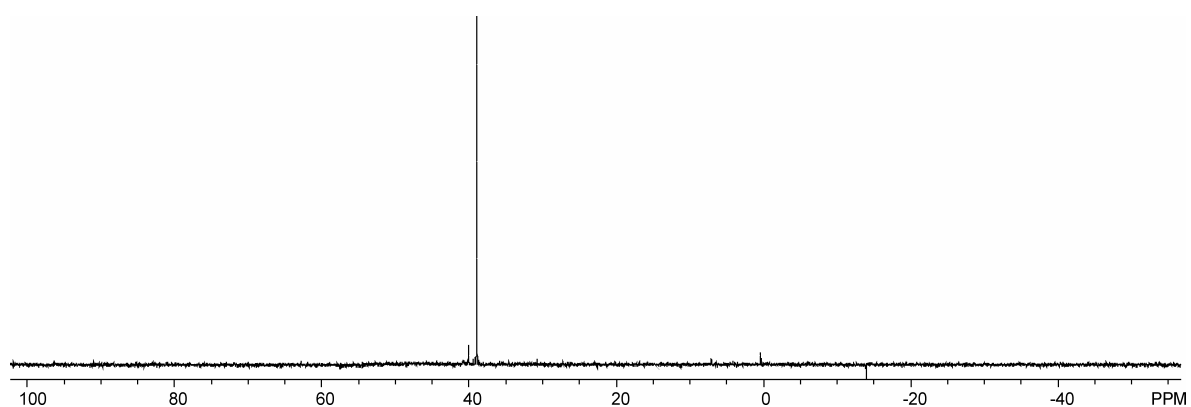
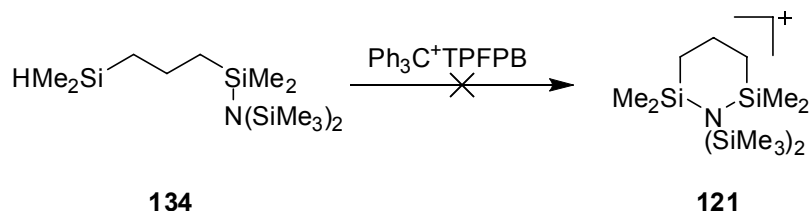


Abbildung 5-6: 99.367 MHz ²⁹Si{¹H} INEPT NMR Spektrum des Ammoniums **135**, gemessen in Benzol-*d*₆ bei T = 300 K.

Mehrere Versuche zur Synthese des tetrasilylierten Ammoniums **121** schlugen fehl (Schema 5-18). Die Hydridabstraktion mittels Trityl TPFPB in Benzol oder Toluol ausgehend von dem Amin **134** lieferte stets hochviskose Lösungen.



Schema 5-18.

Die NMR spektroskopische Charakterisierung legt eine unkontrollierte Zersetzung (Abbildung 5-7) nach Bildung des transienten Silyliumions nahe. Keines der Signale konnte einem Produkt zugeordnet werden.

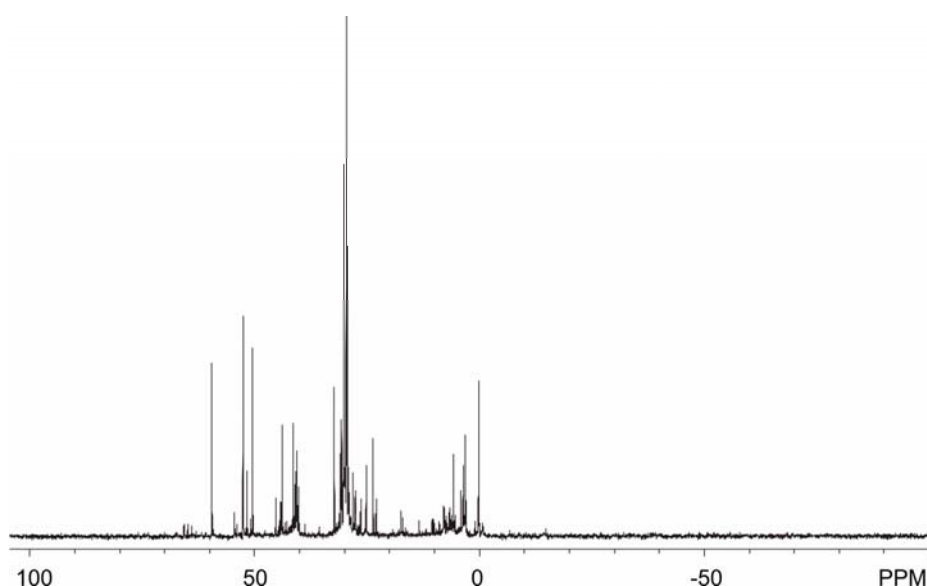


Abbildung 5-7: 49.694 MHz $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ INEPT NMR Spektrum der versuchten Synthese des Ammoniumions **121**, gemessen in Benzol- d_6 bei $T = 300\text{ K}$.

Darstellung und Charakterisierung der silylierten Phosphoniumionen

Nur schwach entschirmt im Vergleich zum neutralen Silylphosphan **127** ($\delta^{29}\text{Si} = 2.5$) sind die SiMe_2 Gruppen im Phosphoniumion **118** ($\delta^{29}\text{Si} = 8.6$) (Abbildung 5-8). Nicht nur im ^{29}Si NMR Spektrum ist mit $\Delta\delta^{29}\text{Si} = 6.1$ die Entschirmung sehr gering, auch im ^{31}P NMR Spektrum (Abbildung 5-9) hat der Übergang von einem trigonal-pyramidal koordinierten Phosphoratom im Phosphan **127** ($\delta^{31}\text{P} = -56.7$) zu einem tetraedrisch umgebenen Phosphorzentrum im Kation **118** ($\delta^{31}\text{P} = -51.3$) keine großen Auswirkungen auf die ^{31}P NMR chemische Verschiebung ($\Delta\delta^{31}\text{P} = 5.4$).

Diese außergewöhnlich geringe Tieffeldverschiebung steht im Kontrast zu bereits bekannten Phosphanen, die bei der Quarternisierung eine deutlich größere Änderung in der ^{31}P NMR chemischen Verschiebung erfahren. Besonders groß ist der Effekt bei Alkylphosphanen²¹⁰ wie PMe_3 (PMe_3 : $\delta^{31}\text{P} = -63.3$, PMe_4I = 25.3, $\Delta\delta^{31}\text{P} = 88.6$), etwas kleiner bei Silyl- und Arylphosphanen ($\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$: $\delta^{31}\text{P} = -250.0$, $\text{P}(\text{SiMe}_3)_4^+$: $\delta^{31}\text{P} = -200.1$, $\Delta\delta^{31}\text{P} = 49.9$; PPh_3 : $\delta^{31}\text{P} = -5.6$, PPh_4^+ : $\delta^{31}\text{P} = 22.5$, $\Delta\delta^{31}\text{P} = 28.1$).^{187,199,210}

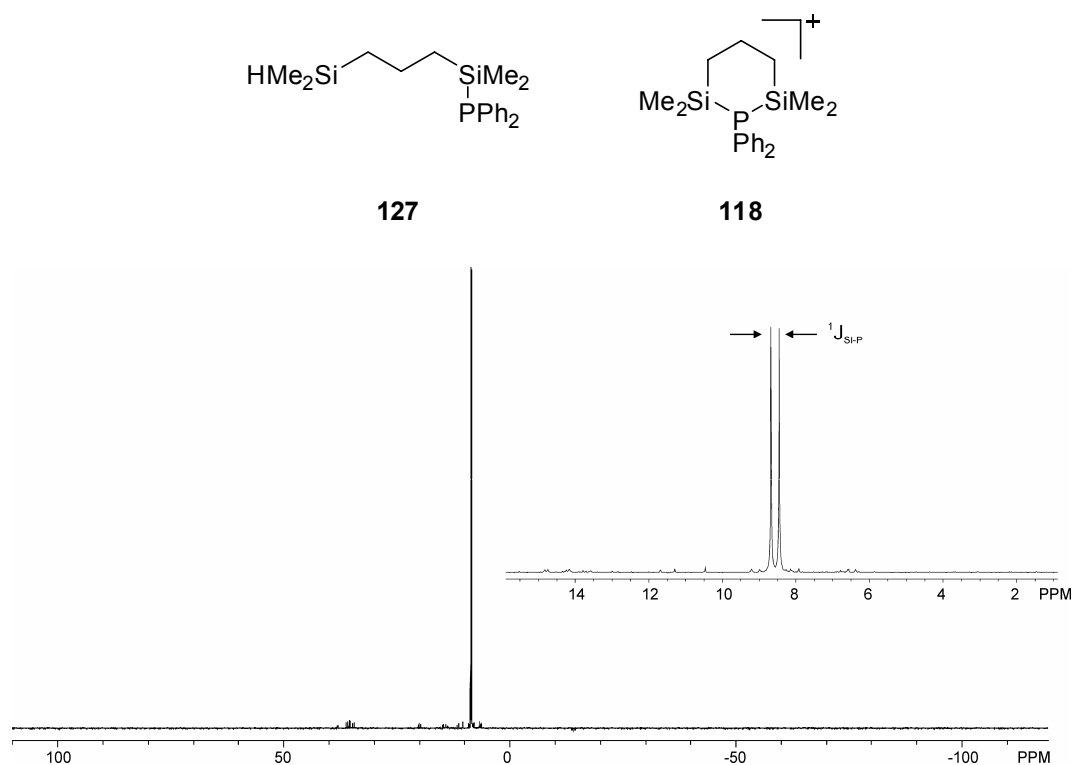


Abbildung 5-8: 49.695 MHz $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ INEPT NMR Spektrum des Phosphoniumions **118**, gemessen in Toluol- d_8 bei $T = 303$ K. $\delta^{29}\text{Si} = 8.6$, $^1J_{\text{Si-P}} = 11.3$ Hz.

Im Gegensatz zur ^{31}P NMR chemischen Verschiebung hat die Quarternisierung des Phosphoratoms eine signifikante Verringerung der Größe der $^1J_{\text{Si-P}}$ Kopplungskonstante (**127**: $^1J_{\text{Si-P}} = 21.7$ Hz; **118**: $^1J_{\text{Si-P}} = 11.3$ Hz) zur Folge, was in qualitativer Übereinstimmung mit einer Schwächung der Si-P Bindung in **118** steht. Auch im ^{13}C NMR Spektrum sind deutliche Änderungen festzustellen. Für die den SiMe_2 Gruppen zuzuordnenden Resonanzen ist eine Hochfeldverschiebung (**127**: $\delta^{13}\text{C}(\text{SiMe}_2) = -2.9$; **118**: $\delta^{13}\text{C}(\text{SiMe}_2) = -4.4$) in Kombination mit einer Verkleinerung der $^2J_{\text{C-P}}$ Kopplungskonstante (**127**: $^2J_{\text{C-P}} = 12.6$ Hz; **118**: $^2J_{\text{C-P}} = 8.1$ Hz) zu beobachten.

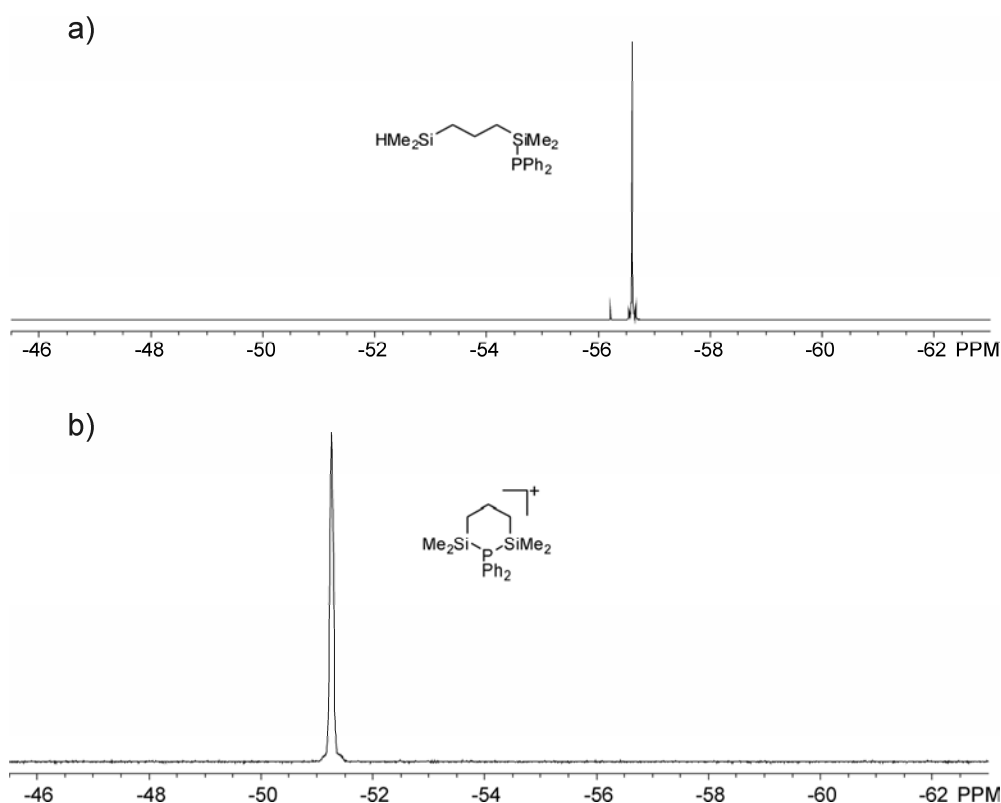


Abbildung 5-9: a) 161.951 MHz $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum des Phosphans **127** in Chloroform- d_1 bei $T = 303$ K. b) 161.951 MHz $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum des Phosphoniumions **118** in Benzol- d_6 bei $T = 303$ K.

Vom Salz **118**-TPFPB konnten durch Umkristallisation aus Hexafluorbenzol bei $8\text{ }^\circ\text{C}$ farblose, für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. In der asymmetrischen Einheit sind lediglich das Kation **118** und das wenig nucleophile Gegenion $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ enthalten, Lösemittelmoleküle sind nicht in den Kristall eingebaut (Abbildung 5-10). Ebenso sind keine direkten kovalenten Kontakte zwischen Anion und Kation vorhanden, der kleinste Anion-Kation Abstand ($r(\text{Si-F}) = 377.5(2)$ pm) liegt oberhalb der Summe der *van der Waals* Radien. In der Molekülstruktur von Kation **118** im Festkörper nimmt der sechsgliedrige Ring eine Sesselkonformation (Abbildung 5-11) ein. Das hervorstechendste Merkmal ist eine im Rahmen der Messgenauigkeit symmetrische Si-P-Si Brücke, in der die Si-P Bindungen im Vergleich zu neutralen Silylphosphanen verlängert sind (**118**: $r(\text{Si1-P}) = 231.2(1)$ pm, $r(\text{Si2-P}) = 230.8(3)$ pm; in dreifach koordinierten Phosphanen liegt die mittlere Bindungslänge $r(\text{Si-P})$ bei 226.5 pm).¹⁶⁷ Gleichzeitig ist die mittlere experimentell bestimmten Bindungslänge von $r(\text{Si-P}) = 231.0$ pm in **118** geringfügig länger als die mittlere Si-P Bindungslänge von $r(\text{Si-P}) = 230.0$ pm im persilylierten Phosphoniumion $[\text{P}(\text{SiMe}_3)_4]^+$.¹⁸⁷

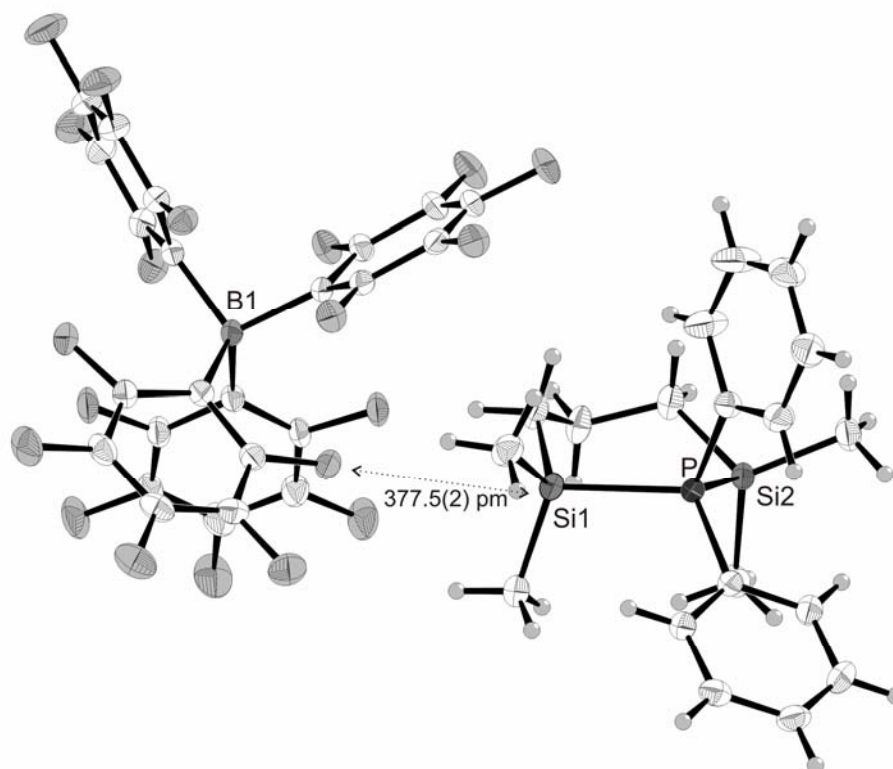


Abbildung 5-10: Asymmetrische Einheit des Salzes **118**-TPFPB. Ausgewählte geometrische Parameter: $r(\text{Si1-P}) = 231.2(1) \text{ pm}$, $r(\text{Si2-P}) = 230.8(3) \text{ pm}$. Thermische Ellipsoide 30 % Wahrscheinlichkeit. Farbschema: C weiß, H hellgrau, F grau, Si dunkelgrau, P schwarz.

Die Koordination der Siliciumatome weicht lediglich leicht von einer idealen tetraedrischen Umgebung im Sinne einer Planarisierung ab, wie anhand der Summe der Bindungswinkel zwischen dem Siliciumatom und den benachbarten Kohlenstoffatomen $\Sigma\alpha(\text{Si})$ deutlich wird. Während für eine ideale tetraedrische Umgebung eine Winkelsumme $\Sigma\alpha(\text{Si}) = 328.4^\circ$ bzw. für eine trigonal-planare Koordination ein Wert von $\Sigma\alpha(\text{Si}) = 360^\circ$ zu erwarten ist, deutet eine Winkelsumme von $\Sigma\alpha(\text{Si}) = 337.0^\circ$ in **118** lediglich auf eine schwache Planarisierung hin. Unterstützt wird dies durch den Winkel $\varphi(\text{Si-P-Si})$, der mit $\varphi = 105.03(4)^\circ$ nahe am idealen Wert liegt.

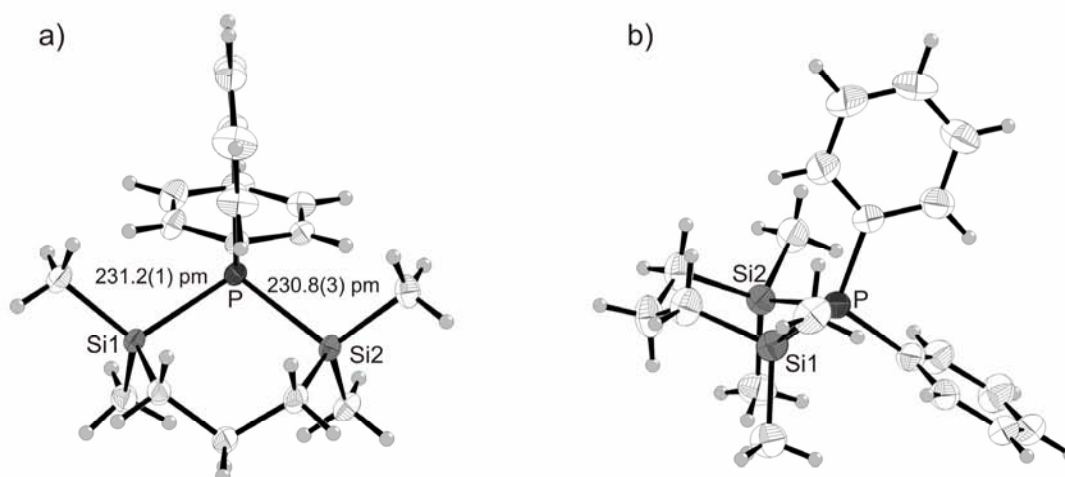


Abbildung 5-11: Molekülstruktur des Phosphoniumions **118** im Festkörper. Ausgewählte geometrische Parameter: $r(\text{Si1-P}) = 231.2(1) \text{ pm}$, $r(\text{Si2-P}) = 230.8(3) \text{ pm}$, $\varphi(\text{Si1-P-Si2}) = 105.03(4)^\circ$, $r(\text{Si1-Si2}) = 366.1(1) \text{ pm}$. Thermische Ellipsoide auf 30 % Wahrscheinlichkeit. Farbschema: C weiß, H hellgrau, Si dunkelgrau, P schwarz. a) Draufsicht auf den Sechsring, b) Seitenansicht auf den Sechsring.

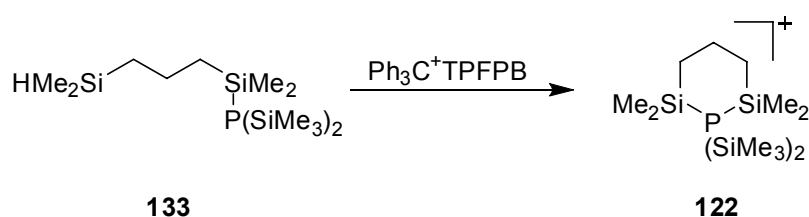
Qualitativ ist eine verhältnismäßig gute Übereinstimmung der experimentellen Struktur mit der aus quantenmechanischen Berechnungen erhaltenen festzustellen, wenngleich die berechneten strukturellen Parameter außerhalb der Standardabweichung des Experiments liegen (Tabelle 5-6).

Tabelle 5-6: Ausgewählte berechnete^[a] und experimentelle^[b] geometrische Parameter des Phosphoniumions **118**.

		$r(\text{Si-Pn}) \text{ [pm]}$	$r(\text{P-C}^{\text{aryl}}) \text{ [pm]}$	$\varphi(\text{Si-Pn-Si}) \text{ [}^\circ\text{]}$	$r(\text{Si-Si}) \text{ [pm]}$	$\Sigma\alpha(\text{Si}) \text{ [}^\circ\text{]}$
118	^[a]	233.5/233.6	182.9/183.8	104.0	368.2	336.2
	^[b]	230.8(3)/231(1)	182.8(6)/180.9(4)	105.03(4)	366.6(1)	337.0

[a] Berechnet auf B3LYP/6-31G(d) Niveau. [b] Ermittelt aus der Molekülstruktur von **118** im Festkörper.

Bei der Umsetzung von **133** mit einem Äquivalent des Hydridabstraktionsreagenzes Trityl TPFPB konnte ein persilyliertes Phosphoniumion **122** nicht ohne Nebenprodukte erhalten und infolgedessen nicht vollständig charakterisiert werden (Schema 5-19).



Schema 5-19.

Zwar liefern die erhaltenen ^1H NMR Spektren eindeutige Hinweise auf die Entstehung des erwünschten Phosphoniumions **122** als Hauptprodukt, jedoch war es aufgrund der unübersichtlichen ^{29}Si , ^{31}P und auch ^{13}C NMR Spektren nicht möglich, Zuordnungen zu treffen und somit das Kation vollständig zu charakterisieren.

Darstellung und Charakterisierung der silylierten Arsonium- und Stiboniumionen

Bemerkenswerterweise zeigen die diphenylsubstituierten Arsoniumionen **119** und Stiboniumionen **120** identische ^{29}Si NMR chemische Verschiebungen (Abbildung 5-12) von $\delta^{29}\text{Si} = 17.7$, was im Gegensatz zu unterschiedlichen Verschiebungen in den Vorläufermolekülen (**119**: $\delta^{29}\text{Si} = 5.7$, **120**: $\delta^{29}\text{Si} = 2.3$) steht. Die Bildung der vierfach koordinierten Pnictoniumionen hat somit für das Stiboniumion eine stärkere Entschirmung der Siliciumzentren ($\Delta\delta^{29}\text{Si} = 15.4$) zur Folge als für das Arsoniumion ($\Delta\delta^{29}\text{Si} = 12.0$). Eine weitergehende Charakterisierung der Kationen **119** und **120** kann prinzipiell mittels ^{75}As bzw. ^{121}Sb NMR Spektroskopie erfolgen, jedoch wurde weder im ^{75}As NMR Spektrum noch im ^{121}Sb NMR Spektrum ein dem jeweiligen Kation **119** bzw. **120** zugehöriges Signal gefunden, was mit der schnellen Quadrupolrelaxation des ^{75}As bzw. ^{121}Sb Kerns zusammenhängen könnte.^{153,211}

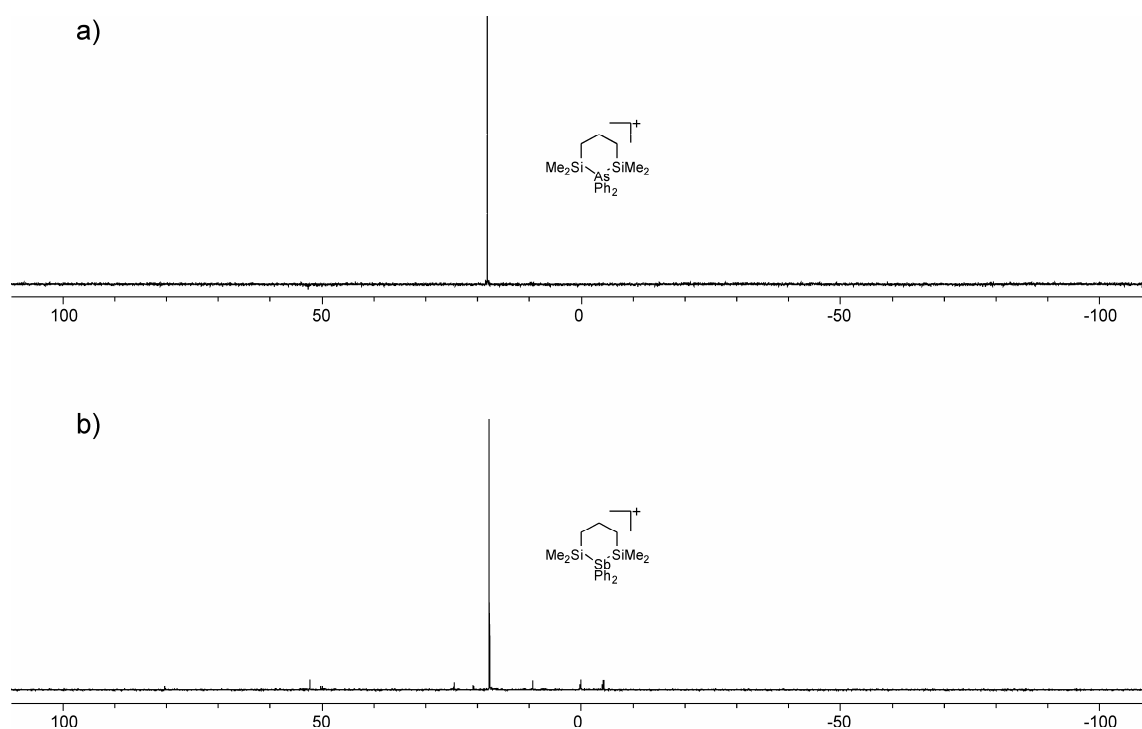


Abbildung 5-12: a) 99.367 MHz $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ INEPT NMR Spektrum des Arsoniumions **119** in Benzol- d_6 bei $T = 300$ K. b) 49.695 MHz $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ INEPT NMR Spektrum des Stiboniumions **120** in Toluol- d_8 bei $T = 283$ K.

Deutlich unterschiedlich hingegen sind die beobachteten Stabilitäten der Kationen **119** und **120**. Während das Arsoniumion unter Inertbedingungen bei Raumtemperatur stabil ist, zeigt das Stiboniumion bereits nach wenigen Minuten bei Raumtemperatur deutliche Zersetzungserscheinungen unter Bildung bislang nicht identifizierter Produkte.

5.4 Zusammenfassung

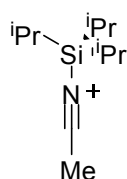
Die Ergebnisse der theoretischen und experimentellen Untersuchungen zu silylierten Pnictoniumionen deuten auf signifikante Unterschiede zwischen Kationen mit verschiedenen Elementen Pn und verschiedenen Substituenten R hin. Wie die quantenmechanischen Rechnungen verdeutlichen, sollte den Phosphoniumionen eine besonders hohe Stabilität zukommen, während die Stabilisierungsenergie in Richtung der schweren Elemente As und Sb abnimmt. Die effektive n- σ^* -Konjugation im persilylierten Amin **134** (R = SiMe₃) hat zur Folge, dass für das entsprechende persilylierte Ammoniumion **121** die geringste Stabilisierungsenergie unter den untersuchten Pnictoniumionen berechnet wurde.

Anhand der theoretischen Resultate können die experimentellen Befunde zumindest rein qualitativ rationalisiert werden. Während das diphenylsubstituierte Phosphoniumion **118** unter Inertbedingungen bei Raumtemperatur lange Zeit stabil ist und als TPFPB Salz auch in Form für die Einkristallstrukturanalyse geeigneter Kristalle erhalten werden konnte, zersetzt sich das analoge Stiboniumion **120** bei Raumtemperatur langsam. Ein persilyliertes Ammoniumion **121** konnte nicht erhalten werden.

6 Untersuchungen zur Reaktivität von intramolekular stabilisierten Organoelementkationen der Gruppe 14

6.1 Einführung

Die Reaktivität von Silylkationen wird bestimmt von ihrer hohen Elektrophilie und einer infolgedessen geringen kinetischen Stabilität. Somit erfolgt mit einer Vielzahl von Nucleophilen eine Reaktion unter Bildung von Lewis-Säure-Base Komplexen. Zu möglichen Nucleophilen gehören neben stark koordinierenden donorhaltigen Lösemitteln wie Ethern¹⁶ oder Aminoverbindungen wie Nitrilen²¹² oder Pyridin^{213,214} ebenso schwächer koordinierende Lösemittel wie aromatische Kohlenwasserstoffe, was an der bereits beschriebenen Diskussion bezüglich der silylierten Toluenumionen²⁶ deutlich wurde. Beispielsweise konnte bei der Hydridabstraktion von Triisopropylsilan mit Tritylkation in Gegenwart eines halogenierten Carboranats als Gegenion in Acetonitril ein silyliertes Nitriliumion¹⁷ **138** erhalten und mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Wie die Molekülstruktur von **138** zeigt, bildet sich ein Komplex, dem über eine Si-N Bindungslänge von 182(2) pm und eine starke Pyramidalisierung des Siliciumatoms eine Si-N Bindung mittlerer Stärke zugeschrieben wurde.

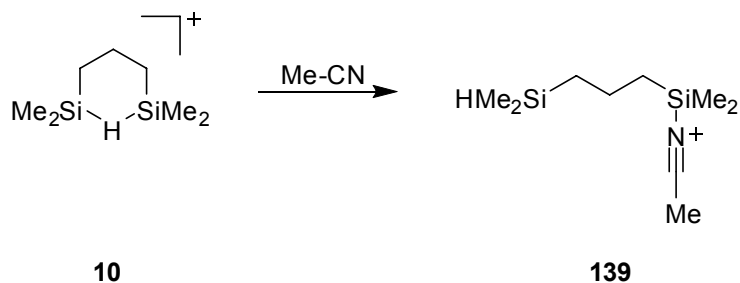


138

Die Kombination eines lewissauren Zentrums und einer reaktiven Si-H Bindung in einem Molekül – wie beispielsweise in Silylkation **10** – eröffnet prinzipiell weitergehende Möglichkeiten, wie ein gebildetes Addukt, beispielsweise das Nitriliumion **139**, weiterreagieren könnte.

Zwar kann bei der Zugabe eines Äquivalents Acetonitril zu Kation **10** ein Nitriliumion erhalten werden (Schema 6-1), wie anhand der ²⁹Si NMR chemischen Verschiebungen von $\delta^{29}\text{Si} =$

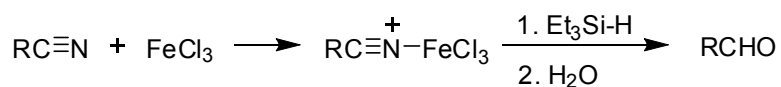
32.3 und $\delta^{29}\text{Si} = -14.2$ (Dublett, $^1J_{\text{Si-H}} = 180.6$ Hz) gezeigt werden konnte,⁶⁷ allerdings bleibt die Reaktion auf dieser Stufe stehen.



Schema 6-1.

Es erfolgt keine Reduktion des Nitrils zum Iminiumion, welches zum Aldehyd hydrolysiert werden könnte.

Der potentiell hohe synthetische Wert einer vergleichbaren Reduktion von durch Komplexbildung an einem stark lewissauren Fe(III) Zentrum aktivierten Nitrilen mittels Triethylsilan wurde in frühen Arbeiten von *Fry* et al.⁶⁸ demonstriert (Schema 6-2). Die Umsetzung des gebildeten Komplexes mit Triethylsilan in siedendem Dichlormethan, gefolgt von einer hydrolytischen Aufarbeitung lieferte einen Aldehyd.

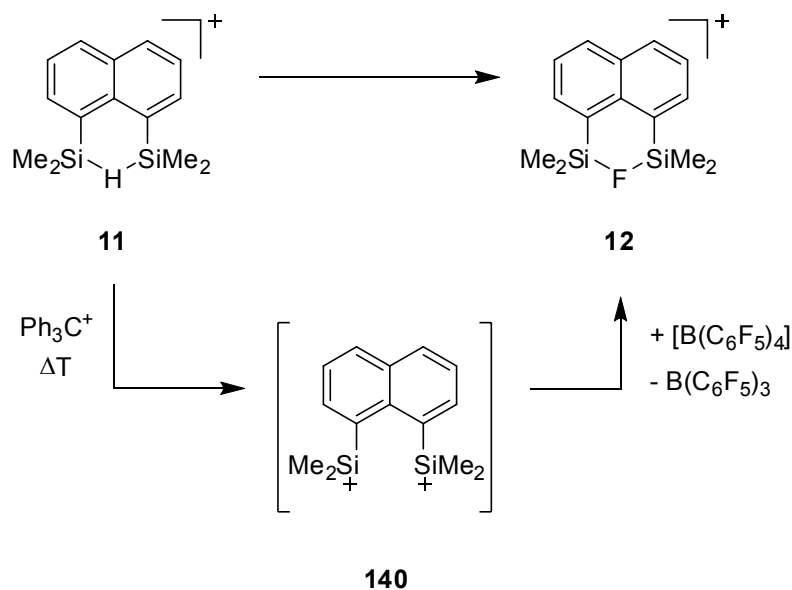


Schema 6-2.

Hervorzuheben ist allerdings, dass die geringe Stabilität von **10** einer ausführlicheren Untersuchung seiner Reaktivität hinderlich ist. Welche Auswirkungen jedoch der Wechsel von dem flexiblen Alkylgerüst in **10** zum starren Naphthylgerüst in **11** hat, wird nicht nur an dessen bemerkenswert hoher thermischer Stabilität deutlich, sondern auch anhand seiner Reaktivität.

Die während der Lewis-Säure-Base Reaktion anfänglich gebildeten Addukte können nun entweder gegenüber einer Weiterreaktion stabil sein, wie das Nitriliumion **139**, oder unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen einer merklichen Bindungsaktivierung und somit einer weiteren Umsetzung unterliegen, wie es für die Reaktion mit Organofluoriden zutrifft. Bereits beschrieben⁶⁹ wurde die Bildung eines bissilylierten Fluoroniumions **12** durch Reaktion des hydridoverbrückten Kations **11** mit einem Äquivalent des Hydridabstraktionsreagenzes Trityl TFPFB.

Anhand von kinetischen Untersuchungen konnte ein plausibler Mechanismus der Bildung von **12** vorgestellt werden. In einem ersten Schritt erfolgt demnach die Hydridabstraktion von **11** unter Bildung eines hochreaktiven dikationischen Intermediats **140**, welches unter Fluoridabstraktion mit dem wenig nucleophilen Gegenion zum bissilylierten Fluoroniumion **12** reagiert (Schema 6-3). Als weiteres Nebenprodukt der Zersetzung des perfluorierten Anions konnte lediglich Tris(pentafluorphenyl)boran nachgewiesen werden.

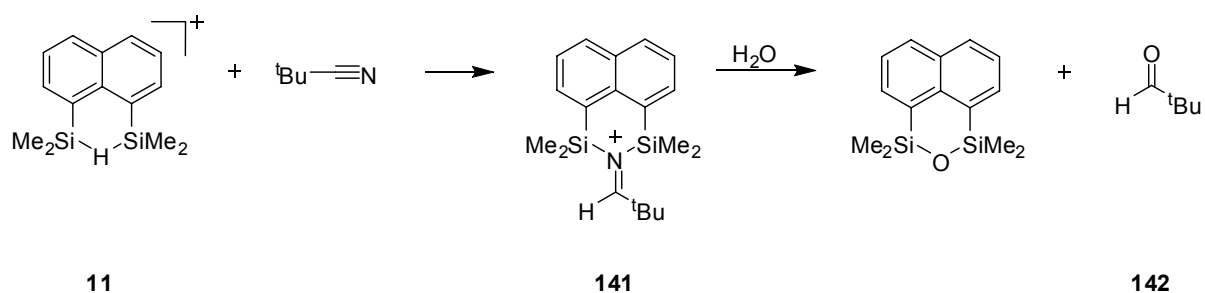


Schema 6-3.

Im Folgenden sollen weitere Untersuchungen der bemerkenswerten Reaktivität von **11** vorgestellt werden. Dazu zählen zum einen Arbeiten zur Reaktivität von **11** gegenüber Nitrilen (Kapitel 6.2). Zum anderen sollen experimentelle Ergebnisse vorgestellt werden, welche belegen, dass die stärksten Kohlenstoff-Element Einfachbindungen, also Bindungen zwischen sp^3 - bzw. sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff und Fluor durch eine stöchiometrische Reaktion mit intramolekular stabilisierten Silylkationen gespalten und in C-H Bindungen überführt werden können (Kapitel 6.3). Diskutiert wird vor allem die experimentell beobachtete Reaktivität von Alkyl-, Benzyl- und aktivierten Arylfluoriden gegenüber den Kationen **11**, **16** und **17**. Anhand quantenmechanischer Rechnungen ist es möglich, die Energetik der C-F Spaltungen zu diskutieren sowie mögliche Mechanismen der Umsetzungen vorzustellen und so die experimentell beobachteten Reaktivitäten zu rationalisieren (Kapitel 6.4). Ausgehend von dem in Schema 6-3 postulierten Mechanismus der Bildung eines Fluoroniumions **12** soll abschließend (Kapitel 6.5) der Frage nachgegangen werden, ob inter- oder intramolekular stabilisierte Derivate des Dikations **140** zugänglich sind.

6.2 Bildung von silylierten Iminiumionen

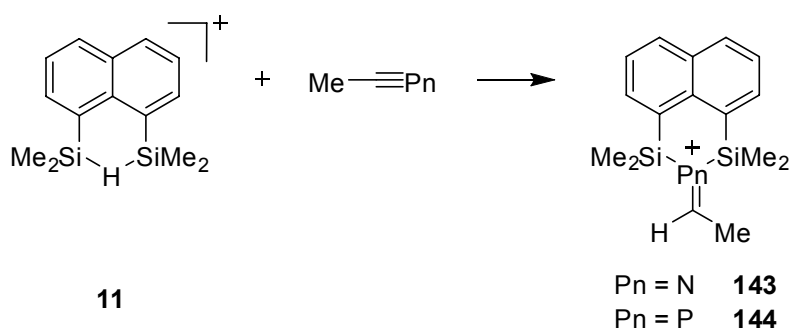
Im Gegensatz zu Kation **10** erfolgt im Falle des Hydroniumions **11** bei der Reaktion mit Nitrilen eine Weiterreaktion zu einem Iminiumion **141**, das bei hydrolytischer Aufarbeitung zu dem entsprechenden Aldehyd **142** reagiert (Schema 6-4).



Schema 6-4.

6.2.1 Theoretische Untersuchungen

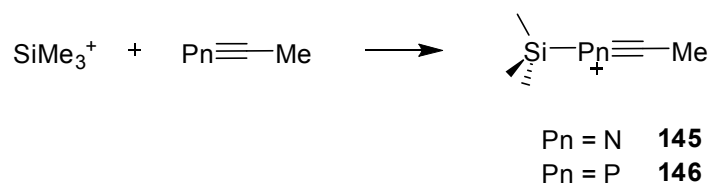
Um zunächst einen Einblick in die Energetik dieser Reaktion sowie struktureller und spektroskopischer Charakteristika des Iminiumions **141** und seines Phosphoranalogons zu erhalten, werden mittels quantenmechanischer Rechnungen vereinfachte Modellverbindungen **143** und **144** untersucht, in denen die sterisch anspruchsvolle *t*-Butylgruppe durch eine kleinere Methylgruppe ersetzt ist. **143** und **144** gehen formal aus der Reaktion des Hydroniumions **11** mit Acetonitril bzw. Methylphosphaalkin (Schema 6-5) hervor.



Schema 6-5.

Die Berechnung der Reaktionsenergie $\Delta E = E^{\text{absolut}}(\text{Produkt}) - \sum E^{\text{absolut}}(\text{Edukte})$ nach Schema 6-5 macht signifikante Unterschiede in der Reaktivität der homologen Verbindungen Acetonitril und Methylphosphaalkin gegenüber dem Hydroniumion **11** deutlich. Während für die Umsetzung mit Acetonitril eine Reaktionsenergie $\Delta E = -207.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ auf eine stark exotherm ablaufende Reaktion hindeutet, ist die Bildung der homologen Phosphorverbindung **144** mit $\Delta E = -131.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ deutlich schwächer begünstigt.

Die Ursache für die benachteiligte Bildung von **144** ist vermutlich vorrangig in der inhärent ungünstigeren Wechselwirkung von Phosphaalkinen mit Silyliumionen zu suchen, wie ein Vergleich mit den entsprechenden Addukten des Trimethylsilyliumions mit Acetonitril bzw. Methylphosphaalkin verdeutlicht. Die auf B3LYP/6-311G(d,p)//B3LYP/6-31G(d,p) Niveau nach Schema 6-6 berechnete intermolekulare Wechselwirkungsenergie ist für das Nitriliumion **145** mit $\Delta E = -204.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ etwa vierfach so groß wie für die homologe Phosphorverbindung **146** ($\Delta E = -52.1 \text{ kJ mol}^{-1}$).



Schema 6-6.

In den auf B3LYP/6-31G(d,p) Niveau berechneten Strukturen (Abbildung 6-1) von **143** und **144** sind die Bindungen C15-Pn im Übereinstimmung mit einem Übergang von einer C-Pn Dreifachbindung zu einer C-Pn Doppelbindung signifikant länger (**143**: $r(\text{C15-N}) = 129.2 \text{ pm}$; **144**: $r(\text{C15-P}) = 167.6 \text{ pm}$) als die C-Pn Dreifachbindungen der Edukte (MeCN: $r(\text{C-N}) = 116.0 \text{ pm}$) bzw. (MeCP: $r(\text{C-P}) = 155.0 \text{ pm}$). Die berechnete Si-N Bindungslänge ist mit $r(\text{Si-N}) = 188.3 \text{ pm}$ länger als die mittlere aus Einkristallstrukturdaten bestimmte Si-N Bindungslänge von 173.9 pm .¹⁶⁷ Hingegen liegt die berechnete Si-P Bindungslänge in **144** ($r(\text{Si-P}) = 229.4 \text{ pm}$) im Bereich von normalen Si-P Einfachbindungen in dreifach koordinierten Silylphosphanen ($r(\text{Si-P}) = 226.5 \text{ pm}$).¹⁶⁷ Sowohl das Iminiumion **143** als auch dessen Phosphoranalogon **144** zeigen eine starke *out-of-plane* Deformation der Substituenten an C1 bzw. C8, wie aus den Torsionswinkeln $\beta(\text{Si1-C1-C8-Si2})$ von 31.1° (**143**) bzw. 46.3° (**144**) hervorgeht.

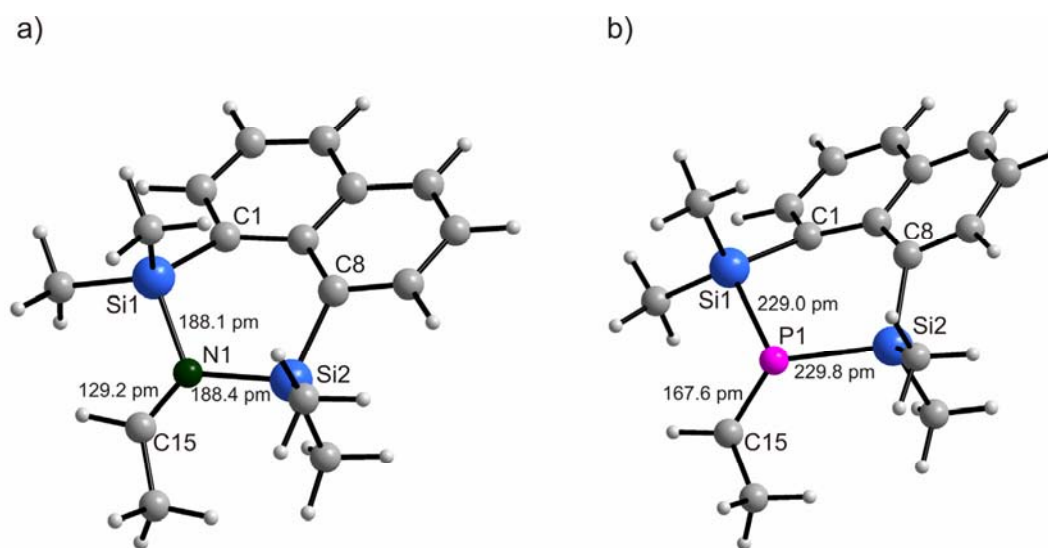


Abbildung 6-1: a) Auf B3LYP/6-31G(d,p) Niveau berechnete Struktur des Iminiums **143**. b) Auf B3LYP/6-31G(d,p) Niveau berechnete Struktur des Kations **144**. Farbschema: C grau, H hellgrau, Si blau, N grün, P violett.

Die Berechnung von NMR Parametern wie chemischen Verschiebungen oder Kopplungskonstanten auf GIAO/B3LYP/6-311G(2d,p)//B3LYP/6-31G(d,p) Niveau kann auch hier als eine wertvolle Unterstützung für die experimentelle Charakterisierung der Kationen dienen. Charakteristisch ist zunächst die im Vergleich zum Hydroniumion **11** ($\delta^{29}\text{Si}_{\text{calc}} = 65.3$) starke Hochfeldverschiebung der Siliciumatome, was eine eindeutige Identifikation der Produkte ermöglichen dürfte. Die für Si1 und Si2 berechnete Hochfeldverschiebung im Iminiumion **143** ($\Delta\delta^{29}\text{Si}(\text{Si1}) = -38.6$, $\Delta\delta^{29}\text{Si}(\text{Si2}) = -49.4$) ist deutlich geringer als im Phosphoranalogon **144** ($\Delta\delta^{29}\text{Si}(\text{Si1}) = -63.3$, $\Delta\delta^{29}\text{Si}(\text{Si2}) = -66.2$). Den Rechnungen zufolge sind die Signale mit einer relativ großen Kopplungskonstante $^1J_{\text{Si-P}}$ von $^1J_{\text{Si1-P}} = 58.9$ Hz bzw. $^1J_{\text{Si2-P}} = 62.6$ Hz aufgespalten.

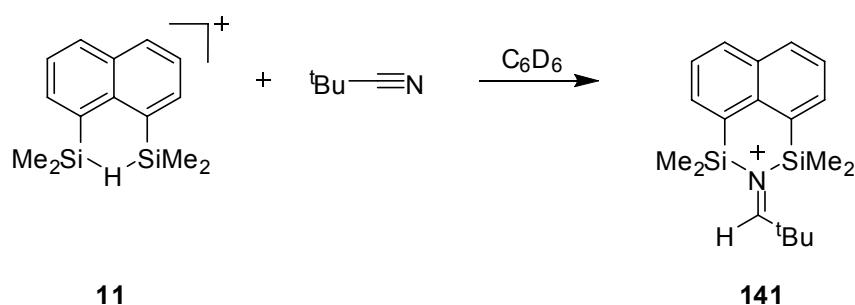
Besonders hervorzuheben sind die berechneten ^{13}C NMR chemischen Verschiebungen der aus dem Stickstoff- bzw. Phosphornucleophil hervorgehenden Kohlenstoffatome C15, die mit $\delta^{13}\text{C} = 201.9$ (**143**) bzw. $\delta^{13}\text{C} = 208.7$ (**144**) zu charakteristisch tiefem Feld verschoben sind.

Tabelle 6-1: Berechnete strukturelle Parameter und NMR chemische Parameter der Kationen **143** und **144**.

	$r(\text{Si-Pn})$ [pm] ^[a]	$\varphi(\text{Si-Pn-Si})$ [°] ^[a]	$\delta^{13}\text{C}(\text{C15})$ ^[b]	$\delta^{29}\text{Si}(\text{Si1})$ ^[b] , $^1J_{\text{Si-P}}$ [Hz]	$\delta^{29}\text{Si}(\text{Si2})$ ^[b] , $^1J_{\text{Si-P}}$ [Hz]
143	188.1/188.4	114.9	201.9	26.7	15.9
144	229.0/229.8	108.7	208.7	2.0, 58.9	-0.9, 62.6

[a] Berechnet auf B3LYP/6-31G(d,p) Niveau. [b] Berechnet auf GIAO/B3LYP/6-311G(2d,p)//B3LYP/6-31G(d,p) Niveau. Chemische Verschiebungen δ sind relativ zur berechneten Abschirmungskonstanten $\sigma(^{29}\text{Si}, \text{TMS}) = 328.3$ angegeben.

6.2.2 Experimentelle Untersuchungen

**Schema 6-7.**

Wird eine Lösung des Hydroniumions **11** in Benzol mit einem Äquivalent *t*-Butylnitril versetzt, entsteht zunächst kein einheitliches Produkt, wie eine direkt nach der Präparation durchgeführte NMR spektroskopische Charakterisierung zeigt. Im entsprechenden ^{29}Si NMR Spektrum sind mehrere Signale zu erkennen, die jedoch nicht zugeordnet werden konnten. Allerdings ist das Hydroniumion **11** vollständig umgesetzt. Erst beim Erwärmen des anfänglich erhaltenen Reaktionsgemisches über 3 Stunden auf 60 °C ist eine Weiterreaktion unter Bildung des Iminiumions **141** als Hauptprodukt festzustellen (Schema 6-7), wengleich weitere, nicht identifizierte Produkte vorhanden sind. Das Iminiumion selbst ist durch zwei Signale im ^{29}Si NMR Spektrum bei $\delta^{29}\text{Si} = 11.3$ bzw. $\delta^{29}\text{Si} = 24.1$ charakterisiert (Abbildung 6-2), was im Vergleich zum Hydroniumion **11** ($\delta^{29}\text{Si} = 54.4$) eine Hochfeldverschiebung von $\Delta\delta^{29}\text{Si} = -43.1$ bzw. $\Delta\delta^{29}\text{Si} = -30.3$ bedeutet.

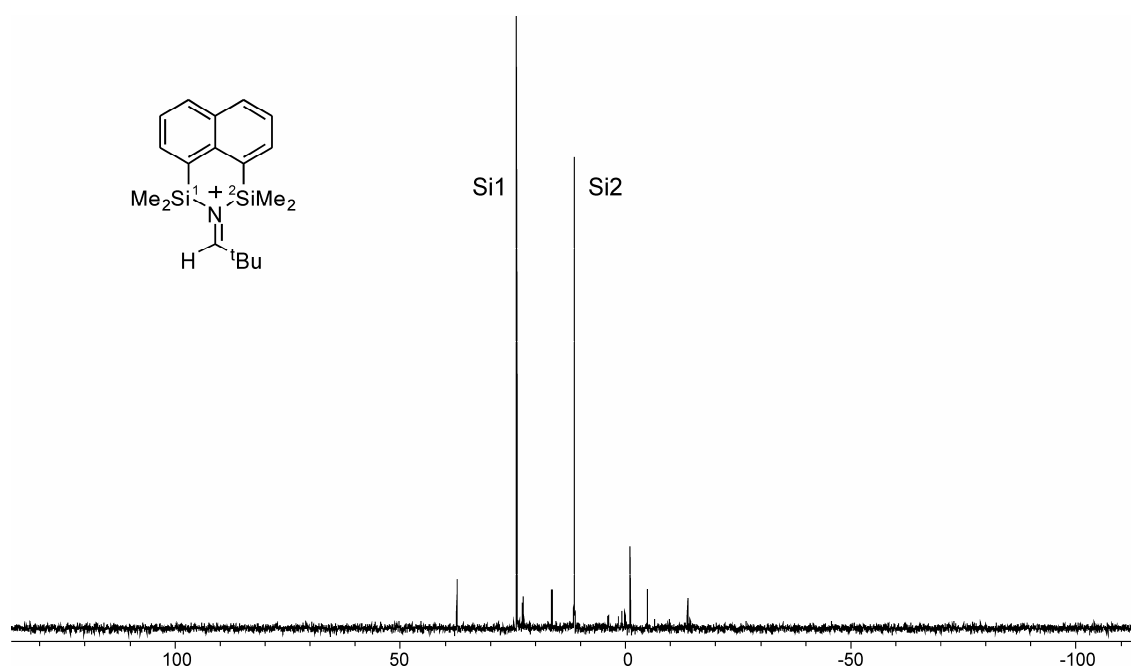


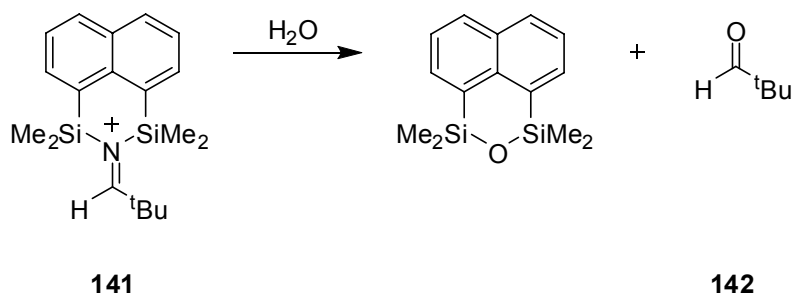
Abbildung 6-2: 49.694 MHz $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ INEPT NMR Spektrum des Iminiums **141**, gemessen in Benzol- d_6 bei $T = 303\text{ K}$.

Unterstützt wird diese Zuordnung durch die Abwesenheit eines zu einer Si-H Bindung gehörigen Signals im ^1H NMR Spektrum sowie einer Resonanz ohne sichtbare Aufspaltungen durch H-H Kopplungen bei $\delta^1\text{H} = 8.32$, die der Iminium C-H Gruppe zuzuordnen ist. Im ^{13}C NMR Spektrum ist die C-H Gruppe mit $\delta^{13}\text{C} = 206.5$ stark entschirmt. Vergleichbar ist die chemische Verschiebung mit bekannten alkylierten Iminiumionen wie beispielsweise $\text{Me}_2\text{NCMe}_2^+$ ($\delta^{13}\text{C} = 189.5$) oder $\text{H}_2\text{NCMe}_2^+$ ($\delta^{13}\text{C} = 201.6$).²¹⁵⁻²¹⁷

Ein Vergleich von berechneten NMR chemischen Verschiebungen des methylsubstituierten Kations **143** mit den experimentellen Verschiebungen des *t*-butylsubstituierten Kations **141** zeigt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Berechneten ^{29}Si NMR chemischen Verschiebungen von $\delta^{29}\text{Si}_{\text{calc}} = 26.7$ bzw. $\delta^{29}\text{Si}_{\text{calc}} = 15.9$ stehen experimentelle Werte von $\delta^{29}\text{Si}_{\text{exp}} = 24.1$ bzw. $\delta^{29}\text{Si}_{\text{exp}} = 11.3$ gegenüber, was eine weitergehende Zuordnung der experimentellen ^{29}Si NMR chemischen Verschiebungen erlaubt (Schema 6-1). Ebenfalls sehr gut ist die Übereinstimmung der experimentellen und berechneten ^{13}C NMR chemi-

schen Verschiebungen ($\delta^{13}\text{C}_{\text{exp}} = 206.5$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{calc}} = 201.9$). Zugleich liefert diese gute Übereinstimmung einen Beleg für die Gültigkeit der berechneten Struktur des Iminiumions.

Bei der Umsetzung einer Lösung des Iminiumions **141** in Benzol mit Wasser bildet sich unter Farbaufhellung *t*-Butylaldehyd **142** als Hydrolyseprodukt (Schema 6-8), wie mittels GC-MS Analyse nachgewiesen werden konnte.



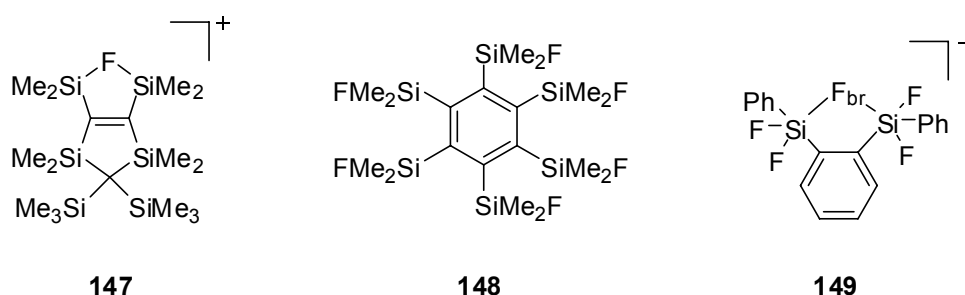
Schema 6-8.

Damit entspricht die Reaktivität des bissilylierten Iminiumions **141** qualitativ dem Reaktionsverhalten bekannter Iminiumionen, welches in der organischen Synthese beispielsweise im Rahmen der *Vilsmeier-Haack* Reaktion zur Synthese von Aldehyden ausgenutzt wird.²¹⁸

6.3 Experimentelle Arbeiten zur Bildung bissilylierter Fluoroniumionen

6.3.1 Charakterisierung des Fluoroniumions **12**

Bereits beschrieben wurde die NMR spektroskopische Identifizierung⁶⁹ des Fluoroniumions **12**. Charakteristisch ist vor allem ein mit einer relativ großen Kopplungskonstante $^1J_{\text{Si-F}} = 243$ Hz zu einem Dublett aufgespaltenes Signal im ^{29}Si NMR Spektrum mit $\delta^{29}\text{Si} = 77.2$ sowie ein Signal bei $\delta^{19}\text{F} = -144.0$ im ^{19}F NMR Spektrum. Damit sind die für **12** gefundenen NMR Parameter vergleichbar mit dem von *Sekiguchi*¹²³ beschriebenen Fluoroniumion **147** ($\delta^{29}\text{Si} = 90.6$, $^1J_{\text{Si-F}} = 229.2$ Hz). Ebenso kann die für das Kation **12** bestimmte ^{19}F NMR chemische Verschiebung mit der ^{19}F NMR chemischen Verschiebung der neutralen Verbindung **148** ($\delta^{19}\text{F} = -113.8$), welche bei 240 K einem auf der NMR Zeitskala schnellen Fluorid austausch²¹⁹ unterliegt, und der des anionischen Silikats **149** ($\delta^{19}\text{F} = -70$)^{220,221} verglichen werden.



Farblose, für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer Lösung des Salzes **12**-TPFPB in Toluol bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten werden. In der asymmetrischen Einheit ist neben dem Kation und dem wenig nucleophilen Gegenion auch ein Molekül Toluol enthalten (Abbildung 6-3). Während das Lösemittel Toluol und das Kation verhältnismäßig weit voneinander entfernt liegen (kleinster C(Toluol)-Si Abstand $r(\text{C}^{\text{meta}}\text{-Si}) = 460.1(1.2)\text{ pm}$, kleinster C(Toluol)-F Abstand $r(\text{C}^{\text{para}}\text{-F}) = 550.3(1.0)\text{ pm}$), sind zwischen dem Kation und den Perfluorphenylgruppen des Anions mehrere relativ geringe Abstände vorhanden ($r(\text{Si2-F44}) = 334.1(1.3)\text{ pm}$, $r(\text{Si1-F44}) = 336.8(1.1)\text{ pm}$, $r(\text{F1-F44}) = 293.8(8)\text{ pm}$). Alle Abstände liegen allerdings deutlich oberhalb der Summe der *van der Waals* Radien (Summe der *van der Waals* Radien: F-F 270 pm), was gegen die Anwesenheit von kovalenten Wechselwirkungen spricht.

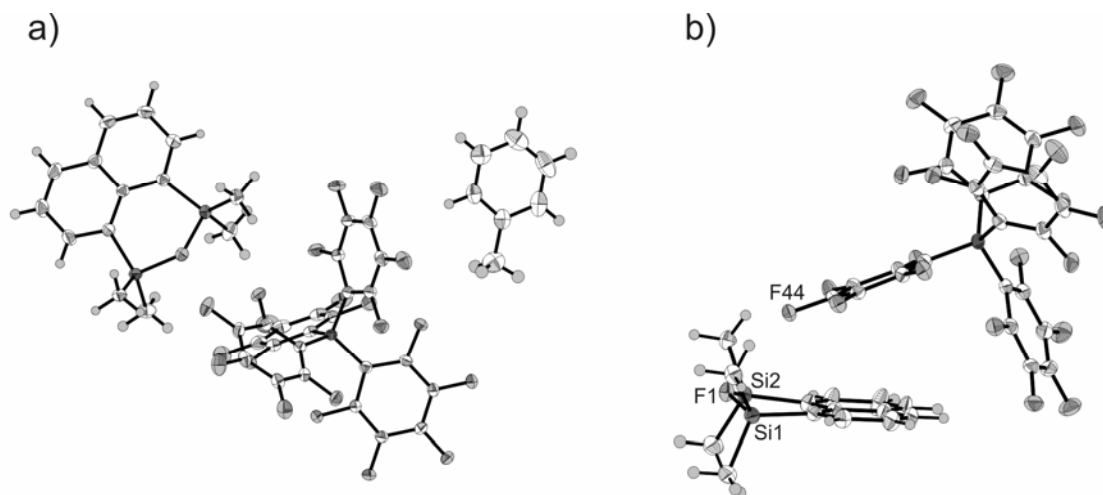


Abbildung 6-3. a) Die asymmetrische Einheit von **12**-TPFPB- C_7H_9 im Festkörper. b) Gezeigt sind die kleinsten Abstände zwischen Kation und Anion. $r(\text{Si2-F44}) = 334.1(1.3)\text{ pm}$, $r(\text{Si1-F44}) = 336.8(1.1)\text{ pm}$, $r(\text{F1-F44}) = 293.8(8)\text{ pm}$. Farbschema: C weiß, Si grau, F hellgrau, B schwarz. Thermische Ellipsoide 30 % Wahrscheinlichkeit.

In der Molekülstruktur (Abbildung 6-4) von **12** im Festkörper weist der sechsgliedrige, die beiden Siliciumatome enthaltende Ring eine verzerrte Halbsesselkonformation mit tetra-

edrisch koordinierten Siliciumzentren auf. Anhand der Winkelsumme $\sum\alpha(\text{Si})$ wird deutlich, dass die Umgebung der beiden Siliciumatome signifikant von der idealen tetraedrischen Koordination in Richtung einer Planarisierung abweicht ($\sum\alpha(\text{Si}) = 345.9^\circ, 347.7^\circ$).

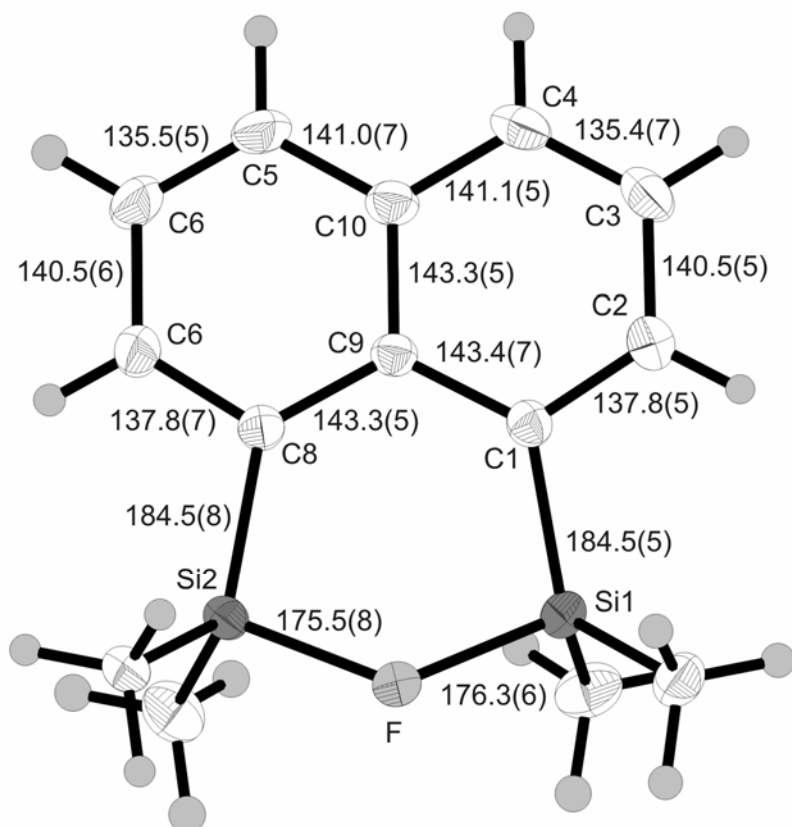
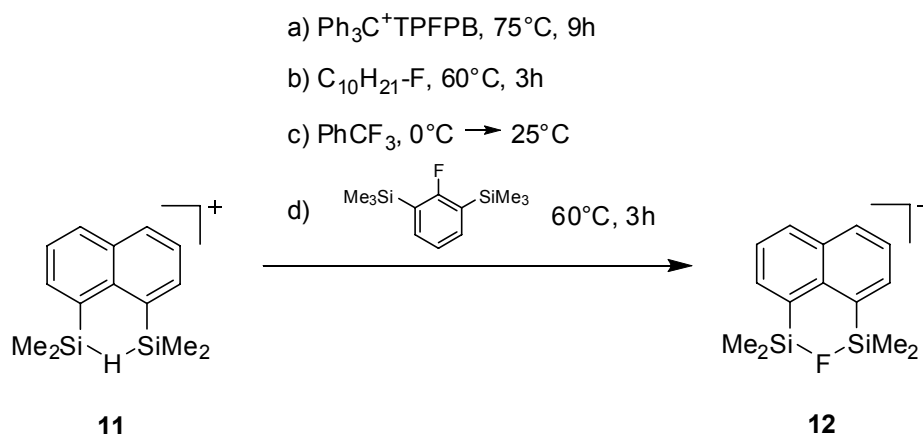


Abbildung 6-4. Molekülstruktur von **12** im Festkörper. Bindungslängen sind in pm angegeben. Farbschema: C weiß, Si grau, F hellgrau. Thermische Ellipsoide 30 % Wahrscheinlichkeit.

Als wichtigstes Merkmal der Molekülstruktur ist die im Rahmen der Messgenauigkeit symmetrische SiFSi Brücke mit im Vergleich zu Silylfluoriden signifikant verlängerten Si-F Bindungen zu werten. Den gemessenen Si-F Bindungslängen von $r(\text{Si2-F}) = 175.8(8)$ pm bzw. $r(\text{Si1-F}) = 176.3(5)$ pm in **12** steht eine mittlere Si-F Bindungslänge in organosubstituierten Fluorsilanen¹⁶⁷ von $r(\text{Si-F}) = 159.4$ pm gegenüber. Verglichen werden können diese Atomabstände mit dazu verkürzten Bindungslängen im Arylfluorsilan **148** (168.4 pm) bzw. deutlich längeren Bindungen in dem von *Tamao*²²⁰ beschriebenen anionischen Silikat **149** (189.8 pm).

6.3.2 Reaktivität des bissilylierten Hydroniumions **11** gegenüber Organofluoriden

Nicht nur mittels Umsetzung mit Trityl TFPFB ausgehend vom hydridoverbrückten Kation **11**, sondern auch durch Reaktion mit Alkyl-, Benzyl- sowie aktivierten Arylfluoriden lassen sich bissilylierte Fluoroniumionen synthetisieren (Schema 6-9).

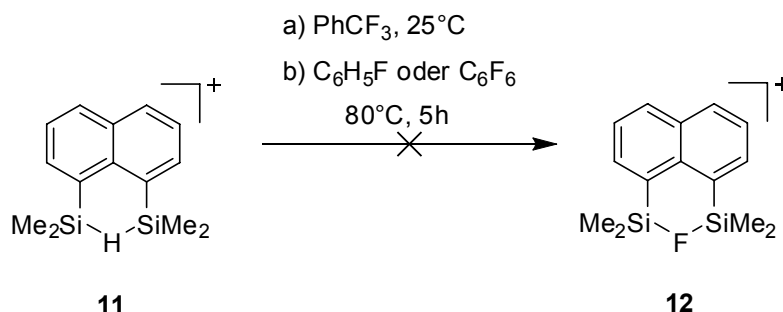


Schema 6-9.

Umsetzung von **11** mit Alkylfluoriden

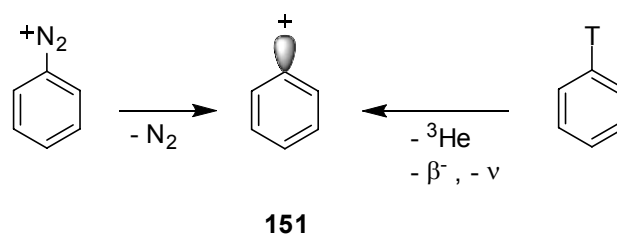
Während die Hydridabstraktion von **11** mittels Trityl TFPFB ein extrem langsamer Prozess ist, welcher erst nach 9 Stunden bei 75 °C in Benzol zur vollständigen Umsetzung des Kations **11** führt, laufen die Reaktionen mit Organofluoriden deutlich schneller ab. Durch Reaktion mit 1-Fluordecin in Benzol bei 60 °C über 3 Stunden wird Kation **12** unter deutlich milderen Bedingungen erhalten. Eine extrem hohe Reaktivität gegenüber Kation **11** zeigen Benzylfluoride. Wird 1 Äquivalent Benzyltrifluorid zu einer Lösung von **11** bei Raumtemperatur gegeben, tritt unter starker Wärmeentwicklung eine sofortige Rotfärbung ein, es ist zudem keine ionische Phase mehr sichtbar. Wie die NMR spektroskopische Charakterisierung des Reaktionsansatzes zeigt, hat eine Zersetzung des Naphthylsilans stattgefunden (Schema 6-10). Das einzig nachweisbare Produkt der Reaktion ist Me_2SiF_2 . Es ist jedoch leicht möglich, durch Zugabe des Benzyltrifluorids bei 0 °C den Reaktionsverlauf so zu steuern, dass eine langsame Reaktion durch kontrolliertes Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur das Fluoroniumion **12** in nahezu quantitativer Ausbeute (Schema 6-9) liefert. Benzylkat-

ionen²²² oder fluorierte Benzylkationen²²³⁻²²⁶ konnten NMR spektroskopisch nicht nachgewiesen werden.



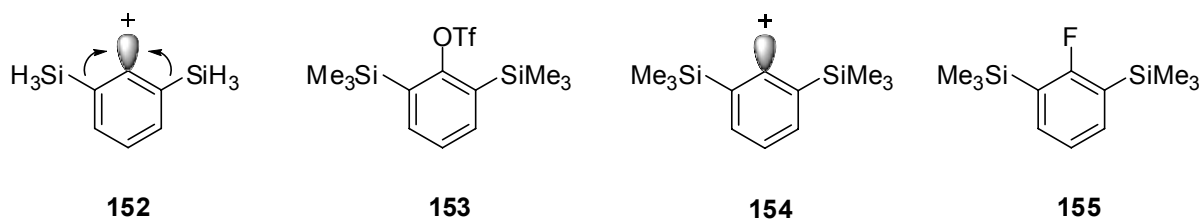
Schema 6-10.

Produkte der C-F Spaltung unter Bildung des Fluoroniumions **12** sind zum einen die defluorierten Kohlenwasserstoffe, also bei der Umsetzung von 1-Fluordecan der entsprechende Kohlenwasserstoff *n*-Decan. Zum anderen konnte NMR spektroskopisch die Bildung von verschiedenen Isomeren mit der Summenformel $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ nachgewiesen werden. Rationalisiert werden kann dies über die Bildung eines kationischen Intermediats, welches zum einen direkt durch Triethylsilan reduziert wird, zum anderen erst nach Gerüstumlagerungen zum Kohlenwasserstoff umgewandelt wird. Ebenfalls wurde eine Reaktion mit dem Lösemittel Benzol im Sinne einer Friedel-Crafts Alkylierung beobachtet. Diese Ergebnisse unterstützen den in Schema 6-11 abgebildeten Reaktionsverlauf, nach dem die beschriebene stöchiometrische Umsetzung über die Bildung eines carbokationischen Intermediats sowie des Silans **150** verläuft. Silan **150** reagiert im Anschluss formal mit dem Carbokation unter Hydridtransfer zu **12** und dem defluorierten Kohlenwasserstoff. Alternativ ist das kationische Intermediat in der Lage, mit dem Lösemittel unter Friedel-Crafts Alkylierung zu alkylierten Benzolderivaten zu reagieren.



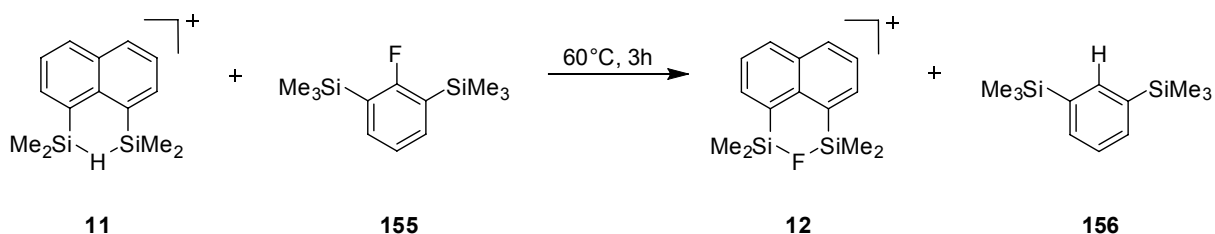
Schema 6-12.

Demgegenüber sind *ortho*-bissilylierte Arylkationen durch Hyperkonjugation zwischen den $\sigma(\text{SiC})$ -Orbitalen und dem leeren $p^*(\text{C}^+)$ -Orbital merklich stabilisiert. Die Stabilität des in *ortho*-Position mit $-\text{SiH}_3$ Gruppen substituierten Arylkations **152**, relativ zum unsubstituierten Phenylkation **151**, wurde von *Apeloig*²³⁶ mit etwa 105 kJ mol^{-1} angegeben. Als Folge dieser deutlichen hyperkonjugativen Stabilisierung war es *Sonoda* möglich, durch Solvolyse des *ortho*-bissilylierten Triflats **153** das entsprechende Arylkation **154** zu erzeugen²³⁷ und Abfangprodukte davon nachzuweisen.



Somit besteht die Vermutung, dass auch 1,3-bissilylierte Arylfluoride wie 1,3-Bis(trimethylsilyl)-2-fluorbenzol (**155**) gegenüber Fluoridabstraktion merklich aktiviert sind.

Tatsächlich zeigt das Arylfluorid **155** gegenüber **11** eine erhöhte Reaktivität (Schema 6-13). Während bei Raumtemperatur keine merkliche Reaktion zwischen **11** und **155** zu beobachten ist, ist nach Erwärmen auf 60°C über einen Zeitraum von 3 Stunden das Arylfluorid ^{19}F NMR spektroskopisch nicht mehr nachzuweisen (Abbildung 6-5).



Schema 6-13.

Anstelle dessen zeigt das ^{29}Si NMR Spektrum (Abbildung 6-6) lediglich Signale, welche dem Hauptprodukt, dem Fluoroniumion **12**, und dem in Spuren vorhandenen Edukt, dem Hydroniumion **11**, zuzuordnen sind. Ein weiteres intensives Signal bei $\delta^{29}\text{Si} = -0.6$ konnte nicht eindeutig zugeordnet werden. Zersetzungsreaktionen des wenig nucleophilen Gegenions als einzig denkbarer Fluoridquelle abgesehen vom eingesetzten Arylfluorid konnten im ^{19}F NMR Spektrum (Abbildung 6-5) nicht festgestellt werden.

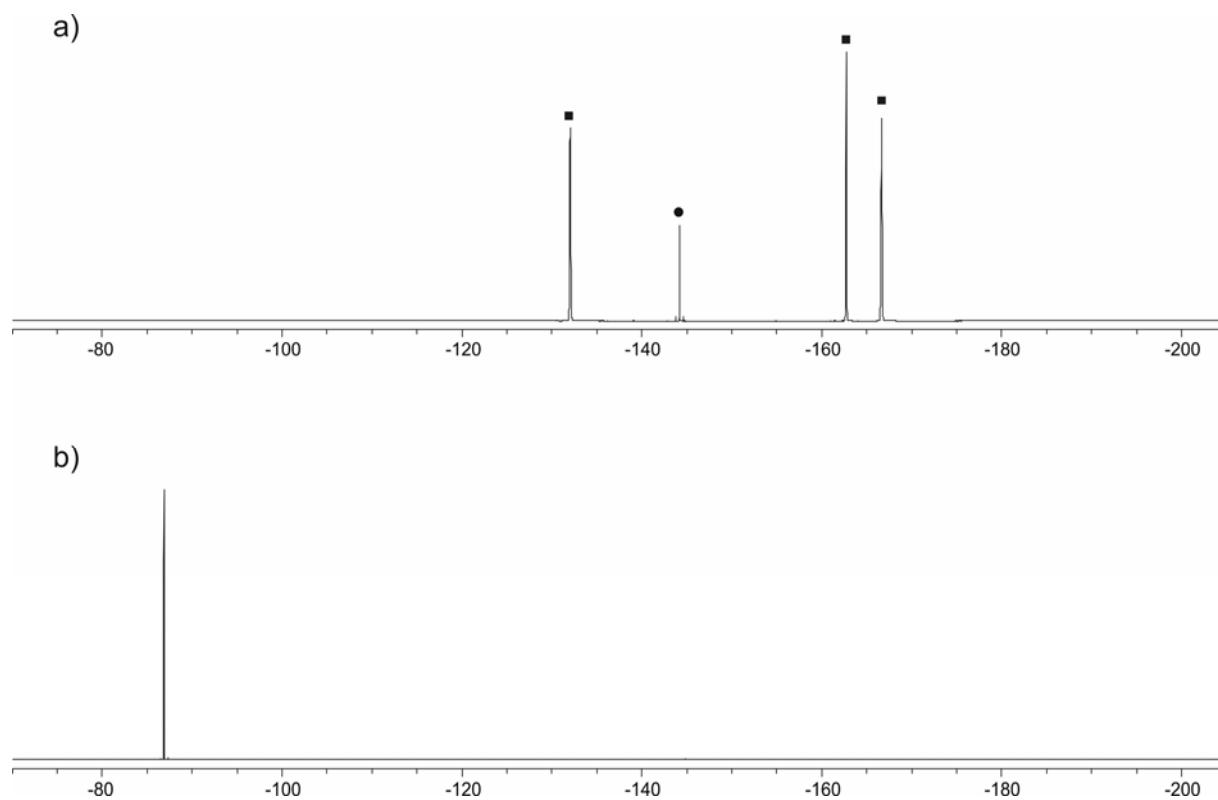


Abbildung 6-5. a) 282.369 MHz $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektren von der Umsetzung von **11** mit Arylfluorid **155** in Benzol- d_6 bei $T = 300$ K. Zu sehen sind die ^{19}F NMR Signale des Anions $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (■) und des Fluoroniumions (●). b) 1,3-Bis(trimethylsilyl)-2-fluorbenzol (**155**) $\delta^{19}\text{F} = -86.9$ in Chloroform- d_7 bei $T = 300$ K, vor der Zugabe des Hydroniumions **11**.

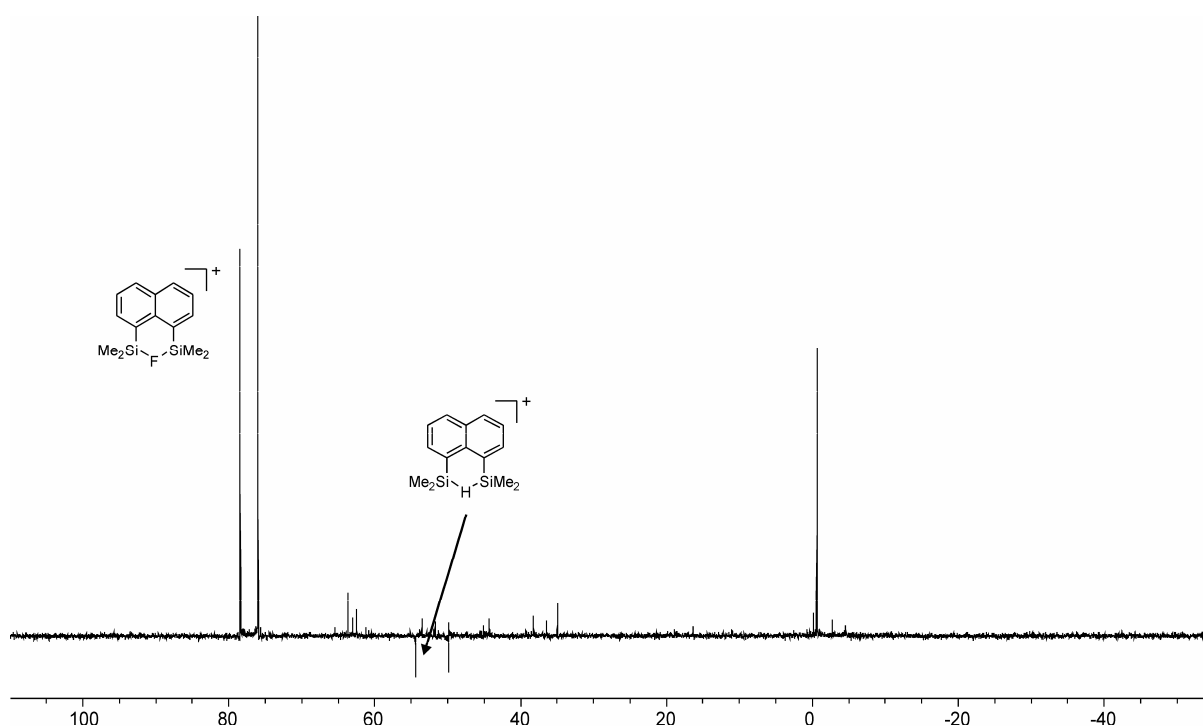
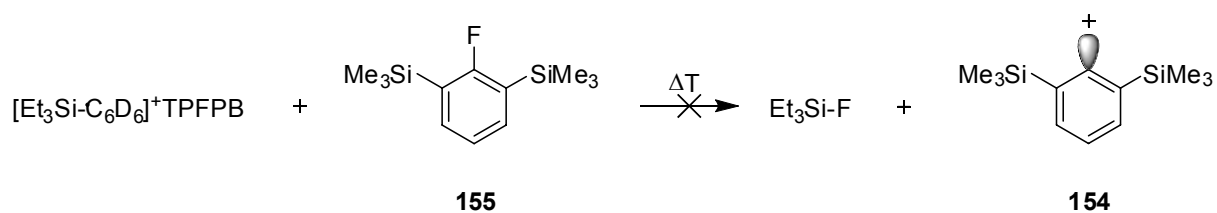


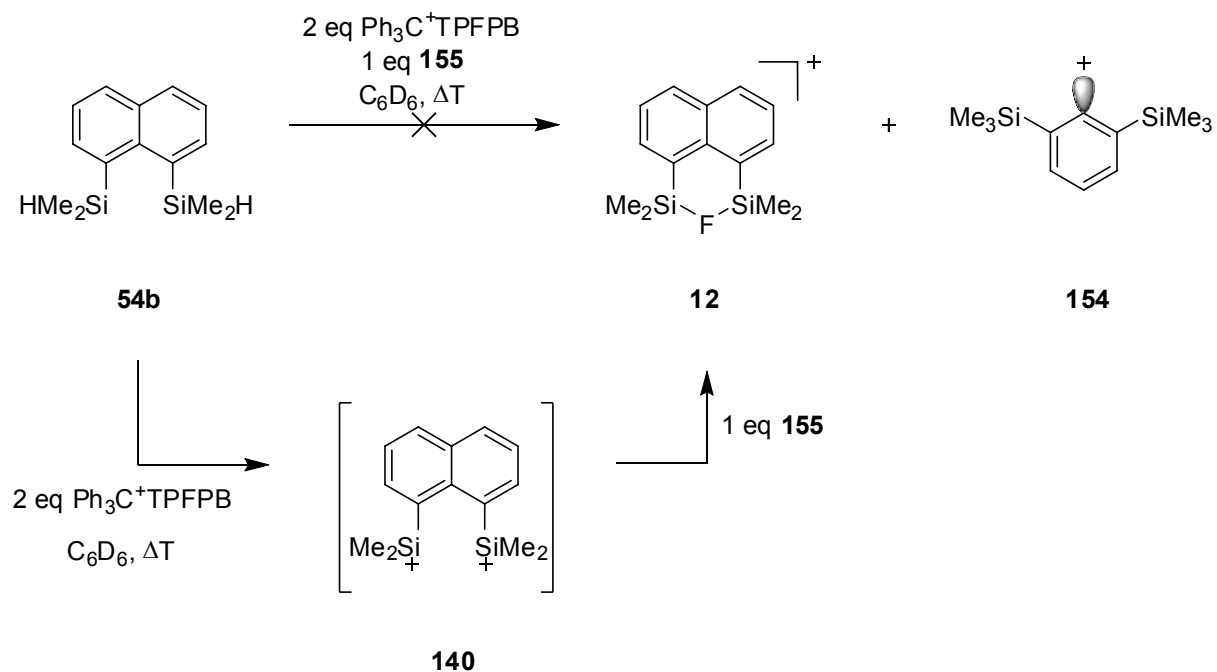
Abbildung 6-6. 99.637 MHz $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ INEPT NMR Spektrum der Umsetzung von **11** mit Arylfluorid **155** in Benzol- d_6 bei $T = 300$ K. Signale, welche dem des Arylfluorids **155** zuzuordnen wären ($\delta^{29}\text{Si} = -4.9$), sind nicht zu sehen.

Somit lassen diese Experimente die Vermutung zu, die in Schema 6-14 skizzierte Reaktion ist wie erwartet über Fluoridabstraktion von dem Arylfluorid **155** unter Bildung des hochreaktiven intermediären Arylkations **154** abgelaufen. Auf der Grundlage der durchgeführten Experimente können allerdings keine Aussagen über die Weiterreaktion des Intermediats **154** getroffen werden, insbesondere konnte mittels NMR Spektroskopie und Massenspektrometrie das erwartete defluorierte Silylaren **156** nicht nachgewiesen werden.



Schema 6-15.

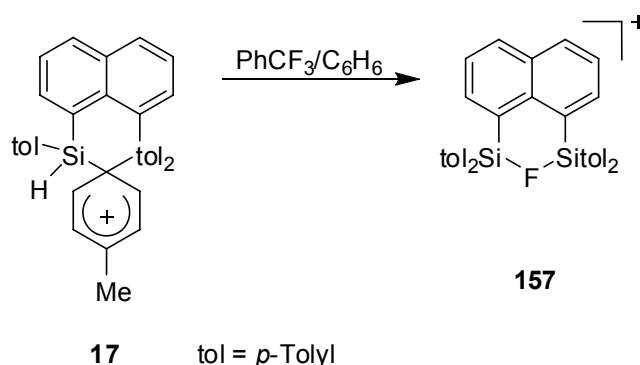
Auch der Versuch, mittels eines intermediären Dikations **140** eine Fluoridabstraktion vom Arylfluorid **155** zu erreichen, blieb erfolglos (Schema 6-15). Anstelle dessen reagiert **140** mit dem perfluorierten Anion unter Zersetzung, nachgewiesen wurde die Bildung des Borans $B(C_6F_5)_3$. Allerdings weist die bevorzugte Reaktion des Anions TFPFB auf dessen gegenüber dem Arylfluorid **155** begünstigte Spaltung der C-F Bindung hin.



Schema 6-16.

6.3.3 Reaktivität der bissilylierten Areniumionen gegenüber Organofluoriden

Nicht nur das Hydroniumion **11** kann durch Reaktion mit verschiedenen Organofluoriden zum entsprechenden Fluoroniumion umgesetzt werden, auch das Toluenumion **17** reagiert mit 1-Fluordecan oder Benzyltrifluorid unter Bildung eines Fluoroniums **157** (Schema 6-17).



Schema 6-17.

Im Vergleich zum hydridoverbrückten Kation **11** ist die Reaktivität der bissilylierten Areniumionen gegenüber Organofluoriden etwas herabgesetzt. Während im Fall des hydridoverbrückten Kations **11** die Zugabe von Benzyltrifluorid bei Raumtemperatur zu dessen Zersetzung unter Bildung von Me₂SiF₂ führt, kann bei entsprechender Reaktionsführung das Tolueniumion **17** mit Benzyltrifluorid bei Raumtemperatur in kurzer Reaktionszeit zum Fluoroniumion **157** umgesetzt werden. Die NMR spektroskopische Charakterisierung der erhaltenen tiefroten ionischen Phase zeigt im ²⁹Si NMR Spektrum (Abbildung 6-7) eine zu einem Dublett aufgespaltene Resonanz bei δ²⁹Si = 40.2 mit einer relativ großen Kopplungskonstante ¹J_{Si-F} = 253 Hz, was mit einem bei deutlich tieferem Feld liegenden Signal des Fluoroniumions **12** (δ²⁹Si = 77.0) bei etwas kleinerer Kopplungskonstante ¹J_{Si-F} = 243 Hz zu vergleichen ist. Bestätigt wird die vorgenommene Zuordnung durch ein Signal bei δ¹⁹F = -131.1 im ¹⁹F NMR Spektrum, im Vergleich zum Kation **12** (δ¹⁹F = -144.0) zu tieferem Feld verschoben ist. Interessanterweise ist auch in diesem Fall die Kopplungskonstante ¹J_{Si-F} im Vergleich zu PhSiMe₂F kaum verringert (¹J_{Si-F} = 278 Hz).²³⁸

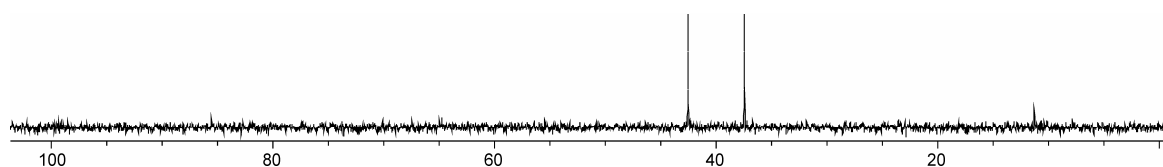
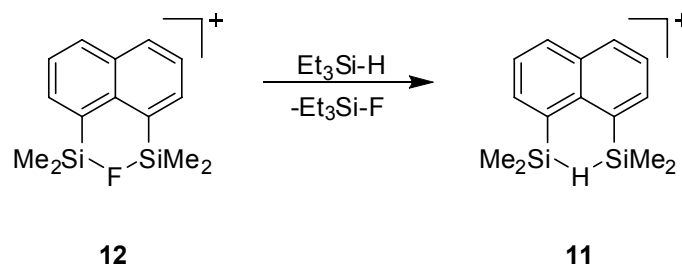


Abbildung 6-7. 49.694 MHz ²⁹Si{¹H} INEPT NMR Spektrum des bissilylierten Fluoroniumions **157**, gemessen in Benzol-*d*₆ bei T = 303 K.

6.3.4 Reaktivität des Fluoroniumions **12** gegenüber Triethylsilan

Bemerkenswerterweise ist die Reaktion von Alkylfluoriden mit dem Hydroniumion **11** unter Bildung des Fluoroniumions **12** reversibel. Durch Zugabe eines Überschusses an Triethylsilan zu einer Lösung des Fluoroniumions **12** in Benzol kann in hohen Ausbeuten das hydridoverbrückte Kation zurückgewonnen werden (Schema 6-18). Bei Raumtemperatur läuft die Reaktion langsam ab, nach 20 Minuten sind anhand des ^{29}Si NMR Spektrums lediglich Spuren des Hydroniumions zu erkennen. Erst nach einer Stunde bei 50 °C hat eine vollständige Umsetzung des Fluoroniumions stattgefunden, das Hydroniumion **11** kann in etwa 60–70 % Ausbeute erhalten werden.



Schema 6-18.

Als Nebenprodukt der Reaktion wurde Triethylfluorsilan nachgewiesen, welches über seine charakteristischen ^{19}F NMR ($\delta^{19}\text{F} = -175.2$) sowie ^{29}Si NMR ($\delta^{29}\text{Si} = 31.6$, $^1J_{\text{Si-F}} = 288.6$ Hz) chemischen Verschiebungen leicht identifiziert werden kann.

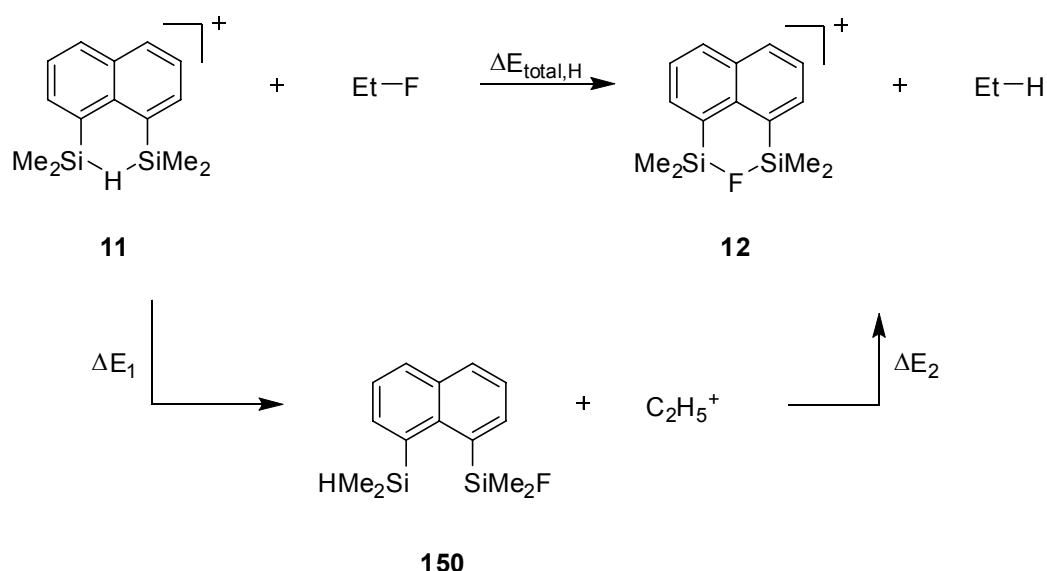
6.4 Theoretische Untersuchungen zur Bildung bissilylierter Fluoroniumionen

6.4.1 Umsetzung des Hydroniumions **11** mit Alkylfluoriden

Die experimentell beobachteten unterschiedlichen Reaktivitäten der Organofluorverbindungen, im Speziellen von 1-Fluordecan und Benzyltrifluorid, gegenüber dem Hydroniumion **11** lassen sich anhand quantenmechanischer Rechnungen zur Energetik der Bildung des Fluoroniumions **12** rationalisieren. Die beobachtete Gesamtreaktion, also die Umsetzung des Kations **11** mit Alkylfluorid zu **12** und dem entsprechenden Kohlenwasserstoff, lässt sich zu diesem Zweck in einzelne Schritte unterteilen. Der erste Reaktionsschritt besteht demnach in der Fluoridabstraktion vom Substrat unter Bildung des Fluorsilans **150** und eines Alkylkat-

ions. Im nachfolgenden Schritt findet eine Hydridübertragung vom Fluorsilan **150** zum Carbokation unter Bildung des Fluoroniumions **12** und des defluorierten Kohlenwasserstoffs statt. In der folgenden Diskussion wird lediglich die Thermodynamik der C-F Aktivierung untersucht, mögliche Strukturen der Übergangszustände des postulierten Fluorid- bzw. Hydridtransfers und die entsprechenden Barrieren wurden nicht betrachtet. Hervorzuheben ist weiterhin, dass die im Folgenden vorgestellten quantenmechanischen Untersuchungen lediglich für die Gasphase strikte Gültigkeit haben. An dieser Stelle sei auf die in Kapitel 7.2 beschriebene Diskussion zum Vorliegen von freien Carbokationen in Lösung verwiesen.

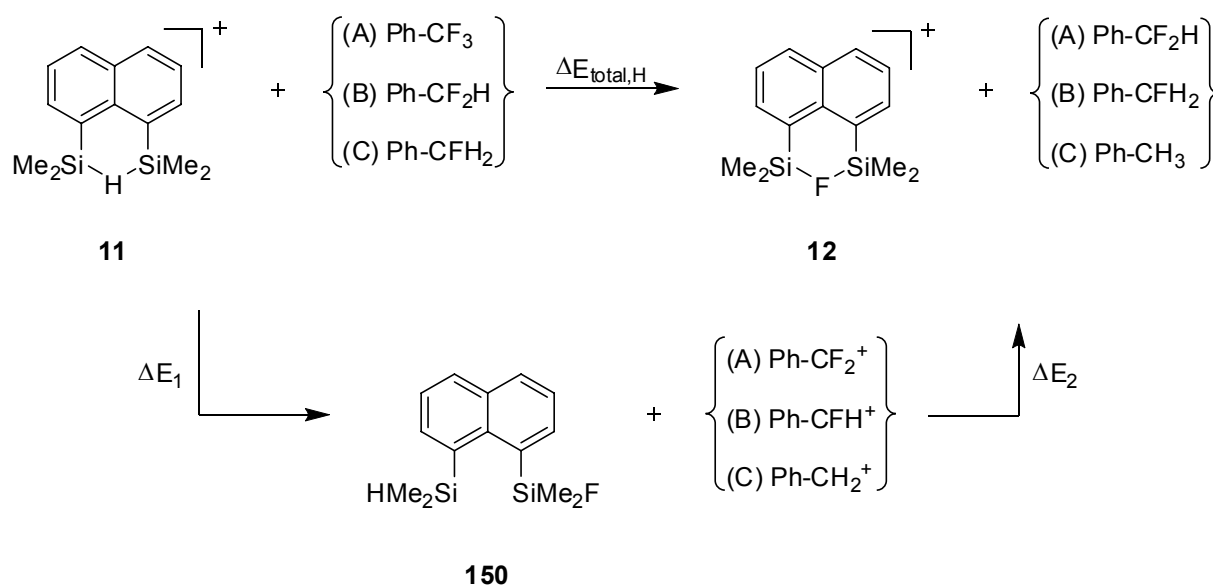
Wie quantenmechanische Rechnungen auf B3LYP/6-311G(d,p)//B3LYP/6-31G(d,p) Niveau am Beispiel der Reaktion von Fluorethan (siehe Schema 6-19) als Modellverbindung für das experimentell untersuchte 1-Fluordecan mit dem Hydroniumion **11** zeigen, ist die Reaktionsenergie der Gesamtreaktion $\Delta E_{\text{total,H}}$ deutlich negativ, was auf eine exotherme Reaktion hinweist ($\Delta E_{\text{total,H}} = -231.4 \text{ kJ mol}^{-1}$). Die Fluoridabstraktion unter Bildung eines Ethylkations C_2H_5^+ ist deutlich endotherm ($\Delta E_1 = +184.6 \text{ kJ mol}^{-1}$). Demgegenüber ist der nachfolgende Reaktionsschritt, also die Bildung des Fluoroniumions **12** zusammen mit Ethan mit $\Delta E_2 = -416.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ deutlich exotherm.



Schema 6-19.

Ebenfalls aufschlussreich in Bezug auf einen Vergleich der Reaktivitäten der fluorierten Substrate ist die Betrachtung der Reaktionsenergien der Hydrodefluorierung von Benzyltrifluorid Ph-CF_3 . Diese Reaktion läuft experimentell vermutlich in mehreren Teilschritten (Schema

6-20) ab, wobei sich ausgehend von Benzyltrifluorid als Reaktionsintermediat zunächst ein einfach defluoriertes Produkt, α,α -Difluortoluol Ph-CF₂H bildet, welches unter den Reaktionsbedingungen weiter umgesetzt wird. Aus diesem Grund erscheint es sinnvoll, mittels quantenmechanischer Rechnungen die Energetik der einzelnen Zwischenstufen, also die Hydrodefluorierung von α,α,α -Trifluortoluol Ph-CF₃ (Reaktion (A)), α,α -Difluortoluol Ph-CF₂H (Reaktion (B)) und α -Fluortoluol Ph-CFH₂ (Reaktion (C)) zu betrachten und diese Teilschritte zusätzlich, wie für die Umsetzung mit Fluorethan beschrieben, in die Gesamtreaktion $\Delta E_{\text{total,H}}$, die Fluoridabstraktion ΔE_1 und die Hydridübertragung ΔE_2 zu unterteilen.



Schema 6-20.

Bei einem Vergleich der berechneten Gesamtreaktionsenergien $\Delta E_{\text{total,H}}(\text{A-C})$ und der Reaktionsenergien $\Delta E_1(\text{A-C})$ des ersten Reaktionsschritts, der Fluoridabstraktion, sind deutliche Trends (Abbildung 6-8) festzustellen.

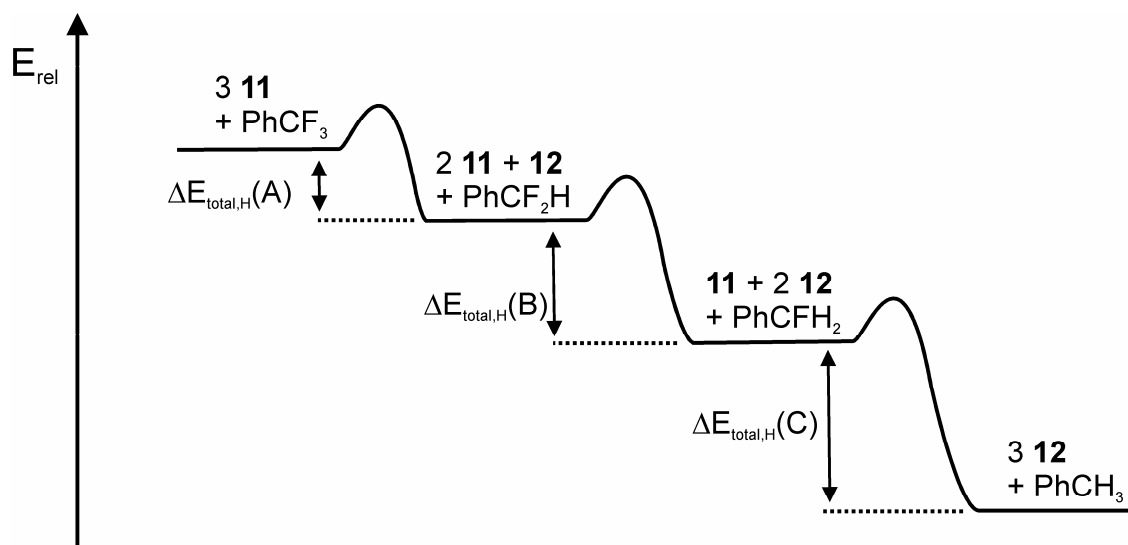


Abbildung 6-8: Schematische Darstellung des Verlaufs der Gesamtreaktionsenergien $\Delta E_{\text{total,H}}(\text{A-C})$ der Defluorierung von α,α,α -Trifluortoluol, α,α -Difluortoluol und α -Fluortoluol.

Mit abnehmendem Fluorierungsgrad des Eduktes, also von α,α,α -Trifluortoluol hin zu α -Fluortoluol wird das Benzylkation zunehmend leichter gebildet, die Reaktionsenergie der endothermen Fluoridabstraktion nimmt von $\Delta E_1(\text{A}) = +63.9 \text{ kJ mol}^{-1}$, berechnet für die Defluorierung von Ph-CF_3 , über $\Delta E_1(\text{B}) = +35.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ hin kleinsten positiven Reaktionsenergie $\Delta E_1(\text{C}) = +18.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, berechnet für die Umsetzung von Ph-CFH_2 , ab. Hingegen ist kein eindeutiger Trend für den Verlauf der Reaktionsenergie der exothermen Reduktion der intermediär gebildeten Benzylkationen feststellbar. Die größte negative Reaktionsenergie wird für die Reduktion des Benzylkations Ph-CH_2^+ gefunden ($\Delta E_2(\text{C}) = -256.8 \text{ kJ mol}^{-1}$), während die Reaktionsenergie für die Umsetzung von Ph-CFH^+ etwas kleiner ist ($\Delta E_2(\text{B}) = -229.4 \text{ kJ mol}^{-1}$) als für die Umsetzung von Ph-CF_2^+ ($\Delta E_2(\text{A}) = -239.7 \text{ kJ mol}^{-1}$). In der Reihe von α,α,α -Trifluortoluol hin zu α -Fluortoluol wird die Gesamtreaktionsenergie $\Delta E_{\text{total,H}}$ zunehmend negativer, die Reaktion wird also stärker exotherm ($\Delta E_{\text{total,H}}(\text{A}) = -175.9 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta E_{\text{total,H}}(\text{B}) = -193.6 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta E_{\text{total,H}}(\text{C}) = -238.0 \text{ kJ mol}^{-1}$). Damit ist eine mögliche Rationalisierung für die alleinige Bildung von Toluol bzw. Abfangprodukten des fluorfreien Benzylkations sowohl in der stöchiometrischen als auch der katalytischen Hydrodefluorierung von Benzyltrifluorid gegeben, während fluorierte Benzylkationen nicht nachgewiesen werden konnten.

Ebenfalls kann anhand der berechneten Energien der endothermen Fluoridabstraktion von Fluorethan ($\Delta E_1 = +184.6 \text{ kJ mol}^{-1}$) und Benzyltrifluorid ($\Delta E_1(\text{B}) = +35.8 \text{ kJ mol}^{-1}$) die experimentell beobachtete enorm hohe Reaktivität von Benzyltrifluorid rationalisiert werden.

6.4.2 Umsetzung des Hydroniumions **11** mit einem aktivierten Arylfluorid

Das Produkt einer Fluoridabstraktion vom Arylfluorid **155** ist, wie bereits beschrieben, ein Arylkation **154**, welches durch Hyperkonjugation signifikant stabilisiert ist.²³⁶ Als Folge der Umhybridisierung an C^+ von sp^2 nach sp nach der Fluoridabstraktion ist der durch $\kappa(\text{C}^{\text{ortho}}-\text{C}^+-\text{C}^{\text{ortho}})$ definierte Bindungswinkel mit $\kappa = 151.9^\circ$ deutlich aufgeweitet, wie die auf B3LYP/6-31G(d,p) Niveau berechnete Struktur zeigt (Abbildung 6-9).

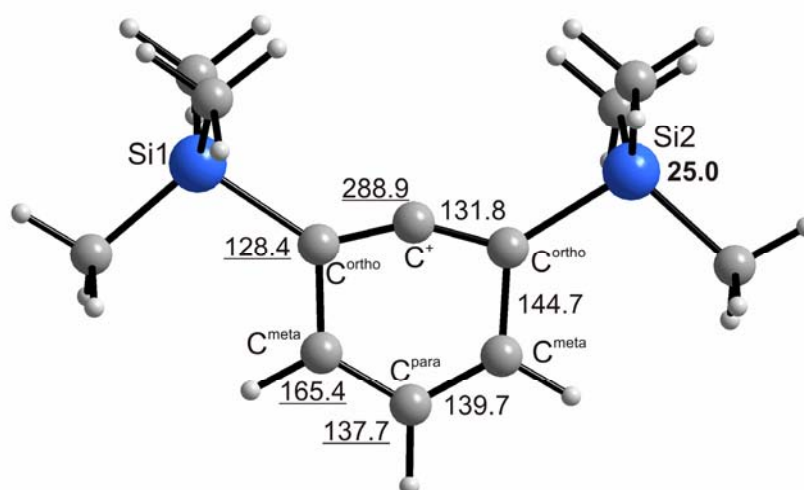
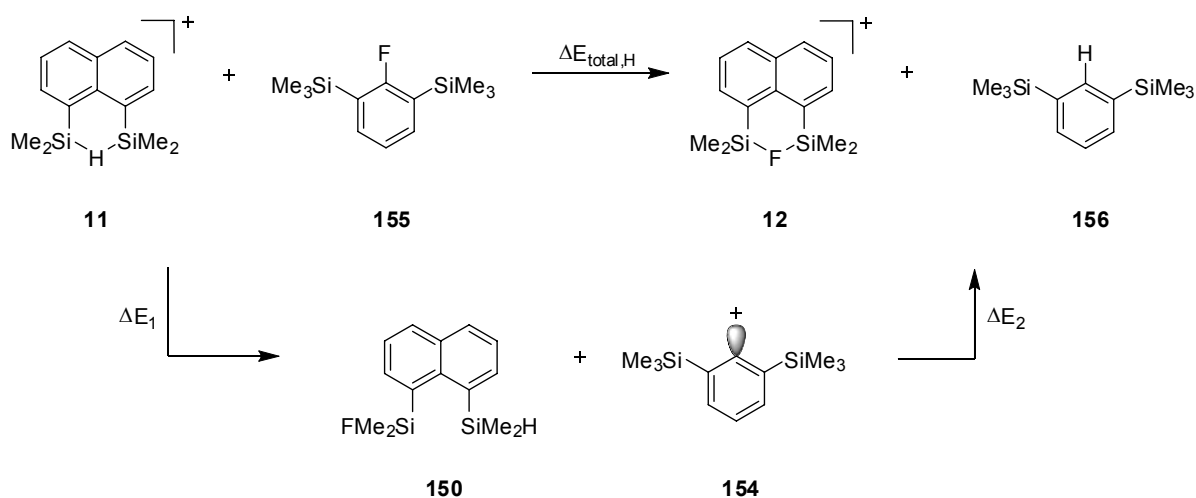


Abbildung 6-9. Auf B3LYP/6-31G(d,p) Niveau berechnete Struktur des Arylkations **154**. Bindungslängen sind in pm angegeben, auf GIAO/B3LYP/6-311G(2d,p)//B3LYP/6-31G(d,p) Niveau berechnete ^{13}C NMR chemischen Verschiebungen sind unterstrichen, ^{29}Si NMR chemische Verschiebungen (relativ zu berechnetem $\sigma(^{29}\text{Si}, \text{TMS}) = 328.3$ und $\sigma(^{13}\text{C}, \text{TMS}) = 183.3$) fett. Farbschema: C grau, H hellgrau, Si blau. Ein ähnliches Kation wurde von *Schleyer*²³⁹ mittels quantenmechanischer Rechnungen charakterisiert.

Der Sechsring in **154** ist stark verzerrt, sehr kurzen Bindungen zwischen $\text{C}^+-\text{C}^{\text{ortho}}$ stehen lange Bindungen zwischen $\text{C}^{\text{ortho}}-\text{C}^{\text{meta}}$ gegenüber, während die Bindungen zwischen $\text{C}^{\text{meta}}-\text{C}^{\text{para}}$ eine mittlere Länge einnehmen. Ein persistentes Arylkation könnte anhand seiner ^{13}C NMR chemischen Verschiebungen leicht identifiziert werden. Das kationische Kohlenstoffatom C^+ wäre mit $\delta^{13}\text{C}_{\text{calc}} = 288.9$ bei charakteristisch tiefem Feld zu finden. Ebenfalls zu

tiefen Feld verschoben sind den Rechnungen zufolge die Kohlenstoffatome C^{meta} mit $\delta^{13}C_{\text{calc}} = 164.4$, während C^{ortho} und C^{para} in dem für aromatische Kohlenwasserstoffe üblichen Bereich¹³³ liegen (Abbildung 6-9).

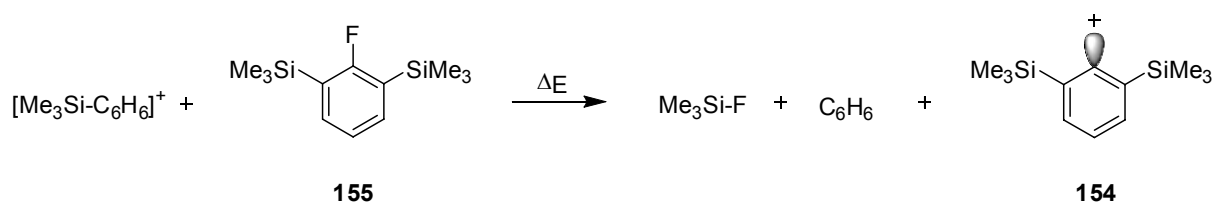
Die ausgeprägte hyperkonjugative Stabilisierung von **154** hat zur Folge, dass die Thermodynamik der Umsetzung des Arylfluorids **155** mit dem Hydroniumion **11** energetisch vergleichbar mit den entsprechenden Umsetzungen der Alkyl- oder Benzylfluoride ist. Auch in diesem Fall war lediglich die Thermodynamik der Umsetzung Gegenstand der Untersuchungen, nicht jedoch Übergangszustände und die entsprechenden Barrieren. Die Gesamtreaktion (Schema 6-21) ist ähnlich exotherm ($\Delta E_{\text{total,H}} = -194.1 \text{ kJ mol}^{-1}$) wie im Fall der Alkyl- oder Benzylfluoride, jedoch verläuft die anfängliche Bildung des Arylkations **154** ($\Delta E_1 = +108.3 \text{ kJ mol}^{-1}$) den Rechnungen zufolge signifikant leichter als die Bildung des Ethylkations ($\Delta E_1 = +184.6 \text{ kJ mol}^{-1}$). Somit unterstützen die durchgeführten Rechnungen die experimentell festgestellte erhöhte Reaktivität des Arylfluorids **155**.



Schema 6-21.

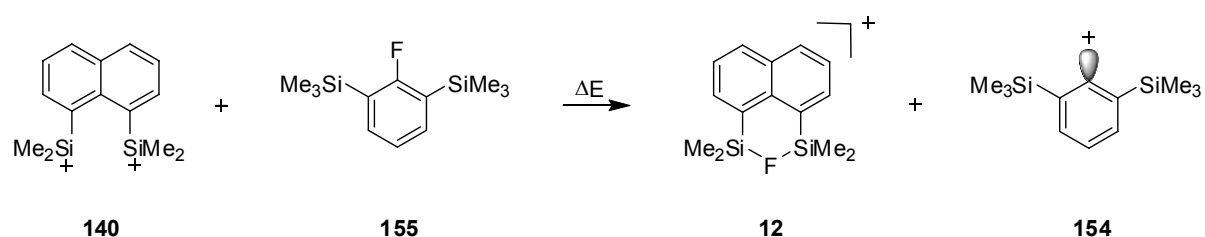
Während experimentell die Fluoridabstraktion von Arylfluorid **155** durch Umsetzung mit dem Hydroniumion **11** erfolgreich war, gelang eine Fluoridabstraktion mittels $[\text{Et}_3\text{Si-C}_6\text{D}_6]^+$ TPFPB oder einem intermediären Dikation **140** nicht (siehe Kapitel 6.3.2).

Unterstützt wird dies durch die berechnete Reaktionsenergie der Umsetzung von **155** mit dem Benzolkomplex des Trimethylsilyliumions $[\text{Me}_3\text{Si-C}_6\text{H}_6]^+$ (Schema 6-22). Die für die Gasphase berechnete Reaktionsenergie ist mit $\Delta E = 26.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ leicht positiv, die Bildung eines Arylkations **154** erscheint somit energetisch benachteiligt.



Schema 6-22.

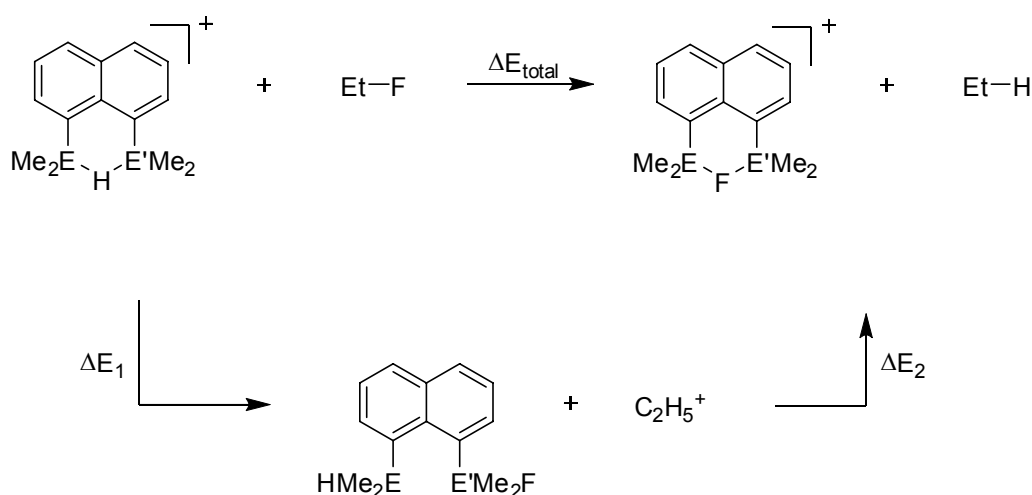
Deutlich bereitwilliger würde ein intermediäres Dikation **140** mit dem Arylfluorid unter Spaltung der stabilen C-F Bindung reagieren (Schema 6-23), wie anhand der stark negativen Reaktionsenergie ($\Delta E = -420.4 \text{ kJ mol}^{-1}$) deutlich wird.



Schema 6-23.

6.4.3 Reaktivität von Organoelementkationen mit E'HE Brücken gegenüber Fluorethan

Nicht nur das ausführlich untersuchte Silylkation **11** mit symmetrischer SiHSi Dreizentrenbindung könnte in der Lage sein, mit Alkylfluoriden Fluoroniumionen zu bilden, auch für dessen Homologe, also das Germylkation **13** sowie Kationen mit verschiedenen an der EHE Brücke beteiligten Elementen **56** und **59–61** ist eine vergleichbare Reaktivität vorstellbar. Um nun im Vergleich zum auch experimentell untersuchten Silylkation **11** die mögliche Eignung von verwandten Kationen im Hinblick auf die Reaktivität gegenüber Organofluorverbindungen beurteilen zu können, kann in Analogie dazu die Thermodynamik der Gesamtreaktion $\Delta E_{\text{total,H}}$ sowie die Reaktionsenergien der einzelnen Reaktionsschritte, ΔE_1 und ΔE_2 , der Umsetzungen von verschiedenen Organoelementkationen (Schema 6-24) mit Fluorethan berechnet und miteinander verglichen werden.



Schema 6-24.

Ein Vergleich der berechneten Reaktionsenergien der Hydrodefluorierung von Fluorethan zeigt signifikante Unterschiede zwischen den einzelnen Kationen (siehe Tabelle 6-2). Sowohl die endotherme Spaltung der C-F Bindung unter Bildung des Ethylkations als auch dessen exotherme Weiterreaktion zu Ethan und den Fluoroniumionen variieren bei verschiedenen Kationen energetisch deutlich. Während die Reaktionsenergie der Fluoridabstraktion für die Umsetzung des Kations mit CHSi Brücke **56** den Rechnungen zufolge mit $\Delta E_1 = +108.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ am kleinsten ist, beträgt $\Delta E_1 = +264.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ für die Reaktion des Kation mit GeHSn Brücke **61** mit Fluorethan etwa das 2.4fache davon. Die Reaktionsenergie der Gesamtreaktion $\Delta E_{\text{total,H}}$ ist für **56** relativ klein ($\Delta E_{\text{total,H}} = -179.7 \text{ kJ mol}^{-1}$), hingegen wird die größte Reaktionsenergie $\Delta E_{\text{total,H}}$ für das symmetrische Hydroniumion **11** berechnet ($\Delta E_{\text{total,H}} = -231.4 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Die Hydrodefluorierung dürfte genau dann besonders gut ablaufen, wenn die Spaltung der C-F Bindung begünstigt ist, ΔE_1 also klein ist, und wenn gleichzeitig die Gesamtreaktion möglichst exotherm ist, $\Delta E_{\text{total,H}}$ betragsmäßig also groß ist. Demzufolge ist die Spaltung der C-F Bindung bei Reaktion von Fluorethan mit den Kationen **51**, **59–61** weniger begünstigt als für **11**, ebenfalls ist die Gesamtreaktionsenergie kleiner, die Gesamtreaktion somit ebenfalls weniger stark begünstigt.

Auf der Basis dieser quantenmechanischen Rechnungen zur Thermodynamik der Fluoridabstraktion kann dem Hydroniumion **11** die vergleichsweise größte Reaktivität zugeschrieben werden, die Kationen **51**, **56**, **59–61** sollten gegenüber Fluorkohlenwasserstoffen eine verringerte Reaktivität zeigen. Nun hat eine geringere Reaktivität prinzipiell zugleich eine höhere

Selektivität zur Folge, was die Homologen von **11** zu potentiell interessanten Verbindungen in Bezug auf eine Anwendung in der Katalyse macht.

Nochmals hervorzuheben ist an dieser Stelle, dass mögliche Übergangszustände der Fluoridabstraktion nicht bekannt sind, daher können auch keine Aussagen bezüglich möglicher Aktivierungsenergien dieser Reaktion getroffen werden.

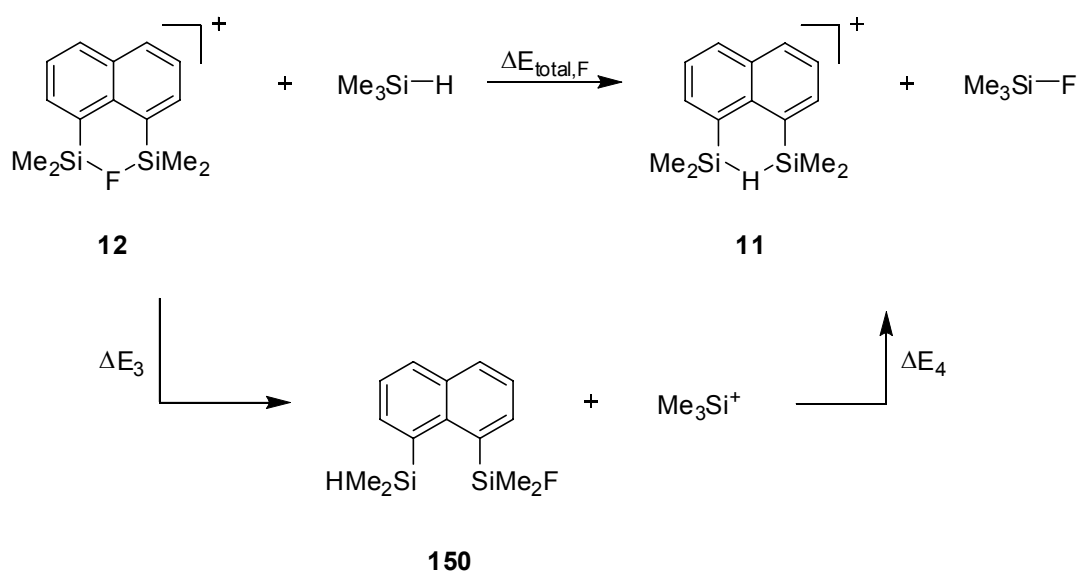
Tabelle 6-2: Berechnete Reaktionsenergien der Fluoridabstraktion ΔE_1 und der Gesamtreaktion $\Delta E_{\text{total,H}}$ für die Hydrodefluorierung von Fluorethan mittels verschiedener Kationen **11**, **51**, **56**, **59–61**.^[a]

	11	56	59	60	61	51
E'/E	Si/Si	C/Si	Si/Ge	Si/Sn	Ge/Sn	Ge/Ge
ΔE_1	184.6	108.8	193.0	203.2	264.9	255.2
$\Delta E_{\text{total,H}}$	-231.4	-179.7	-217.5	-228.0	-198.7	-194.7

[a] Die Reaktionsenergien auf B3LYP/6-311G(d,p)//B3LYP/6-31G(d,p) Niveau $\Delta E_{\text{total,H}}$ und ΔE_1 ergeben sich nach: $\Delta E = \Sigma E^{\text{absolut}}(\text{Produkte}) - \Sigma E^{\text{absolut}}(\text{Edukte})$. Angegeben sind die Energiewerte in kJ mol^{-1} .

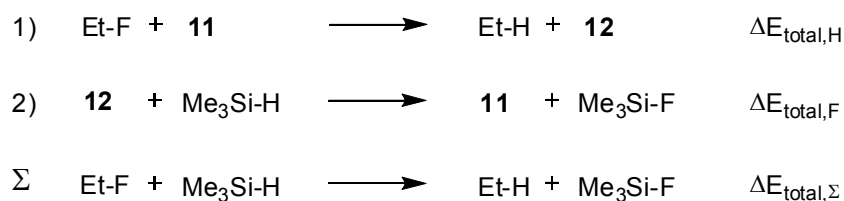
6.4.4 Rückgewinnung des Hydroniumions **11**

Im Gegensatz zur Bildung der Fluoroniumionen ist die Gesamtreaktionsenergie der Rückreaktion (Schema 6-25), also die Reaktion des Fluoroniums **12** mit Trimethylsilan unter Bildung des hydridoverbrückten Kations **11** und Trimethylfluorsilan positiv, aber mit $\Delta E_{\text{total,F}} = +13.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ verhältnismäßig klein. Zu begründen ist dies mit der energetisch ungünstigen Bildung eines Trimethylsilyliumions Me_3Si^+ während des anfänglichen Hydridtransfers, der mit $\Delta E_3 = +190.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ stark endothermen Charakter hat.



Schema 6-25.

In den vorangegangenen Abschnitten wurden mittels quantenmechanischer Rechnungen bestimmte Reaktionsenergien $\Delta E_{\text{total,H}}$ für die Umsetzung des Hydroniumions **11** mit Alkylfluoriden zum Fluoroniumion **12** und dem entsprechenden Kohlenwasserstoff vorgestellt. Aus $\Delta E_{\text{total,H}}$ und der Reaktionsenergie $\Delta E_{\text{total,F}}$ für die Umsetzung des Fluoroniumions mit Trimethylsilan zum Hydroniumion **11** und Trimethylfluorsilan lässt sich auch die Reaktionsenergie $\Delta E_{\text{total},\Sigma}$ für die Summe dieser Reaktionen (Schema 6-26), also für die Reduktion eines Alkylfluorids mit Trimethylsilan zu einem Alkan und Trimethylfluorsilan bestimmen.

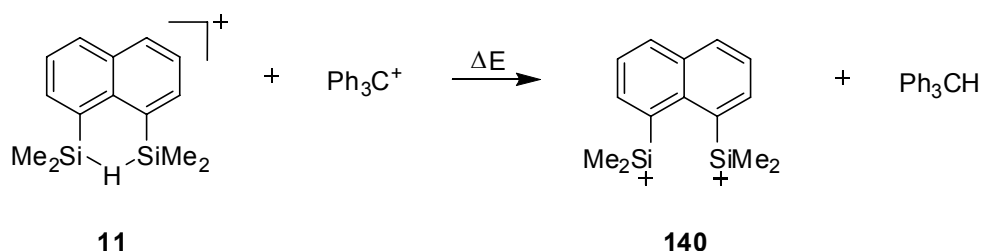


Schema 6-26.

$\Delta E_{\text{total},\Sigma}$ ist für die Umsetzung von Fluordecen deutlich negativ ($\Delta E_{\text{total},\Sigma} = -217.6 \text{ kJ mol}^{-1}$) und zudem deutlich größer als für die Umsetzung von Benzyltrifluorid PhCF_3 ($\Delta E_{\text{total},\Sigma} = -162.1 \text{ kJ mol}^{-1}$), aber geringfügig kleiner als für die Defluorierung von α -Fluortoluol ($\Delta E_{\text{total},\Sigma} = -224.2 \text{ kJ mol}^{-1}$).

6.5 Inter- und intramolekular stabilisierte Disilyldikationen

Bereits beschrieben wurde die Energetik einer denkbaren Reaktion des Hydroniumions **11** mit einem weiteren Äquivalent des Hydridabstraktionsreagenzes Trityl TFPB. Demnach ist die entsprechende Hydridabstraktion gemäß Schema 6-27 mit $\Delta E = 442.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ stark endotherm.⁶⁹

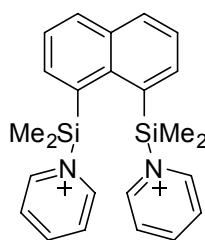


Schema 6-27.

Auch die experimentellen Befunde konnten verdeutlichen, dass auf diesem Weg ein Dikation nicht zu erhalten ist, anstelle dessen reagierte ein intermediäres, hochreaktives Dikation **140** mit dem Gegenion unter Bildung des Fluoroniumions **12**. Ein Komplex eines Dikations mit dem Lösemittel Benzol, also ein silyliertes Areniumion, konnte ebenfalls nicht beobachtet werden.⁶⁹

6.5.1 Experimentelle Untersuchungen

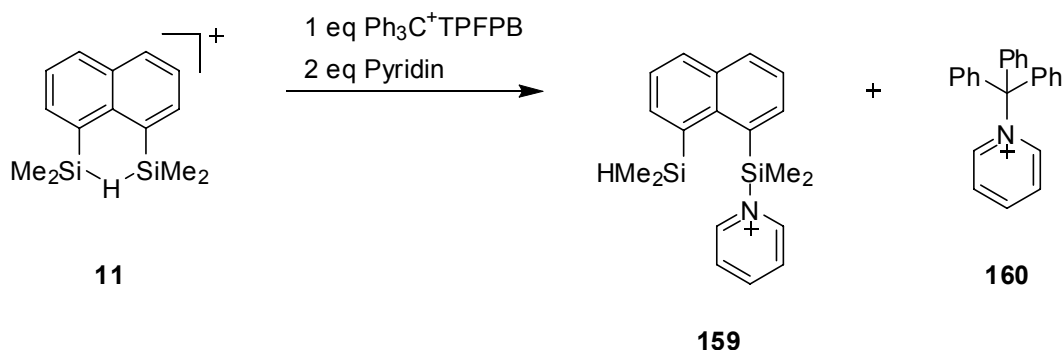
Ausgehend von diesen Ergebnissen ist die Fragestellung aufzuwerfen, ob durch eine reversible inter- oder intramolekulare Stabilisierung von **140** ein persistentes Dikation zugänglich ist. Für eine intermolekulare Stabilisierung bieten sich diverse donorhaltige Lösemittel an, welche stärker koordinierend sind als aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol.

**158**

In zahlreichen Arbeiten ist beispielsweise die Reaktion von Pyridin mit Halogensilanen unter Bildung von stabilen, kristallisierbaren Addukten, also silylierten Pyridiniumionen^{214,240} beschrieben worden.

Daher wurde in einem ersten Experiment Pyridin aufgrund seiner Eigenschaften als unter den Reaktionsbedingungen verhältnismäßig inertes, mit Benzol gut mischbares Donor-Lösemittel gewählt, mit dem Ziel, ein Disilyldikation **158** zu erhalten und zu charakterisieren.

Die Zugabe von einem Äquivalent Pyridin zu einer Lösung des Hydroniumions **11** in Benzol führt zu einer sofortigen Entfärbung der Reaktionsmischung. Im Anschluss daran wurde ein Äquivalent Trityl TFPFB sowie eine weiteres Äquivalent Pyridin zugegeben, was wiederum zur sofortigen Entfärbung führt. Jedoch zeigt die NMR spektroskopische Charakterisierung, dass nicht wie erwartet ein Dikation **158** entstanden ist, sondern eine Mischung des silylierten Pyridiniumions **159** mit einem aus Pyridin und Tritylkation gebildeten Komplex **160** vorliegt (Schema 6-28). Offensichtlich wird dieser Komplex in einer schnellen Reaktion gebildet, bevor die Hydridabstraktion von **159** ablaufen kann.

**Schema 6-28.**

Charakteristisch für **159** ist das Auftreten von zwei Signalen im ²⁹Si NMR Spektrum (Abbildung 6-10) mit $\delta^{29}\text{Si} = 26.1$ bzw. $\delta^{29}\text{Si} = -18.0$. Die bei höherem Feld liegende Reso-

nanz spaltet mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{Si-H}} = 172.2$ Hz in ein Dublett auf. Der aus Pyridin und Tritylkation gebildete Komplex **160** ist durch eine ^{13}C NMR chemische Verschiebung des quartären Kohlenstoffatoms $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{-Py}$ von $\delta^{13}\text{C} = 90.1$ gekennzeichnet. Hervorzuheben ist, dass anhand des ^{13}C NMR Spektrums (Abbildung 6-11) keine Spuren von freiem Tritylkation gefunden werden können.

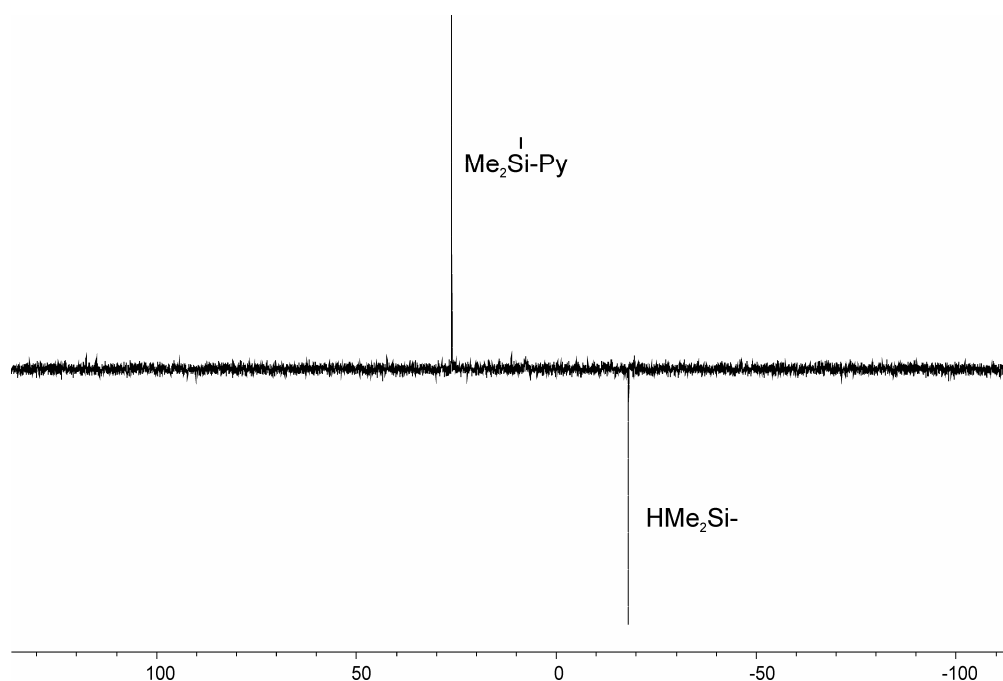


Abbildung 6-10. 49.694 MHz $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ INEPT NMR Spektrum des silylierten Pyridiniumions **159**, gemessen in Benzol- d_6 bei $T = 303$ K.

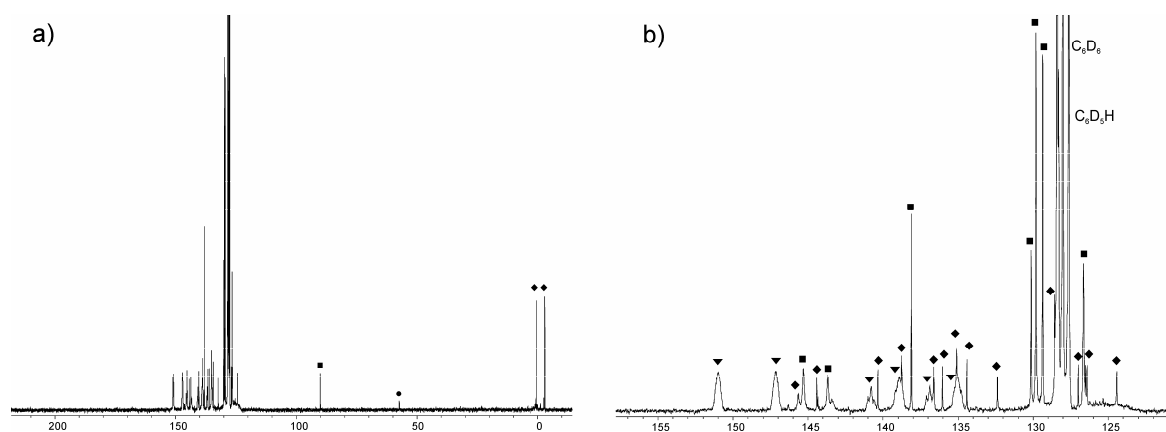


Abbildung 6-11. a) 62.902 MHz $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum der Mischung von **159** und **160**, gemessen in Benzol- d_6 bei $T = 303$ K. b) Ausschnitt des 62.902 MHz $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrums der Mischung von **159** und **160** im Bereich $\delta^{13}\text{C} = 120\text{--}160$. **160** (■), Ph_3CH (●), Kation **159** (◆), Anion, TPFPB (▼).

160 erwies sich als thermisch außerordentlich stabil. Es gelang offensichtlich auch durch mehrstündiges Erwärmen der Reaktionsmischung auf 60 °C nicht, einen Gleichgewichtsanteil Tritylkation freizusetzen, welches in der Folge für eine Hydridabstraktion von **159** zur Verfügung stehen würde. Bereits unmittelbar nach Bildung des Pyridiniumions **159**, sowie vor Zugabe des zweiten Äquivalents Pyridin scheint die Hydridabstraktion so langsam zu verlaufen, dass noch vorhandenes Trityl TPFPB mit Pyridin unter Bildung von **160** reagiert.

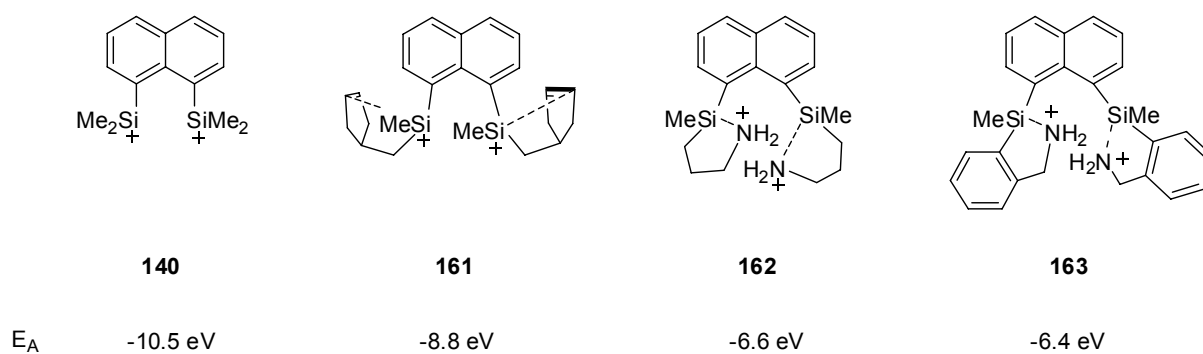
Auf der Grundlage dieser Experimente erscheint es unwahrscheinlich, dass ein intermolekular stabilisiertes Disilyldikation als Pyridin-Addukt **158** zugänglich ist.

6.5.2 Theoretische Untersuchungen

Da, wie soeben beschrieben, eine intermolekulare Stabilisierung eines Disilyldikations als Pyridin-Addukt nicht möglich scheint, wurden mittels quantenmechanischer Rechnungen mehrere Moleküle untersucht, in denen durch eine reversible intramolekulare Reaktion mit einer Donorgruppe die beiden kationischen Siliciumzentren stabilisiert sind.

Zu möglichen Donorgruppen zählen neben starken Heteroatom-Donoren wie Aminen ebenso schwache Donoren wie Alkene. In den in Schema 6-29 gezeigten Molekülen sind die beiden kationischen Siliciumzentren durch Donorgruppen stabilisiert, welche bereits erfolgreich zur intramolekularen Stabilisierung von Silylkationen herangezogen wurden.^{59,60,63,64,241}

Charakterisiert wurden die Dikationen anhand der berechneten adiabatischen Elektronenaffinität, welche sich aus der Differenz der absoluten Energien des Dikations und des Radikalkations unter Verwendung der relaxierten Molekülstruktur ergibt. Wie die Rechnungen zeigen, weisen die intramolekular stabilisierten Kationen (Schema 6-29) im Vergleich zum freien Dikation **140** deutlich verringerte, also positivere, Elektronenaffinitäten auf. Eine geringere Elektronenaffinität ist dabei gleichbedeutend mit einer effektiveren Absättigung der kationischen Siliciumzentren durch die Wechselwirkung mit den Donorsubstituenten.



Schema 6-29.

Beispielsweise wird durch die Koordination der Methylcyclopentenyl-Substituenten als schwache Donoren an die Silyliumzentren die Elektronenaffinität von $E_A = -10.5$ eV im freien Dikation **140** auf $E_A = -8.8$ eV in **161** verringert. Aminogruppen sind deutlich stärker koordinierend, haben folglich eine effektivere Stabilisierung zur Folge. **162** und **163** haben nur wenig unterschiedliche Elektronenaffinitäten, vermutlich als eine Folge der durch die Arylgruppen verursachten konformationellen Fixierung ist E_A in **163** ($E_A = -6.4$ eV) geringer als von **162** ($E_A = -6.6$ eV).

Anhand der Ergebnisse der quantenmechanischen Rechnungen erscheint das durch Aminogruppen stabilisierte Disilyldikation **163** als ein geeignetes Zielmolekül für nachfolgende experimentelle Arbeiten. Die auf B3LYP/6-31G(d,p) Niveau berechnete Struktur von **163** zeigt eine deutliche Verzerrung des Molekülgerüsts (Abbildung 6-12), erkennbar an einer starken *out-of-plane* Deformation der Substituenten und einem großen Si-Si Abstand von $r(\text{Si1-Si2}) = 400.2$ pm. Zurückzuführen ist dies vermutlich vor allem auf die elektrostatische Abstoßung der positiv geladenen Siliciumzentren. Jedoch dürften auch sterische Effekte hier eine Rolle spielen. Die Si-N Abstände sind mit $r(\text{Si1-N1}) = 195.5$ pm bzw. $r(\text{Si1-N1}) = 195.9$ pm nahezu identisch. Sie sind damit deutlich kürzer als beispielsweise Si-N Abstände in hyperkoordinierten Silylkationen. In den von *Belzner*⁶⁰ mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisierten Kationen ist das kationische Siliciumzentrum von zwei (Dimethylamino-methyl)phenyl Liganden umgeben, der mittlere Si-N Abstand beträgt 206.4 pm. Auf der anderen Seite sind die für **163** berechneten Si-N Bindungen länger als die aus Einkristalldaten bestimmte mittlere Si-N Bindungslänge in regulären kovalenten Silylaminen von 173.9 pm.¹⁶⁷

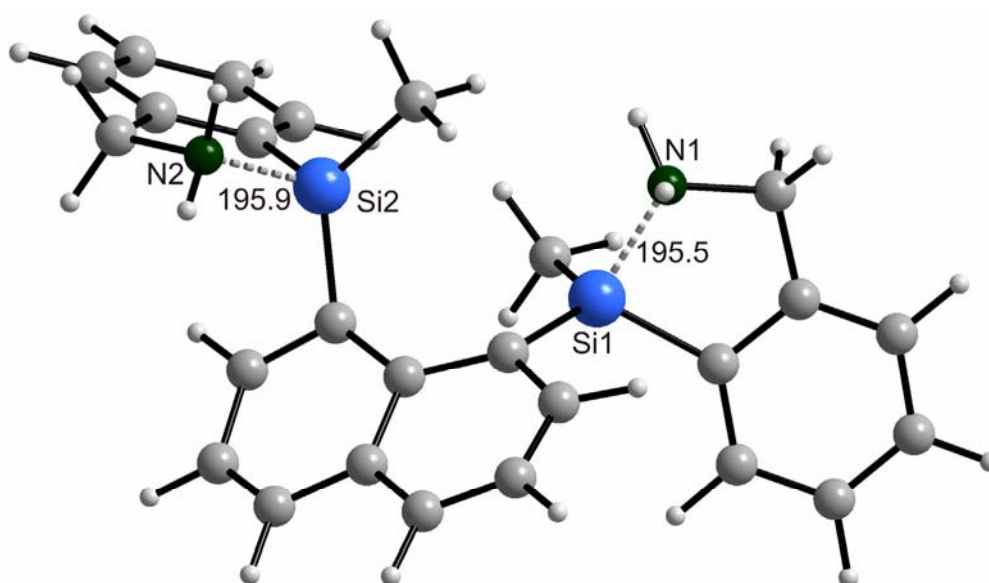


Abbildung 6-12. Auf B3LYP/6-31G(d,p) Niveau berechnete Struktur des intramolekular stabilisierten Dikations **163**. Ausgewählte strukturelle Parameter: $r(\text{Si1-N1}) = 195.5 \text{ pm}$, $r(\text{Si2-N2}) = 195.9 \text{ pm}$, $r(\text{Si1-Si2}) = 400.2 \text{ pm}$. Farbschema: C grau, H hellgrau, Si blau, N grün.

6.6 Zusammenfassung

Im Verlauf der Reaktivitätsstudien an den im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten intramolekular stabilisierten Silylkationen wurde die außergewöhnliche Reaktivität des bisilylierten Hydroniumions **11**, aber auch der bissilylierten Areniumionen **16** und **17** deutlich. In Folge der Kombination eines hoch elektrophilen lewissauren kationischen Siliciumzentrums und einer reaktiven Si-H Funktionalität in einem Molekül sowie der Fixierung dieser Gruppen in enger räumlicher Nachbarschaft durch die Verwendung eines verhältnismäßig starren *peri*-substituierten Naphthylgerüsts ist es beispielsweise möglich, Nitrile zu reduzieren und dabei die entsprechenden Aldehyde zu erhalten (siehe Kapitel 6.2).

Durch Reaktion mit Alkylfluoriden und sogar einem aktivierten Arylfluorid kann das Hydroniumion **11** zu einem bissilylierten Fluoroniumion **12** umgesetzt werden, welches in Form des TPFPB-Salzes kristallisiert und mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden konnte. Die Molekülstruktur von **12** im Festkörper zeigt als wichtigstes Merkmal eine symmetrische SiFSi Brücke. Bemerkenswerterweise ist die Bildung des Fluoroniumions rever-

sibel, durch Zugabe von Triethylsilan kann das Hydroniumion **11** zurückgewonnen werden (siehe Kapitel 6.3).

Weitere Einblicke in die beschriebene Hydrodefluorierungsreaktion konnten die Ergebnisse quantenmechanischer Rechnungen liefern (Kapitel 6.4). Durch die Untersuchung der Thermodynamik der Fluoridabstraktion konnte beispielsweise gezeigt werden, dass die Reaktion des Arylfluorids **155** energetisch vergleichbar ist mit der Umsetzung von Alkyl- oder Benzylfluoriden. Auch sagen die Rechnungen signifikante Unterschiede bezüglich der Thermodynamik der Umsetzung mit verschiedenen hydridoverbrückten Organoelementkationen voraus. Während für das Silylkation **11** die vergleichsweise größte Reaktivität erwartet wird, ist der Fluoridtransfer bei den höheren Homologen **51** und **52** und den unsymmetrisch substituierten Kationen **56** und **59–61** thermodynamisch benachteiligt. Gleichzeitig lassen diese Ergebnisse eine erhöhte Selektivität dieser Kationen in der Fluoridabstraktion erwarten.

Wie die experimentellen Arbeiten zeigen konnten, wurde ein intermolekular donorstabilisiertes Disilyldikation nicht erhalten. Gestützt auf quantenmechanische Rechnungen wurden verschiedene Zielmoleküle vorgestellt, die die intramolekulare Stabilisierung, beispielsweise durch Aminogruppen, ermöglichen und somit ein dikationisches Molekül wie **163** zugänglich machen könnten.

7 Katalytische Aktivierung von C-F Bindungen

7.1 Einführung

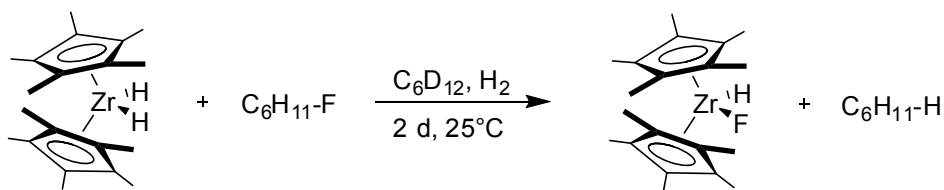
Sowohl im industriellen Bereich als auch im Labormaßstab bietet die katalytische Durchführung von Reaktionen entscheidende Vorteile, vor allem im Hinblick auf eine Umsetzung unter milden Bedingungen, mit einem Minimum an Nebenprodukten und einem Maximum an Selektivität. Von enormer Bedeutung für die Funktionalisierung von organischen Substraten und damit zugleich eine der zentralen Herausforderungen in der Katalyse ist in erster Linie die selektive Spaltung und Knüpfung von Bindungen.

Die Aktivierung der C-F Bindung als der stärksten Kohlenstoff-Element Einfachbindung hat dabei besonderes Interesse erlangt. Als eine Folge der hohen Bindungsstärke der C-F Bindung, der geringen Größe des Fluoratoms und dessen hoher Elektronegativität weisen fluorierte Kohlenwasserstoffe eine Reihe von ungewöhnlichen Eigenschaften^{242,243} auf. Dazu gehört eine geringe Reaktivität ebenso wie die ungewöhnlichen Löslichkeitseigenschaften. In großem Ausmaß fanden Fluorchlorkohlenwasserstoffe lange Zeit Verwendung als Kühlmittel,²⁴⁴ als problematisch ist jedoch deren hohe Lebensdauer in der Atmosphäre in Kombination mit der Reaktivität ihrer photochemischen Abbauprodukte gegenüber Ozon^{245,246} zu sehen. Daher ist die Entwicklung von Methoden wünschenswert, welche in der Lage sind, die vorhandenen Vorräte an Fluorchlorkohlenwasserstoffen kostengünstig zu entsorgen.

Weiterhin birgt die Verwendung von polyfluorierten Kohlenwasserstoffen in der Technik als Lösemittel^{247,248} in katalytischen Transformationen durch die erleichterte Abtrennung von Katalysatoren mit fluorierten Liganden und Reagenzien von den kohlenwasserstofflöslichen Produkten enorme Vorteile. Somit ist es für eine maßgeschneiderte Synthese der entsprechenden Liganden erforderlich, polyfluorierte Kohlenwasserstoffe selektiv funktionalisieren²⁴⁹ zu können, was die katalytische C-F Aktivierung zu einem intensiv verfolgten Ziel macht. Überwiegend Komplexe der elektronenreichen späten Übergangsmetalle, also beispielsweise des Rhodiums, Rutheniums, Osmiums, Iridiums, Nickels und Eisens wurden in Bezug auf ihre Eignung in der C-F Aktivierung hin untersucht.²⁵⁰ Auch Komplexe der frühen Übergangsmetalle wie beispielsweise Cp_2ZrX_2 oder Cp_2TiX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{F}$) sind in der Lage mit Fluorkohlenwasserstoffen unter Spaltung der C-F Bindung zu reagieren.^{251,252}

Bisher wurde eine Reihe von Reaktionen beschrieben, die eine stöchiometrische Aktivierung von C-F Bindungen verbunden mit einer nachfolgenden Weiterreaktion beispielsweise zu C-H Bindungen oder zu komplexeren Kreuzkupplungsprodukten ermöglichen. Zwar hat die überwiegende Anzahl dieser Arbeiten die Defunktionalisierung von elektronenarmen, also gegenüber nucleophilem Angriff stark aktivierten,²⁵³⁻²⁵⁷ Perfluoraromaten zum Gegenstand, jedoch wurde auch die Spaltung von olefinischen und aliphatischen C-F Bindungen beschrieben.

Hervorzuheben ist vor allem die von *Jones et al.*^{258,259} untersuchte stöchiometrische Reaktivität des Zirconocenkomplexes $\text{Cp}^*_2\text{ZrH}_2$ gegenüber primären, sekundären und tertiären Fluoralkanen unter Bildung der entsprechenden defluorierten Alkane (Schema 7-1). Mechanistische Untersuchungen legen nahe, dass diese Umsetzungen über einen Radikalkettenmechanismus verlaufen.

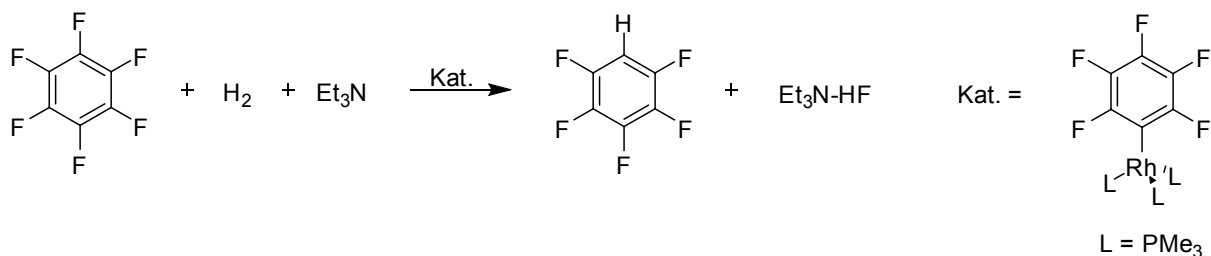


Schema 7-1.

Die bekannten Beispiele von katalytisch verlaufenden Umsetzungen von Fluorkohlenwasserstoffen mittels Übergangsmetallverbindungen konzentrieren sich auf Untersuchungen zur katalytischen Hydrodefluorierung von perfluorierten Arenen.

In richtungweisenden Arbeiten haben *Aizenberg* und *Milstein*^{260,261} die katalytische Hydrodefluorierung von polyfluorierten Arenen unter Verwendung von Rh-Katalysatoren beschrieben. Bei der Umsetzung von Pentafluorbenzol mit Triethoxysilan in Gegenwart katalytischer Mengen des Komplexes $\text{L}_3\text{RhC}_6\text{F}_5$ ($\text{L} = \text{PMe}_3$) wird in einer hoch regioselektiven Reaktion als alleiniges Produkt 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol erhalten. Bemerkenswerterweise kann als Hydridquelle nicht nur Triethoxysilan eingesetzt werden, auch in Gegenwart von molekularem Wasserstoff können Hexafluorbenzol und Pentafluorbenzol defluoriert werden, wobei mit hohen Selektivitäten die einfach defluorierten Produkte erhalten werden. Die katalytischen Reaktionen werden bei etwa 100 °C in den reinen Reaktanden in Gegenwart von Triethylamin bzw. Kaliumcarbonat als Hilfsbasen zwecks Abfangens des entstehenden Fluorwasserstoffs durchgeführt (Schema 7-2). Typische Umsatzzahlen liegen in Abhängigkeit von dem einge-

setzten Katalysator, der Menge an Hilfsbase und der Reaktionszeit in einem Bereich von etwa 6 bis 115.

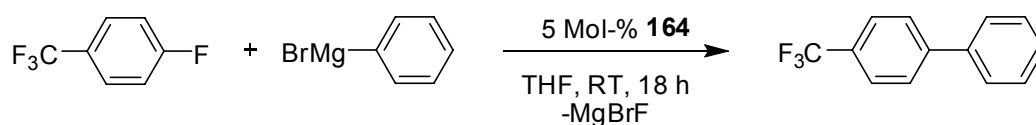


Schema 7-2.

Hervorzuheben sind weiterhin neuere Arbeiten von *Brookhart et al.*,²⁶² die die erfolgreiche Reduktion von verschiedensten Alkylhalogeniden wie Benzylbromiden, -chloriden, sowie primären, sekundären und tertiären Halogenalkanen mittels Triethylsilan als Hydridquelle beschreiben. Als Katalysator findet ein kationischer Iridium(III)-Komplex Verwendung, die eingesetzten halogenierten Substrate werden im Verlauf der entweder bei Raumtemperatur oder bei 60 °C durchgeführten Defunktionalisierungen mit hohen Umsatzzahlen vollständig umgesetzt.

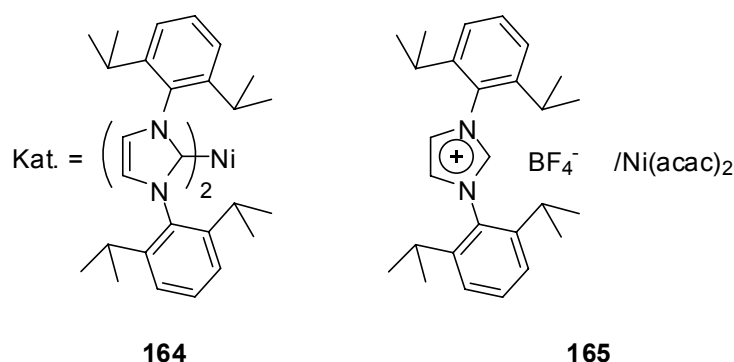
Einer katalytisch verlaufenden Aktivierung von C-F Bindungen an Übergangsmetallen kann anstelle einer Defunktionalisierung zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen auch eine weitere Funktionalisierung angeschlossen sein, welche synthetisch natürlich von höherem Wert ist. Insbesondere für die Synthese von komplexeren fluororganischen Verbindungen ist eine solche Methodik von hohem Interesse. Allerdings ist bislang wenig über derartige Reaktionen bekannt, zudem beschränken sich die bekannten Beispiele auf die Aktivierung von C(sp²)-F Bindungen in Arylfluoriden.

In einem frühen Beispiel haben *Herrmann et al.*²⁶³ die im Sinne einer *Kumada-Corriu* Kreuzkupplung verlaufende Bildung von unsymmetrischen Biarylen untersucht. Dabei wurden verschiedene Fluorarene in Anwesenheit eines Nickel(II) Katalysators mit unterschiedlichen Arylmagnesiumbromiden umgesetzt (Schema 7-3).

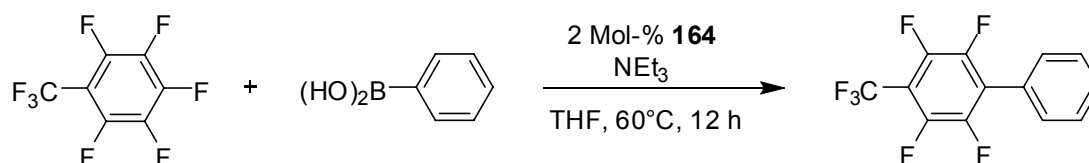


Schema 7-3.

Als Katalysator wurden zum einen 5 mol-% des wohl definierten Nickel(II)-Carben Komplexes **164** eingesetzt, zum anderen wurde durch die Mischung von $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (acac = Acetylacetonat) mit einem Äquivalent des Imidazoliumsalzes **165** der Katalysator in-situ erzeugt. Wie die durchgeführten Testreaktionen zeigen, konnten die gewünschten Biaryle in guten Ausbeuten erhalten werden.

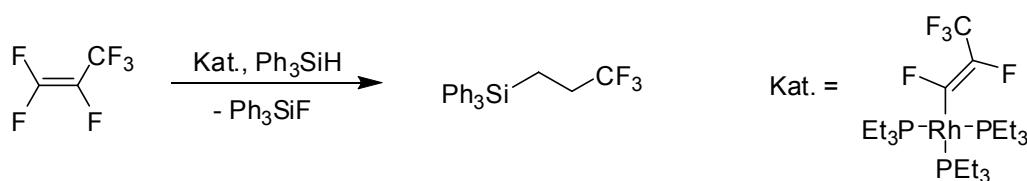


Wie kürzlich von *Radius* et al.²⁶⁴ demonstriert wurde, können durch eine Variation dieser Methode C-F Bindungen in polyfluorierten Aromaten mit hoher Regioselektivität aktiviert und im Sinne einer *Suzuki-Miyaura* Kupplung²⁶⁵ weiter zu polyfluorierten Biarylen umgesetzt werden (Schema 7-4).



Schema 7-4.

Die bekannten Beispiele zur C-F Aktivierung mit nachfolgender weiterer Funktionalisierung beschränken sich nicht nur auf die Synthese von Biarylen, auch olefinische C-F Bindungen konnten aktiviert und weiter funktionalisiert werden. Durch die Umsetzung von Hexafluorpropen mit einem Überschuss an Triphenylsilan in Gegenwart eines Rhodiumkomplexes (Schema 7-5) können mit hoher Selektivität Trifluorpropylsilane²⁶⁶ erhalten werden. Bemerkenswerterweise wurde eine Spaltung der $\text{C}(\text{sp}^3)$ Bindungen der CF_3 Gruppe oder die Bildung von defluorierten Alkenen nicht beobachtet. Letztere sind zwar vermutlich Intermediate der Reaktion, werden aber unter den Reaktionsbedingungen weiter zu den letztendlich beobachteten Produkten umgesetzt.



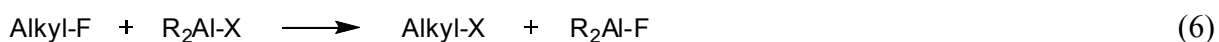
Schema 7-5.

Einer der wichtigsten Trends in der aktuellen Katalysatorforschung ist die zunehmende Etablierung der Organokatalyse.^{267,268} Ziel ist es, in katalytischen Prozessen die bekannten Übergangsmetallkatalysatoren durch Katalysatoren zu ersetzen, welche lediglich organische Verbindungen der Hauptgruppenelemente enthalten. Vorteile bringt hierbei vor allem der Verzicht auf in den meisten Fällen toxische und relativ kostenintensive Übergangsmetallverbindungen.

Auch in der C-F Aktivierung sind wenige, während der Anfertigung dieser Arbeit veröffentlichte, Beispiele bekannt geworden, welche die Umwandlung von Organofluoriden mittels Hauptgruppenelementverbindungen zum Thema haben.

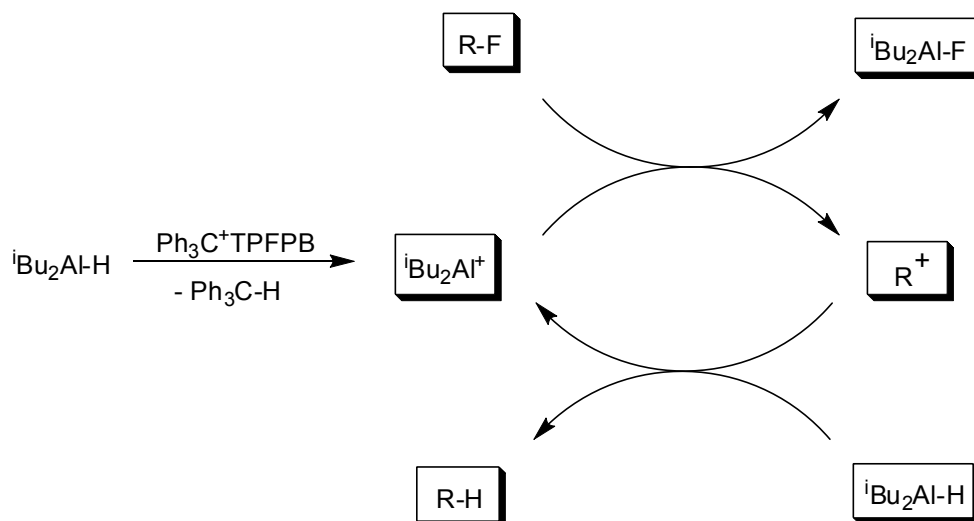
Übergangsmetallverbindungen reagieren überwiegend mit C(sp²)-F Bindungen, während die Spaltung von C(sp³)-F Bindungen die Ausnahme bildet. Demgegenüber erwiesen sich C(sp²)-F Bindungen gegenüber Hauptgruppenverbindungen bislang als inert.

In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit von *Terao* und *Kambe*²⁶⁹ wurden C-F Bindungen in primären, sekundären und tertiären Alkylfluoriden mittels Organoaluminiumreagenzien in stöchiometrischen Reaktionen aktiviert und weiter funktionalisiert (Gleichung 6, X = Cl, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, H, OPh, SPh, SePh, TePh, NEt₂).



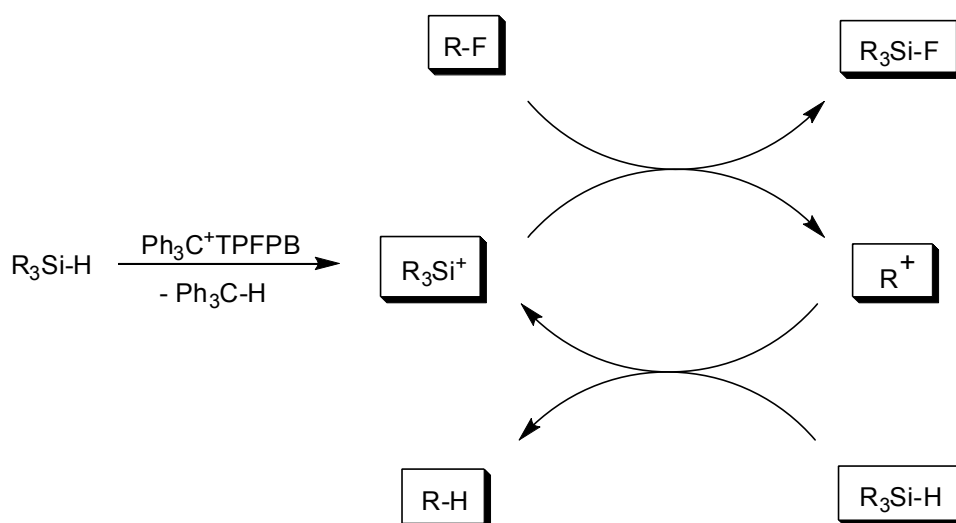
Während der Durchführung dieser Arbeit stellten *Rosenthal* et al.²⁷⁰ die Anwendung einer kationischen Organoaluminiumverbindung in der katalytischen Hydrodefluorierung von aliphatischen Fluorkohlenwasserstoffen vor. Präkatalysator ist Trityl TFPB, welches mit ⁱBu₂Al-H unter Bildung eines hochreaktiven Organoaluminiumkations [ⁱBu₂Al]⁺ reagiert. In Anwesenheit von Organofluoriden erfolgt eine Fluoridabstraktion unter Bildung des entsprechenden Aluminiumfluorids ⁱBu₂Al-F sowie eines Carbokations. Dieses wiederum wird durch in der Reaktionsmischung anwesendes ⁱBu₂Al-H zum defluorierten Kohlenwasserstoff reduziert (Schema 7-6). Es wurden verschiedene Testreaktionen in unterschiedlichen Lösemitteln mit fluorierten Substraten wie Hexafluorbenzol, Fluorbenzol, Benzyltrifluorid und 1-Fluorhexan durchgeführt. Während Fluorarene unter den Reaktionsbedingungen zu lediglich maximal 12

% umgesetzt wurden, erwiesen sich aliphatische Fluorkohlenwasserstoffe als sehr reaktiv, es wurde eine vollständige Umsetzung beobachtet.



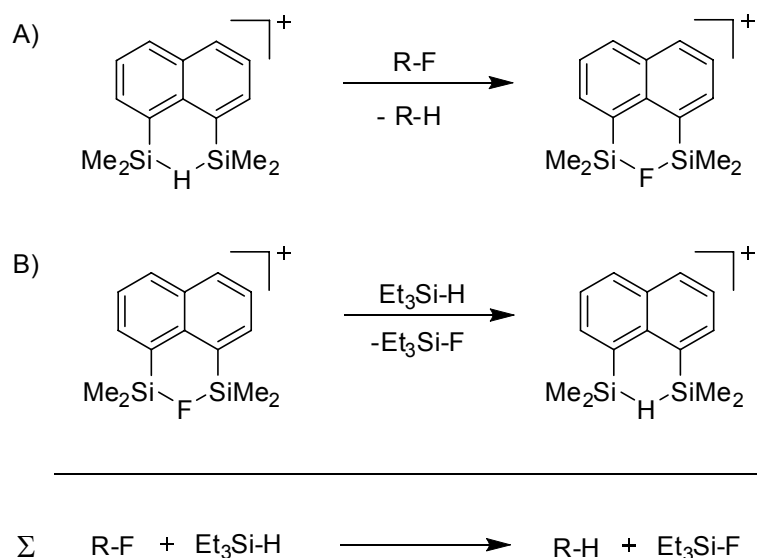
Schema 7-6.

Von großer Bedeutung für die hier vorliegende Arbeit sind von *Ozerov et al.*²⁷¹ 2005 vorgestellte Untersuchungen zur katalytischen Hydrodefluorierung von benzyllischen und primären Fluorkohlenwasserstoffen. Eingesetzt wurde eine Mischung des Substrats mit Triethylsilan und katalytischen Mengen an Trityl TFPFB (1-4 Mol-%), entweder in Reinsubstanz oder in Anwesenheit eines aromatischen Kohlenwasserstoffs als Lösemittel. Wie anhand des in Schema 7-7 abgebildeten katalytischen Zyklus ersichtlich wird, reagiert die sich in-situ bildende kationische Siliciumspezies mit dem fluorierten Substrat unter Fluoridabstraktion. Das daraus hervorgehende Intermediat R^+ wird durch das im Überschuss vorhandene Triethylsilan zum Kohlenwasserstoff umgesetzt. Katalytisch aktive Spezies sind demnach sowohl ein silylkationisches Intermediat R_3Si^+ als auch ein carbokationisches Intermediat R^+ . Die erreichten Umsatzzahlen liegen in einem weiten Bereich bis etwa 126. Ein perfluoriertes Substrat, Perfluormethylcyclohexan $\text{C}_6\text{F}_{11}\text{CF}_3$, konnte allerdings nicht umgesetzt werden, es erwies sich unter den Reaktionsbedingungen als inert.



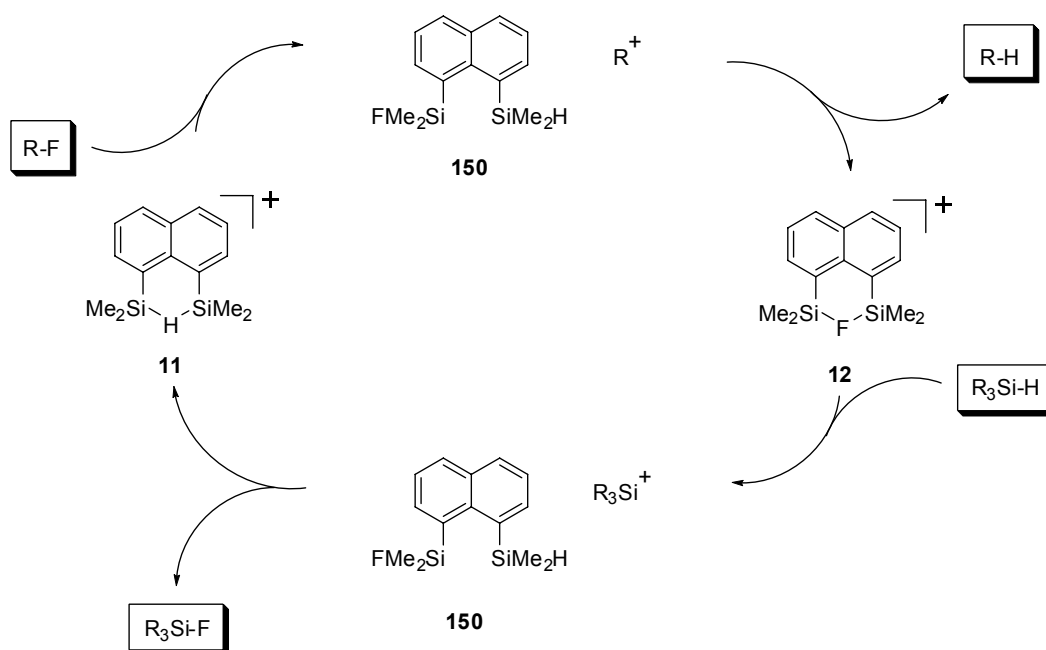
Schema 7-7.

Wie bereits in Kapitel 6.3 gezeigt wurde, können in stöchiometrischen Reaktionen sowohl das Hydroniumion **11** als auch das Toluenumion **17** mit Alkyl-, Benzyl-, oder sogar aktivierten Arylfluoriden unter Spaltung der C-F Bindung zu bissilylierten Fluoroniumionen **12** und **157** umgesetzt werden (Schema 7-8A). Die bemerkenswerte Reversibilität dieser Umsetzung, die an der Reaktion der Fluoroniumionen mit Reduktionsmitteln wie Triethylsilan deutlich wird (Schema 7-8B), zeigt, dass in der Summe dieser beiden Teilreaktionen ein Fluorkohlenwasserstoff durch Triethylsilan als Hydridquelle zu einem fluorfreien Kohlenwasserstoff umgewandelt wurde (Schema 7-8).



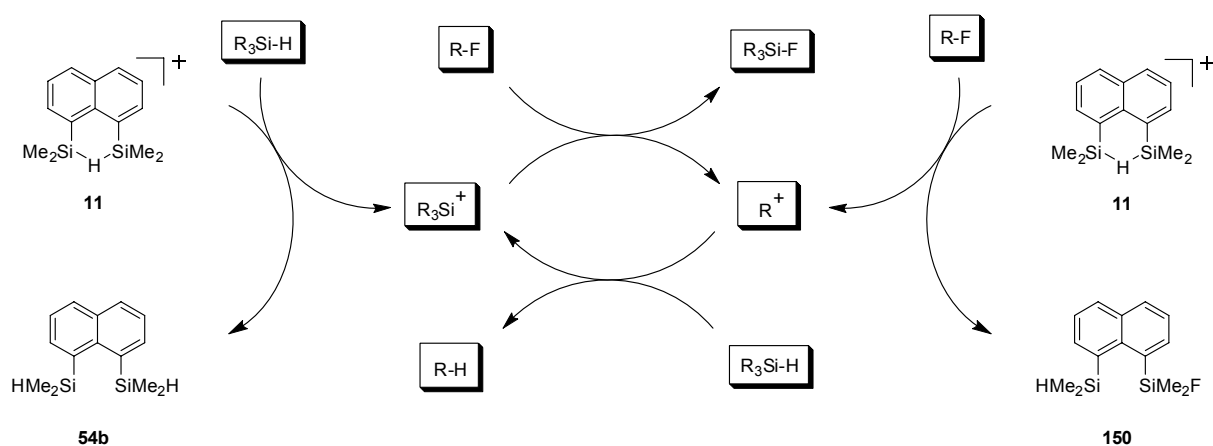
Schema 7-8.

Thermodynamische Triebkraft ist die begünstigte Bildung einer starken Si-F Bindung in Triethylfluorsilan. Somit liegt die Vermutung nahe, dass die beschriebene Hydrodefluorierung auch als katalytische Umsetzung möglich ist, in deren Verlauf Fluorkohlenwasserstoffe durch Reaktion mit Triethylfluorsilan in Anwesenheit katalytischer Mengen **11**, **16** oder **17** in Kohlenwasserstoffe umgewandelt werden. Auf dieser Basis kann als Arbeitshypothese der in Schema 7-9 abgebildete katalytische Zyklus vorgestellt werden. Demnach kann erwartet werden, dass nicht nur dem Hydroniumion **11**, sondern auch dem Fluoroniumion **12** eine katalytische Aktivität zukommt. Ebenfalls wird in diesem katalytischen Zyklus die Anwesenheit eines carbokationischen Intermediats R^+ bzw. eines silylkationischen Intermediats R_3Si^+ erwartet.



Schema 7-9.

In einem alternativen katalytischen Zyklus (Schema 7-10), ähnlich dem von *Ozerov* vorgestellten, ist nicht das Hydroniumion **11** katalytisch aktive Spezies, es dient lediglich als Präkatalysator zur Initiierung des katalytischen Zyklus, indem es durch Reaktion mit dem im Überschuss vorhandenen Trialkylsilan die eigentlich katalytisch aktive Spezies, ein Trialkylsilyliumion, bildet. Auch in diesem Zyklus wäre neben R_3Si^+ auch ein carbokationisches Intermediat R^+ zu erwarten. Ebenfalls könnte der katalytische Zyklus auch durch die Reaktion des Hydroniumions **11** mit dem fluorierten Substrat RF unter Bildung des Intermediats R^+ initiiert werden.



Schema 7-10.

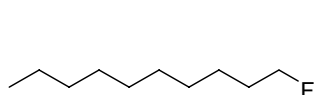
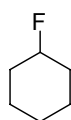
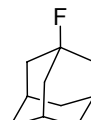
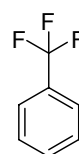
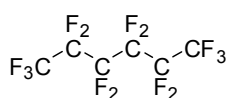
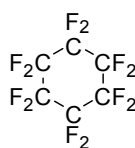
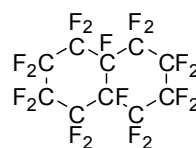
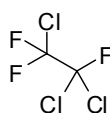
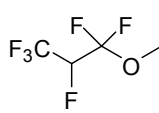
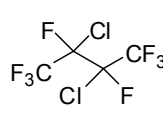
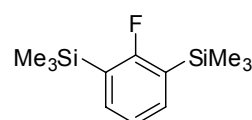
Eine Möglichkeit, bezüglich den in Schema 7-9 bzw. Schema 7-10 vorgestellten katalytischen Zyklen eine Unterscheidung vornehmen zu können, würde prinzipiell in einem Vergleich der Aktivitäten von verschiedenen Silylkationen bestehen. Zu erwarten wären für einen katalytischen Zyklus, in dem das jeweilige eingesetzte Silylkation eine der katalytisch aktiven Spezies ist (Schema 7-9), signifikant unterschiedliche Werte für Umsatzzahl (*turn-over number*, TON) sowie Umsatzfrequenz (*turn-over frequency*, TOF) bei Verwendung unterschiedlicher Katalysatoren. Ist das eingesetzte Silylkation jedoch lediglich ein Präkatalysator (Schema 7-10), sollten für verschiedene Silylkationen kaum unterschiedliche Umsatzzahlen bzw. Umsatzfrequenzen festzustellen sein.

Im Folgenden sollen Testreaktionen von unterschiedlichen Fluorkohlenwasserstoffen mit verschiedenen intramolekular stabilisierten Silylkationen als Katalysatoren, durchgeführt entweder in Reinsubstanz oder in Anwesenheit von Benzol als Lösemittel, vorgestellt und vergleichend diskutiert werden.

7.2 Katalytische Hydrodefluorierung und Friedel-Crafts Alkylierung

7.2.1 Einführung

In Erweiterung des in Schema 7-9 vorgeschlagenen katalytischen Zyklus wurde nicht nur das Hydroniumion **11** und das Fluoroniumion **12** in Bezug auf eine katalytische Aktivität untersucht, sondern auch die bissilylierten Areniumionen **16** und **17**. Untersuchte Substrate waren neben den bereits in der stöchiometrischen Hydrodefluorierung betrachteten Fluorkohlenwasserstoffen, dem primären Alkylfluorid 1-Fluordecan (**166**) und dem Benzylfluorid α,α,α -Benzotrifluorid (**167**), auch sekundäre (1-Fluorcyclohexan, **168**) und tertiäre (1-Fluoradaman-tan, **169**) Organofluoride. Ebenfalls komplexere Substrate wie perfluorierte Kohlenwasserstoffe (Perfluorhexan C_6F_{14} (**170**), Perfluorcyclohexan C_6F_{12} (**171**), Perfluordecalin $C_{10}F_{18}$ (**172**)), ein perfluoriertes Ether **173** (1,1,2,3,3,3-Hexafluorpropylmethylether), das aktivierte Arylfluorid **155** oder auch die umweltchemisch überaus bedeutsamen Fluorchlorkohlenwasserstoffe **174** (1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan, „Freon[®] 113“) und **175** (2,3-Dichlorocta-fluorbutan) wurden in die Untersuchungen einbezogen.

**166****168****169****167****170****171****172****174****173****175****155**

7.2.2 Katalytische Hydrodefluorierung

Am Beispiel der Umsetzung des primären Alkylfluorids 1-Fluordecan sollen zunächst die Reaktivitäten der verschiedenen intramolekular stabilisierten Silylkationen **11**, **12** und **16** miteinander verglichen werden.

In einem typischen Katalyseexperiment wird eine Mischung von 2 mmol 1-Fluordecan und 3 mmol Et₃SiH auf -30 °C gekühlt und in einem Schlenkrohr zu 0.05 mmol bis 0.1 mmol des jeweiligen Kationsalzes ohne Zusatz von Lösemitteln wie Benzol gegeben. Während des Erwärmens der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur ist eine heftige Wärmeentwicklung festzustellen. Nach deren Abklingen wird der Verlauf der Reaktion mittels ¹H, ¹³C, ²⁹Si und ¹⁹F NMR Spektroskopie sowie über GC-MS verfolgt. Wie sich zeigt, hat nach etwa 30 Minuten bei Raumtemperatur eine vollständige Umsetzung des Alkylfluorids stattgefunden. Nun kann weiteres Alkylfluorid zugegeben werden, sowie nach dessen vollständiger Umsetzung wiederum ein leichter Überschuss Triethylsilan. Durch diese abwechselnde Zugabe von fluoriertem Substrat und Triethylsilan ist es nicht nur möglich, die Reaktion weiterzuführen, auch untere Minimalwerte für die Umsatzzahlen (TON) wurden auf diese Weise erhalten. Nach mehreren Zyklen dieser Art lässt vermutlich die Zersetzung des Katalysators die Reaktion zum Stillstand kommen. Offen bleibt die Frage, ob dies eine Folge des präparativen Vorgehens oder eine Limitierung bedingt durch die inhärente Empfindlichkeit des eingesetzten Silylkations gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit ist.

Wie anhand der auf diese Weise ermittelten Umsatzzahlen (Tabelle 7-1) deutlich wird, handelt es sich bei der hier vorgestellten Hydrodefluorierung eindeutig um eine katalytisch verlaufende Reaktion.

Bemerkenswerterweise ist mittels NMR Spektroskopie und Massenspektrometrie als Produkt lediglich *n*-Decan nachgewiesen worden (Schema 7-11). Verzweigte Produkte, welche durch Umlagerung eines postulierten (Schema 7-9 bzw. Schema 7-10) intermediären Carbokations zu erwarten wären, wurden nicht beobachtet.^{218,272,273}

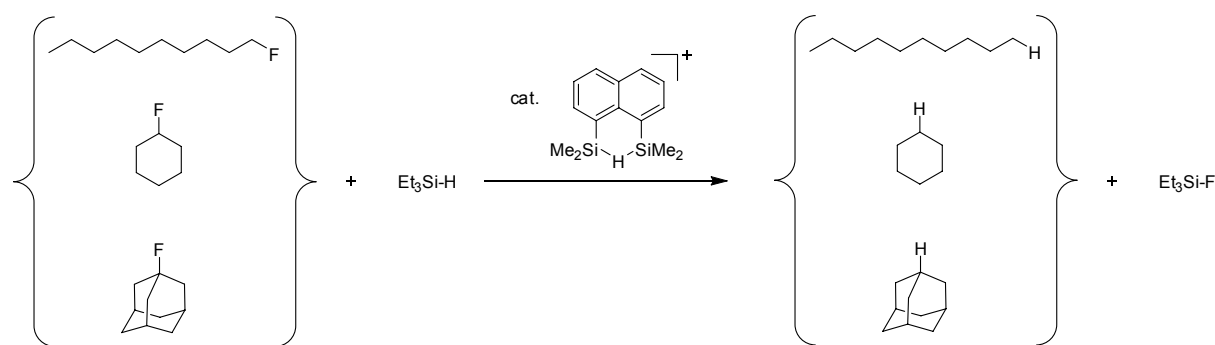
Die untersuchten Silylkationen, also das Hydroniumion **11**, das Fluoroniumion **12** und das bissilylierte Areniumion **16** zeigen vergleichbare katalytische Aktivitäten, allerdings ist hervorzuheben, dass es sich bei den bestimmten Umsatzzahlen in allen Fällen um nicht optimierte Werte handelt (Tabelle 7-1).

Tabelle 7-1. Hydrodefluorierung von primären, sekundären und tertiären Fluoralkanen unter Verwendung verschiedener intramolekular stabilisierter Silylkationen als Katalysatoren.

Substrat RF	Produkt RH	Katalysator	Mol-% Kat.	TON ^[a]
<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁ -F	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁ -H	11	2.0	20
<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁ -F	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁ -H	12	2.9	35
<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁ -F	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁ -H	16	2.0	48
168	<i>c</i> -C ₆ H ₁₂	11	0.4	[b]
168	<i>c</i> -C ₆ H ₁₂	17	4.3	23
169 ^[c]	Adamantan	11	12.1	18
169 ^[c]	Adamantan	17	5.0	18

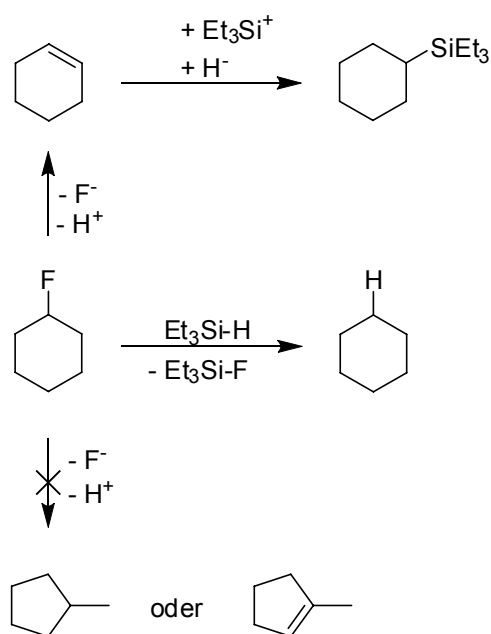
[a] Umsatzzahl, *turn-over number*. [b] Es hat keine vollständige Umsetzung des Substrats stattgefunden. [c] Die Umsetzung konnte aufgrund der Unlöslichkeit von 1-Fluoradamantan in Triethylsilan nur in Anwesenheit von Benzol durchgeführt werden.

Auch sekundäre sowie tertiäre Fluorkohlenwasserstoffe können auf diesem Weg zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen defunktionalisiert werden (Schema 7-11).

**Schema 7-11.**

Beispielsweise wird bei der Umsetzung von 1-Fluorocyclohexan mit katalytischen Mengen der Silylkationen **11** bzw. **17** in Form ihrer TPFPB Salze als Hauptprodukt Cyclohexan erhalten, welches anhand seiner charakteristischen ¹³C NMR chemischen Verschiebung ($\delta^{13}\text{C} = 27.2$) identifiziert wurde. Umlagerungsprodukte eines postulierten (Schema 7-9 bzw. Schema 7-10) intermediären 1-Cyclohexylkations^{218,274,275} wie beispielsweise Methylcyclopentan oder durch

Eliminierung entstandene Alkene wie 1-Methylcyclopent-1-en konnten nicht nachgewiesen werden. Jedoch wurde mittels ^{13}C NMR Spektroskopie und anhand der Massenspektren die Bildung von Cyclohexyltriethylsilan in geringen Mengen beobachtet (Schema 7-12). Dessen Bildung kann als Hydrosilylierungsprodukt, gebildet aus durch Eliminierung entstandenem Cyclohexen und einer intermediär vorhandenen kationischen Triethylsilyliumspezies, rationalisiert werden.



Schema 7-12.

Das Ausbleiben von Umlagerungsreaktionen im Verlauf der Hydrodefluorierung von Fluordecan und Fluorcyclohexan verdeutlicht, dass die Umsetzung nicht wie in Schema 7-9 bzw. Schema 7-10 postuliert einen $\text{S}_{\text{N}}1$ -artigen Verlauf nimmt. Vielmehr scheint bei der hier vorgestellten Hydrodefluorierung ein assoziativer Mechanismus, also ein $\text{S}_{\text{N}}2$ ähnlicher Verlauf der Reaktion vorzuliegen.

7.2.3 Versuche zur katalytischen Hydrodefluorierung in multifunktionellen Substraten

Nicht nur einfach fluorierte Substrate wurden auf eine Eignung in der vorgestellten Hydrodefluorierung hin untersucht, auch perfluorierte Kohlenwasserstoffe (**170–172**), Fluorchlorkohlenwasserstoffe (**174, 175**), ein aktiviertes Arylfluorid (**155**) sowie ein polyfluorierter Ether (**173**) waren Gegenstand der experimentellen Arbeiten.

Die perfluorierten Substrate **170–172** erwiesen sich als inert gegenüber den üblichen Hydrodefluorierungsbedingungen. Mit dem Hydroniumion **11** als Katalysator wurde weder in Reinsubstanz, noch unter Zugabe von Benzol oder Hexafluorbenzol eine merkliche Umsetzung des Substrates erreicht. Vermutlich ist dies auf die nicht vorhandene Mischbarkeit sowohl des Silylkationsalzes als auch des Triethylsilans mit den perfluorierten Substraten zurückzuführen.

Ebenfalls konnte Dichloroctafluorbutan **175** in Toluol als Lösemittel nicht umgesetzt werden, selbst nach Erwärmen auf 70 °C über 4 Stunden und weiterer Zugabe von **11**-TPFPB in Toluol wurde die Bildung von Triethylfluorsilan nicht beobachtet (Tabelle 7-2), das Substrat erwies sich unter den Reaktionsbedingungen als vollständig inert. Ein möglicher Grund hierfür liegt ebenfalls in der unzureichenden Mischbarkeit von Katalysator und Substrat.

Im Gegensatz dazu ist offensichtlich die für eine Umsetzung erforderliche ausreichende Mischbarkeit des Salzes **11**-TPFPB mit den Substraten **174** bzw. **173** in Gegenwart von Toluol gegeben. Die Umsetzung des fluorierten Ethers **173** wird durch Zugabe des Kationsalzes in Toluol bei Raumtemperatur zu einer Mischung aus fluoriertem Substrat und Triethylsilan initiiert. Anhand der Bildung von Triethylfluorsilan ist der Fortgang der Reaktion erkennbar, jedoch war es nicht möglich, mittels der NMR spektroskopischen Daten (Abbildung 7-1) zweifelsfrei zu ermitteln, welche Produkte im Verlauf der Reaktion entstanden sind.

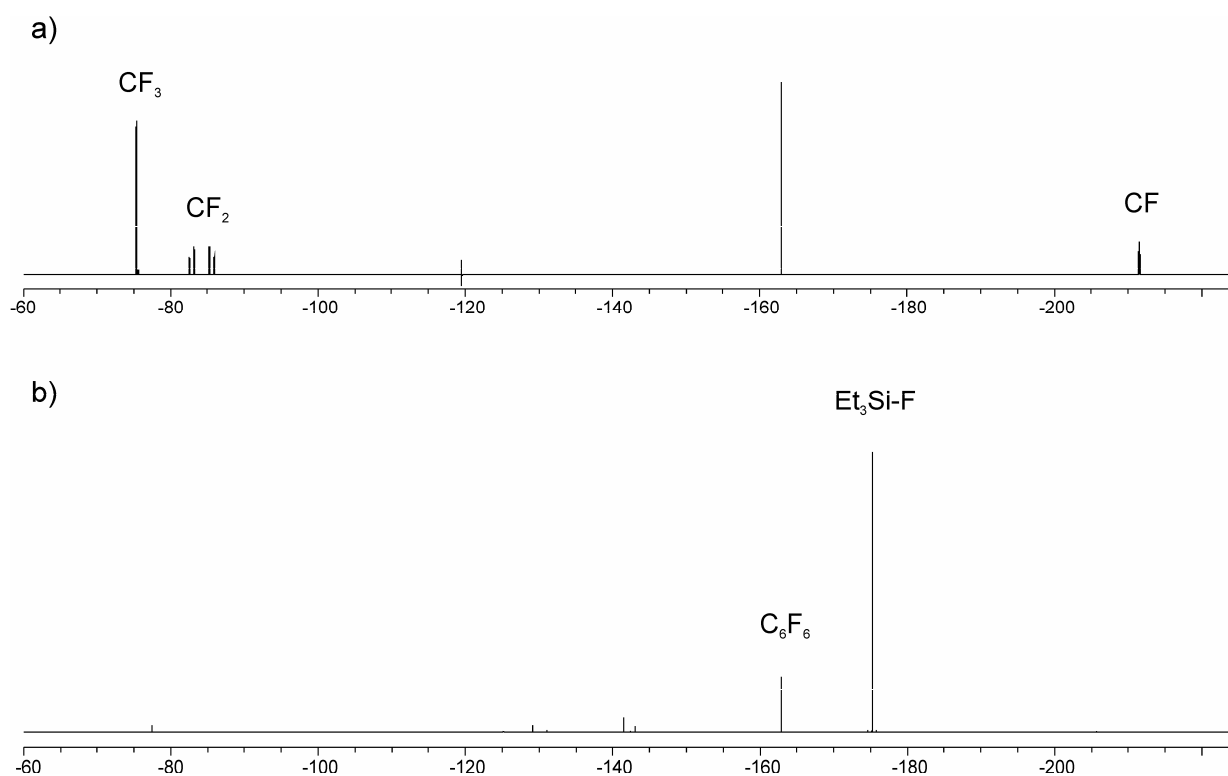


Abbildung 7-1. a) 235.325 MHz $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum von Hexafluorpropylmethylether **173**, gemessen in Benzol- d_6 bei $T = 303$ K. Hexafluorbenzol als interner Standard ($\delta^{19}\text{F} = -162.9$). b) 235.325 MHz $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum der Umsetzung von Hexafluorpropylmethylether **173** mit dem Hydroniumion **11**, gemessen in Benzol- d_6 bei $T = 303$ K. Hexafluorbenzol als interner Standard ($\delta^{19}\text{F} = -162.9$).

Auch der bis vor kurzem in der Technik als Kühlmittel eingesetzte^{276,277} Fluorchlorkohlenwasserstoff **174** („Freon[®] 113“) kann bei erhöhter Temperatur umgesetzt werden (siehe Tabelle 7-2), wie anhand der Bildung von Triethylfluorsilan und vollständigen Umsetzung des anfangs vorhandenen Triethylsilans deutlich wird (Abbildung 7-2). Auch hier ist genaue Reaktionsverlauf einschließlich der gebildeten Produkte unbekannt.

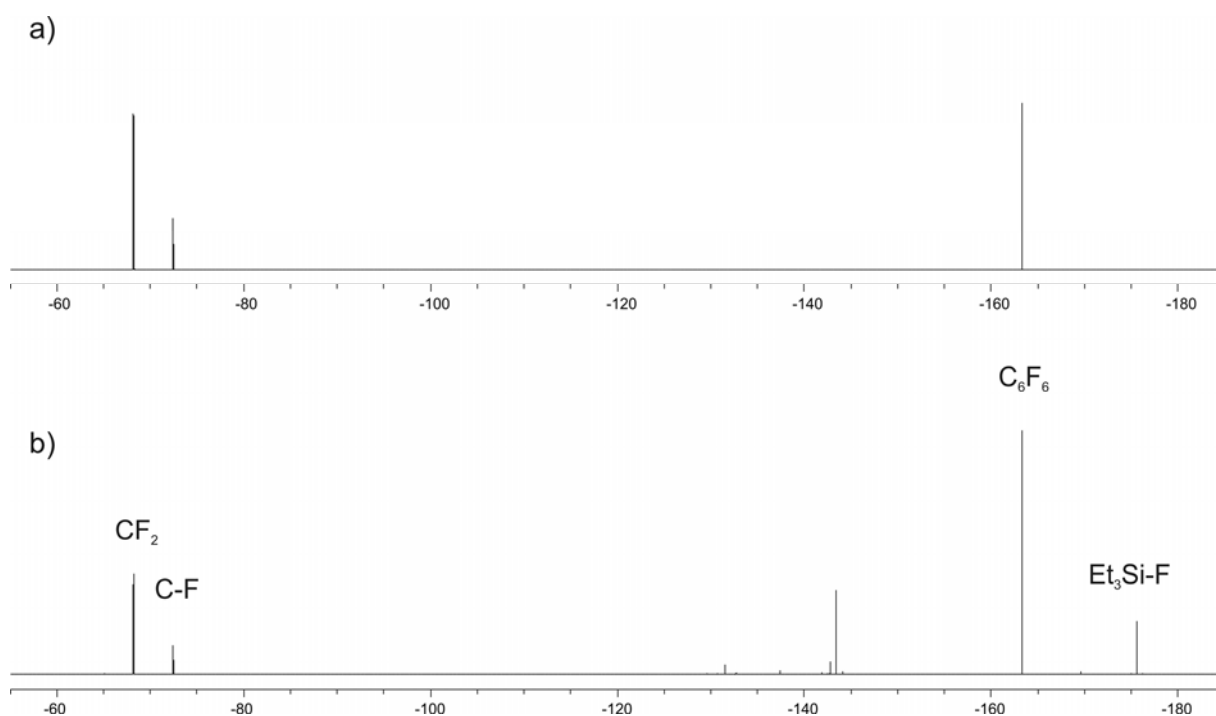


Abbildung 7-2. a) 235.325 MHz $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum von 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan **174**, gemessen in Benzol- d_6 bei T = 303 K. Hexafluorbenzol als interner Standard ($\delta^{19}\text{F} = -162.9$). b) 235.325 MHz $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum von der Umsetzung von 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan **174** in Gegenwart des Hydroniumions **11**, gemessen in Benzol- d_6 bei T = 303 K. Hexafluorbenzol als interner Standard ($\delta^{19}\text{F} = -162.9$).

Zwar kann das aktivierte Arylfluorid **155** in einer stöchiometrischen Reaktion wie beschrieben aktiviert werden, jedoch waren Versuche, eine katalytische Umsetzung zu erreichen, nicht erfolgreich. Unter den üblichen Hydrodefluorierungsbedingungen verläuft die Reaktion nicht zu einem einzigen definierten Produkt, vielmehr deutet die NMR spektroskopische Untersuchung auf einen ungerichteten Reaktionsverlauf hin, welcher zur Entstehung verschiedener, allerdings nicht identifizierter Produkte führt.

Ein abschließender Vergleich der Reaktivitäten der untersuchten multifunktionellen Substrate ist in Tabelle 7-2 zusammengefasst.

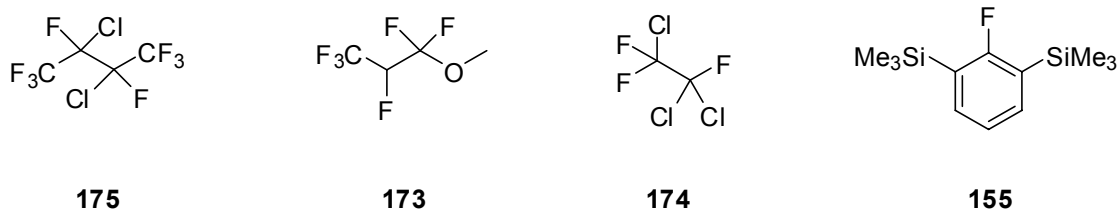


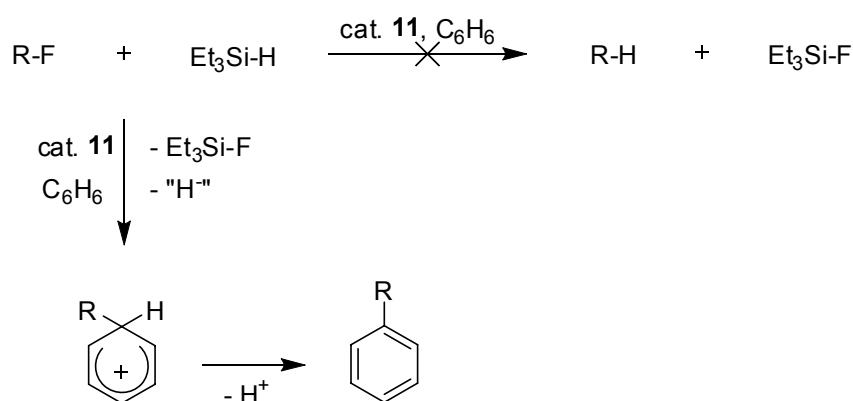
Tabelle 7-2. Umsetzung der komplexeren Substrate **155**, **173–175** in Gegenwart des Hydroniumions **11**.

Substrat	Umsetzung	Mol-% 11 ^[a]	Bewertung
175	nein	16	keine Löslichkeit
173	ja	11	keine einheitlichen Produkte
174	ja	5	keine einheitlichen Produkte
155	ja	10	keine einheitlichen Produkte

[a] Bezogen auf das fluorierte Substrat.

7.2.4 Katalytische C-F Aktivierung und Friedel-Crafts Alkylierung

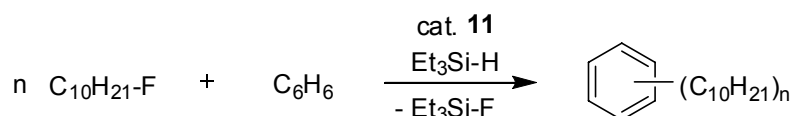
Einen weitaus komplexeren Verlauf nimmt die katalytische C-F Aktivierung in Anwesenheit von π -Nucleophilen wie Benzol oder Toluol. Das prinzipielle experimentelle Vorgehen ist analog zum dem, wie es in Kapitel 7.2.2 geschildert wurde. Alle untersuchten Substrate, also primäre, sekundäre und tertiäre Fluorkohlenwasserstoffe sowie ein Benzylfluorid werden im Laufe der Reaktion vollständig umgesetzt. Die daraus bestimmten Umsatzzahlen (Tabelle 7-3) belegen, dass es sich wiederum um eine katalytisch ablaufende Umsetzung handelt. Im Unterschied zu den in Abwesenheit von Benzol oder Toluol durchgeführten Katalyseexperimenten entstehen die erwarteten Hydrodefluorierungsprodukte hier lediglich in Spuren, anstelle dessen werden verschiedene Produkte einer Friedel-Crafts Alkylierung nachgewiesen (Schema 7-13). Interessant ist die für die verschiedenen Substrate unterschiedliche Produktverteilung, was im Folgenden erläutert werden soll.



Schema 7-13.

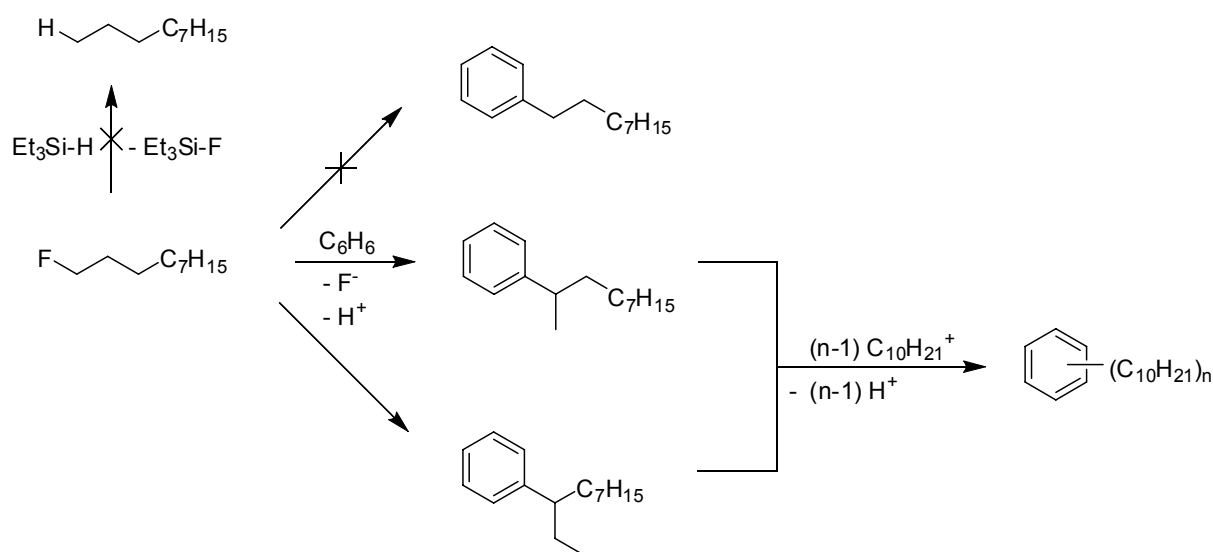
In einem typischen Katalyseexperiment wird eine Mischung der Edukte in Benzol unter Kühlung zu einer Lösung des Katalysators in Benzol zugegeben. Dieses Vorgehen ermöglicht durch eine Verdünnung eine Erhöhung der Wärmekapazität des Systems und somit eine leichtere Kontrolle der Reaktionsbedingungen.

Wie durch eine Analyse der Produkte mittels GC-MS gezeigt werden konnte, entsteht bei der Defluorierung des primären Alkylfluorids 1-Fluordecan (Schema 7-14) neben geringen Mengen *n*-Decan eine komplexe Mischung aus Alkylierungsprodukten, die aus einer Friedel-Crafts Alkylierung mit dem anwesenden Benzol hervorgegangen sind.



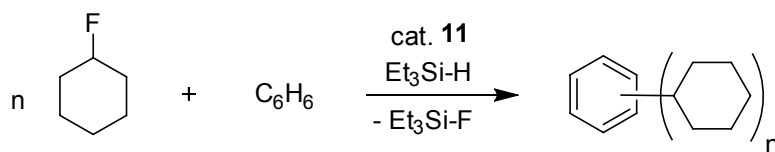
Schema 7-14.

Bemerkenswerterweise befindet sich 1-Phenyldecan, formal also das Produkt aus einem durch Fluoridabstraktion entstandenen 1-Decylkation und Benzol, nicht unter den Produkten (Schema 7-15). Vielmehr werden alkylierte Aromaten mit verzweigten Seitenketten nachgewiesen, wie 2-Phenyldecan, das formal aus der Reaktion eines stabileren 2-Decylkations mit Benzol hervorgegangen ist. Weitere Produkte sind 3-Phenyldecan bzw. 2-Methyl-2-Phenylnonan. Die so zunächst gebildeten Produkte einer Einfachalkylierung reagieren als aktivierte Aromaten unter Mehrfachsubstitution weiter. Folge davon ist eine komplexe Mischung, bestehend aus unterschiedlichen Regioisomeren mit unterschiedlichen Seitenketten.



Schema 7-15.

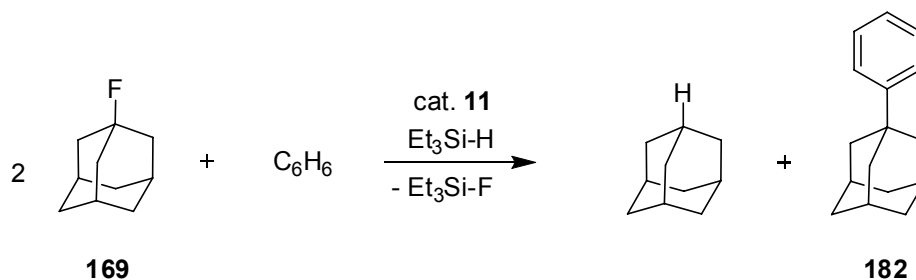
Einen vergleichbaren Verlauf nimmt die katalytische C-F Aktivierung von 1-Fluorcyclohexan in Benzol, auch diese liefert neben geringen Mengen an Cyclohexan bzw. Cyclohexyltriethylsilan verschiedene alkylierte Benzolderivate als Hauptprodukte (Schema 7-16).



Schema 7-16.

Allerdings besteht der entscheidende Unterschied zur Defluorierung von 1-Fluordecan darin, dass offensichtlich keine Umlagerung des anfänglich aus Fluorcyclohexan gebildeten elektrophilen Intermediats stattfindet, wie anhand der gebildeten Produkte zu erkennen ist. Aus dem anfänglich gebildeten Produkt einer einfachen Alkylierung, Cyclohexylbenzol, entstehen die drei möglichen Zweifachsubstitutionsprodukte, *ortho*-, *meta*- und *para*-Dicyclohexylbenzol. Interessant ist, dass hieraus von den drei kombinatorisch denkbaren Dreifachsubstitutionsprodukten lediglich zwei gebildet werden, und zwar 1,2,4-Tricyclohexylbenzol sowie 1,2,3-Tricyclohexylbenzol oder 1,3,5-Tricyclohexylbenzol. Da eine präparative Auftrennung der verschiedenen Benzolderivate mit drei Cyclohexylsubstituenten nicht möglich war, konnte weder mittels NMR Spektroskopie noch über Massenspektrometrie zwischen dem 1,2,3- und dem 1,3,5-Isomer unterschieden werden. Ebenfalls verläuft die Viertsubstitution der isomeren Dreifachsubstitutionsprodukte lediglich zu einem der drei möglichen Isomeren des Tetra-cyclohexylbenzols, nämlich dem an 1,2,4,5-Position substituierten Isomer.

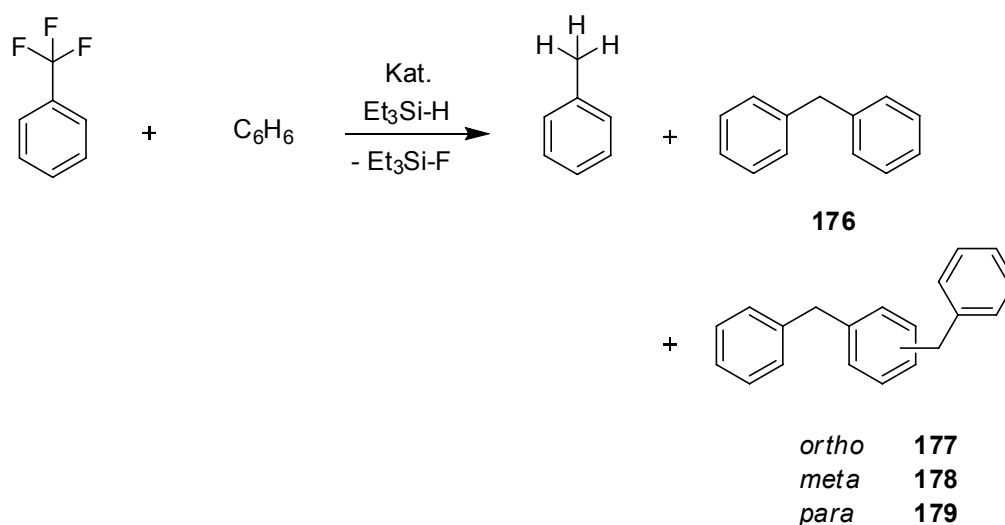
Der untersuchte tertiäre Fluorkohlenwasserstoff, 1-Fluoradamantan (Schema 7-17), zeichnet sich vor allem dadurch aus, dass für das durch Fluoridabstraktion formal entstehende Carbokation, das 1-Adamantylkation,^{11,274,278,279} keine Umlagerungsreaktionen zu erwarten sind, was im Vergleich zu den betrachteten primären bzw. sekundären Fluoralkanen zu einer deutlichen Vereinfachung der katalytischen Defluorierung beitragen sollte.



Schema 7-17.

Als nachteilig erwies sich jedoch die Unlöslichkeit von 1-Fluoradamantan in Triethylsilan, so dass die Katalyseexperimente in Anwesenheit eines Überschusses Benzol (etwa 5-10 Äquivalente) durchgeführt werden mussten. Hydroniumion **11** und Areniumion **17** zeigen vergleichbare Aktivitäten bei vollständigem Umsatz des Substrates. Bemerkenswert ist in diesem Fall die beobachtete Produktverteilung. Wie NMR und GC-MS Daten belegen, ist die Hydrodefluorierung gegenüber einer Friedel-Crafts Alkylierung deutlich bevorzugt, 1-Phenyladamantan ist gegenüber Adamantan in nur geringen Mengen als Nebenprodukt vorhanden (Schema 7-17). Bedingt durch das präparative Vorgehen sind die erreichten Umsatzzahlen (TON) von etwa 18 als nicht optimierte Werte zu verstehen. Ebenfalls wurden Produkte einer Mehrfachalkylierung nicht gefunden.

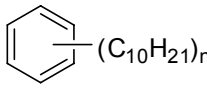
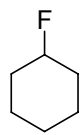
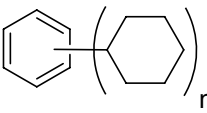
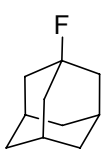
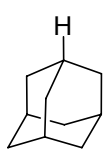
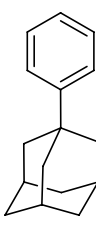
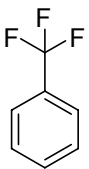
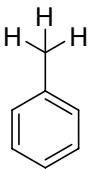
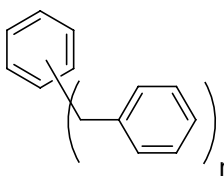
Experimente zur katalytischen Hydrodefluorierung von Benzyltrifluorid (Schema 7-18) können aufgrund der dabei entstehenden hohen Reaktionswärme nicht ohne Zusatz von etwa 10 Äquivalenten Benzol durchgeführt werden. Aus diesem Grund ist es weiterhin auch hier sinnvoll, die Lösung des Silylkations in Benzol zu einer auf -30 °C gekühlten Mischung der Edukte hinzuzufügen, anschließend die Mischung langsam auftauen zu lassen. Dabei ist dennoch eine starke Wärmeentwicklung zusammen mit einer deutlichen Farbänderung von farblos oder hellgelb nach rot zu beobachten. Neben Toluol als dem erwarteten Produkt der Hydrodefluorierung sind auch ein einfach benzyliertes Aren **176** sowie in *ortho*-, *meta*-, und *para*-Position zweifach benzylierte Arene **177**, **178** und **179** nachzuweisen.



Schema 7-18.

Die bislang vorgestellten Ergebnisse belegen, dass die Spaltungen von C-F Bindungen sowohl in Abwesenheit (Tabelle 7-1) als auch in Anwesenheit (Tabelle 7-3) von π -Nucleophilen als katalytische Reaktionen bis zum Verbrauch des jeweiligen Substrates ablaufen. Primäre, sekundäre und tertiäre Fluoralkane sowie benzyliche Fluoride können defunktionalisiert werden, während die Umsetzung komplexerer Substrate (Tabelle 7-2) zu nicht eindeutigen Resultaten führt. In Abwesenheit von π -Nucleophilen können Fluoralkane ohne Umlagerungsreaktionen zu den entsprechenden Alkanen defunktionalisiert werden. In Anwesenheit von π -Nucleophilen wie Benzol findet jedoch für primäre Fluoralkane eine unter Umlagerung zu Produkten mit verzweigten Seitenketten ablaufende Friedel-Crafts Alkylierung des Arens statt. Im Gegensatz dazu können sekundären und tertiären Fluorkohlenwasserstoffen ohne Umlagerungsreaktionen umgesetzt werden. Für die untersuchten Substrate gehen die anfänglich gebildeten einfach alkylierten Arene Folgereaktionen unter Mehrfachalkylierung ein, bemerkenswerterweise bleibt diese jedoch, vermutlich aufgrund sterischer Faktoren, für das 1-Adamantylbenzol aus.

Tabelle 7-3. Katalytische Hydrodefluorierung in Anwesenheit von Benzol.

Substrat RF	Produkte	Katalysator	Mol-%	TON
$n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{-F}^{[a]}$		11	5.0	20
		11	5.0	20
	 + 	11	12.1	18
	 +  $n = 1 - 2$	11	9.1	11

[a] Es werden bis zu vierfach alkylierte Aromaten gefunden.

Diese Charakteristika der vorgestellten Umsetzungen können mit bekannten Arbeiten aus der klassischen Friedel-Crafts Chemie verglichen werden, wo als Katalysator besonders häufig das stark lewissaure AlCl_3 und ähnliche Lewis-Säuren verwendet werden.²⁸⁰⁻²⁸² In den meisten Fällen erfolgt bei der Umsetzung von primären Alkylhalogeniden ebenfalls eine Kupplung unter Umlagerung des Alkylgerüsts, ebenfalls reagieren zunächst gebildete einfach alkylierte Produkte unter den Reaktionsbedingungen unter Mehrfachalkylierung weiter.²⁸² Lediglich in Anwesenheit stark elektronegativer Substituenten wie $-\text{CN}$ oder $-\text{COOMe}$ wurde eine C-C Kupplung unter Erhalt der unverzweigten Alkylkette beschrieben.²⁸³ Im Gegensatz dazu ist es vielfach möglich, sekundäre Substrate umlagerungsfrei an Arene zu koppeln, im Speziellen wurden Friedel-Crafts Reaktionen unter Bildung von Cyclohexylbenzol beschrieben.²⁸⁴ In den meisten Fällen jedoch führt die Verwendung von primären oder sekundären Alkylhalogeniden in der Friedel-Crafts Kupplung zur Umlagerung des Alkylgerüsts²⁸⁰ und somit zur Bildung

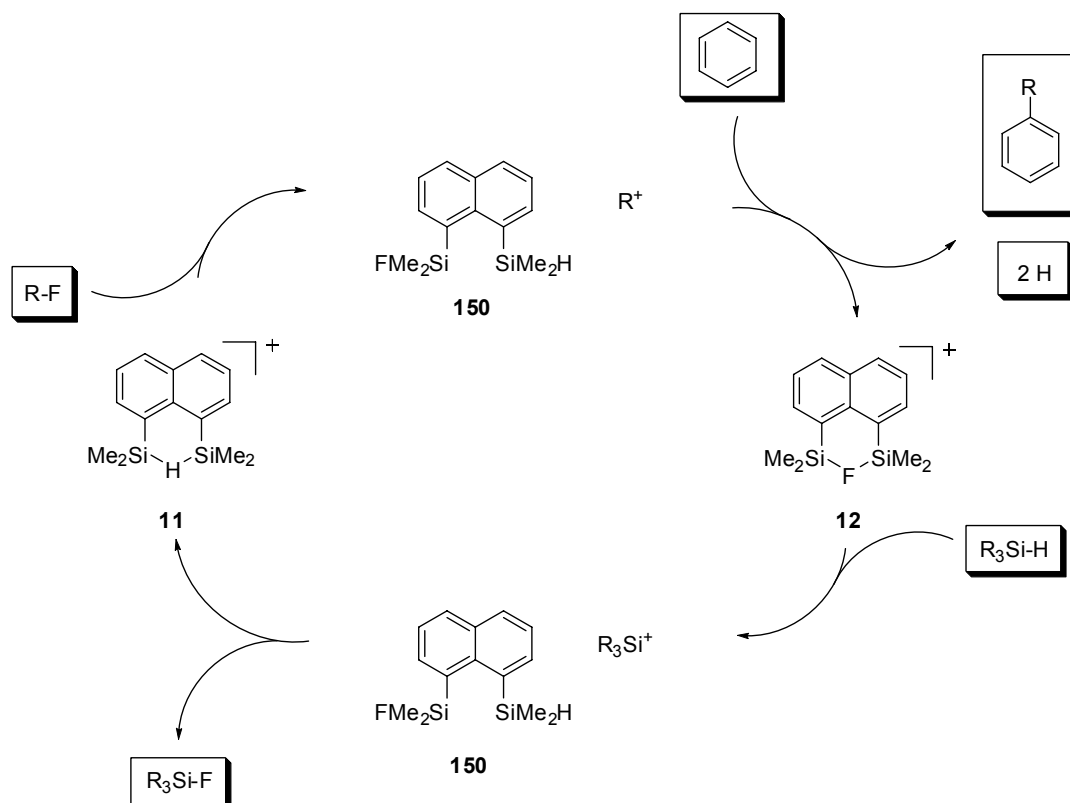
von Arenen mit entsprechend verzweigten Substituenten. Friedel-Crafts 1-Adamantylierungen von Arenen wurden von *Laszlo* et al.²⁸⁵ beschrieben.

Mechanistische Vorstellungen zum Ablauf der Friedel-Crafts Reaktion^{280,281} gehen davon aus, dass nicht freie Carbokationen die elektrophile Spezies sind, sondern stark polarisierte Donor-Akzeptor Komplexe²⁸⁶⁻²⁹² zwischen Lewis-Säure und Alkylhalogenid, wodurch das Ausbleiben von Umlagerungsreaktionen bei der Kupplung von primären oder sekundären Alkylhalogeniden rationalisiert werden kann. Im Gegensatz zu den tertiären Carbokationen, die in supersauren Medien stabile langlebige Spezies sind und oft sogar in Form ihrer $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ -Salze kristallisiert werden können,^{9-11,14,272} sind einfache sekundäre Carbokationen wie das 2-Butylkation²⁹³ nur bei tiefer Temperatur zu beobachten, sie lagern bei höherer Temperatur in die entsprechend stabileren tertiären Isomere²⁹⁴ um. Versuche, ein Cyclohexylkation in Lösung zu erzeugen, führen zur Isomerisierung zu dem stabileren Methylcyclopentylkation.²⁷⁴ Allerdings kann ein freies intermediäres Cyclohexylkation radiolytisch aus 1-Tritiocyclohexan erhalten und ohne Umlagerungen abgefangen werden.^{231,295} Persistente primäre Carbokationen in Lösung sind nicht bekannt.^{10,218,282,296,297}

Allein auf der Grundlage der hier vorgestellten Arbeiten kann jedoch keiner der beiden anfangs in Schema 7-9 bzw. Schema 7-10 vorgeschlagenen katalytischen Zyklen ausgeschlossen werden. Zwar können sowohl die Bildung von Hydrosilylierungsprodukten wie Cyclohexyltriethylsilan als auch das Auftreten von Friedel-Crafts Alkylierungen als Belege für die Anwesenheit von silylkationischen bzw. carbokationischen Intermediaten gelten, allerdings zeigen diese Befunde gleichzeitig die Grenzen der vorgeschlagenen Katalysezyklen auf. Die in hohen Ausbeuten als eindeutig katalytische Reaktion stattfindende C-C Bindungsknüpfung kann jedoch durch eine Variation (siehe Schema 7-19) des ursprünglich vorgeschlagenen (Schema 7-9) Katalysezyklus rationalisiert werden.

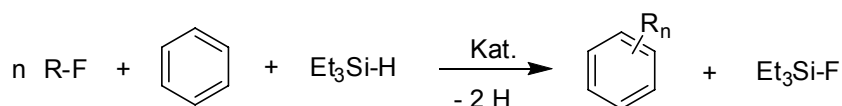
In Analogie zu dem in Schema 7-9 vorgestellten Katalysezyklus zur Hydrodefluorierungsreaktion ist auch bei dem in Schema 7-19 gezeigten Zyklus die Zugabe von Triethylsilan zur Regeneration des Hydroniumions notwendig. Allerdings besteht der entscheidende Unterschied darin, dass das Intermediat R^+ anstelle mit Triethylsilan bevorzugt mit dem ebenfalls anwesenden Benzol im Sinne einer Friedel-Crafts Alkylierung reagiert. Weiterhin beinhaltet dieser Katalysezyklus formal die Entstehung von molekularem Wasserstoff, in der Summe gebildet durch Reaktion des Naphthylsilans mit dem intermediären Areniumion $[\text{C}_6\text{H}_6\text{-R}]^+$.

Jedoch war kein experimenteller Nachweis von molekularem Wasserstoff H_2 , oder, bei Anwesenheit eines deuterierten Arens, dessen Isotopomers HD, möglich. Prinzipielle Schwierigkeiten bedingt durch die hohe Flüchtigkeit von molekularem Wasserstoff machen dessen Nachweis allerdings verhältnismäßig schwierig.^{298,299}



Schema 7-19.

Überaus bemerkenswert an diesen Alkylierungsreaktionen, wengleich ihnen jegliche Selektivität fehlt, ist die Kombination aus der Spaltung einer starken C-F Bindung mit der Knüpfung einer neuen C-C Bindung, entsprechend der in Schema 7-20 gezeigten Gesamtreaktion.



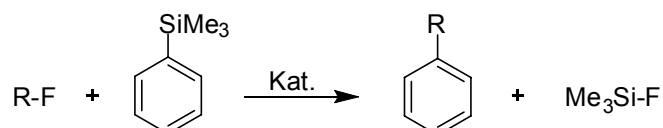
Schema 7-20.

7.3 Katalytische C-F Aktivierung und C-C Kreuzkupplung

7.3.1 Einführung

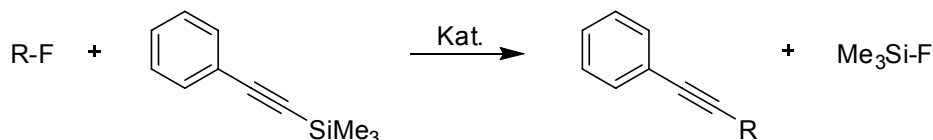
Durch eine gezielte Modifikation am aromatischen Substrat, beispielsweise der Einführung eines die *ipso*-Substitution bevorzugenden Substituenten mit guten Eigenschaften als Abgangsgruppe, wird im Prinzip die Möglichkeit einer Steuerung der Selektivität der C-C Knüpfungsreaktion eröffnet. Bekannt ist in der organischen Synthese die Verwendung von *t*-Butylgruppen³⁰⁰ sowie SiMe₃ Gruppen³⁰¹ als positionsdirigierende Schutzgruppen. Diese werden unter den Bedingungen der elektrophilen aromatischen Substitution leicht abgespalten und bevorzugen somit die *ipso*-Substitution an aromatischen Ringsystemen. Dadurch ist es prinzipiell möglich, die gewünschten *ipso*-Substitutionsprodukte mit hoher Selektivität zu erhalten.

Ein aromatisches Substrat, in welchem diese Anforderungen erfüllt sind, ist Phenyltrimethylsilan. Wie in dem in Schema 7-21 vorgeschlagenen Reaktionsschema gezeigt ist, wird die Trimethylsilylgruppe in **180** im Verlauf der Reaktion als Trimethylfluorsilan abgespalten. Somit stammt ein signifikanter Beitrag zur thermodynamischen Treibkraft der Reaktion aus der Bildung einer starken⁷⁴ Si-F Bindung.



Schema 7-21.

In Erweiterung dieses Konzeptes ist in Schema 7-22 eine weitere denkbare Reaktion von Organofluoriden RF mit einem Alkin als π -Nucleophil gezeigt. Hier findet im Anschluss an die katalytische C-F Aktivierung eine Kreuzkupplung unter Verknüpfung eines sp³ hybridisierten Kohlenstoffatoms mit einem sp hybridisierten Kohlenstoffatom statt.

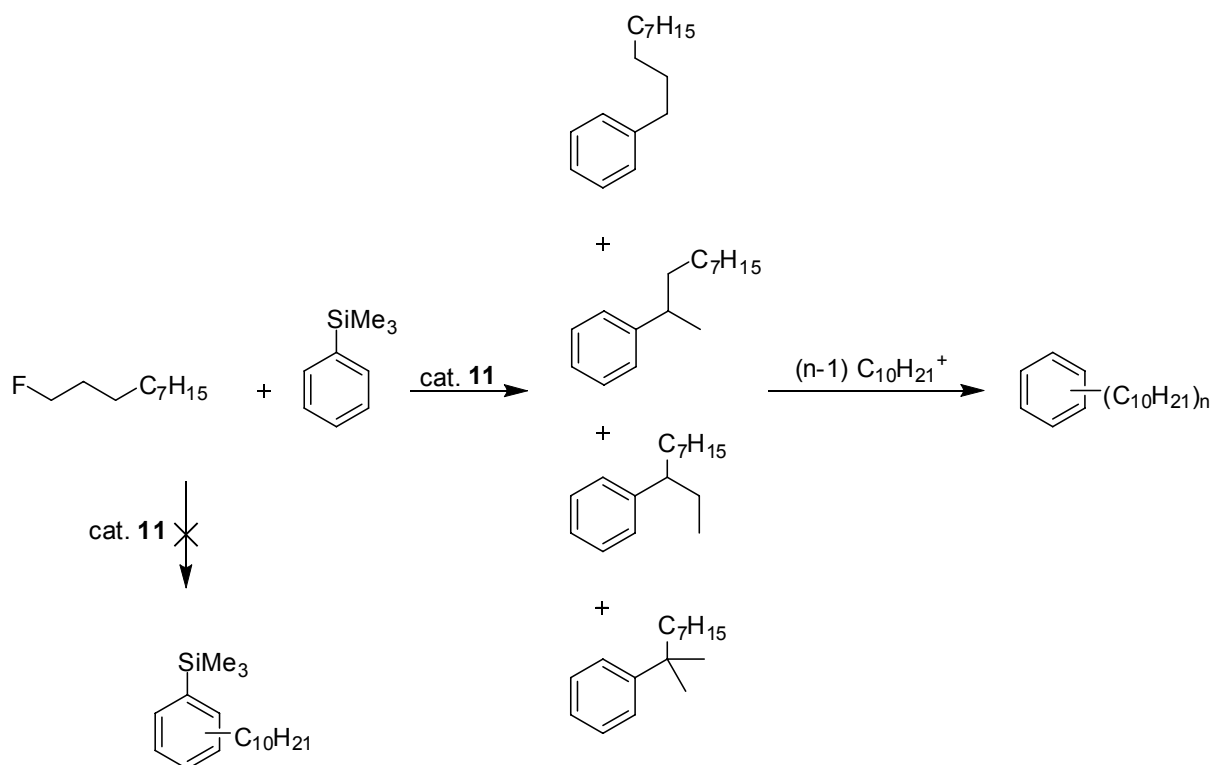


Schema 7-22.

7.3.2 Ergebnisse und Diskussion

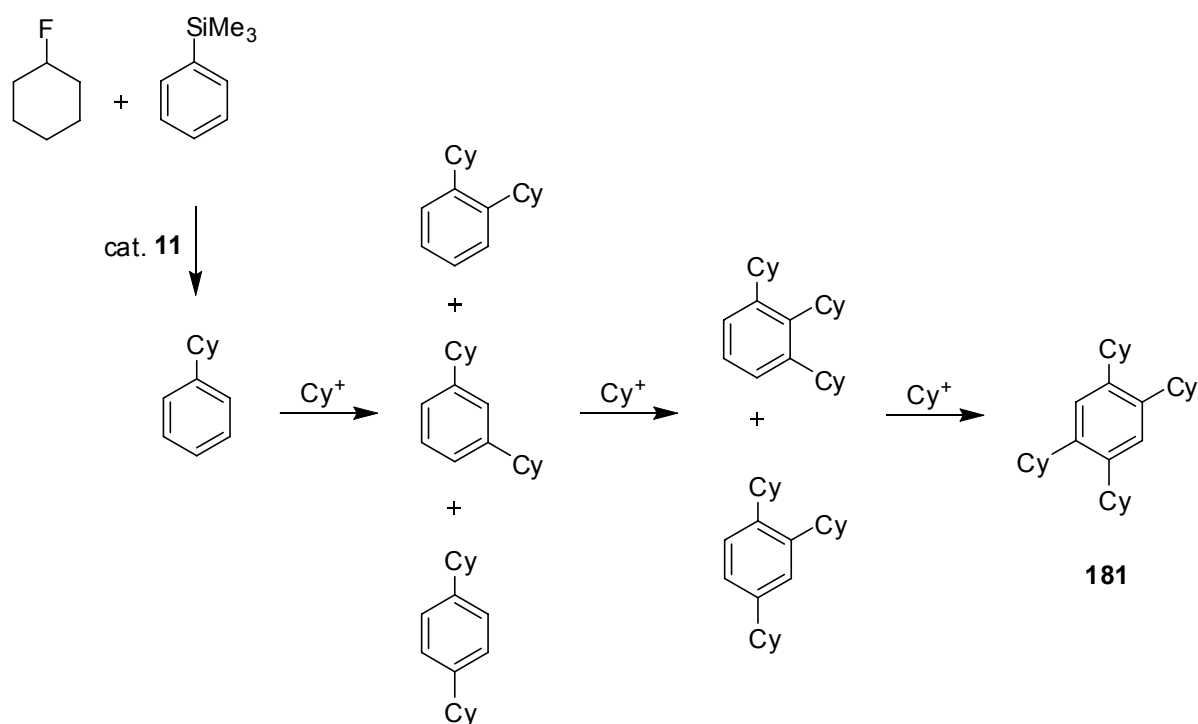
In einem typischen Katalyseexperiment werden äquimolare Mengen (etwa 2-3 mmol) Fluoralkan und Phenyltrimethylsilan in Abwesenheit von weiteren π -Nucleophilen wie Benzol unter Kühlung zu 0.1 mmol Hydroniumion **11** gegeben. Während des Erwärmens des Reaktionsansatzes auf Raumtemperatur findet eine sofortige Reaktion unter heftiger Wärmeentwicklung statt, die Reaktion ist nach etwa 1 Stunde bei Raumtemperatur vollständig abgelaufen.

Ein Vergleich der Reaktivitäten der primären, sekundären und tertiären Fluoralkane **166**, **168** und **169** zeigt ein teilweise ähnliches Reaktionsverhalten wie bereits bei deren Umsetzung in Gegenwart von Benzol gefunden (Kapitel 7.2.2). Bemerkenswerterweise reagiert 1-Fluordecan mit Phenyltrimethylsilan entsprechend des vorgeschlagenen Reaktionsschemas (Schema 7-22) zu dem erwarteten Kreuzkupplungsprodukt 1-Phenyldecan (Schema 7-23), allerdings wurden ebenfalls drei weitere einfach decylsubstituierte Arene mit verzweigten Seitenketten nachgewiesen, wie 2-Phenyldecan und 3-Phenyldecan bzw. 2-Methyl-2-Phenylnonan. Hervorzuheben ist vor allem der Unterschied zur klassischen Friedel-Crafts Chemie, wo umlagerungsfreie Kupplungen von primären Substraten lediglich unter besonderen Bedingungen beschrieben wurden.^{280,281,283} Bemerkenswerterweise wurden trimethylsilylsubstituierte Alkylarene nicht beobachtet, was als Hinweis auf die Richtigkeit des in Schema 7-22 vorgeschlagenen Reaktionsverlaufs zu werten ist. Als gegenüber elektrophiler aromatischer Substitution aktivierte Substrate reagieren die anfangs gebildeten decylsubstituierten Benzol-derivate unter Mehrfachalkylierung weiter, so dass eine komplexe Mischung von Aromaten mit verschiedenen Alkylierungsstufen, unterschiedlichen Regioisomeren sowie verschiedenen Seitenketten erhalten wird (Schema 7-23).



Schema 7-23.

Im Gegensatz dazu läuft die Kreuzkupplung ausgehend von 1-Fluorcyclohexan ohne Umlagerungsreaktionen unter Erhalt des Cyclohexylrings ab. Allerdings findet unter den Reaktionsbedingungen wiederum eine Mehrfachalkylierung des anfänglich entstandenen Phenylcyclohexans unter Bildung der *ortho*-, *meta*- und *para*-disubstituierten Benzolderivate, zudem von zwei der drei möglichen Isomeren dreifach alkylierter Benzolderivate sowie der 1,2,4,5-tetraalkylierten Verbindung **181** statt (Schema 7-24, Cy = *c*-C₆H₁₁).

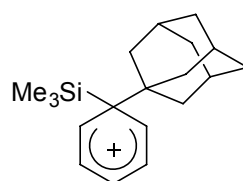


Schema 7-24.

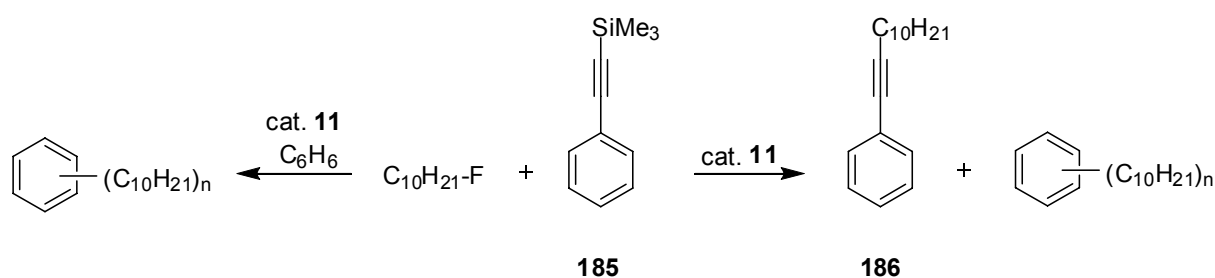
Durch Kristallisation aus Pentan bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ konnte 1,2,4,5-Tetracyclohexylbenzol in einer sehr geringen Ausbeute von 1.7 % in Form farbloser, für die Einkristallstrukturanalyse geeigneter Kristalle erhalten werden.

Die Molekülstruktur von **181** im Festkörper (Abbildung 7-3) zeigt ein planares, nicht verzerrtes Benzolgerüst, dessen C-C Bindungen zwischen C1-C2/C4-C5 etwas länger sind ($r(\text{C1-C2/C4-C5}) = 141.6(3)\text{ pm}$) als zwischen C2-C3/C3-C4/C5-C6/C6-C1 ($140.2(3)\text{ pm}$). Im Rahmen der Messgenauigkeit sind die C-C Einfachbindungen vom Ring zu den Substituenten mit $153.5(3)\text{ pm}$ (C1-C7/C4-C9) bzw. $153.0(3)\text{ pm}$ (C2-C8/C5-C10) gleich lang, liegen somit im Bereich normaler C-C Bindungslängen. Die Cyclohexylsubstituenten nehmen reguläre Sesselformationen mit kaum unterschiedlichen C-C Bindungslängen ein ($r(\text{C8-C15}) = 154.0(3)\text{ pm}$, $r(\text{C15-C14}) = 153.4(3)\text{ pm}$, $r(\text{C14-C13}) = 152.3(3)\text{ pm}$).

Somit ist bei Verwendung der sterisch wenig anspruchsvollen primären und sekundären Fluoralkane als Substrate die *ipso*-Substitution am Silylaren signifikant bevorzugt, während das aus 1-Fluoradamantan intermediär gebildete Elektrophil nicht ausschließlich im Sinne einer *ipso*-Alkylierung reagiert, sondern auch an von der Silylgruppe weiter entfernter Position angreift. Rationalisiert werden kann diese Reaktivität möglicherweise durch ungünstige sterische Wechselwirkungen zwischen der Trimethylsilylgruppe und der Adamantylgruppe in dem im Verlauf der *ipso*-Substitution auftretenden intermediären Areniumions **184**.

**184**

Weitaus weniger gerichtet sind Kreuzkupplungen zwischen Fluoralkan und Silylalkin, wie sie in Schema 7-22 vorgeschlagen wurden. In einem typischen Katalyseexperiment wird eine Mischung aus äquimolaren Mengen der Substrate zu dem als TPFPB Salz vorliegenden Hydroniumion **11** hinzugegeben. Die unter heftiger Wärmeentwicklung ablaufende Reaktion liefert eine schwarze, hochviskose Reaktionsmischung, die mit Hexan extrahiert und anschließend mittels GC-MS charakterisiert wird. Wie sich zeigt, wird bei der Reaktion von 1-Fluordecan und Trimethyl(phenylethynyl)silan **185** nicht nur wie erwünscht die C(Alkin)-Si Bindung gespalten (Schema 7-26), sondern auch die C(Alkin)-C(Aryl) Bindung. Spaltung der C(Alkin)-C(Aryl) Bindung führt zur Bildung von Friedel-Crafts Alkylierungsprodukten, also denjenigen ein- bzw. zweifach decylsubstituierten Arenen, die bereits in Schema 7-23 beschrieben wurden. Im Gegensatz dazu läuft die Reaktion hier ausschließlich unter Umlagerung der Decylkette ab, 1-Phenyldecan ist nicht unter den Produkten. Spaltung der C-Si Bindung in **185** führt zur Bildung der erwarteten Kreuzkupplungsprodukte **186**. Allerdings geht die Knüpfung der C(sp³)-C(sp) Bindung zwischen Decylgruppe und Alkin ebenfalls nicht ohne Umlagerungsreaktionen vor sich, es werden mittels GC-MS drei verschiedene Isomere nachgewiesen, welche sich in der Konstitution der Decylseitenkette unterscheiden.



Schema 7-26.

Wird die Reaktion in Anwesenheit von etwa 10 Äquivalenten Benzol durchgeführt, sind keinerlei Hinweise auf die mögliche Bildung von Kreuzkupplungsprodukten mehr zu finden (Schema 7-26). Offensichtlich reagiert das intermediäre Elektrophil mit dem im Überschuss vorhandenen Benzol zu den bekannten (vergleiche hierzu Schema 7-23) alkylierten Arenen.

Die durchgeführten Testreaktionen belegen, dass C-C Kreuzkupplungen im Anschluss an eine katalytisch verlaufende C-F Bindungsspaltung unter Bildung von C(sp³)-C(sp²) bzw. C(sp³)-C(sp) Bindungen im Prinzip möglich sind, zeigen aber zugleich deutlich deren Grenzen auf. Zwar erfolgt in einem ersten Schritt die Bildung der gewünschten Produkte, allerdings reagieren diese als gegenüber elektrophiler aromatischer Substitution aktivierte Aromaten unter Mehrfachalkylierung weiter. Auch stattfindende Umlagerungsreaktionen des Kohlenwasserstoffgerüsts, insbesondere bei der Verwendung von primären Fluoralkanen, haben zur Folge, dass präparativ nicht oder nur schwer aufzutrennende komplexe Produktgemische erhalten werden.

7.4 Zusammenfassung und Vergleich

Die hier vorgestellten Ergebnisse zur katalytischen C-F Aktivierung in primären, sekundären und tertiären Fluorkohlenwasserstoffen sind als komplementär zu den Möglichkeiten und Grenzen der bekannten Reaktionen von Übergangsmetallkomplexen zu sehen. Begründet ist dies vor allem durch die charakteristischen mechanistischen Unterschiede im Reaktionsablauf der Umsetzung von Übergangsmetallkomplexen bzw. Organoelementkationen der Gruppe 14 mit C-F Gruppen. Die Spaltung von C-F Bindungen mit elektronenreichen Übergangsmetallkomplexen verläuft einerseits über einen Elektronentransferprozess vom Metall zum Substrat, gefolgt von einer Fluoridabspaltung,²⁵⁰ zum anderen gibt es Hinweise auf einen anionischen nucleophilen Angriff auf den Perfluoraromaten.³⁰² Beide mechanistische Vorstellungen haben

eine Beschränkung auf die Spaltung von C(sp²)-F Bindungen in dahingehend aktivierten Substraten wie Hexafluorbenzol zur Folge.

Demgegenüber verlaufen die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Spaltungen von C-F Bindungen mit Silylkationen im Sinne eines elektrophilen Angriffs des Katalysators auf das elektronenreiche Fluoratom im Substrat, gefolgt von einer Fluoridabstraktion. Aliphatische Organofluoride, in denen das kationische Intermediat effektiver stabilisiert ist als in Perfluoraromaten, sind daher besonders geeignete Substrate. Die Aktivierung von Arylfluoriden beschränkt sich hier auf die stöchiometrische Umsetzung eines gegenüber Fluoridabstraktion aktivierten Arylfluorids. Silylkationen weisen aufgrund der Kombination aus ihrer hohen Elektrophilie und thermodynamischen Bevorzugung der starken Si-F Bindung eine besondere Eignung in der Spaltung von C-F Bindungen auf.

Auch das von *Rosenthal* et al.²⁷⁰ untersuchte Organoaluminiumkation [ⁱBu₂Al]⁺ ist in der Lage, C-F Bindungen katalytisch zu spalten. Aufgrund des im Vergleich zu Kationen der Gruppe 14 ähnlichen mechanistischen Verlaufs ist die Palette der geeigneten Substrate ebenfalls vergleichbar, allerdings wird die im Vergleich zu Silylkationen nochmals erhöhte Reaktivität von [ⁱBu₂Al]⁺ an der merklichen Spaltung der C-F Bindung in Fluorbenzol deutlich.

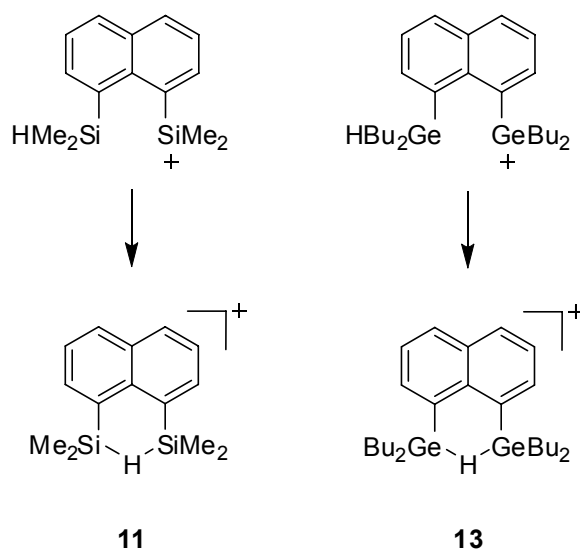
Eindeutige Unterschiede zwischen der in dieser Arbeit vorgestellten Hydrodefluorierung mittels intramolekular stabilisierter Silylkationen und dem von *Ozerov*²⁷¹ beschriebenen System Et₃SiH/Triyl TFPFB sind nicht auszumachen. Mit dem primären Alkylfluorid 1-Fluordecan wurden vergleichbare Umsatzzahlen erreicht wie im Rahmen dieser Arbeit, perfluorierte Substrate erwiesen sich unter den hier vorliegenden Reaktionsbedingungen ebenfalls als inert, allerdings wurden sekundäre und tertiäre Organofluoride nicht untersucht, ebenso wenig wie komplexere Substrate mit zusätzlichen funktionellen Gruppen.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte die in einer glatten Reaktion verlaufende Hydrodefluorierung von verschiedenen Fluoralkanen ohne Umlagerungen zu den entsprechenden Alkanen beschrieben werden, hervorzuheben ist hier vor allem die Umsetzung von 1-Fluordecan zu *n*-Decan. Das Ausbleiben von Umlagerungsreaktionen im Verlauf der Hydrodefluorierung lässt vermuten, dass die elektrophile Spezies analog zur klassischen Friedel-Crafts Chemie Lewis-Säure-Base Komplexe zwischen Silylkation und Organofluorid sind, welche im Reaktionsverlauf durch Triethylsilan zum Kohlenwasserstoff reduziert werden.

Mit der in Kapitel 7.3 beschriebenen C-C Kreuzkupplung wurde eine Methode vorgestellt, welche die Spaltung einer starken C-F Einfachbindung mit der Knüpfung einer C-C Einfachbindung kombiniert. Wie die erhaltenen Ergebnisse eindrucksvoll zeigen, kann zwar in einem ersten Reaktionsschritt das gewünschte Kreuzkupplungsprodukt erhalten werden, jedoch erfolgt unter den Reaktionsbedingungen eine Weiterreaktion des anfänglich gebildeten, gegenüber elektrophiler aromatischer Substitution aktivierten Aromaten zu einer Mischung aus verschiedenen Mehrfachsubstitutionsprodukten.

8 Zusammenfassung und Ausblick

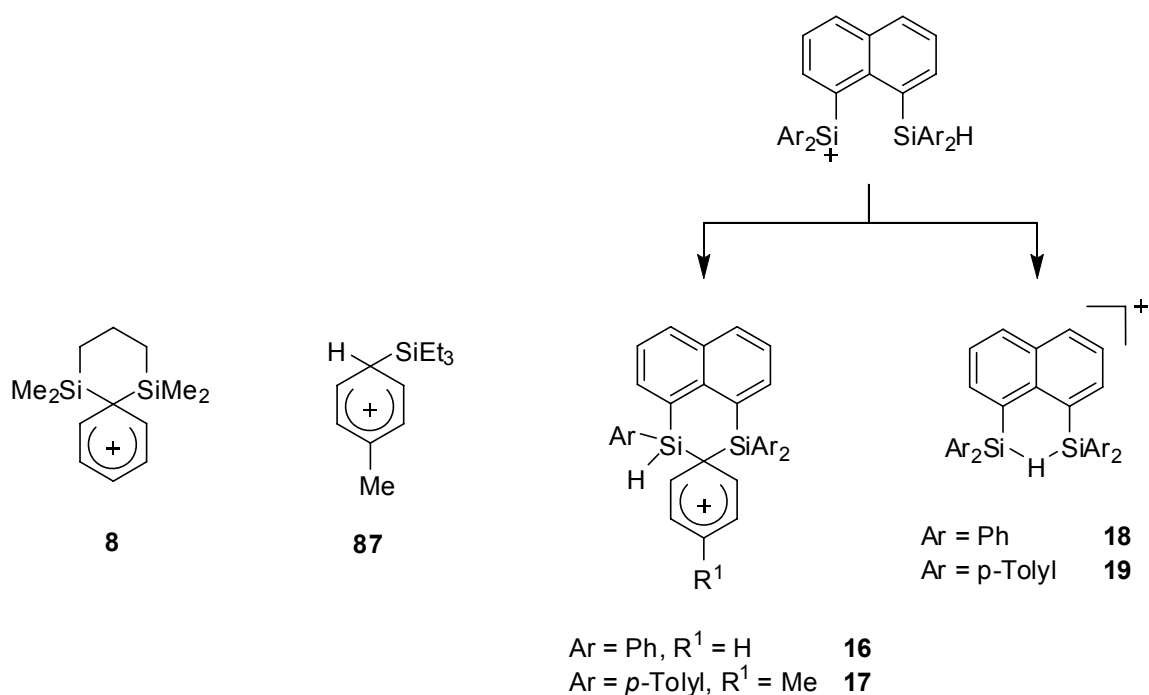
Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Synthese und Charakterisierung von intramolekular stabilisierten Organoelementkationen der Gruppe 14 beschrieben. Diese werden durch eine reversible intramolekulare Reaktion von mittels Hydridtransferreaktion generierten transienten Silyliumionen bzw. deren höheren Homologen mit einer Reihe unterschiedlicher Donorgruppen erhalten. Vorgestellt wurde die Reaktion solcher Intermediate mit Si-H bzw. Ge-H Bindungen als Donorgruppen unter Bildung des Silylkations **11** bzw. des Gernylkations **13** (Schema 8-1). Anhand der mittels NMR Spektroskopie von **11** und **13** sowie Einkristallstrukturanalyse des Salzes **11**-TPFPB erfolgten Charakterisierung konnte eindeutig gezeigt werden, dass sich beide thermisch außergewöhnlich stabile Verbindungen durch eine symmetrische SiHSi- bzw. GeHGe-Zweielektronen-Dreizentrenbindung entsprechend einem Einfachminimumpotential (Kapitel 3.3.2.2.3) auszeichnen. Unterstützt wurden die experimentellen Arbeiten durch quantenmechanische Rechnungen, welche einen Einblick in die Bindungsverhältnisse und Energetik der EHE Brücke in diesen Kationen geben konnten (Kapitel 3.3.2.1.1).



Schema 8-1.

Sind im Molekül neben der reaktiven Si-H Gruppe weitere funktionelle Gruppen wie beispielsweise Arylgruppen vorhanden, kann ein intermediäres Silyliumion auch durch eine Reaktion mit einer Arylgruppe des Substituenten intramolekular stabilisiert werden (Schema 8-2). NMR spektroskopische Untersuchungen, gestützt durch die Einkristallstrukturanalyse des Salzes **17**-TPFPB, zeigen, dass dabei bissilylierte Areniumionen **16** und **17** anstelle der

isomeren hydridoverbrückten Silylkationen **18** und **19** entstehen (Kapitel 4.2). Diese Experimente verdeutlichen gleichzeitig den besseren Donorcharakter von Arylgruppen im Vergleich zu Si-H Bindungen. Interessanterweise zeigen theoretische Untersuchungen (Kapitel 4.3), dass Dichtefunktionalmethoden hinsichtlich der Beschreibung der relativen Energien der isomeren Kationen Defizite aufweisen, sie sagen die Bildung der hydridoverbrückten Spezies voraus. Erst auf ab initio Niveau (MP2) konnte die energetische Bevorzugung der Areniumionen auch von theoretischer Seite bestätigt werden.

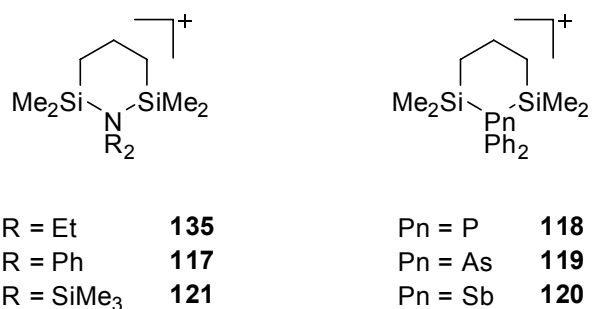


Schema 8-2.

Durch eine topologische Analyse der Elektronendichteverteilung in der Modellverbindung **8** auf der Grundlage des *Atoms-In-Molecules* Modells konnten auch die experimentell untersuchten Moleküle **16** und **17** als klassische σ -Komplexe klassifiziert werden. Die synthetisierten Kationen können in ein durch strukturelle Charakteristika sowie topologische Eigenschaften der Elektronendichteverteilung definiertes Kontinuum eingeordnet werden, welches von den Eckpunkten, dem klassischen Benzeniumion C_6H_7^+ mit stark lokalisierter Struktur und dem von *Lambert et al.*¹⁸ erhaltenen einfach silylierten Toluenumion **87** mit verhältnismäßig delokalisierte Struktur begrenzt wird (Kapitel 4.3).

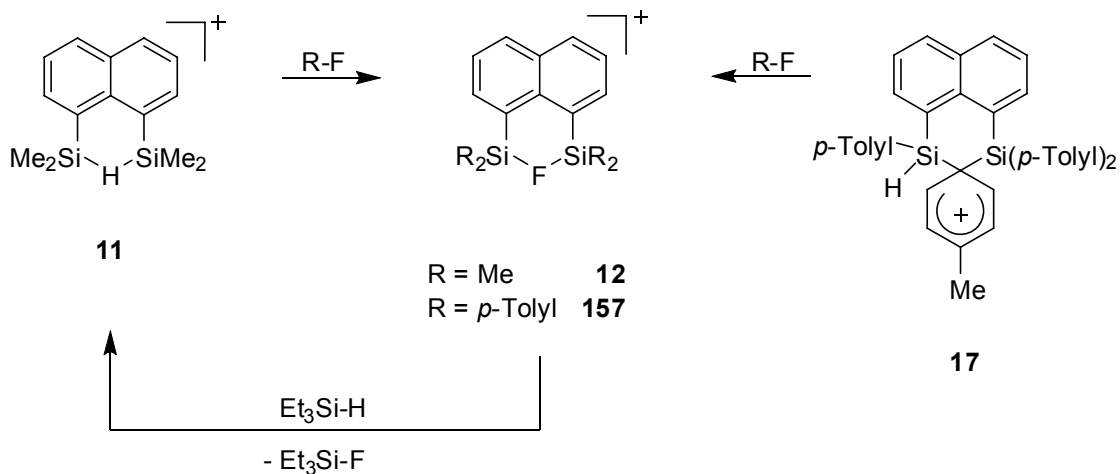
Eine weitere Klasse von intramolekular stabilisierten Silylkationen, in denen ein Element der Gruppe 15 die Rolle der Donorgruppe einnimmt, wurde durch die erfolgreiche Synthese und

Charakterisierung der silylierten Pnictoniumionen **117–120** und **135** (Kapitel 5) zugänglich. Im Verlauf der experimentellen Arbeiten konnten deutliche Unterschiede bezüglich Stabilität und Eigenschaften der einzelnen Kationen mit verschiedenen Donorgruppen ausgemacht werden. Die durch den negativen hyperkonjugativen Effekt der α -Silylgruppen stark verringerte Basizität von persilylierten Aminen hat zur Folge, dass auch durch eine versuchte intramolekulare Reaktion von intermediären Silyliumionen und lewisbasischer Gruppe ein persilyliertes Ammoniumion **121** nicht zugänglich ist (Kapitel 5.3.2). Andere Kationen, wie das Phosphoniumion **118** sind unter Inertbedingungen lange Zeit ohne Zersetzung stabil, auch konnte das Kation **118** in Form seines TPFPB-Salzes in Form für die Einkristallstrukturanalyse geeigneter Kristalle erhalten werden. Das analoge Stiboniumion **120** hingegen unterliegt bei Raumtemperatur einer langsamen Zersetzung. Anhand der Resultate von quantenmechanischen Rechnungen konnten diese experimentellen Beobachtungen rationalisiert werden. Beispielsweise kommt den Phosphoniumionen in dieser Reihe von homologen Kationen den Rechnungen zufolge die größte Stabilisierungsenergie zu, während die kleinste Stabilisierungsenergie für **121** berechnet wurde. Ebenfalls konnten durch die Ergebnisse der Rechnungen (Kapitel 5.3.1) detaillierte Informationen über die Bindungsverhältnisse in den Kationen erhalten werden.



Höchst bemerkenswert ist die Reaktivität (Kapitel 6) des synthetisierten Hydroniumions **11** sowie des Areniumions **17** (Schema 8-3). Beide Kationen können durch Reaktion mit Alkyl- bzw. Benzylfluoriden sowie einem aktivierten Arylfluorid bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 60 °C nahezu quantitativ zu bissilylierten Fluoroniumionen **12** bzw. **157** umgesetzt werden, wie NMR spektroskopische Untersuchungen und die Festkörperstruktur des Salzes **12**-TPFPB belegen (Kapitel 6.3). Die Molekülstruktur von **12** zeigt als herausragendstes Merkmal eine bislang nicht beschriebene symmetrische, kationische SiFSi Brücke. Als Nebenprodukte dieser C-F Aktivierung konnten bemerkenswerterweise lediglich die ent-

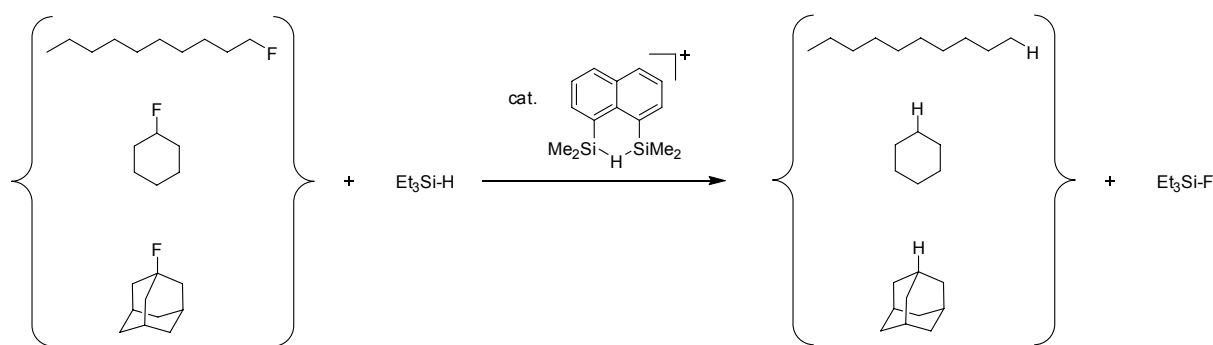
sprechenden defluorierten Kohlenwasserstoffe sowie alkylierte Arene, die aus einer Friedel-Crafts Reaktion mit dem Lösemittel Benzol hervorgegangen sind, nachgewiesen werden.



Schema 8-3.

Die Bildung des Fluoroniumions ist interessanterweise nicht irreversibel, durch Reaktion mit einem Überschuss Triethylsilan (Kapitel 6.3.4) kann das Hydroniumion in hoher Ausbeute regeneriert werden, als stöchiometrisches Nebenprodukt entsteht Triethylfluorsilan (Schema 8-3). In der Summe wurde somit ein Alkylfluorid in das entsprechende Alkan umgewandelt.

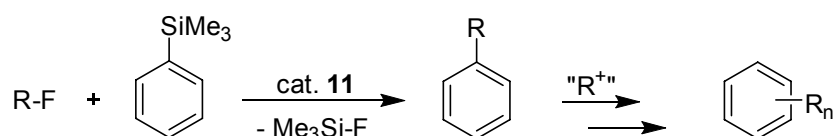
Dadurch eröffnet sich die bezüglich verschiedener Anwendungen höchst bemerkenswerte Möglichkeit, diese stöchiometrische Hydrodefluorierung von Alkylfluoriden auch katalytisch durchzuführen (Kapitel 7). Anhand einer Reihe von Experimenten konnte im Rahmen dieser Arbeit eindrucksvoll demonstriert werden, dass es möglich ist, primäre, sekundäre und tertiäre Alkylfluoride in Reinsubstanz bei Raumtemperatur in kurzer Reaktionszeit ohne jegliche Umlagerungsreaktionen zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen zu defunktionalisieren (Schema 8-4). Die erreichten Umsatzzahlen (TON), welche in einem Bereich von 18 bis 48 liegen, belegen eindeutig den katalytischen Charakter dieser Umsetzungen (Kapitel 7.2.2).



Schema 8-4.

Hingegen sind in Anwesenheit von aromatischen Lösemitteln wie Benzol die Hydrodefluorierungsprodukte lediglich in Spuren zu erhalten, anstelle dessen findet eine unselektive Friedel-Crafts Alkylierung statt (Kapitel 7.2.4). Dabei bilden sich verschiedene alkylierte Arene mit unterschiedlichen Seitenketten und unterschiedlichen Alkylierungsgraden.

Davon ausgehend wurden Versuche unternommen (Kapitel 7.3), von diesen unselektiven Alkylierungsreaktionen durch die Wahl eines geeigneten Substrates zu einer selektiven Alkylierungsreaktion zu gelangen (Schema 8-5). Im gewählten Substrat Trimethylphenylsilan sollte durch die Trimethylsilylgruppe die *ipso*-Substitution am Arylring deutlich bevorzugt sein. Zwar ist es mittels dieses Ansatzes gelungen, in einem ersten Schritt die gewünschten Produkte zu erhalten, allerdings reagieren diese als gegenüber elektrophiler aromatischer Substitution aktivierte Verbindungen unter den Reaktionsbedingungen unter Mehrfachalkylierung weiter, so dass komplexe, präparativ kaum aufzutrennende, Mischungen von Alkylierungsprodukten erhalten werden. Dennoch demonstrieren diese Experimente eindrucksvoll die Möglichkeit, im Anschluss an eine präparativ immer noch schwierige Spaltung einer starken C-F Bindung eine gerichtete C(sp²)-C(sp³) Kreuzkupplung ablaufen zu lassen.

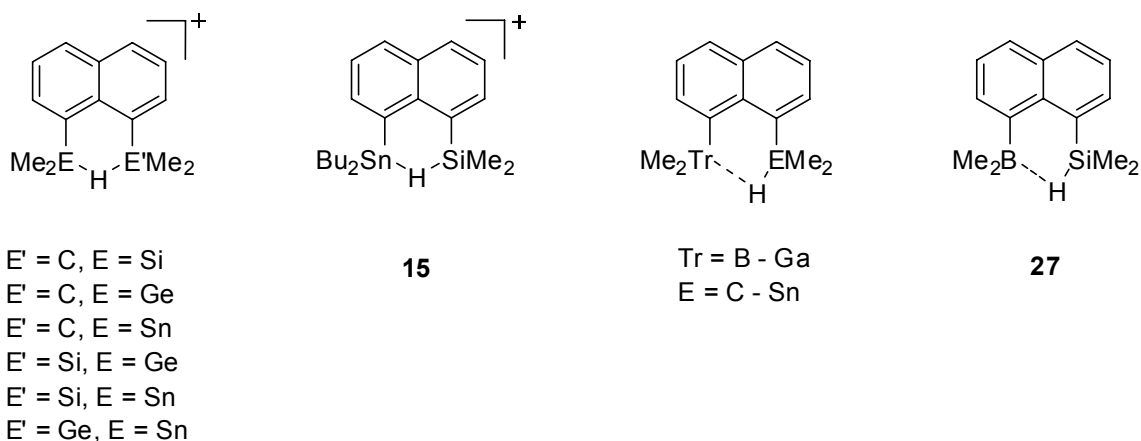


Schema 8-5.

Nachfolgende präparative Arbeiten werden zunächst zum Ziel haben, die im Rahmen dieser Arbeit postulierten mechanistischen Vorstellungen zum Ablauf der katalytischen C-F Aktivierung (Kapitel 7) detaillierter aufzuklären. Zudem werden eine Reihe weiterer Untersuchungen notwendig sein, um zum einen die Palette der möglichen Substrate zu erweitern, zum anderen

weitere Katalysatoren mit gesteigerter Selektivität der C-F Aktivierung aufzufinden. Dadurch könnte es möglich werden, eine selektive Aktivierung und nachfolgende Funktionalisierung einzelner Bindungen in polyfunktionellen Substraten zu erreichen. Diesbezüglich konnten die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten quantenmechanischen Untersuchungen wertvolle Hinweise (Kapitel 6.4.3) geben. Demnach kann für die Homologen des hier schwerpunktmäßig untersuchten Hydroniumions **11** eine verringerte Reaktivität, also höhere Selektivität bei der Defluorierungsreaktion erwartet werden.

Im Verlauf dieser Arbeit gelang es jedoch nicht, Vorläufermoleküle von Kationen mit unsymmetrischen E'HE Brücken wie beispielsweise **15** zu synthetisieren (Kapitel 3.3.2.2.2.2). Somit werden auch diese Verbindungen Ziel nachfolgender Arbeiten sein.



Auch die bislang wenig bekannten Moleküle mit TrHE Gruppen (Kapitel 3.2) wie beispielsweise **27** konnten anhand der Ergebnisse detaillierter quantenmechanischer Rechnungen der Bindungsverhältnisse in diesen Verbindungen als lohnende Zielmoleküle für experimentelle Arbeiten ausgemacht werden. Die dabei festgestellte merkliche Aktivierung der E-H Bindung infolge der Tr-H Wechselwirkung macht diese Verbindungsklasse beispielsweise zu potentiell hochaktiven Hydridendonoren für Anwendungen in der Synthese.

Von besonderem Interesse sind unter den im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Pnictoniumionen (Kapitel 5) die Phosphoniumionen wie **118**. Nachfolgende Arbeiten werden zeigen können, inwieweit auch Phosphoniumionen wie **118** bzw. dessen Derivate als isoelektronische Verbindungen zu den von *Stephan* und *Erker*^{189-192,194} vorgestellten „frustrierten Lewis-Paaren“ (Kapitel 5.1) eine vergleichbare Reaktivität in der Aktivierung von molekularem Wasserstoff aufweisen.

9 Anhang

9.1 Theoretischer Teil

Die vorgestellten quantenmechanischen Rechnungen wurden mittels Dichtefunktionaltheorie- bzw. ab initio Methoden durchgeführt, wie in dem Programmpaket Gaussian03³⁰³ implementiert. Verwendete Dichtefunktionale waren das drei-parametrische Hybridfunktional nach *Becke* mit dem Korrelationsfunktional nach *Lee, Yang* und *Parr* (B3LYP),³⁰⁴⁻³⁰⁷ das Austauschfunktional nach *Becke* mit dem Korrelationsfunktional nach *Perdew* (BP86)^{304,308} und das *mPW1PW91*-Funktional.³⁰⁹ Für Geometrieoptimierungen wurden die Standardbasissätze nach *Pople* (6-31G(d,p) bzw. 6-31G(d)) herangezogen. Zur Beschreibung der Elemente In, Sn und Sb wurde ein quasirelativistisches Pseudopotential (SDD)³¹⁰ mit Valenzbasissatz verwendet. Verfeinerte Energiewerte wurden zum einen mittels Einzelpunktrechnungen mit ausgedehnteren Basissätzen nach *Pople* (6-311G(d,p), 6-311G(2d,p) bzw. 6-311+G(2d,p)), sowie zusätzlich mit verschiedenen Basissätzen nach *Dunning* (cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ)³¹¹⁻³¹⁴ erhalten. Im Anschluss an Geometrieoptimierungen durchgeführte Frequenzanalysen dienten dazu, den erhaltenen stationären Punkt als Minimum, Übergangszustand oder Sattelpunkt höherer Ordnung zu klassifizieren. Die Berechnung von NMR Parametern³¹⁵ wie chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten^{316,317} erfolgte mittels der GIAO Methode^{318,319} und eines 6-311G(2d,p) Basissatzes für die leichteren Elemente, bei Vorliegen der schwereren Elemente In, Sn und Sb wurde ein All-Elektronen-Basissatz (TZVPP) nach *Ahlrichs*³²⁰ verwendet. Für die topologische Analyse der Elektronendichteverteilung mittels des AIM Modells wurde das Programm AIM2000^{321,322} zusammen mit auf B3LYP Niveau erhaltenen Wellenfunktionen verwendet. NBO Analysen^{207,323} wurden mit dem in Gaussian03 implementierten Programm NBO3.1 durch Analyse einer HF/6-311G(d,p) Wellenfunktion durchgeführt.

Tabelle 9-1: Berechnete AIM Parameter der bindungskritischen Punkte $bcp_{\text{Tr-H}}$ bzw. $bcp_{\text{E-H}}$ in den Molekülen mit Tr-H-E Gruppen. Elektronendichten ρ sind in $e \text{ bohr}^{-3}$ angegeben, $-\nabla^2\rho$ in $e \text{ bohr}^{-5}$ und Energiedichten $H(r)$ in hartree bohr^{-3} .

	$\rho(bcp_{\text{Tr-H}})$	$\rho(bcp_{\text{E-H}})$	$-\nabla^2\rho(bcp_{\text{Tr-H}})$	$-\nabla^2\rho(bcp_{\text{E-H}})$	$H(bcp_{\text{Tr-H}})$	$H(bcp_{\text{E-H}})$
26	0.02345	0.27066	-0.01281	0.21973	-0.00159	-0.26706
27	0.02363	0.11457	-0.01065	-0.05500	-0.00233	-0.06919
28	0.04771	0.12400	-0.00846	-0.02555	-0.01737	-0.06684
29	0.04680	0.09762	-0.00717	-0.03822	-0.01636	-0.03766
Me ₂ BH	0.17784		-0.07572		-0.18646	
PhBMe ₂ H ⁻	0.15016		-0.02462		-0.14326	
30	0.02098	0.26249	-0.00681	0.20649	-0.0032	-0.25809
31	0.02930	0.10396	-0.02090	-0.05268	-0.00421	-0.05883
32	0.03199	0.12001	-0.02364	-0.03113	-0.00472	-0.06189
33	0.03144	0.09340	-0.02109	-0.04060	-0.00521	-0.03359
Me ₂ AlH	0.07898		0.06302		-0.0236	
PhAlMe ₂ H ⁻	0.06768		0.05425		-0.01767	
34	0.03563	0.26423	-0.02159	0.20861	-0.00603	-0.26161
35	0.04482	0.10557	-0.02308	-0.05183	-0.01108	-0.06075
36	0.04942	0.12170	-0.02458	-0.02972	-0.01379	-0.06369
37	0.04281	0.09494	-0.02011	-0.03907	-0.00989	-0.03509
Me ₂ GaH	0.11214		0.02429		-0.05812	
PhGaMe ₂ H ⁻	0.09955		0.02728		-0.04791	
PhCMe ₂ H		0.27569		0.22901		-0.27178
PhSiMe ₂ H		0.11759		-0.05417		-0.07236
PhGeMe ₂ H		0.13220		-0.01889		-0.0747
PhSnMe ₂ H		0.10713		-0.03619		-0.0456

Tabelle 9-2: Berechnete Ladungen $q(\Omega)$, Lokalisierungsindices $\lambda(A)$ und Delokalisierungsindices $\delta(A,B)$ der Atome H, Tr und E in den Molekülen mit Tr-H-E Gruppen.

	$q(\Omega)_{\text{Tr}}$	$q(\Omega)_{\text{E}}$	$q(\Omega)_{\text{H}}$	$\lambda(A)_{\text{Tr}}$	$\lambda(A)_{\text{E}}$	$\lambda(A)_{\text{H}}$	$\delta(A,B)_{\text{Tr,H}}$	$\delta(A,B)_{\text{E,H}}$
26	1.88	0.11	-0.04	2.18	3.78	0.44	0.04	0.85
27	1.88	2.76	-0.67	2.18	10.18	1.14	0.07	0.45
28	1.83		-0.41	2.18		0.80	0.15	
29	1.82		-0.42	2.18		0.82	0.16	
30	2.26	0.11	-0.13	10.05	3.78	0.51	0.05	0.86

31	2.28	2.75	-0.74	10.04	10.19	1.20	0.12	0.41
32	2.27		-0.53	10.04		0.95	0.12	
33	2.27		-0.58	10.04		0.98	0.12	
34		0.12	-0.10		3.77	0.48		0.83
35		2.75	-0.67		10.18	1.12		0.41
36			-0.45	28.32		0.85	0.25	
37			-0.46			0.88		
PhCMe ₂ H		0.75	-0.02			0.45		0.92
PhSiMe ₂ H		2.76	-0.69			1.25		0.50
PhGeMe ₂ H			-0.41					
PhSnMe ₂ H			-0.42					

Tabelle 9-3: Punktgruppe, Methode bzw. Basissatz und absolute Energie der berechneten Moleküle.

Verbindung	Punktgruppe	Niveau	Energie [hartree]
21	<i>C</i> _{2v}	[a]	-594.217802
22	<i>C</i> _{2v}	[a]	-1029.409711
23	<i>C</i> _{2v}	[a]	-4394.206070
24	<i>C</i> _{2v}	[a]	-548.220005
20a	<i>C</i> ₁	[a]	-594.227282
20b	<i>C</i> ₁	[a]	-1029.436551
20c	<i>C</i> ₁	[a]	-4394.217174
20d	<i>C</i> ₁	[a]	-548.237312
25a	<i>C</i> ₁	[a]	-673.530188
25b	<i>C</i> ₁	[a]	-1108.756188
25c	<i>C</i> ₁	[a]	-4473.535636
25d	<i>C</i> ₁	[a]	-627.558989
PhBMe ₂	<i>C</i> ₁	[a]	-336.437238
PhAlMe ₂	<i>C</i> ₁	[a]	-554.031582
PhGaMe ₂	<i>C</i> ₁	[a]	-2236.429896
PhInMe ₂	<i>C</i> ₁	[a]	-313.437219
PhBMe ₂ H ⁻	<i>C</i> ₁	[a]	-337.068767
PhAlMe ₂ H ⁻	<i>C</i> ₁	[a]	-554.676254
PhGaMe ₂ H ⁻	<i>C</i> ₁	[a]	-2237.067223
PhInMe ₂ H ⁻	<i>C</i> ₁	[a]	-314.07459

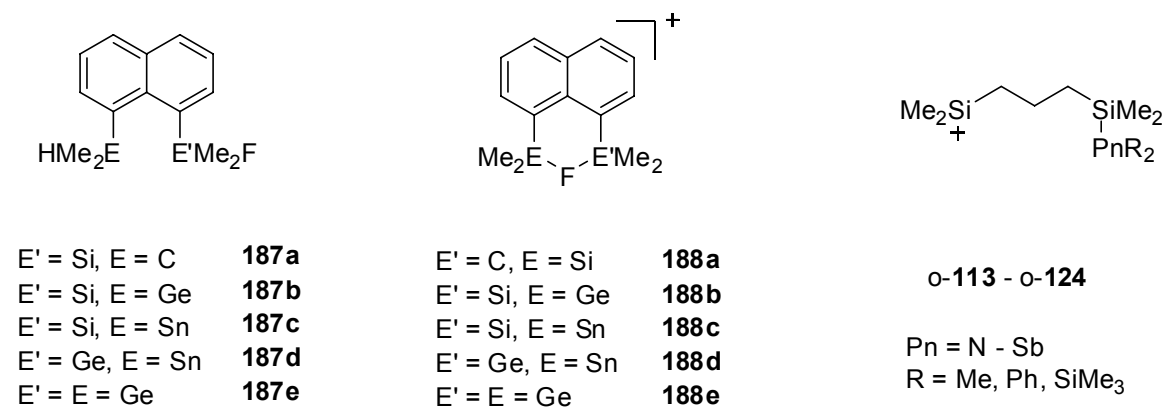
26	C_I	[a]	-608.072619
27	C_I	[a]	-859.496238
28	C_I	[a]	-2646.970626
29	C_I	[a]	-573.317875
30	C_I	[a]	-825.670294
31	C_I	[a]	-1077.103769
32	C_I	[a]	-2864.579041
33	C_I	[a]	-790.926454
34	C_I	[a]	-2508.066254
35	C_I	[a]	-2759.497784
36	C_I	[a]	-4546.972497
37	C_I	[a]	-2473.320750
49	C_{2v}	[a]	-621.033629
50	C_I	[a]	-621.047601
11	C_S	[a]	-1123.938699
12	C_S	[a]	-1223.286406
51	C_{2v}	[a]	-4698.893594
52	C_{2v}	[a]	-551.597299
53a	C_I	[a]	-621.925998
53b	C_I	[a]	-1124.775308
53c	C_I	[a]	-4699.72753
53d	C_I	[a]	-552.404973
54a	C_I	[a]	-621.910357
54b	C_I	[a]	-1124.759748
54c	C_I	[a]	-4699.710812
54d	C_I	[a]	-552.420745
55a	C_I	[a]	-621.056478
55b	C_I	[a]	-1123.910426
55c	C_I	[a]	-4698.873032
55d	C_I	[a]	-551.575738
56	C_I	[a]	-872.487342
57	C_I	[a]	-2659.966012
58	C_I	[a]	-586.322243
59	C_I	[a]	-2911.416617

60	C_l	[a]	-837.769430
61	C_l	[a]	-2625.247481
62a	C_l	[a]	-873.350684
62b	C_l	[a]	-2660.826340
62c	C_l	[a]	-587.173082
62d	C_l	[a]	-2912.251108
62e	C_l	[a]	-838.597972
62f	C_l	[a]	-2626.074023
63a	C_l	[a]	-873.337158
63b	C_l	[a]	-2660.812500
63c	C_l	[a]	-587.161133
63d	C_l	[a]	-2912.234915
63e	C_l	[a]	-838.583116
63f	C_l	[a]	-2626.059264
64a	C_l	[a]	-872.487612
64b	C_l	[a]	-2659.972567
64c	C_l	[a]	-586.328459
64d	C_l	[a]	-2911.396322
64e	C_l	[a]	-837.752183
64f	C_l	[a]	-2625.229499
16	C_l	[b]	-1890.741520
17	C_l	[b]	-2048.034840
18	C_l	[b]	-1890.747770
75	C_l	[b]	-1507.265496
76	C_l	[b]	-1507.268359
113	C_s	[c]	-991.038913
o-113			-990.955286
114	C_s	[c]	-1277.644388
o-114			-1277.553665
115	C_s	[c]	-3170.075759
o-115			-3169.975713
116	C_s	[c]	-941.683355
o-116			-941.618044
117	C_l	[c]	-1374.492768

o-117			-1374.436932
118	C_1	[c]	-1661.112734
o-118			-1661.024138
119	C_1	[c]	-3553.556200
o-119			-3553.453774
120	C_1	[c]	-1325.139987
o-120			-1325.074704
121	C_1	[c]	-1729.771243
o-121			-1729.727910
122	C_1	[c]	-2016.687647
o-122			-2016.294414
123	C_1	[c]	-3908.844139
o-123			-3908.736439
124	C_1	[c]	-1680.434226
o-124			-1680.353610
143	C_1	[b]	-1256.629666
144	C_1	[b]	-1543.170203
145	C_{3v}	[b]	-541.838517
146	C_{3v}	[b]	-828.350371
150	C_1	[a]	-1224.100935
1-Fluorethan	C_s	[a]	-179.115803
Ethan	D_{3d}	[a]	-79.856230
$C_2H_5^+$	C_{2v}	[a]	-78.883256
Ph-CF ₃	C_s	[a]	-569.447780
PhCF ₂ H	C_s	[a]	-470.167060
PhCFH ₂	C_s	[a]	-370.893080
PhCH ₃	C_s	[a]	-271.636040
PhCF ₂ ⁺	C_{2v}	[a]	-469.261222
PhCFH ⁺	C_1	[a]	-369.991190
PhCH ₂ ⁺	C_{2v}	[a]	-270.723690
Me ₃ SiH	C_{3v}	[a]	-409.931640
Me ₃ SiF	C_{3v}	[a]	-509.274324
Me ₃ Si ⁺	D_{3h}	[a]	-409.044498
154	C_1	[a]	-1048.852303

155	C ₁	[a]	-1149.055774
156	C ₁	[a]	-1049.781980
187a	C ₁	[a]	-972.678442
187b	C ₁	[a]	-3011.575669
187c	C ₁	[a]	-937.924591
187d	C ₁	[a]	-2725.379134
187e	C ₁	[a]	-4799.028959
188a	C ₁	[a]	-971.815360
188b	C ₁	[a]	-310.759048
188c	C ₁	[a]	-937.115726
188d	C ₁	[a]	-2724.582633
188e	C _{2v}	[a]	-4798.227242
140	C ₁	[a]	-1122.922803
161	C ₁	[a]	-1511.319134
162	C ₁	[a]	-1391.093946
163	C ₁	[a]	-1696.015854

[a] Berechnet auf B3LYP/6-311G(d,p)//B3LYP/6-31G(d,p) Niveau. [b] Berechnet auf B3LYP/6-31G(d,p) Niveau. [c] Berechnet auf B3LYP/6-31G(d) Niveau.



Schema 9-1. Zur Berechnung von Stabilisierungsenergien verwendete Auxiliarmoleküle.

9.2 Experimenteller Teil

9.2.1 Allgemeines

Alle nachfolgend beschriebenen Synthesen, abgesehen der Darstellung von **71**, wurden unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluss in einer Argonatmosphäre durchgeführt. Diethylether, THF und Hexan wurden über Na/K getrocknet. Dimethylchlorsilan, TMEDA und Triethylsilan wurden über CaH₂ aufbewahrt und jeweils frisch abdestilliert. Flüssige Organofluoride (Fluorbenzol, Hexafluorbenzol, Fluordecen, Fluorcylohexan) wurden über P₄O₁₀ getrocknet und unter einer Argonatmosphäre aufbewahrt. Benzol, Benzol-*d*₆, Toluol und Toluol-*d*₈ wurden über Natrium aufbewahrt und jeweils frisch mittels Vakuumtransfer abkondensiert. Alle weiteren kommerziell erhältlichen benötigten Edukte wurden ohne vorhergehende Aufreinigung eingesetzt.

Chlorsilan **125**⁶⁷, P(SiMe₃)₃²⁰⁴ und 1-Fluoradamantan^{324,325} wurden über bekannte Literaturvorschriften erhalten. Die Synthesen von 1,8-Dibromnaphthalin (**70**), 1,8-Bis(dimethylsilyl)naphthalin (**54b**), 1,8-Bis(diphenylsilyl)naphthalin (**92**) und 1,8-Bis(ditolylsilyl)naphthalin (**93**) wurden bereits beschrieben. Dilithionaphthalin-TMEDA (**69**) wurde über die bekannte Literaturvorschrift erhalten^{138,143} und ohne Isolierung weiter umgesetzt. 1,8-Diodnaphthalin wird nach modifizierter³²⁶ Literaturvorschrift^{136,137} synthetisiert.

NMR Spektren wurden an Geräten des Typs Bruker DPX 250, Bruker DPX 400, Bruker Avance 300 und Bruker Avance 500 aufgenommen. Die Referenzierung der ¹H und ¹³C NMR Spektren erfolgte über die Lösemittelrestsignale ($\delta^1\text{H}(\text{CHCl}_3) = 7.24$, $\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_5\text{H}) = 7.20$, $\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_2\text{H}) = 2.14$, $\delta^{13}\text{C}(\text{CDCl}_3) = 77.0$, $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6) = 128.0$, $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3) = 22.4$, $\delta^{13}\text{C}(\text{CD}_2\text{Cl}_2) = 58.3$). Die ²⁹Si NMR Spektren wurden gegen Dimethylchlorsilan in CDCl₃ als externem Standard ($\delta^{29}\text{Si} = 11.1$) referenziert, ¹⁵N NMR Spektren gegen Nitromethan in C₆D₆ ($\delta^{15}\text{N} = 0.0$), ¹⁹F NMR Spektren gegen Hexafluorbenzol ($\delta^{19}\text{F} = -162.9$). ²⁹Si und ¹⁵N NMR Spektren wurden mit Hilfe der INEPT Pulssequenz mit an die jeweiligen Substituenten angepassten Parametern aufgenommen, zusätzlich wurden zur Aufklärung von Zuordnungsfragen zweidimensionale Korrelationsexperimente hinzugezogen. Die Messtemperatur beträgt, sofern nicht anders angegeben, T = 303 K. Die Prozessierung und graphische Darstellung der NMR Spektren erfolgte mit dem Programm Nuts Pro, Acorn NMR.

IR Spektren wurden an einem Gerät des Typs *Shimadzu FTIR-8300* aufgenommen. Elementaranalysen wurden an einem Gerät des Typs *Foss-Heraeus CHN-O-RAPID* durchgeführt.

GC-MS Untersuchungen wurden an einem gekoppelten System, bestehend aus einem Gaschromatograph des Typs *Thermo Focus* mit einer DB5 Säule, Länge 25 m, Innendurchmesser 0.2 mm, und einem Massenspektrometer *Thermo DSQ* mit Elektronenstoßionisation (EI), durchgeführt. Angegeben sind aus den Massenspektren die Masse-zu-Ladungs Verhältnisse und die Intensitäten, bezogen auf den intensivsten Peak mit $I = 100$. Die Identifizierung von einzelnen Substanzen erfolgte anhand eines Abgleichs mit der Datenbank *NIST Chemistry WebBook* des National Institute of Standards and Technology.³²⁷

Für die Einkristallstrukturanalyse erfolgte die Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten sowie die Messung der Reflexintensitäten auf einem STOE IPDS Diffraktometer mit Mo-K α Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm) und Graphitmonochromator. Messtemperatur, sofern nicht anders angegeben, war $T = 173(2)$ K. Die Strukturlösung erfolgte mit dem SHELXS-97 Paket.³²⁸

9.2.2 Präparativer Teil

9.2.2.1 Synthese der Vorläuferverbindungen der Kationen

Darstellung von 1,8-Diiodnaphthalin (71)

0.15 mol (24 g) Diaminonaphthalin werden in 280 ml 6.9 M Schwefelsäure vorgelegt und auf -20 °C gekühlt. Anschließend werden unter starkem Rühren mittels KPG Rührer innerhalb von 60 min 0.45 mol (32 g) Natriumnitrit gelöst in 120 ml Wasser zugegeben. Gleich im Anschluss daran werden 0.93 mol (154.4 g) Kaliumiodid in 130 ml Wasser gelöst innerhalb von 30 min zugetropft. Der sich bildende braune voluminöse Schaum kann durch Zusatz kleiner Mengen Diethylether gebrochen werden. Die Kühlung wird entfernt und für 1 h auf etwa 80 °C erwärmt. Mit festem Natriumhydroxid wird bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Der schwarze teerartige Rückstand wird abfiltriert und in einer Soxhlet-Apparatur mit Diethylether extrahiert. Die violette Lösung wird mit verdünnter Salzsäure, gesättigter

Natriumthiosulfatlösung und gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, die organischen Phasen vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösemittels wird mehrfach aus siedendem Hexan umkristallisiert. Ausbeute: 0.035 mol (13.3 g, 23.3 %) eines gelb-braunen Feststoffs.

GC-MS: 380 (M^+ , 100), 253 (15), 126 (33)

^1H NMR (250.131 MHz, C_6D_6). δ 6.46-6.52 (m, 2H), 7.26-7.29 (m, 2H), 8.17-8.20 (m, 2H).

^{13}C NMR (62.902 MHz, C_6D_6). δ 96.4 (C1/8), 126.5, 130.6, 132.6 (C^q), 136.0 (C^q), 143.9.

Darstellung von 1-Iod-8-dimethylsilylnaphthalin (85)

Eine Lösung von 7 mmol 1,8-Diiodnaphthalin (2.66 g) in 60 ml Diethylether und 60 ml THF wird bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ mit 7.3 mmol (2.9 ml) einer 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan versetzt. Nach 1 Stunde wird diese Reaktionsmischung zu einer auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung von 8.5 mmol (0.8 g) Dimethylchlorsilan in 30 ml Diethylether gegeben. Die Kühlung wird nach 1 Stunde entfernt und der Reaktionsansatz 10 Stunden bei RT gerührt, wobei sich ein weißer Niederschlag bildet. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Diethylether aufgenommen und wässrig aufgearbeitet. Das erhaltene gelbliche Öl wird säulenchromatographisch (Hexan, Silicagel, $R_f = 0.58$) aufgereinigt. Ausbeute: 4.6 mmol (1.42 g, 66 %) einer farblosen, öligen Flüssigkeit.

GC-MS: 312 (M^+ , 55), 297 (28), 185 (100), 169 (17), 155 (12), 141 (3)

^1H NMR (250.131 MHz, C_6D_6). δ 0.61 (s, $^3J_{\text{H-H}} = 3.6\text{ Hz}$, 6H, SiMe_2), 5.93 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 3.6\text{ Hz}$, 1H, SiH), 6.65-6.71 (m, 1H, Ar-H), 7.10-7.16 (m, 1H, Ar-H), 7.42-7.47 (m, 2H, Ar-H), 7.85-7.89 (m, 1H, Ar-H), 8.10-8.13 (m, 1H, Ar-H).

Darstellung von 1-Brom-8-dimethylsilylnaphthalin (84)

Eine Lösung von 5.6 mmol (1.6 g) Dibromnaphthalin in 30 ml Diethylether und 20 ml THF wird bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ mit 5.5 mmol (2.2 ml) einer 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan versetzt. Nach 1 Stunde werden 5.5 mmol (0.52 g) Dimethylchlorsilan zugetropft, die

Kühlung entfernt und 2 Stunden bei RT gerührt. Das nach wässriger Aufarbeitung erhaltene dunkel-gelbe Öl wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan, Silicagel, $R_f = 0.52$). Ausbeute: 4.1 mmol (1.08 g, 73 %) einer farblosen, öligen Flüssigkeit.

^1H NMR (250.131 MHz, C_6D_6). δ 0.61 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.6$ Hz, 6H, SiMe_2), 5.48 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 3.6$ Hz, $^1J_{\text{Si-H}} = 201.8$ Hz, 1H, Si-H), 6.82-6.88 (m, 1H, Ar-H), 7.12-7.18 (m, 1H, Ar-H), 7.41-7.45 (m, 1H, Ar-H), 7.49-7.53 (m, 1H, Ar-H), 7.66-7.69 (m, 1H, Ar-H), 7.95-7.98 (m, 1H, Ar-H).

^{13}C NMR (62.902 MHz, C_6D_6). δ 1.1 (SiMe_2), 123.5 (C^q), 125.6, 126.0, 129.6, 131.5, 132.5, 136.5 (C^q), 137.0 (C^q), 137.1 (C^q), 138.9.

^{29}Si NMR (49.694 MHz, C_6D_6). δ -13.6.

Darstellung von 1-Brom-8-allyldimethylsilylnaphthalin (86)

Eine Lösung von 9.1 mmol (2.6 g) Dibromnaphthalin in 40 ml Diethylether und 20 ml THF wird bei -60 °C mit 8 mmol (3.2 ml) einer 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan versetzt. Nach 30 min werden 9 mmol (1.21 g) Allyldimethylchlorsilan zugetropft, die Kühlung entfernt und die klare, gelbe Lösung 1 Stunde zum Rückfluss erwärmt. Das nach wässriger Aufarbeitung erhaltene gelbe Öl wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan, Silicagel, $R_f = 0.50$). Ausbeute: 3.3 mmol (1 g, 43 %) einer farblosen, öligen Flüssigkeit.

^1H NMR (250.131 MHz, C_6D_6). δ 0.63 (s, 6H, SiMe_2), 2.17-2.21 (m, 2H, CH_2), 4.93-5.05 (m, 2H, CH_2), 5.86-5.97 (m, 1H, CH), 6.82-6.89 (m, 1H, Ar-H), 7.13-7.20 (m, 1H, Ar-H), 7.42-7.51 (m, 2H, Ar-H), 7.64-7.69 (m, 1H, Ar-H), 7.90-7.93 (m, 1H, Ar-H).

^{13}C NMR (62.902 MHz, C_6D_6). δ 2.64 (SiMe_2), 27.9 (CH_2), 113.7 (CH_2), 122.6 (C^q), 125.3, 125.8, 129.7, 131.3, 132.7, 135.8, 136.6 (C^q), 137.1 (C^q), 137.6 (C^q), 138.5.

^{29}Si NMR (49.694 MHz, C_6D_6). δ -3.9.

Darstellung von 1,8-Dilithionaphthalin (69)

Zu einer Lösung von 10 mmol (2.07 g) von 1-Bromnaphthalin in 30 ml Diethylether werden unter Kühlung (-40 °C) 12.5 mmol einer 2.5 M Lösung (5 ml) *n*-Butyllithium in Hexan

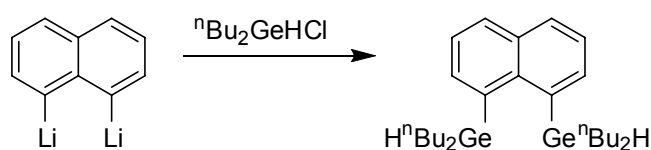
zugegeben und der Ansatz 30 min gerührt. Nach Absetzen des weißen Niederschlages wird die überstehende Lösung mittels Teflonkanüle abgetrennt, der Niederschlag drei Mal mit jeweils 50 ml Hexan gewaschen. Nach der Zugabe von 14 mmol einer 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (5.2 ml) und 14 mmol TMEDA wird die Reaktionsmischung für 3 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Die entstandene braune Suspension wird ohne Aufreinigung weiter umgesetzt.

Darstellung von Dibutylchlorgerman

Es werden 19.4 mmol (5 g) Dibutylgermaniumdichlorid (${}^n\text{Bu}_2\text{GeCl}_2$) in 40 ml Ether vorgelegt, und unter Kühlung auf $-55\text{ }^\circ\text{C}$ mit 5 mmol (0.2 g) Lithiumalanat versetzt. Nach Entfernen der Kühlung wird für 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung unter vermindertem Druck eingengt, abfiltriert und fraktionierend destilliert. Erhalten wurden 2.2 g einer farblosen Flüssigkeit (0.2 mbar, $60\text{-}63\text{ }^\circ\text{C}$). Wie die NMR spektroskopische Charakterisierung zeigt, konnte das gewünschte Produkt Dibutylgermaniumchlorid (${}^n\text{Bu}_2\text{GeHCl}$) nicht in Reinform isoliert werden.

${}^1\text{H}$ NMR (250.131 MHz, C_6D_6). δ 0.79-0.87 (m, 20H), 1.20-1.52 (m, 36H), 5.45 (quint, ${}^3J_{\text{H-H}} = 1.8\text{ Hz}$, 1H, Ge-H).

Darstellung von 1,8-Bis(dibutylgermyl)naphthalin (67)



Eine Suspension von 5.5 mmol Dilithionaphthalin-TMEDA in Hexan wird mit 20 ml Diethylether versetzt. Unter Kühlung ($-30\text{ }^\circ\text{C}$) werden 2.2 g der Dibutylgermaniumchlorid (${}^n\text{Bu}_2\text{GeHCl}$) enthaltenden Mischung zugetropft und nach Entfernen der Kühlung über Nacht bei RT gerührt. Die entstandene hellgraue Suspension wird wässrig aufgearbeitet. Säulenchromatographische Aufreinigung (Hexan, Silicagel, $R_f = 0.63$) liefert 0.45 g einer farblosen Flüssigkeit. Ausbeute: 0.9 mmol 1,8-Bis(dibutylgermyl)naphthalin (0.45 g, 16 %).

Elementaranalyse: $C_{26}H_{44}Ge_2$, 501.91 g mol⁻¹

berechnet: C 62.22/H 8.84

gefunden: C 62.91/H 9.10

Massenspektrum (EI): 445 (25), 387 (4), 316 (7), 259 (27), 201 (100), 128 (26)

IR: $\nu(\text{Ge-H})$: 2052 cm⁻¹

¹H NMR (250.131 MHz, C₆D₆). δ 0.88 (t, ³J_{H-H} = 7.4 Hz, 12H, CH₃), 1.24-1.61 (m, 24H, CH₂), 5.35 (quint, ³J_{H-H} = 2.8 Hz, 2H, Ge-H), 7.29-7.35 (m, 2H, C-H), 7.67-7.75 (m, 4H, C-H).

¹³C NMR (62.902 MHz, C₆D₆). δ 13.9 (CH₃), 16.1 (CH₂), 26.5 (CH₂), 28.9 (CH₂), 124.6 (C-3/6), 130.9 (C-2/7), 135.1 (C-10), 135.8 (C-4/5), 139.9 (C-1/8), 142.9 (C-9).

Darstellung von 1-Dimethylsilyl-8-diphenylsilylnaphthalin (81)

Eine Suspension von 10 mmol Dilithionaphthalin-TMEDA in Hexan wird mit 50 ml Diethylether versetzt. Unter Kühlung (-20 °C) werden 10 mmol (2.18 g) Diphenylchlorsilan zugetropft. Nach Entfernen der Kühlung wird für 30 min gerührt, wobei eine Farbveränderung von braun nach dunkelgrün eintritt. Unter erneuter Kühlung werden 15 mmol (1.39 g) Dimethylchlorsilan zugegeben. Nach 10 Stunden bei Raumtemperatur werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Ether aufgenommen und wässrig aufgearbeitet. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Eluent CH₂Cl₂:Hexan = 1:9, Silicagel, R_f = 0.36) des erhaltenen Rohprodukts liefert ein Produktgemisch, woraus das gewünschte Produkt bei Abkühlen in Form einer weißen Feststoffs anfällt. Eine weitere Aufreinigung wird durch Waschen mit Hexan erreicht. Ausbeute: 2.2 mmol (0.81 g, 22 %) eines weißen Feststoffs. Aus benzolischer Lösung können durch Eindiffundieren von Pentan farblose, für die Einkristallstrukturanalyse geeignete, Kristalle erhalten werden.

Elementaranalyse: $C_{24}H_{24}Si_2$, 368.14 g mol⁻¹

berechnet: C 78.20/H 6.56

gefunden: C 78.01/H 6.31

Massenspektrum (EI): 368 (M⁺, 13), 309 (100), 275 (7), 247 (13), 231 (55), 182 (26), 135 (12), 105 (9), 78 (3)

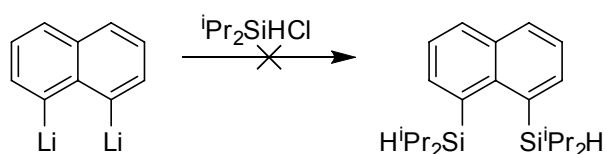
IR (KBr Pressling): $\nu(\text{Si-H})$: 2178, 2112 cm^{-1}

¹H NMR (250.131 MHz, C₆D₆). δ 0.31 (d, ³J_{H-H} = 3.4 Hz, 6H, SiMe₂), 5.42 (sept, ³J_{H-H} = 3.4 Hz, ¹J_{Si-H} = 192 Hz, 1H, Me₂Si-H), 6.46 (s, ¹J_{Si-H} = 203 Hz, 1H, Ph₂Si-H), 7.09-7.20 (m, Ar-H), 7.28-7.31 (m, 1H), 7.60-7.75 (m, 8H), 7.95-7.98 (m, 1H).

¹³C NMR (125.772 MHz, C₆D₆). δ -0.8 (SiMe₂), 124.7, 124.9, 128.4, 129.6, 131.2, 131.7, 132.4, 133.3 (C^q), 134.5 (C^q), 136.3 (C^q), 136.3, 138.7 (C^q), 140.4, 142.7 (C^q).

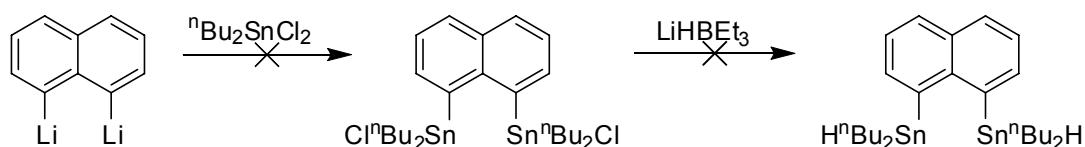
²⁹Si NMR (49.694 MHz, C₆D₆). δ -19.7, -19.5.

Versuchte Darstellung von 1,8-Bis(diisopropylsilyl)naphthalin



Eine Suspension von 10 mmol Dilithionaphthalin-TMEDA in Hexan wird mit 30ml Diethylether versetzt. Unter Kühlung (-30 °C) werden 18.3 mmol (2.75 g) Diisopropylchlorosilan zugetropft, nach 1 Stunde wird die Kühlung entfernt, für 10 Stunden bei RT gerührt, anschließend wässrig aufgearbeitet.

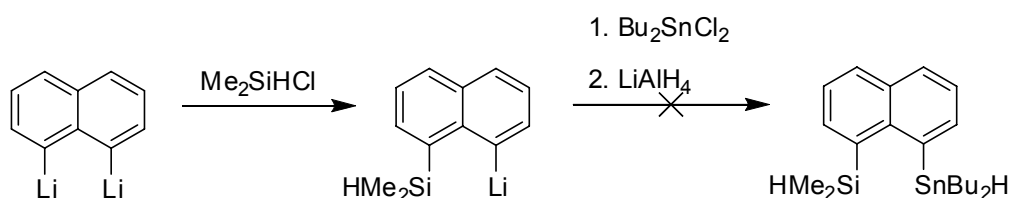
Versuchte Darstellung von 1,8-Bis(dibutylstannyl)naphthalin



Eine Suspension von 10 mmol Dilithionaphthalin-TMEDA in Hexan wird mit 30 ml Diethylether versetzt. Unter Kühlung (-20 °C) werden 22.4 mmol (6.8 g) Dibutylzinndichlorid zugegeben, die Kühlung entfernt und für 10 Stunden bei RT gerührt. Die orangefarbene

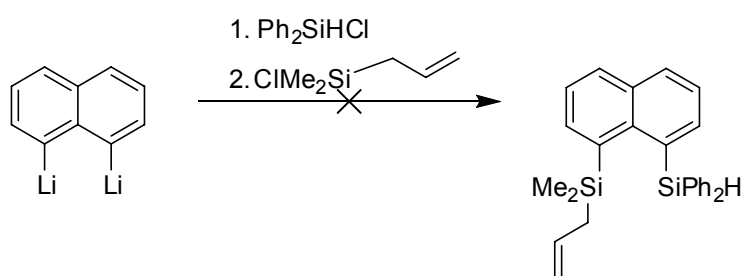
Suspension wird bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 28 mmol (28 ml) einer 1 M Lösung von Lithiumtriethylborat (LiHBEt_3) in THF versetzt, 10 Stunden bei RT gerührt, und wässrig aufgearbeitet.

Versuchte Darstellung von 1-Dimethylsilyl-8-dibutylstannyl-naphthalin



Eine Suspension von 10 mmol Dilithionaphthalin-TMEDA in Hexan wird mit 20 ml Diethylether versetzt. Unter Kühlung ($-30\text{ }^{\circ}\text{C}$) werden 8.5 mmol Dimethylchlorsilan (0.8 g) zuge tropft, sowie nach weiteren 30 min eine Lösung von 12 mmol (3.65 g) Dibutylzinn-dichlorid in 30 ml Diethylether. Die grau-gelbe Suspension wird für 30 min bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, danach wird die Kühlung entfernt. Nach 10 Stunden bei RT werden 9.2 mmol (0.35 g) Lithiumalanat zugegeben, für 4 Stunden zum Rückfluss erhitzt, danach mit 30 ml gesättigter K-Na-Tartrat Lösung versetzt, und wässrig aufgearbeitet.

Versuchte Darstellung von 1-Allyldimethylsilyl-8-diphenylsilylnaphthalin

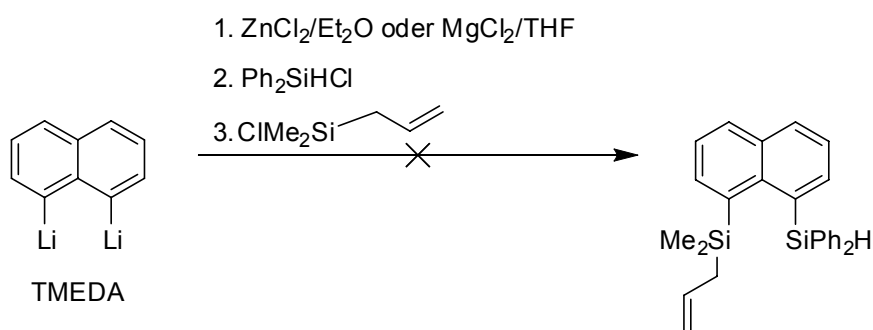


Eine Suspension von 10 mmol Dilithionaphthalin-TMEDA in Hexan wird mit 20 ml Diethylether versetzt. Unter Kühlung ($-25\text{ }^{\circ}\text{C}$) werden 8.5 mmol (1.84 g) Diphenylchlorsilan zuge tropft, die Kühlung entfernt und für 30 min gerührt. Anschließend wird wiederum auf $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt, 10 mmol (1.35 g) Allyldimethylchlorsilan zugegeben, die Kühlung entfernt und für 10 Stunden bei RT gerührt. Der Reaktionsansatz wird dann wässrig aufgearbeitet.

Versuchte Darstellung von 1,8-Bis(allyldimethylsilyl)naphthalin

Eine Suspension von 10 mmol Dilithionaphthalin-TMEDA in Hexan wird mit 20 ml Diethylether versetzt. Unter Kühlung (-30 °C) werden 19.5 mmol (2.63 g) Allyldimethylchlorosilan zugegeben, die Kühlung entfernt, für 10 Stunden bei RT gerührt, anschließend wässrig aufgearbeitet.

Versuchte Darstellung von 1-Allyldiphenylsilyl-8-dimethylsilylnaphthalin über in-situ Erzeugung einer Organomagnesiumspezies



Eine Suspension von 6 mmol Dilithionaphthalin-TMEDA in Hexan wird unter Kühlung auf -50 °C mit 25 ml einer 0.4 M Lösung von Magnesiumchlorid in THF versetzt, die Kühlung entfernt und die entstandene gelbe Lösung für 10 Stunden bei RT gerührt. Dann werden 5.2 mmol (1.35 g) Allyldiphenylchlorosilan zugegeben, für 1 Stunde bei RT und 30 min bei 50 °C gerührt. Zu der entstandenen Suspension werden nun 5.8 mmol (0.55 g) Dimethylchlorosilan zugegeben, sowie nach 10 Stunden bei RT wässrig aufgearbeitet.

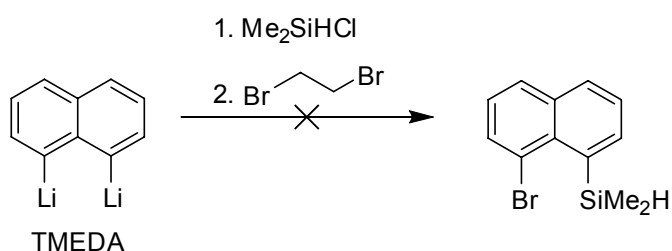
Versuchte Darstellung von 1-Allyldimethylsilyl-8-diphenylsilylnaphthalin über in-situ Erzeugung einer Organozinkspezies

Eine Suspension von 6 mmol Dilithionaphthalin-TMEDA in Hexan wird unter Kühlung auf -80 °C mit 40 ml Diethylether und 10 ml einer 1 M Lösung von Zinkchlorid in Diethylether umgesetzt. Nach 5 Stunden bei RT werden 5.4 mmol (1.18 g) Diphenylchlorosilan, nach weiteren 3 Stunden 6 mmol (0.81 g) Allyldimethylchlorosilan zugegeben, 10 Stunden bei RT gerührt, dann wässrig aufgearbeitet.

Versuchte Darstellung von 1-Allyldimethylsilyl-8-diphenylsilylnaphthalin über in-situ Erzeugung einer Organomagnesiumspezies

5 mmol (1.43 g) 1,8-Dibromnaphthalin werden in 40 ml Diethylether und 20 ml THF gelöst, auf -80 °C gekühlt und mit 11 mmol einer 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (4.5 ml) umgesetzt. Es wird für 1 Stunde bei -80 °C gerührt, dann wird die entstandene klare, gelbe Lösung mit 13 mmol einer 0.4 M Lösung von Magnesiumchlorid in THF (30 ml) versetzt, für 30 min gerührt, die Kühlung entfernt und für 3 Stunden bei RT gerührt. Anschließend werden 4.8 mmol (1.06 g) Diphenylchlorsilan zugegeben, nach weiteren 2.5 Stunden 5.12 mmol (0.69 g) Allyldimethylchlorsilan und für 10 Stunden bei RT gerührt.

Versuchte Darstellung von 1-Brom-8-dimethylsilylnaphthalin durch Metall-Halogen-Austausch



Eine Suspension von 10 mmol Dilithionaphthalin-TMEDA in Hexan wird mit 20 ml Diethylether versetzt. Unter Kühlung (-30 °C) werden 10 mmol Dimethylchlorsilan (0.95 g) zugetropft, die Kühlung entfernt und für 30 min gerührt. 12 mmol Dibromethan (2.3 g) werden bei -30 °C zugetropft. Die entstehende beige Suspension wird für 10 Stunden bei RT gerührt, danach wässrig aufgearbeitet.

Versuchte Darstellung von 1-Brom-8-dimethylsilylnaphthalin durch Metall-Halogen-Austausch

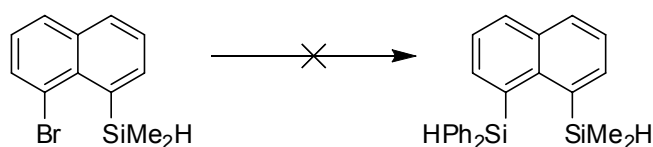
Eine Suspension von 10 mmol Dilithionaphthalin-TMEDA in Hexan wird mit 20 ml Diethylether versetzt. Unter Kühlung (-40 °C) werden 10 mmol Dimethylchlorsilan (0.95 g) zugegeben, nach 30 Minuten wird die grünliche Reaktionsmischung mit einer Suspension von

10 mmol (1.8 g) N-Bromsuccinimid (NBS) in 100 ml Diethylether versetzt. Die gelbliche Suspension wird für 3 Stunden zum Rückfluss erhitzt, danach wässrig aufgearbeitet.

Versuchte Darstellung von 1-Iod-8-dimethylsilylnaphthalin durch Metall-Halogen-Austausch

Eine Suspension von 10 mmol Dilithionaphthalin-TMEDA in Hexan wird mit 20 ml Diethylether versetzt. Unter Kühlung (-40°C) werden 11.3 mmol Dimethylchlorsilan (1.07 g) zugetropft, die Kühlung entfernt und für 30 min gerührt. Unter erneuter Kühlung (-50°C) wird eine Lösung von 12.3 mmol (3.13 g) I_2 in 140 ml Diethylether langsam zugegeben, nach 1 Stunde die Kühlung entfernt und für 10 Stunden bei RT gerührt. Die bräunliche Suspension wird mit 10 ml gesättigter Natriumthiosulfatlösung versetzt und wässrig aufgearbeitet.

Versuchte Darstellung von 1-Dimethylsilyl-8-diphenylsilylnaphthalin durch Metallierung von **84** mit *n*-Butyllithium



1.1 mmol (0.3 g) 1-Brom-8-dimethylsilylnaphthalin werden in 15 ml THF gelöst und unter Kühlung auf -90°C mit 1.2 mmol einer 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (0.5 ml) versetzt, 30 Minuten unter Kühlung gerührt, danach 1.1 mmol (0.25 g) Diphenylchlorsilan zugegeben. Die Kühlung wird entfernt, nach 10 Stunden bei RT wird wässrig aufgearbeitet.

Versuchte Darstellung von 1-Dimethylsilyl-8-diphenylsilylnaphthalin durch Metallierung von **84** mit Magnesium

4.1 mmol (0.1 g) Magnesium werden in 10 ml Diethylether vorgelegt, anschließend 1.3 mmol (0.35 g) 1-Brom-8-dimethylsilylnaphthalin gelöst in 2 ml Diethylether zugetropft. Es wird für 5 Stunden zum Rückfluss erhitzt, nach Abkühlen auf RT werden 1.3 mmol (0.28 g) Diphenylchlorsilan zugegeben. Nach 10 Stunden bei RT wird abfiltriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt.

Versuchte Darstellung von 1-Dimethylsilyl-8-diphenylsilylnaphthalin durch Metallierung von **84** mit Lithium

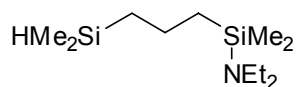
In einem Dreihalskolben werden 2.9 mmol (0.02 g) Lithium vorgelegt, 15 ml Diethylether zugegeben und eine Lösung von 1.1 mmol (0.3 g) 1-Brom-8-dimethylsilylnaphthalin in 2 ml Diethylether zugetropft. Nach 1 Stunde bei RT wird die dunkelrote Lösung mittels Teflonkanüle in einen neuen Kolben transferiert, mit Diethylether nachgewaschen und 1.3 mmol (0.28 g) Diphenylchlorsilan zugegeben. Es wird für 2 Stunden bei RT gerührt, danach wässrig aufgearbeitet.

Versuchte Darstellung von 1-Dimethylsilyl-8-diphenylsilylnaphthalin durch Metallierung von **85** mit *n*-Butyllithium

2.3 mmol (0.72 g) 1-Iod-8-dimethylsilylnaphthalin werden zusammen mit 20 ml Diethylether vorgelegt, auf -80 °C gekühlt und 2.3 mmol einer 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (0.9 ml) zugegeben. Es wird für 30 min bei dieser Temperatur gerührt, anschließend 2.8 mmol (0.62 g) Diphenylchlorsilan zugegeben. Die Kühlung wird entfernt und für 10 Stunden bei RT gerührt, anschließend wird die weiße Suspension wässrig aufgearbeitet.

Versuchte Darstellung von 1-Dimethylsilyl-8-allyldiphenylsilylnaphthalin durch Metallierung von **85** mit *n*-Butyllithium

3.6 mmol (1.05 g) 1-Iod-8-dimethylsilylnaphthalin werden zusammen mit 40 ml Diethylether vorgelegt, auf -50 °C gekühlt und 3.8 mmol einer 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (1.5 ml) zugegeben. Es wird für 1 Stunde bei dieser Temperatur gerührt, anschließend 3.7 mmol (0.8 g) Allyldiphenylchlorsilan zugegeben. Die Kühlung wird entfernt und für 10 Stunden bei RT gerührt, anschließend wird die weiße Suspension wässrig aufgearbeitet.

Darstellung des Amins 131

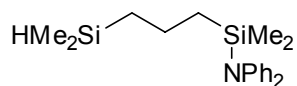
10.3 mmol Diethylamin (0.75 g) werden in 100 ml THF gelöst. Unter Kühlung (-80 °C) werden 10.7 mmol (6.7 ml) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan langsam zugetropft, 30 min gerührt, anschließend 10.0 mmol (1.95 g) des Chlorsilans **125** zugegeben. Nach weiteren 15 min wird die Kühlung entfernt, die Reaktionsmischung auf RT erwärmt und für 30 min gerührt. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Hexan versetzt und filtriert. Nach dem Entfernen des Lösemittels im Vakuum wird unter vermindertem Druck fraktionierend destilliert. Ausbeute: 7.3 mmol (1.7 g, 71 %) einer farblosen Flüssigkeit, Sdp. 50-54 °C, 0.12 mbar.

^1H NMR (500.133 MHz, CDCl_3 , T = 300 K). δ -0.01 (s, SiMe_2 , 6H), 0.04 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.7$ Hz, SiMe_2 , 6H), 0.57-0.65 (m, CH_2 , 2H), 0.95 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, CH_3 , 6H), 1.35-1.38 (m, CH_2 , 2H), 2.76 (q, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, CH_2 , 4H), 3.83 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 3.7$ Hz, $^1J_{\text{Si-H}} = 179.5$ Hz, SiMe_2H , 1H).

^{13}C NMR (62.902 MHz, CDCl_3). δ -4.4 (SiMe_2H), -1.7 (SiMe_2), 15.9 (CH_3), 18.8 (CH_2), 18.9 (CH_2), 21.2 (CH_2), 40.1 (CH_2).

^{29}Si NMR (99.367 MHz, CDCl_3 , T = 300 K). δ -14.1 (Si-H), 4.4 (Si-N).

^{15}N NMR (50.680 MHz, CDCl_3 , T = 300 K). δ -347.8.

Darstellung des Amins 126

9.2 mmol Diphenylamin (1.56 g) werden in 70 ml THF gelöst. Unter Kühlung (-50 °C) werden 9.3 mmol (5.8 ml) einer 1.6 M Lösung von Methylolithium in Diethylether langsam zugetropft, langsam auf -10 °C erwärmt, danach bei -40 °C 9.2 mmol (1.8 g) des Chlorsilans **125** zugegeben. Nach Entfernen der Kühlung wird für 10 Stunden bei RT gerührt, dann das Lösemittel im Vakuum entfernt und Pentan zugegeben. Die weißliche Suspension wird

filtriert, das Filtrat im Vakuum eingengt und fraktionierend destilliert (0.2 mbar, 135-140 °C). Ausbeute: 5.5 mmol (1.8 g, 60 %) einer farblosen Flüssigkeit.

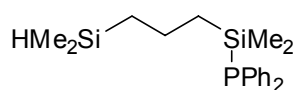
^1H NMR (500.133 MHz, C_6D_6 , $T = 300\text{ K}$). δ 0.00 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.3\text{ Hz}$, SiMe_2 , 6H), 0.18 (s, SiMe_2 , 6H), 0.55-0.59 (m, CH_2 , 2H), 0.88-0.91 (m, CH_2 , 2H), 1.41-1.46 (m, CH_2 , 2H), 4.08 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 3.3\text{ Hz}$, Si-H), 6.86-6.89 (m, Ar-H, 2H), 6.91-6.93 (m, Ar-H, 4H), 7.08-7.12 (m, Ar-H, 4H).

^{13}C NMR (62.902 MHz, C_6D_6). δ -4.3 (SiMe_2), -0.3 (SiMe_2), 18.6 (CH_2), 18.8 (CH_2), 21.3 (CH_2), 122.1, 124.5, 129.2, 148.6 (C^q).

^{29}Si NMR (49.695 MHz, C_6D_6). δ -14.4 (Si-H), 5.6 (SiMe_2).

^{15}N NMR (50.68 MHz, C_6D_6 , $T = 300\text{ K}$). δ -294.2.

Darstellung des Phosphans 127



Zu 70 mmol fein geraspelttem Lithium (0.5 g) werden 70 ml THF und 10 mmol (2.6 g) Triphenylphosphan gegeben. Das Anspringen der Reaktion ist nach wenigen Minuten an einer Gelbfärbung der Reaktionsmischung zu erkennen, welche bald in eine tiefrote Färbung übergeht. Nach 6 Stunden bei RT wird zur Abtrennung überschüssigen Lithiums mittels Teflonkanüle in einen weiteren Dreihalskolben transferiert, unter Eisbadkühlung 10 mmol (0.9 g) *t*-Butylchlorid zugegeben. Bei der anschließenden Zugabe von 10 mmol (1.94 g) Chlorsilan **125** verschwindet die intensive Färbung und es bildet sich ein weißer Niederschlag. Nach 20 min bei RT wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und Hexan zugegeben. Die weißliche Suspension wird filtriert, das Filtrat im Vakuum eingengt und fraktionierend destilliert (0.015 mbar, 118-119 °C). Ausbeute: 6.1 mmol (2.1 g, 62 %) einer farblosen Flüssigkeit.

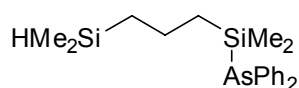
^1H NMR (250.131 MHz, CDCl_3). δ 0.00 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.6\text{ Hz}$, SiMe_2H , 6H), 0.15 (d, $^3J_{\text{H-P}} = 4.8\text{ Hz}$, SiMe_2P , 6H), 0.55-0.62 (m, CH_2 , 2H), 0.71-0.79 (m, CH_2 , 2H), 1.35-1.43 (m, CH_2 , 2H), 3.79 (sept, SiH, $^3J_{\text{H-H}} = 3.6\text{ Hz}$, $^1J_{\text{Si-H}} = 180.5\text{ Hz}$, 1H), 7.23-7.31 (m, Ph-H), 7.38-7.45 (m, Ph-H).

^{13}C NMR (62.902 MHz, CDCl_3). δ -4.5 (SiMe₂H), -2.9 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 12.6$ Hz, SiMe₂P), 18.6 (CH₂), 19.0 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 4.4$ Hz, CH₂), 19.5 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 11.1$ Hz, CH₂), 127.4, 128.3 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 6.7$ Hz), 133.8 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 17.1$ Hz), 135.7 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 14.8$ Hz, C^q).

^{29}Si NMR (49.695 MHz, CDCl_3). δ -14.4 (Si-H), 2.5 (Si-P, $J = 21.7$ Hz).

^{31}P NMR (161.951 MHz, CDCl_3). δ - 56.7.

Darstellung des Arsans **128**

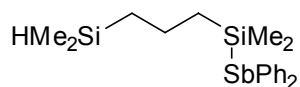


Zu 20 mmol fein geraspeltem Lithium (0.14 g) werden 20 ml THF und 10 mmol (3.06 g) Triphenylarsan gegeben. Das Anspringen der Reaktion ist nach wenigen Minuten an einer Gelbfärbung der Reaktionsmischung zu erkennen, welche bald in eine rotbraune Färbung übergeht. Nach 2 Stunden bei RT wird zur Abtrennung überschüssigen Lithiums mittels Teflonkanüle in einen weiteren Dreihalskolben transferiert, unter Eisbadkühlung 10 mmol (0.9 g) *t*-Butylchlorid zugetropft. Bei der anschließenden Zugabe einer Lösung von 10 mmol (1.94 g) Chlorsilan **125** in 5 ml THF verschwindet die intensive Färbung und es bildet sich ein weißer Niederschlag. Nach 20 min bei RT wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und Pentan zugegeben. Die weißliche Suspension wird filtriert, das Filtrat im Vakuum eingengt und fraktionierend destilliert (0.2 mbar, 195-200 °C). Ausbeute: 5.7 mmol (2.2 g, 57 %) einer farblosen Flüssigkeit.

^1H NMR (250.131 MHz, CDCl_3). δ -0.03 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.3$ Hz, SiMe₂H, 6H), 0.15 (SiMe₂), 0.52-0.60 (m, CH₂, 2H), 0.72-0.79 (m, CH₂, 2H), 1.16-1.42 (m, CH₂, 2H), 3.77 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 3.3$ Hz, SiMe₂H, 1H), 7.19-7.25 (m, Ph-H, 6H), 7.38-7.47 (m, Ph-H, 4H).

^{13}C NMR (62.902 MHz, CDCl_3). δ -4.3 (SiMe₂H), -2.6 (SiMe₂), 18.5 (CH₂), 19.2 (CH₂), 20.0 (CH₂), 127.2, 128.5, 134.3, 137.2 (C^q).

^{29}Si NMR (49.695 MHz, CDCl_3). δ -14.4 (Si-H), 5.7 (Si-As).

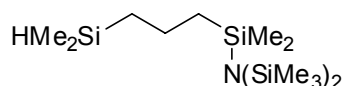
Darstellung des Stibans 129

Zu 20 mmol fein geraspelttem Lithium (0.14 g) werden 20 ml THF und 10 mmol (3.53 g) Triphenylstiban gegeben. Das Anspringen der Reaktion ist nach wenigen Minuten an einer Gelbfärbung der Reaktionsmischung zu erkennen, welche bald in ein dunkles Rot übergeht. Nach 2 Stunden bei RT wird zur Abtrennung überschüssigen Lithiums mittels Teflonkanüle in einen weiteren Dreihalskolben transferiert, unter Eisbadkühlung 10 mmol (0.9 g) *t*-Butylchlorid zugetropft. Bei der anschließenden Zugabe einer Lösung von 10 mmol (1.94 g) Chlorsilan **125** in 5 ml THF verschwindet die intensive Färbung und es bildet sich ein schwarzer Niederschlag. Nach 20 min bei RT wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und Pentan zugegeben. Die Suspension wird filtriert, das Filtrat im Vakuum eingeeengt und fraktionierend destilliert (0.2 mbar, 160 °C). Ausbeute: 4.4 mmol (1.9 g, 44 %) einer gelben Flüssigkeit.

^1H NMR (250.131 MHz, CDCl_3). δ 0.00 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.7$ Hz, SiMe_2H , 6H), 0.23 (SiMe_2), 0.55-0.62 (m, CH_2 , 2H), 0.80-0.87 (m, CH_2 , 2H), 1.31-1.45 (m, CH_2 , 2H), 3.78 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 3.7$ Hz, SiMe_2H , 1H), 7.22-7.25 (m, Ph-H, 6H), 7.47-7.51 (m, Ph-H, 4H).

^{13}C NMR (62.902 MHz, CDCl_3). δ -4.4 (SiMe_2H), -1.6 (SiMe_2), 18.6 (CH_2), 19.8 (CH_2), 21.1 (CH_2), 127.6, 128.7, 132.1 (C^q), 137.4.

^{29}Si NMR (49.695 MHz, CDCl_3). δ -14.4 (Si-H), 2.3 (Si-Sb).

Darstellung des Amins 134

10 mmol Hexamethyldisilazan (1.61 g) werden in 30 ml trockenem THF gelöst und auf -30 °C gekühlt. Nach Zugabe von 10 mmol (6.3 ml) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan wird für 20 min gerührt, anschließend 10 mmol (1.95 g) des Chlorsilans **125** zugetropft. Die Kühlung wird entfernt und 10 Stunden bei RT gerührt. Anschließend wird die trübe Suspension bis fast zur Trockene eingeeengt, Hexan zugegeben, abfiltriert und wiederum

eingengt. Die erhaltene gelbe Flüssigkeit wird im Ölpumpenvakuum fraktionierend (0.06 mbar) destilliert. Ausbeute: 7.5 mmol (2.4 g, 75 %) einer gelben Flüssigkeit, Siedepunkt 72 °C.

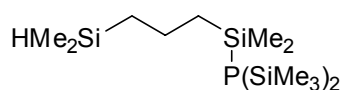
^1H NMR (500.133 MHz, C_6D_6 , T = 300 K). δ 0.12 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.9$ Hz, SiMe_2H , 6H), 0.29 (s, SiMe_2NR_2 , 6H), 0.29 (N(SiMe_3)₂, 18H), 0.71-0.75 (m, CH_2 , 2H), 0.82-0.86 (m, CH_2 , 2H), 1.51-1.56 (m, CH_2 , 2H), 4.19 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 3.9$ Hz, $^1J_{\text{Si-H}} = 180.8$ Hz, 1H).

^{13}C NMR (125.773 MHz, C_6D_6 , T = 300 K). δ -4.2 (SiMe_2), 4.1 (SiMe_2), 5.8 (SiMe_3), 19.0 (CH_2), 19.5 (CH_2), 25.2 (CH_2).

^{29}Si NMR (99.357 MHz, C_6D_6 , T = 300 K). δ -14.4 (Si-H), 2.0 (SiMe_3), 2.7 (SiMe_2).

^{15}N NMR (50.68 MHz, C_6D_6 , T = 300 K). δ -347.9.

Darstellung des Phosphans 133



11.4 mmol Tris(trimethylsilyl)phosphan (2.54 g) werden in 20 ml trockenem THF gelöst und auf -30 °C gekühlt. Nach Zugabe von 12.6 mmol (7.8 ml) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan wird für 4 Stunden gerührt, anschließend die Kühlung entfernt. Nach 15 Stunden bei RT werden unter erneuter Kühlung auf -30 °C 11.4 mmol (2.22 g) des Chlorsilans **125** zugetropft. Die Kühlung wird entfernt und 10 Stunden bei RT gerührt. Anschließend wird die weißliche Suspension bis fast zur Trockene eingengt, Hexan zugegeben, abfiltriert und wiederum eingengt. Die erhaltene gelbe Flüssigkeit wird im Ölpumpenvakuum fraktionierend (0.2 mbar) destilliert. Ausbeute: 6.2 mmol (2.1 g, 54 %) einer farblosen Flüssigkeit, Siedepunkt 98 °C.

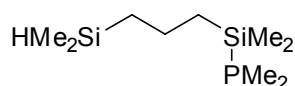
^1H NMR (500.133 MHz, C_6D_6 , T = 300 K). δ 0.10 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.9$ Hz, SiMe_2H , 6H), 0.36-0.37 (m, SiMe_2 , SiMe_3 , 24H), 0.70-0.74 (m, CH_2 , 2H), 0.92-0.96 (m, CH_2 , 2H), 1.58-1.62 (m, CH_2 , 2H), 4.18 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 3.9$ Hz, $^1J_{\text{Si-H}} = 180.3$ Hz, 1H).

^{13}C NMR (125.773 MHz, C_6D_6 , $T = 300\text{ K}$). δ -4.3 (SiMe_2), 2.1 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 9.1\text{ Hz}$, SiMe_2), 4.3 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 11.4\text{ Hz}$, SiMe_3), 18.9 (CH_2), 19.7 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 4.7\text{ Hz}$, CH_2), 24.3 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 11.5\text{ Hz}$, CH_2).

^{29}Si NMR (99.357 MHz, C_6D_6 , $T = 300\text{ K}$). δ -14.4 (Si-H), 2.3 (d, $^1J_{\text{Si-P}} = 27.3\text{ Hz}$, SiMe_3), 3.6 (d, $^1J_{\text{Si-P}} = 28.4\text{ Hz}$, SiMe_2).

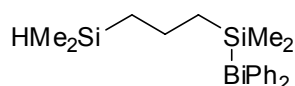
^{31}P NMR (121.476 MHz, C_6D_6). δ -255.0.

Versuchte Darstellung des Phosphans **132**



Zu 35 mmol fein geraspelttem Lithium (0.24 g) werden 40 ml THF und 10 mmol (1.38 g) Dimethylphenylphosphan gegeben. Das Anspringen der Reaktion ist nach etwa 20 Minuten an einer tiefroten Färbung der Reaktionsmischung zu erkennen. Nach 10 Stunden bei RT wird zur Abtrennung überschüssigen Lithiums mittels Teflonkanüle in einen weiteren Dreihalskolben transferiert, unter Eisbadkühlung 10 mmol (0.9 g) *t*-Butylchlorid zugetropft. Bei der anschließenden Zugabe von 10 mmol (1.94 g) Chlorsilan **125** verschwindet die intensive Färbung. Nach 20 min bei RT wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und Hexan zugegeben. Die weißliche Suspension wird filtriert und das Filtrat im Vakuum eingengt.

Versuchte Darstellung des Bismutans



Zu 35.7 mmol fein geraspelttem Lithium (0.25 g) werden 40 ml THF und 10.3 mmol (4.55 g) Triphenylbismutan gegeben. Das Anspringen der Reaktion ist nach wenigen Minuten an einer tiefroten Färbung der Reaktionsmischung zu erkennen. Nach 2 Stunden bei RT wird zur Abtrennung überschüssigen Lithiums mittels Teflonkanüle in einen weiteren Dreihalskolben transferiert, unter Eisbadkühlung 10 mmol (0.9 g) *t*-Butylchlorid zugetropft. Bei der anschließenden Zugabe von 10.3 mmol (2.0 g) Chlorsilan **125** verschwindet die intensive

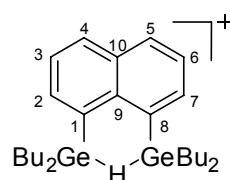
Färbung, es fällt ein schwarzer Niederschlag aus. Nach 20 min bei RT wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und Hexan zugegeben. Die Suspension wird filtriert und das Filtrat im Vakuum eingengt.

9.2.2.2 Synthese und weitere Umsetzungen der Kationen

Allgemeines Vorgehen bei der Synthese der Kationen mittels Hydridabstraktion.

In Zweihalschlenkrohren werden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss äquimolare Mengen (0.5 mmol) des Hydridabstraktionsreagenzes Trityl TFPFB und des jeweiligen Vorläufermoleküls vorgelegt. Anschließend werden mittels Vakuumtransfer etwa 1-2 ml Lösemittel (Benzol- d_6 , Toluol- d_8 bzw. Benzol oder Toluol) einkondensiert. Mittels Schutzgasüberdruck wird über einen Teflonschlauch unter Rühren die Lösung des Hydridabstraktionsreagenzes in das andere Schlenkrohr transferiert. Nach wenigen Minuten bei Raumtemperatur wird die überstehende nicht-ionische Phase, welche überwiegend Triphenylmethan enthält, abgetrennt, und die untere ionische Phase mittels NMR spektroskopischer Methoden charakterisiert. Eine Abtrennung des auch in der ionischen Phase vorhandenen Triphenylmethans kann durch Waschen mit Pentan erfolgen. Dabei werden die jeweiligen Kationensalze in hohen Ausbeuten als glasartige, amorphe, bräunliche Feststoffe erhalten.

Charakterisierung des Germylkations 13



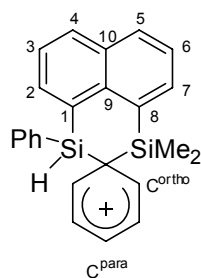
^1H NMR (250.131 MHz, C_6D_6). δ 0.79 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, 12H, CH_3), 1.13-1.45 (m, CH_2 , 24H), 1.91 (s, 1H, GeHGe), 7.17-7.21 (m, 2H, H2/7), 7.32-7.39 (m, 2H, H3/6), 7.70-7.74 (m, 2H, H4/5).

^1H NMR (250.131 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$). δ 0.68 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, 12H, CH_3), 1.04-1.37 (m, CH_2 , 24H), 1.87 (s, 1H, GeHGe), 7.10-7.12 (m, 2H, H2/7), 7.23-7.26 (m, 2H, H3/6), 7.59-7.62 (m, 2H, H4/5).

^{13}C NMR (62.902 MHz, C_6D_6). δ 13.0 (CH_3), 19.4 (CH_2), 25.6 (CH_2), 26.9 (CH_2), 126.4 ($\text{C}3/6$), 131.5 ($\text{C}10$), 132.4 ($\text{C}2/7$), 133.4 ($\text{C}4/5$), 134.9 ($\text{C}1/8$), 138.5 ($\text{C}9$).

^{13}C NMR (62.902 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$). δ 13.1 (CH_3), 19.5 (CH_2), 25.7 (CH_2), 27.1 (CH_2), 126.5 ($\text{C}3/6$), 131.6 ($\text{C}10$), 132.6 ($\text{C}2/7$), 133.6 ($\text{C}4/5$), 135.1 ($\text{C}1/8$), 138.7 ($\text{C}9$).

Charakterisierung des Benzeniumions 75

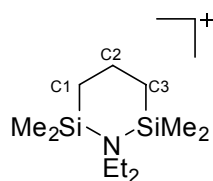


^1H NMR (250.131 MHz, C_6D_6). δ -0.55 (s, 3H, SiMe), 0.37 (s, 3H, SiMe), 5.35 (s, 1H, Si-H , $^1J_{\text{Si-H}} = 233.4$ Hz), 6.67-7.34 (m, Ar-H), 7.60-7.63 (m, 2H, Ar-H), 7.72-7.79 (m, Ar-H), 8.08-8.11 (m, 2H, Ar-H).

^{13}C NMR (62.902 MHz, C_6D_6). δ -2.4 (SiMe), 1.0 (SiMe), 95.2 (C^{ipso} , C^{q}), 121.9 (C^{q}), 125.7 (C^{q}), 125.9, 126.0, 126.1, 128.2, 128.3, 128.5 (C^{q}), 129.5, 132.5, 133.3 (C^{q}), 133.8, 134.2, 134.4, 134.5, 134.7, 136.3, 138.1, 139.3 (C^{q}), 153.0 (C^{para}), 165.0 (C^{ortho}), 165.7 (C^{ortho}).

^{29}Si NMR (49.694 MHz, C_6D_6). δ -13.5 (Si-H), 12.9 (SiMe_2).

Charakterisierung des Ammoniumions 135

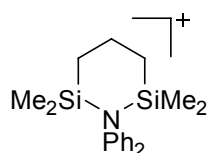


^1H NMR (500.133 MHz, C_6D_6 , $T = 300$ K). δ -0.19 (s, SiMe_2 , 12H), 0.28-0.30 (m, CH_2 , 4H), 0.59 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, CH_3 , 6H), 1.32-1.38 (m, CH_2 , 2H), 2.19 (q, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, CH_2 , 4H).

^{13}C NMR (62.902 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3/\text{CD}_3\text{CN}$). δ -2.3 (SiMe_2), 11.7 (CH_3), 16.1 (C2), 18.0 (C1/3), 49.3 (CH_2).

^{29}Si NMR (99.367 MHz, C_6D_6 , $T = 300$ K). δ 38.9.

Charakterisierung des Ammoniumions 117



^1H NMR (500.133 MHz, C_6D_6 , $T = 300$ K). δ -0.08 (s, SiMe_2 , 12H), 0.66-0.68 (m, CH_2 , 4H), 1.56-1.58 (m, CH_2 , 2H), 6.67-6.69 (m, Ar-H), 6.97-7.06 (m, Ar-H).

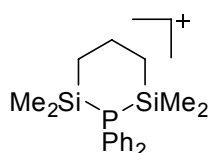
^{13}C NMR (62.902 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, 263 K). δ 0.2 (SiMe_2), 15.9 (CH_2), 18.1 (CH_2), 125.7, 130.1, 143.1 (C^q).

Das im ^{13}C NMR Spektrum fehlende Signal konnte aufgrund von Signalüberlagerungen mit Lösemittelrestsignalen nicht zweifelsfrei zugeordnet werden.

^{29}Si NMR (99.367 MHz, C_6D_6 , $T = 300$ K). δ 44.0.

^{15}N NMR (50.68 MHz, C_6D_6 , $T = 300$ K). δ -79.0.

Charakterisierung des Phosphoniumions 118



Das präparative Vorgehen entspricht dem in der allgemeinen Synthesvorschrift beschriebenen. Durch Kristallisation des Rohprodukts aus Hexafluorbenzol bei 8°C konnten farblose, für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden.

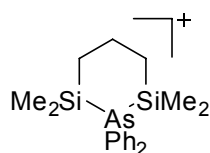
^1H NMR (250.131 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$). δ -0.05 (d, $^3\text{J}_{\text{H-P}} = 7.0$ Hz, SiMe_2 , 12H), 0.57-0.66 (m, CH_2 , 4H), 1.47-1.55 (m, CH_2 , 2H), 6.86-7.16 (m, Ph-H).

^{13}C NMR (62.902 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$). δ -4.4 (d, $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 8.1$ Hz, SiMe_2), 16.3 (d, $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 11.3$ Hz, CH_2), 16.9 (CH_2), 118.9 (d, $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 47.4$ Hz, C^{q}), 130.9 (d, $^3\text{J}_{\text{C-P}} = 11.1$ Hz), 133.5 (d, $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 8.0$ Hz), 133.5 (CH).

^{29}Si NMR (49.695 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$). δ 8.6 (Si-P, $^1\text{J}_{\text{Si-P}} = 11.3$ Hz).

^{31}P NMR (161.951 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$). δ -51.3.

Charakterisierung des Arsoniumions 119

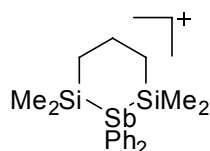


^1H NMR (250.131 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$). δ 0.01 (s, SiMe_2 , 12H), 0.59-0.63 (m, CH_2 , 4H), 1.47-1.53 (m, CH_2 , 2H), 6.89-6.92 (m, Ph-H), 7.08-7.19 (m, Ph-H).

^{13}C NMR (62.902 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$). δ -4.0 (SiMe_2), 16.5 (CH_2), 17.0 (CH_2), 122.1 (C^{q}), 131.1, 132.3, 133.0.

^{29}Si NMR (99.367 MHz, C_6D_6). δ 17.7.

Charakterisierung des Stiboniumions 120



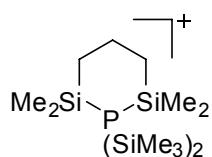
^1H NMR (250.131 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, $T = 283$ K). δ 0.10 (s, SiMe_2), 0.57-0.61 (m, CH_2 , 4H), 1.43-1.52 (m, CH_2 , 4H), 6.89-7.14 (m, Ph-H).

^{13}C NMR (62.902 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, $T = 283$ K). δ -2.8 (SiMe_2), 16.9 (CH_2), 18.5 (CH_2), 118.7 (C^{q}), 131.2, 136.2.

Das im ^{13}C NMR Spektrum fehlende Signal konnte aufgrund von Signalüberlagerungen nicht zugeordnet werden.

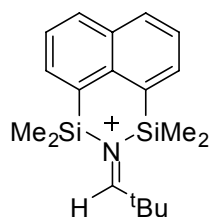
^{29}Si NMR (49.695 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, $T = 283\text{ K}$). δ 17.7.

Charakterisierung des Phosphoniumions 122



^1H NMR (500.133 MHz, C_6D_6 , $T = 300\text{ K}$). δ 0.13-0.22 (m, SiMe_2 , SiMe_3 , 32H), 0.55-0.59 (m, CH_2 , 4H), 0.57-0.62 (m, CH_2 , 2H).

Darstellung und Charakterisierung des Iminiumions 141



Zu 0.4 mmol des Hydroniumions **11** in C_6D_6 werden bei RT unter Rühren 0.4 mmol *t*-Butylnitril (0.033 g) zugetropft und für 30 min auf $70\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt.

Zur Hydrolyse wird mit 1 ml Wasser versetzt, für 30 min auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und die organische Phase abgetrennt.

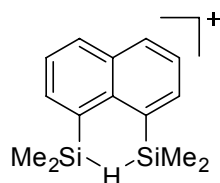
^1H NMR (250.131 MHz, C_6D_6). δ 0.22 (s, 6H, SiMe_2), 0.39 (s, 6H, SiMe_2), 0.92 (s, 9H, CH_3), 7.35-7.40 (m, Ar-H), 7.71-7.78 (m, Ar-H), 8.32 (s, 1H, $^+\text{N}=\text{CH}$).

^{13}C NMR (62.902 MHz, C_6D_6). δ -2.2 (SiMe_2), -3.3 (SiMe_2), 26.2 (CH_3), 25.6/26.2 (CH_3), 29.1/42.2 (C^q), 126.1, 126.4, 131.6 (C^q), 132.8, 133.0 (C^q), 133.7, 134.6, 134.7, 138.4 (C^q), 206.5 ($\text{C}^{\text{iminium}}$).

Das fehlende Kohlenstoffatom C^q konnte aufgrund von Signalüberlagerungen nicht zugeordnet werden.

^{29}Si -NMR (49.694 MHz, C_6D_6). δ 11.3, 24.1.

Darstellung und Charakterisierung des Hydroniumions **11**

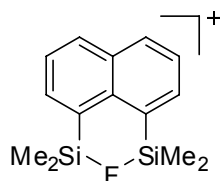


- A) Zu einer Lösung von 0.5 mmol (0.122 g) 1,8-Bis(dimethylsilyl)naphthalin in Benzol wird unter Rühren eine Lösung von 0.5 mmol (0.460 g) $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{TPFPB}$ in Benzol zugegeben. Der Reaktionsverlauf kann über das Verschwinden der charakteristisch orangenen Farbe des Tritylkations verfolgt werden. Nach wenigen Minuten bei RT wird aufgehört zu rühren, und nach vollständiger Phasentrennung die untere, ionische Phase abgetrennt und mittels NMR Spektroskopie charakterisiert.
- B) Zu 0.5 mmol einer Lösung von **12**-TPFPB in Benzol werden 1.4 mmol (0.167 g) Triethylsilan zugegeben und für 1 h auf 50 °C erwärmt. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum und mehrmaligem waschen mit Pentan werden 0.45 mmol (0.460 g) **11**-TPFPB erhalten.

Durch Kristallisation des Rohprodukts aus Hexafluorbenzol bei 7 °C werden farblose, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **11**-TPFPB erhalten.

Die NMR spektroskopische Charakterisierung wurde bereits in der vorangegangenen Arbeit beschrieben.^{69,134}

Darstellung und Charakterisierung des Fluoroniumions **12**



- A) Eine Lösung von 0.3 mmol (0.275 g) $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{TPFPB}$ in Benzol wird zu einer Lösung von 0.3 mmol **11**-TPFPB in Benzol zugegeben und unter Rühren für 9 h auf 75 °C

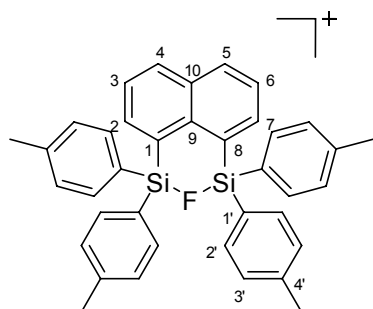
erwärmt. Nach erfolgter Phasentrennung wird die untere, ionische Phase abgetrennt und mittels NMR Spektroskopie charakterisiert.

- B) Eine Lösung von 0.5 mmol des Salzes **11**-TPFPB in Benzol wird auf 8 °C gekühlt, danach langsam mit 0.17 mmol (0.025 g) α,α,α -Benzotrifluorid versetzt. Nach Entfernen der Kühlung wird die entstandene tiefrote Lösung für 30 min bei RT gerührt. Wird aufgehört zu rühren, setzt eine Phasentrennung ein. Die untere, ionische Phase wird abgetrennt und mittels NMR Spektroskopie charakterisiert.
- C) Eine Lösung von 0.5 mmol des Salzes **11**-TPFPB in Benzol wird bei RT mit 0.5 mmol (0.062 g) 1-Fluordecan versetzt. Anschließend wird für 3 h auf 60 °C erwärmt.
- D) Eine Lösung von 0.5 mmol des Salzes **11**-TPFPB in Benzol wird bei RT mit 0.5 mmol (0.122 g) des Arylfluorids **155** versetzt und für 3 h auf 60 °C erwärmt. Anschließend wird die untere Phase abgetrennt und NMR spektroskopisch charakterisiert.

Farblose, für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **12**-TPFPB können durch Umkristallisation des Rohproduktes in Toluol bei -35 °C erhalten werden.

Die NMR spektroskopische Charakterisierung wurde bereits in der vorangegangenen Arbeit beschrieben.^{69,134}

Darstellung und Charakterisierung des Fluoroniumions **157**



Eine Lösung von 0.3 mmol des Salzes **17**-TPFPB in Benzol wird unter Kühlung auf 7 °C mit 0.14 mmol (0.02 g) α,α,α -Benzotrifluorid versetzt. Nach Entfernen der Kühlung wird noch für 1 h auf 60 °C erwärmt. Anschließend wird die untere Phase abgetrennt und NMR spektroskopisch charakterisiert.

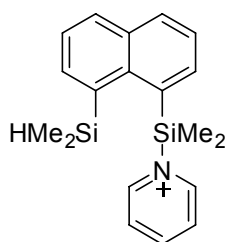
^1H NMR (250.131 MHz, C_6D_6). δ 2.13 (s, CH_3 , 12 H), 6.93-6.96 (m, Ar-H, 8H), 7.16-7.20 (m, Ar-H, 8H), 7.27-7.34 (m, 2H), 7.45-7.43 (m, 2H), 7.89-7.92 (m, 2H).

^{13}C NMR (62.902 MHz, C_6D_6). δ 21.4 (CH_3), 120.4 (d, $^2J_{\text{C-F}} = 19.8$ Hz, $\text{C1}'$), 122.7 (d, $^2J_{\text{C-F}} = 14.4$ Hz, C1/8), 126.4 (d, $^5J_{\text{C-F}} = 1.8$ Hz, C3/6), 130.2 ($\text{C3}'$), 135.6 (C10), 136.9 ($\text{C2}'$), 137.8 (d, $^4J_{\text{C-F}} = 5.6$ Hz, C2/7), 136.9 (d, $^1J_{\text{C-F}} = 248.8$ Hz, CF , $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$), 138.8 (d, $^1J_{\text{C-F}} = 245.9$ Hz, CF , $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$), 146.1 ($\text{C4}'$), 149.1 (d, $^1J_{\text{C-F}} = 241.6$ Hz, CF , $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$).

^{29}Si NMR (49.694 MHz, C_6D_6). δ 40.2 (d, $^1J_{\text{Si-F}} = 253$ Hz, Si-F).

^{19}F NMR (235.325 MHz, C_6D_6). δ -166.7 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 18$ Hz, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$), -162.7 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 20$ Hz, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$), -132.0 (m, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$), -131.1 (d, $^1J_{\text{Si-F}} = 253$ Hz, Si-F).

Darstellung und Charakterisierung des Silylpyridiniumions 159



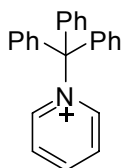
Zu einer Mischung aus 0.3 mmol **11**-TPFPB und 0.3 mmol $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{TPFPB}$ in C_6D_6 werden 0.6 mmol (0.048 g) Pyridin gegeben. Nach der NMR-spektroskopischen Charakterisierung erfolgt eine weitere Umsetzung mit einer Lösung von 0.3 mmol $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{TPFPB}$ in C_6D_6 sowie weiteren 0.4 mmol (0.04 g) Pyridin.

^1H -NMR (250.131 MHz, C_6D_6). δ -0.03 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.3$ Hz, 6H, Me_2SiH), 0.51 (s, 6H, SiMe_2), 4.38 (m, 1H, Si-H, $^1J_{\text{Si-H}} = 172.2$ Hz), 6.50-6.52 (m, Ar-H), 6.57-6.61 (m, Ar-H), 6.69-6.72 (m, Ar-H), 7.50-7.72 (m, Ar-H).

^{13}C -NMR (62.902 MHz, C_6D_6). δ -3.0 (SiMe_2), 0.6 (SiMe_2), 124.4, 126.4, 127.0 (C^q), 128.4, 132.4, 134.4 (C^q), 135.1, 136.0 (C^q), 136.6, 138.7, 140.3 (C^q), 144.4, 145.3.

^{29}Si NMR (49.694 MHz, C_6D_6). δ -18.0 (Si-H), 26.1.

Charakterisierung des Tritylkation-Pyridin Komplexes 160



^{13}C -NMR (62.902 MHz, C_6D_6). δ 90.1 ($\text{Ph}_3\text{C-Py}$), 126.7, 129.3, 129.8, 130.1, 138.2 (C^{q}), 143.1, 145.8.

9.2.2.3 Katalytische C-F Aktivierung

9.2.2.3.1 Katalytische C-F Aktivierung in Abwesenheit von Benzol

Das prinzipielle Vorgehen bei Katalyseexperimenten zur Umsetzung von Organofluoriden in Abwesenheit von Benzol besteht darin, dass eine auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte Mischung aus den Substraten, also den Organofluoriden, und Triethylsilan, zu 0.05 bis 0.1 mmol des jeweiligen Kationsalzes (**11**-TPFPB, **17**-TPFPB) zugegeben und auf Raumtemperatur erwärmt wird. Im Anschluss daran wird eine Charakterisierung mittels GC-MS und NMR Spektroskopie vorgenommen. Sowohl die Anwendung eines Überschusses Organofluorid als auch eines Überschusses Triethylsilan war Gegenstand der Arbeiten.

Umsetzung von 1-Fluordecan

Eine auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte Mischung aus 2 mmol (0.320 g) Fluordecan und 3 mmol (0.350 g) Triethylsilan wird zu 0.1 mmol des Hydroniumsalzes **11**-TPFPB (bzw. 2.4 mmol Fluordecan und 3.1 mmol Triethylsilan zu 0.05 mmol **17**-TPFPB) gegeben. Bei Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur ist eine heftige Reaktion zu beobachten. Nach 30 min bei Raumtemperatur wird eine kleine Menge aus der Reaktionsmischung entnommen und mittels GC-MS und mittels ^{13}C , ^{19}F und ^{29}Si NMR Spektroskopie charakterisiert.

GC-MS: Et_3SiH : 116 (7), 87 (100), 59 (86)

Et_3SiF :134 (15), 105 (100), 77 (70)

n-Decan: 142 (11), 99 (8), 85 (34), 71 (43), 57 (100), 43 (92)

1-Fluordecane: 111 (11), 97 (22), 85 (22), 69 (34), 57 (72), 43 (100)

^{13}C NMR (62.902 MHz, C_6D_6). δ 2.8 (Et_3SiH , CH_2), 5.2 (d, $^2\text{J}_{\text{C-F}} = 13.9$ Hz, Et_3SiF , CH_2), 6.2 (d, $^3\text{J}_{\text{C-F}} = 1.9$ Hz, Et_3SiF , CH_3), 8.4 (Et_3SiH , CH_3), 14.3 (*n*- $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$), 23.1 (*n*- $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$), 29.8 (*n*- $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$), 30.1 (*n*- $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$), 32.3 (*n*- $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$).

^{19}F NMR (235.325 MHz, C_6D_6). δ -217.7 ($\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{-F}$), -175.2 (Et_3SiF).

^{29}Si NMR (49.694 MHz, C_6D_6). δ -0.2 (Et_3SiH), 31.6 (d, $^1\text{J}_{\text{Si-F}} = 288.6$ Hz, Et_3SiF).

Umsetzung von Fluorocyclohexan

Eingesetzt wird eine Mischung aus 2.3 mmol (0.23 g) Fluorocyclohexan und 2.7 mmol (0.31 g) Triethylsilan, welche bei 0 °C zu 0.1 mmol **17**-TPFPB gegeben wird.

Mittels GC-MS konnte lediglich $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-SiEt}_3$ nachgewiesen werden, das leicht flüchtige C_6H_{12} konnte erst mittels ^{13}C NMR Spektroskopie als Hauptprodukt identifiziert werden.

GC-MS: $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-SiEt}_3$: 197 (60), 169 (100), 141 (83), 139 (33), 113 (27)

^{13}C NMR (69.902 MHz, C_6D_6). 2.3 ($\text{Et}_3\text{Si-C}_6\text{H}_{11}$, CH_2), 5.1 (d, $^2\text{J}_{\text{C-F}} = 13.2$ Hz, Et_3SiF , CH_2), 6.2 (Et_3SiF , CH_3), 8.0 ($\text{Et}_3\text{Si-C}_6\text{H}_{11}$, CH_3), 24.0 ($\text{Et}_3\text{Si-C}_6\text{H}_{11}$), 27.2 (cyclo- C_6H_{12}), 27.5 ($\text{Et}_3\text{Si-C}_6\text{H}_{11}$), 28.3 ($\text{Et}_3\text{Si-C}_6\text{H}_{11}$), 28.7 ($\text{Et}_3\text{Si-C}_6\text{H}_{11}$).

9.2.2.3.2 Katalytische C-F Aktivierung in Anwesenheit von Benzol

Umsetzung von Fluordecane

Zu einer Lösung von 2 mmol (0.32 g) Fluordecane und 3 mmol (0.35 g) Triethylsilan in 0.6 ml Benzol werden unter Kühlung (-20 °C) 0.1 mmol **11**-TPFPB in Benzol zugegeben. Nach dem Auftauen der Reaktionsmischung ist eine heftige Wärmeentwicklung zu beobachten.

GC-MS: $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$: 218 (10), 161 (13), 147 (15), 105 (13), 91 (100)

$C_6H_5-C_{10}H_{21}$: 218 (10), 175 (13), 133 (23), 119 (5), 105 (8), 91 (100)

$C_6H_5-C_{10}H_{21}$ (2-Nonyl-2-Methylbenzol): 218 (11), 189 (14), 119 (36), 105 (10), 91 (100)

$C_6H_5-C_{10}H_{21}$ (2-Decylbenzol): 218 (14), 105 (100), 91 (15)

$C_6H_4-(C_{10}H_{21})_2$: 358 (100)

$C_6H_3-(C_{10}H_{21})_3$: 498 (100)

Umsetzung von Fluorcyclohexan

Eingesetzt wird eine Mischung aus 2 mmol (0.206 g) Fluorcyclohexan und 3 mmol (0.35 g) Triethylsilan, die mit 0.1 mmol **11**-TPFPB in 1 ml Benzol versetzt wird.

Die Charakterisierung mittels GC-MS zeigt die Bildung verschiedener cyclohexyl-substituierter Benzolderivate.

GC-MS: $C_6H_5-C_6H_{12}$: 160 (94), 117 (85), 104 (100), 91 (37)

$C_6H_4-(C_6H_{12})_2$: 242 (100), 199 (16), 171 (40), 159 (31), 143 (27), 129 (61), 117 (30), 105 (22), 91 (19)

$C_6H_4-(C_6H_{12})_2$: 242 (100), 186 (27), 173 (20), 159 (89), 129 (20), 117 (57), 91 (26)

$C_6H_4-(C_6H_{12})_2$: 242 (100), 186 (22), 173 (12), 159 (83), 129 (25), 117 (68), 91 (26)

$C_6H_3-(C_6H_{12})_3$: 324 (100), 253 (10), 2416 (22), 212 (26), 187 (8), 159 (9), 129 (15), 117 (13), 83 (14)

$C_6H_3-(C_6H_{12})_3$: 324 (100), 255 (15), 241 (31), 173 (24), 159 (27), 129 (10), 117 (17), 83 (17)

$C_6H_2-(C_6H_{12})_4$: 406 (100), 363 (3), 335 (3), 323 (5), 294 (8), 269 (3), 199 (3), 171 (3), 155 (3), 141 (3), 83 (7)

Umsetzung von 1-Fluoradamantan

Eingesetzt wird eine Mischung aus 2 mmol (0.31 g) 1-Fluoradamantan und 2.8 mmol (0.32 g) Et₃SiH in 1 ml Benzol, zu der 0.1 mmol **17**-TPFPB in Benzol zugegeben wird.

Mittels GC-MS konnte gezeigt werden, dass Adamantan das Hauptprodukt bildet.

GC-MS: Adamantan: 136 (100), 121 (10), 107 (12), 93 (47), 79 (53), 67 (16)

1-Adamantylbenzol: 212 (4), 155 (100), 128 (8), 115 (9), 94 (14)

¹³C NMR (125.772 MHz, C₆D₆). δ 28.7 (CH, Adamantan), 38.0 (CH₂, Adamantan), 29.3 (CH, 1-Adamantylbenzol), 37.0 (CH₂, 1-Adamantylbenzol), 43.4 (CH₂, 1-Adamantylbenzol).

Aufgeführt sind lediglich die für die Identifizierung charakteristischen Signale des Adamantylgerüsts.

²⁹Si NMR (99.357 MHz, C₆D₆). δ 31.8 (d, ¹J_{Si-H} = 288.1 Hz, Et₃SiF).

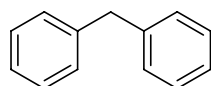
¹⁹F NMR (282.368 MHz, C₆D₆). δ -175.2 (Et₃SiF).

Umsetzung von Benzyltrifluorid

Zu einer auf -50 °C gekühlten Mischung aus 1.1 mmol (0.162 g) Benzyltrifluorid und 4.8 mmol (0.56 g) Triethylsilan wird 0.1 mmol **11**-TPFPB in 1 ml Benzol zugegeben. Beim Auftauen färbt sich unter starker Wärmeentwicklung der Reaktionsansatz gelb.

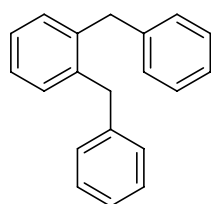
Wie die Charakterisierung mittels GC-MS zeigte, sind die Hauptprodukte benzylsubstituierte Benzolderivate. Auf der Grundlage der zu Verfügung stehenden Daten konnte allerdings nicht zwischen dem *meta*- (**178**) und *para*-Isomer (**179**) unterschieden werden.

GC-MS:

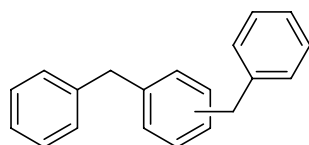


176

168 (100), 152 (17), 128 (3), 115 (5), 91 (14)



258 (60), 180 (100), 167 (59), 152 (18), 115(5), 91
(16)



258 (55), 167 (100), 152 (9), 91 (14)

258 (54), 167 (100), 152 (10), 91 (9)

meta **178**
para **179**

9.2.2.3.3 C-C Kreuzkupplung

Umsetzung von Trimethyl(phenylethynyl)silan mit Fluordecan in Abwesenheit von Benzol

Eine Mischung aus 2 mmol (0.32 g) Fluordecan und 2 mmol (0.349 g) Trimethyl(phenylethynyl)silan werden zu 0.17 mmol **11**-TPFPB gegeben. Unter starker Wärmeentwicklung entsteht eine schwarze, hochviskose Flüssigkeit, welche mit Hexan extrahiert wird. Der Überstand wird eingengt und mittels GC-MS charakterisiert.

GC-MS: $C_6H_5-C\equiv C-C_{10}H_{21}$: 242 (M^+ , 6), 185 (32), 171 (49), 143 (60), 129 (100), 115 (67), 105 (13), 91 (75)

$C_6H_5-C\equiv C-C_{10}H_{21}$: 242 (M^+ , 6), 199 (25), 157 (65), 143 (46), 129 (100), 115 (86), 91 (51)

$C_6H_5-C\equiv C-C_{10}H_{21}$: 242 (M^+ , 6), 213 (23), 143 (71), 129 (100), 115 (52), 91 (57)

$C_6H_5-C_{10}H_{21}$: 218 (10), 161 (13), 147 (15), 105 (13), 91 (100)

$C_6H_5-C_{10}H_{21}$: 218 (10), 175 (13), 133 (23), 119 (5), 105 (8), 91 (100)

$C_6H_5-C_{10}H_{21}$ (2-Nonyl-2-Methylbenzol): 218 (11), 189 (14), 119 (36), 105 (10), 91 (100)

$C_6H_5-C_{10}H_{21}$ (2-Decylbenzol): 218 (14), 105 (100), 91 (15)

^{19}F NMR (282.368 MHz, C_6D_6). δ -157.2 ($^1J_{\text{Si-F}} = 275.8$ Hz, Me_3SiF).

Umsetzung von Trimethyl(phenylethynyl)silan mit Fluordecen in Anwesenheit von Benzol

Zu einer Lösung von 1.2 mmol (0.216 g) Trimethyl(phenylethynyl)silan und 1.6 mmol (0.262 g) Fluordecen in 1 ml Benzol wird 0.1 mmol **11**-TPFPB in 1 ml Benzol gegeben. Die Reaktionsmischung färbt sich unter Wärmeentwicklung schnell schwarz.

GC-MS: $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$: 218 (10), 161 (13), 147 (15), 105 (13), 91 (100)

$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$: 218 (10), 175 (13), 133 (23), 119 (5), 105 (8), 91 (100)

$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$ (2-Nonyl-2-Methylbenzol): 218 (11), 189 (14), 119 (36), 105 (10), 91 (100)

$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$ (2-Decylbenzol): 218 (14), 105 (100), 91 (15)

$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$ (*n*-Decylbenzol): 218 (26), 133 (8), 105 (8), 91 (100)

$\text{C}_6\text{H}_4\text{-(C}_{10}\text{H}_{21})_2$: 358 (100)

Umsetzung von Trimethylphenylsilan mit Fluordecen

Eine Mischung aus 2.06 mmol (0.33 g) 1-Fluordecen und 2 mmol (0.315 g) Phenyltrimethylsilan wird unter Eiskühlung zu 0.1 mmol **11**-TPFPB zugegeben. Nach dem Abklingen der unter heftiger Wärmeentwicklung verlaufenden Reaktion wird die schwärzliche Reaktionsmischung noch 2 Stunden bei RT gerührt.

GC-MS: $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$: 218 (10), 161 (13), 147 (15), 105 (13), 91 (100)

$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$: 218 (10), 175 (13), 133 (23), 119 (5), 105 (8), 91 (100)

$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$ (2-Nonyl-2-Methylbenzol): 218 (11), 189 (14), 119 (36), 105 (10), 91 (100)

$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$ (2-Decylbenzol): 218 (14), 105 (100), 91 (15)

$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$ (*n*-Decylbenzol): 218 (26), 133 (8), 105 (8), 91 (100)

$C_6H_4-(C_{10}H_{21})_2$: 358 (100)

$C_6H_3-(C_{10}H_{21})_3$: 498 (100)

Umsetzung von Trimethylphenylsilan mit Fluorcyclohexan

Eine auf 0 °C gekühlte Mischung aus 3.4 mmol (0.35 g) Fluorcyclohexan und 3.5 mmol (0.525 g) Phenyltrimethylsilan werden zu 0.1 mmol **11**-TPFPB, welches auf -196 °C gekühlt ist, zugegeben. Bei Auftauen des Reaktionsansatzes erfolgt eine sofortige heftige Reaktion. Die nicht-ionische Phase wird abgetrennt, der Rückstand mit Pentan gewaschen, die vereinigten organischen Phasen unter vermindertem Druck eingengt.

Aus Pentan können bei -25 °C von **181** farblose, für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden.

GC-MS: $C_6H_5-C_6H_{12}$: 160 (94), 117 (85), 104 (100), 91 (37)

$C_6H_4-(C_6H_{12})_2$: 242 (100), 199 (16), 171 (40), 159 (31), 143 (27), 129 (61), 117 (30), 105 (22), 91 (19)

$C_6H_4-(C_6H_{12})_2$: 242 (100), 186 (27), 173 (20), 159 (89), 129 (20), 117 (57), 91 (26)

$C_6H_4-(C_6H_{12})_2$: 242 (100), 186 (22), 173 (12), 159 (83), 129 (25), 117 (68), 91 (26)

$C_6H_3-(C_6H_{12})_3$: 324 (100), 253 (10), 241 (22), 212 (26), 187 (8), 159 (9), 129 (15), 117 (13), 83 (14)

$C_6H_3-(C_6H_{12})_3$: 324 (100), 255 (15), 241 (31), 173 (24), 159 (27), 129 (10), 117 (17), 83 (17)

$C_6H_2-(C_6H_{12})_4$: 406 (100), 363 (3), 335 (3), 323 (5), 294 (8), 269 (3), 199 (3), 171 (3), 155 (3), 141 (3), 83 (7)

1,2,4,5-Tetracyclohexylbenzol: Ausbeute 0.025 g (0.06 mmol)

^{13}C NMR (125.772 MHz, CD_2Cl_2). δ 26.8 (CH_2), 27.7 (CH_2), 35.2 (CH_2), 39.4 (CH), 123.5 (CH), 142.2 (C^q).

Umsetzung von Trimethylphenylsilan mit 1-Fluoradamantan

Eine Lösung von 2 mmol (0.31 g) 1-Fluoradamantan in 3.5 ml (3.06 g) Phenyltrimethylsilan wird unter Eiskühlung zu 0.1 mmol **11**-TPFPB zugegeben. Unter merklicher Wärmeentwicklung färbt sich die farblose Lösung sehr schnell braun.

GC-MS: Me₃Si-C₆H₄-adamantyl: 212 (67), 165 (100), 181 (18), 165 (24), 155 (7), 135 (23), 119 (16), 105 (35), 93 (14)

C₆H₅-adamantyl: 212 (4), 155 (100), 128 (8), 115 (9), 94 (14)

9.2.2.3.4 Umsetzung komplexerer Substrate

Umsetzung von Hexafluorpropylmethylether (**173**)

Zu einer auf -30 °C gekühlten Lösung von 0.93 mmol Hexafluorpropylmethylether (0.17 g) und 4.5 mmol (0.52 g) Triethylsilan in 0.6 ml Toluol werden 0.15 mmol **11**-TPFPB in Benzol zugegeben. Nach 2 h bei RT, Zugabe von weiteren 1.9 mmol (0.22 g) Triethylsilan, gefolgt von weiteren 60 min bei RT ist der eingesetzte Hexafluorpropylmethylether vollständig umgesetzt, entstehende Produkte konnten nicht identifiziert werden.

Umsetzung von 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan („Freon[®] 113“, **174**)

Zu einer auf -15 °C gekühlten Lösung von 2 mmol 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan (0.375 g) und 3 mmol (0.35 g) Triethylsilan in 0.6 ml Toluol werden 0.1 mmol **11**-TPFPB in Benzol zugegeben.

Umsetzung von Dichloroctafluorbutan (**175**)

Zu einer auf -30 °C gekühlten Lösung von 0.6 mmol Dichloroctafluorbutan (0.17 g) und 5 mmol (0.58 g) Triethylsilan in 0.6 ml Toluol werden 0.15 mmol **11**-TPFPB in Benzol zugegeben. Die Bildung von Triethylfluorsilan konnte nicht beobachtet werden.

Umsetzung von 1,3-Bis(trimethylsilyl)-2-fluorbenzol (155)

Zu einer Mischung aus 1.5 mmol (0.386 g) 1,3-Bis(trimethylsilyl)-2-fluorbenzol (**155**) und 2 mmol (0.240 g) in 0.8 ml Benzol werden 0.16 mmol **11**-TPFPB in Benzol zugegeben. Die Reaktion läuft unter merklicher Wärmeentwicklung ab, nach 2 h bei RT wird die Reaktionsmischung mittels GC-MS und NMR Spektroskopie charakterisiert.

9.2.3 Kristallographischer Anhang

Tabelle 9-4: Kristalldaten von **11**-TPFPB.

Bezeichnung	au87	
Summenformel	$C_{44}H_{19}BF_{26}Si_2$	
Molmasse [$g\ mol^{-1}$]	1108.58	
Temperatur [K]	173(2)	
Wellenlänge [\AA]	0.71073	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, $P2_1/c$	
Gitterkonstanten	$a = 14.9808(8)\ \text{\AA}$ $b = 10.7169(4)\ \text{\AA}$ $c = 27.4162(17)\ \text{\AA}$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 93.974(5)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$4391.0(4)\ \text{\AA}^3$	
Z	4	
Berechnete Dichte	$1.677\ Mg/m^3$	
Absorptionskoeffizient	$0.226\ mm^{-1}$	
F(000)	2200	
Kristallgröße	$0.17 \times 0.17 \times 0.09\ mm^3$	
Gemessener Θ -Bereich	2.48 bis 26.06° .	
Anzahl der gemessenen Reflexe	69772	
Unabhängige Reflexe	8603 [R(int) = 0.0951]	
Transmission, max – min	0.9799 - 0.9626	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	8603 / 0 / 661	
Goodness-of-fit an F^2	1.060	
Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.0753$, $wR2 = 0.1143$	
R-Werte (für alle Daten)	$R1 = 0.1416$, $wR2 = 0.1325$	

Restelektronendichte (max., min.)	0.286, -0.257 e Å ⁻³
-----------------------------------	---------------------------------

Tabelle 9-5: Kristalldaten von **17-TPFPB**.

Bezeichnung	au91	
Summenformel	C ₈₃ H ₃₅ BF ₄₁ Si ₂	
Molmasse [g mol ⁻¹]	1878.10	
Temperatur [K]	173(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P-1	
Gitterkonstanten	a = 13.1319(15) Å	α = 1.468(10)°
	b = 13.4079(15) Å	β = 8.749(10)°
	c = 22.577(3) Å	γ = 90.850(9)°
Zellvolumen	3926.9(8) Å ³	
Z	2	
Berechnete Dichte	1.588 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.189 mm ⁻¹	
F(000)	1870	
Kristallgröße	0.47 x 0.26 x 0.13 mm ³	
Gemessener Θ-Bereich	3.45 bis 25.80°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	50932	
Unabhängige Reflexe	14806 [R(int) = 0.0834]	
Transmission, max – min	0.9758 - 0.9163	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	14806 / 0 / 1152	
Goodness-of-fit an F ²	0.965	
Endgültige R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.0801, wR2 = 0.1602	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.1793, wR2 = 0.2001	
Restelektronendichte (max., min.)	0.505, -0.367 e Å ⁻³	

Tabelle 9-6: Kristalldaten von **81**.

Bezeichnung	au80	
Summenformel	C ₂₄ H ₂₄ Si ₂	
Molmasse [g mol ⁻¹]	368.61	
Temperatur [K]	173(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P2 ₁ /n	
Gitterkonstanten	a = 9.2685(5) Å b = 18.2355(8) Å c = 12.6036(7) Å	α = 90° β = 104.078(4)° γ = 90°
Zellvolumen	2066.23(18) Å ³	
Z	4	
Berechnete Dichte	1.185 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.176 mm ⁻¹	
F(000)	784	
Kristallgröße	0.25 x 0.24 x 0.19 mm ³	
Gemessener Θ-Bereich	2.23 bis 25.52°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	30649	
Unabhängige Reflexe	3805 [R(int) = 0.0455]	
Transmission, max – min	0.9673 - 0.9572	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	3805 / 0 / 243	
Goodness-of-fit an F ²	1.086	
Endgültige R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.0411, wR2 = 0.1011	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0449, wR2 = 0.1034	
Restelektronendichte (max., min.)	0.285, -0.277 e Å ⁻³	

Tabelle 9-7: Kristalldaten von **118-TPFPB**.

Bezeichnung	au94
Summenformel	C ₄₃ H ₂₈ BF ₂₀ PSi ₂
Molmasse [g mol ⁻¹]	1022.61
Temperatur [K]	173(2)

Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P2 ₁ /c	
Gitterkonstanten	a = 15.7053(13) Å b = 15.1729(8) Å c = 18.6678(16) Å	α = 90° β = 92.505(7)° γ = 90°
Zellvolumen	4444.2(6) Å ³	
Z	4	
Berechnete Dichte	1.528 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.232 mm ⁻¹	
F(000)	2056	
Kristallgröße	0.49 x 0.48 x 0.46 mm ³	
Gemessener Θ-Bereich	2.49 bis 25.07°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	23277	
Unabhängige Reflexe	7819 [R(int) = 0.0875]	
Transmission, max – min	0.9007 - 0.8948	
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	7819 / 0 / 605	
Goodness-of-fit an F ²	1.014	
Endgültige R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.0596, wR2 = 0.1487	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0756, wR2 = 0.1587	
Restelektronendichte (max., min.)	0.591, -0.419 e Å ⁻³	

Tabelle 9-8: Kristalldaten von **12-TPFPB**.

Bezeichnung	au74	
Summenformel	C ₄₅ H ₂₆ BF ₂₁ Si ₂	
Molmasse [g mol ⁻¹]	1032.65	
Temperatur [K]	173(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P-1	
Gitterkonstanten	a = 10.3520(10) Å b = 13.8604(13) Å c = 15.6453(15) Å	α = 85.862(8)° β = 85.879(8)° γ = 4.786(7)°
Zellvolumen	2157.2(4) Å ³	

Z	2
Berechnete Dichte	1.590 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.208 mm ⁻¹
F(000)	1036
Kristallgröße	0.33 x 0.30 x 0.26 mm ³
Gemessener Θ -Bereich	3.85 bis 25.40°
Anzahl der gemessenen Reflexe	26358
Unabhängige Reflexe	7842 [R(int) = 0.0540]
Transmission, max – min	0.9479 - 0.9346
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	7842 / 0 / 623
Goodness-of-fit an F ²	0.914
Endgültige R-Werte (I>2 σ (I))	R1 = 0.0334, wR2 = 0.0812
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0493, wR2 = 0.0856
Restelektronendichte (max., min.)	0.233, -0.238 e Å ⁻³

Tabelle 9-9: Kristalldaten von **181**.

Bezeichnung	RPTCHB	
Summenformel	C ₃₀ H ₄₆	
Molmasse [g mol ⁻¹]	406.67	
Temperatur [K]	153(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P-1	
Gitterkonstanten	a = 6.0703(10) Å	α = 91.38(3)°
	b = 10.083(2) Å	β = 94.74(3)°
	c = 10.608(3) Å	γ = 106.17(2)°
Zellvolumen	620.7(2) Å ³	
Z	1	
Berechnete Dichte	1.088 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.060 mm ⁻¹	
F(000)	226	
Kristallgröße	0.40 x 0.12 x 0.06 mm ³	

Gemessener Θ -Bereich	2.79 bis 26.29°
Anzahl der gemessenen Reflexe	7965
Unabhängige Reflexe	2303 [R(int) = 0.1028]
Transmission, max – min	0.9964 - 0.9763
Verwendete Daten / Restraints / Parameterzahl	2303 / 0 / 136
Goodness-of-fit an F^2	0.641
Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.0351, wR2 = 0.0656
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.1240, wR2 = 0.0799
Restelektronendichte (max., min.)	0.151, -0.178 e \AA^{-3}

9.3 Abkürzungsverzeichnis

A	Julg Parameter
AIM	<i>Atoms-In-Molecules</i>
bcp	bindungskritischer Punkt
Bu	Butyl
C^q	Kohlenstoffatom, quartär
Cy	Cyclohexyl
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
δ	NMR chemische Verschiebung
$\delta(A,B)$	Delokalisierungsindex
ϵ	Bindungselliptizität
E	Element der Gruppe 14
E_N	Elektronegativität
E_A	Elektronenaffinität
GIAO	gauge independent atomic orbital
$H(r)$	lokale Energiedichte
$\lambda(A)$	Lokalisierungsindex
Me	Methyl
Mes	Mesityl
NBS	N-Bromsuccinimid
NBO	Natural Bond Orbital
NICS	kernunabhängige chemische Verschiebung
NMR	Kernmagnetische Resonanz
Np	Neopentyl
ν	Wellenzahl
PES	Potentialhyperfläche, potential energy surface
Pn	Pnictogen, Element der Gruppe 15
Ph	Phenyl
Py	Pyridin
$q(\Omega)$	atomare Ladung

$\rho(r)$	Elektronendichte
$-\nabla^2\rho$	Laplace-Feld
RT	Raumtemperatur
R_f	Retentionsfaktor
σ	Abschirmungskonstante
$\Sigma\alpha$	Winkelsumme
THF	Tetrahydrofuran
Tip	2,4,6-Triisopropylphenyl
TMEDA	N,N,N,N-Tetramethylethyldiamin
TMS	Tetramethylsilan
TPFPB	Tetrakis(pentafluorophenyl)borat, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$
Tr	Triel, Element der Gruppe 13

9.4 Literaturverzeichnis

- (1) Norris, J. F. *Am. Chem. J.* **1901**, *25*, 117.
- (2) Kehrmann, F.; Wentzel, F. *Chem. Ber.* **1901**, *34*, 3815.
- (3) Baeyer, A.; Villiger, V. *Chem. Ber.* **1902**, *35*, 1189.
- (4) Baeyer, A. *Chem. Ber.* **1905**, *38*, 569.
- (5) Gomberg, M. *Chem. Ber.* **1902**, *35*, 2397.
- (6) Werner, A. *Chem. Ber.* **1901**, *34*, 3300.
- (7) Walden, P. *Chem. Ber.* **1902**, *35*, 2018.
- (8) Meerwein, H.; Emster, K. v. *Chem. Ber.* **1922**, *55*, 2500.
- (9) Olah, G. A. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1519.
- (10) Olah, G. A. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5943.
- (11) Laube, T. *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 368.
- (12) Laube, T. *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 580.
- (13) Laube, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9224.
- (14) Hollenstein, S.; Laube, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7240.
- (15) Prakash, G. K. S.; Keyaniyan, S.; Aniszfeld, R.; Heiliger, L.; Olah, G. A.; Stevens, R. C.; Choi, H. K.; Bau, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5123.
- (16) Kira, M.; Hino, T.; Sakurai, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6697.
- (17) Xie, Z.; Liston, D. J.; Jelínek, T.; Mitro, V.; Bau, R.; Reed, C. A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 384.
- (18) Lambert, J. B.; Zhang, S. H.; Stern, C. L.; Huffman, J. C. *Science* **1993**, *260*, 1917.
- (19) Crestoni, M. E.; Fornarini, S. *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1157.
- (20) Lambert, J. B.; Zhang, S. Z.; Ciro, S. M. *Organometallics* **1994**, *13*, 2430.
- (21) Olah, G. A.; Rasul, G.; Li, X. Y.; Buchholz, H. A.; Sandford, G.; Prakash, G. K. S. *Science* **1994**, *263*, 983.
- (22) Pauling, L. *Science* **1994**, *263*, 983.
- (23) Reed, C. A.; Xie, Z. W. *Science* **1994**, *263*, 985.
- (24) Schleyer, P. V. R.; Buzek, P.; Müller, T.; Apeloig, Y.; Siehl, H.-U. *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1558.

-
- (25) Reed, C. A.; Xie, Z. W.; Bau, R.; Benesi, A. *Science* **1993**, *262*, 402.
- (26) Lambert, J. B.; Kania, L.; Zhang, S. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1191.
- (27) Reed, C. A. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 325.
- (28) Lickiss, P. D. In *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*; Rappoport, Z., Apeloig, Y., Eds.; Wiley: New York, 1998; Vol. 2, pp 557.
- (29) Maerker, C.; Schleyer, P. v. R. In *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*; Rappoport, Z., Apeloig, Y., Eds.; Wiley: New York, 1998; Vol. 2, pp 513.
- (30) Müller, T. In *Advances in Organometallic Chemistry, Vol 53*; Elsevier Academic Press Inc: San Diego, 2005; Vol. 53, pp 155.
- (31) Kochina, T. A.; Vrazhnov, D. V.; Sinotova, E. N.; Voronkov, M. G. *Russ. Chem. Rev.* **2006**, *75*, 95.
- (32) Apeloig, Y.; Merin-Aharoni, O.; Danovich, D.; Ioffe, A.; Shaik, S. *Isr. J. Chem.* **1993**, *33*, 387.
- (33) Mayr, H.; Basso, N.; Hagen, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3060.
- (34) Corey, J. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3237.
- (35) Lambert, J. B.; Zhang, S. H. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1993**, 383.
- (36) Lambert, J. B.; Zhao, Y. *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 389.
- (37) Kraka, E.; Sosa, C. P.; Gräfenstein, J.; Cremer, D. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *279*, 9.
- (38) Müller, T.; Zhao, Y.; Lambert, J. B. *Organometallics* **1998**, *17*, 278.
- (39) Kim, K.-C.; Reed, C. A.; Elliott, D. W.; Mueller, L. J.; Tham, F.; Lin, L.; Lambert, J. B. *Science* **2002**, *297*, 825.
- (40) Sekiguchi, A.; Fukawa, T.; Lee, V. Y.; Nakamoto, M.; Ichinohe, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 1143.
- (41) Sekiguchi, A.; Fukawa, T.; Lee, V. Y.; Nakamoto, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9250.
- (42) Lee, V. Y.; Sekiguchi, A. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 410.
- (43) Lambert, J. B.; Lin, L.; Keinan, S.; Müller, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6022.
- (44) Corey, E. J.; Cywin, C. L.; Roper, T. D. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 6907.
- (45) Furuta, K.; Maruyama, T.; Yamamoto, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1041.
- (46) Kitamura, M.; Suga, S.; Kawai, K.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6071.
- (47) Furuta, K.; Shimizu, S.; Miwa, Y.; Yamamoto, H. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1481.
- (48) Hawkins, J. M.; Loren, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7794.
- (49) Corey, E. J.; Loh, T. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8966.
- (50) Corey, E. J.; Imwinkelried, R.; Pikul, S.; Xiang, Y. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5493.

-
- (51) Ikeda, K.; Achiwa, K.; Sekiya, M. *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 4707.
- (52) Guanti, G.; Narisano, E.; Banfi, L. *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 4331.
- (53) Ishihara, K.; Funahashi, M.; Hanaki, N.; Miyata, M.; Yamamoto, H. *Synlett* **1994**, 963.
- (54) Okamoto, Y.; Nakano, T. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 349.
- (55) Hayashi, T.; Sawamura, M.; Ito, Y. *Tetrahedron* **1992**, *48*, 1999.
- (56) Sawamura, M.; Ito, Y.; Hayashi, T. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 2723.
- (57) Johannsen, M.; Jørgensen, K. A.; Helmchen, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7637.
- (58) Olah, G. A.; Rasul, G.; Prakash, G. K. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9615.
- (59) Brelière, C.; Carré, F.; Corriu, R.; Man, M. W. C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2333.
- (60) Belzner, J.; Schaer, D.; Kneisel, B. O.; Herbst-Irmer, R. *Organometallics* **1995**, *14*, 1840.
- (61) Benin, V. A.; Martin, J. C.; Willcott, M. R. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 2133.
- (62) Chauhan, M.; Chuit, C.; Corriu, R. J. P.; Mehdi, A.; Reyé, C. *Organometallics* **1996**, *15*, 4326.
- (63) Steinberger, H.-U.; Müller, T.; Auner, N.; Maerker, C.; Schleyer, P. v. R. *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 667.
- (64) Müller, T.; Bauch, C.; Ostermeier, M.; Bolte, M.; Auner, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2158.
- (65) Meyer, R.; Werner, K.; Müller, T. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1163.
- (66) Duttwyler, S.; Do, Q.-Q.; Linden, A.; Baldrige, K. K.; Siegel, J. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 1719.
- (67) Müller, T. *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3123.
- (68) Fry, J. L.; Ott, R. A. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 602.
- (69) Panisch, R. Diplomarbeit, Johann Wolfgang Goethe Universität Frankfurt/Main, 2004.
- (70) Stock, A. *The Hydrides Of Boron And Silicon*; Cornell University Press: New York, 1933.
- (71) Lipscomb, W. N. *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 257.
- (72) Lipscomb, W. N. *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 685.
- (73) Holleman, A. F.; Wiberg, N. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*; 101 ed.; de Gruyter: Berlin, New York, 1995.
- (74) *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*; 87. ed.; CRC, Taylor & Francis: Boca Raton, London, New York, 2006.
- (75) Bauschlicher, C. W. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 6429.
- (76) Andrews, L.; Wang, X. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 1706.

-
- (77) Beachley, O. T.; Chao, S. H. L.; Churchill, M. R.; See, R. F. *Organometallics* **1992**, *11*, 1486.
- (78) Barone, V.; Orlandini, L.; Adamo, C. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 13185.
- (79) Russell, D. K. *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *112*, 131.
- (80) Downs, A. J.; Greene, T. M.; Collin, S. E.; Whitehurst, L. A.; Brain, P. T.; Morrison, C. A.; Pulham, C. R.; Smart, B. A.; Rankin, D. W. H.; Keys, A.; Barron, A. R. *Organometallics* **2000**, *19*, 527.
- (81) Uhl, W. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *570*, 37.
- (82) Baxter, P. L.; Downs, A. J.; Goode, M. J.; Rankin, D. W. H.; Robertson, H. E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 2873
- (83) Uhl, W.; Cuypers, L.; Geiseler, G.; Harms, K.; Massa, W. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1001.
- (84) Hibbs, D. E.; Hursthouse, M. B.; Jones, C.; Smithies, N. A. *Organometallics* **1998**, *17*, 3108.
- (85) Kuemmel, C.; Meller, A.; Noltemeyer, M. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1996**, *51*, 209.
- (86) Katz, H. E. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5027.
- (87) Katz, H. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1420.
- (88) Raghavachari, K.; Schleyer, P. v. R.; Spitznagel, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5917.
- (89) Staab, H. A.; Saupe, T. *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 895.
- (90) Pozharskii, A. F.; Ozeryanskii, V. A. In *Chemistry of Anilines*; Rappoport, Z., Ed. 2007; Vol. 2, pp 931.
- (91) Gabbaï, F. P. *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2318.
- (92) Melaimi, M.; Gabbaï, F. P. In *Advances in Organometallic Chemistry*; Elsevier Academic Press Inc: San Diego, 2005; Vol. 53, pp 61.
- (93) Kaufmann, D. E.; Otten, A. *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1917.
- (94) Schmidtchen, F. P.; Berger, M. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1609.
- (95) Altman, L. J.; Laungani, P.; Gunnarsson, G.; Wennerstrom, H.; Forsen, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 8264.
- (96) Goebbert, D. J.; Hernandez, H.; Francisco, J. S.; Wenthold, P. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11684.
- (97) Bader, R. F. W. *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 9.
- (98) Bader, R. F. W. *Atoms In Molecules: A Quantum Theory*; Clarendon Press: Oxford, 1990.
- (99) Cremer, D.; Kraka, E. *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 612.
- (100) Bader, R. F. W.; Stephens, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 7391.

-
- (101) Bader, R. F. W.; Johnson, S.; Tang, T. H.; Popelier, P. L. A. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 15398.
- (102) Bader, R. F. W.; Streitwieser, A.; Neuhaus, A.; Laidig, K. E.; Speers, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4959.
- (103) Fradera, X.; Austen, M. A.; Bader, R. F. W. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 304.
- (104) Fradera, X.; Poater, J.; Simon, S.; Duran, M.; Solà, M. *Theor. Chem. Acc.* **2002**, *108*, 214.
- (105) Wrackmeyer, B.; Tok, O. L.; Bubnov, Y. N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 124.
- (106) Koch, U.; Popelier, P. L. A. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9747.
- (107) Parthasarathi, R.; Subramanian, V.; Sathyamurthy, N. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 3349.
- (108) Grabowski, S. J. *J. Phys. Org. Chem.* **2004**, *17*, 18.
- (109) Popelier, P. L. A.; Logothetis, G. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *555*, 101.
- (110) Scherer, W.; McGrady, G. S. *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1816.
- (111) Saunders, M.; Kronja, O. In *Carbocation Chemistry*; Olah, G. A., Prakash, G. K. S., Eds.; Wiley: Hoboken, 2004, pp 213.
- (112) Sun, F.; Sorensen, T. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 77.
- (113) McMurry, J. E.; Lectka, T.; Hodge, C. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8867.
- (114) McMurry, J. E.; Lectka, T. *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 47.
- (115) DuPré, D. B. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 622.
- (116) Saunders, M.; Stofko, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 252.
- (117) Okazawa, N. E.; Sorensen, T. S. *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 2180.
- (118) Siehl, H.-U.; Walter, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 76.
- (119) Siehl, H. U. *Adv. Phys. Org. Chem.* **1987**, *23*, 63.
- (120) Takeda, T.; Kawai, H.; Fujiwara, K.; Suzuki, T. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7915.
- (121) Kawai, H.; Takeda, T.; Fujiwara, K.; Suzuki, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12172.
- (122) Kawai, H.; Nagasu, T.; Takeda, T.; Fujiwara, K.; Tsuji, T.; Ohkita, M.; Nishida, J.-i.; Suzuki, T. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 4553.
- (123) Sekiguchi, A.; Murakami, Y.; Fukaya, N.; Kabe, Y. *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 530.
- (124) Choi, N.; Lickiss, P. D.; McPartlin, M.; Masangane, P. C.; Veneziani, G. L. *Chem. Commun.* **2005**, 6023.
- (125) Hoffmann, S. P.; Kato, T.; Tham, F. S.; Reed, C. A. *Chem. Commun.* **2006**, 767.
- (126) Khalimon, Andrey Y.; Lin, Zi H.; Simionescu, R.; Vyboishchikov, Sergei F.; Nikonov, Georgii I. *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4614.

-
- (127) Bader, R. F. W.; Slee, T. S.; Cremer, D.; Kraka, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5061.
- (128) Shaik, S.; Hiberty, P. C. In *Reviews in Computational Chemistry*; Lipkowitz, K. B., Larter, R., Cundari, T. R., Eds.; Wiley-VCH: New York, 2004; Vol. 20, pp 1.
- (129) Shaik, S.; Maitre, P.; Sini, G.; Hiberty, P. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7861.
- (130) Lauvergnat, D.; Hiberty, P. C.; Danovich, D.; Shaik, S. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 5715.
- (131) Shaik, S.; Danovich, D.; Silvi, B.; Lauvergnat, D. L.; Hiberty, P. C. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6358.
- (132) Steinberger, H.-U.; Müller, T.; Auner, N.; Maerker, C.; Schleyer, P. v. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 626.
- (133) Kalinowski, H.-O.; Berger, S.; Braun, S. *¹³C NMR Spektroskopie*; Thieme: Stuttgart, New York, 1984.
- (134) Panisch, R.; Bolte, M.; Müller, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9676.
- (135) Seyferth, D.; Vick, S. C. *J. Organomet. Chem.* **1977**, *141*, 173.
- (136) Bossenbroek, B.; Sanders, D. C.; Curry, H. M.; Shechter, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 371.
- (137) House, H. O.; Koepsell, D. G.; Campbell, W. J. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 1003.
- (138) Neugebauer, W.; Clark, T.; Schleyer, P. v. R. *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3283.
- (139) Wroczynski, R. J.; Baum, M. W.; Kost, D.; Mislow, K.; Vick, S. C.; Seyferth, D. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *170*, C29.
- (140) Katz, H. E. *Organometallics* **1986**, *5*, 2308.
- (141) Katz, H. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7640.
- (142) Brandsma, L.; Verkruisje, H. D. *Preparative polar organometallic chemistry 1*; Springer: Berlin, 1987.
- (143) Brandsma, L.; Verkruisje, H. D. *Preparative polar organometallic chemistry 2*; Springer: Berlin, 1990.
- (144) Posner, G. H.; Canella, K. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2571.
- (145) Lambert, J. B.; Zhao, Y.; Wu, H.; Tse, W. C.; Kuhlmann, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5001.
- (146) Sawyer, A. K.; Kuvila, H. G. *Chem. Ind.* **1961**, 260.
- (147) Sawyer, A. K.; Brown, Y. E.; Hanson, E. L. *J. Organomet. Chem.* **1965**, *3*, 464.
- (148) Sawyer, A. K.; May, G. S.; Scofield, R. E. *J. Organomet. Chem.* **1968**, *14*, 213.
- (149) Tinga, M. A. G. M.; Buisman, G. J. H.; Schat, G.; Akkerman, O. S.; Bickelhaupt, F.; Smeets, W. J. J.; Spek, A. L. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *484*, 137.

-
- (150) Nakamura, E. In *Organometallics in synthesis : a manual*; Schlosser, M., Ed.; Wiley: Chichester, 2002.
- (151) Paulini, R.; Müller, K.; Diederich, F. *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1820.
- (152) Xie, Z. W.; Bau, R.; Benesi, A.; Reed, C. A. *Organometallics* **1995**, *14*, 3933.
- (153) *NMR and the periodic table*; Harris, R. K.; Mann, B. E., Eds.; Academic Press: London, New York, San Francisco, 1978.
- (154) Basch, H. *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *242*, 191.
- (155) Olsson, L.; Cremer, D. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *215*, 433.
- (156) Olah, G. A.; Rasul, G.; Prakash, G. K. S. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *521*, 271.
- (157) Baenziger, N. C.; Nelson, A. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6602.
- (158) Reed, C. A.; Fackler, N. L. P.; Kim, K. C.; Stasko, D.; Evans, D. R.; Boyd, P. D. W.; Rickard, C. E. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6314.
- (159) Reed, C. A.; Kim, K. C.; Stoyanov, E. S.; Stasko, D.; Tham, F. S.; Mueller, L. J.; Boyd, P. D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1796.
- (160) Shelly, K.; Finster, D. C.; Lee, Y. J.; Scheidt, W. R.; Reed, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5955.
- (161) Hubig, S. M.; Kochi, J. K. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6807.
- (162) Reed, C. A. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 133.
- (163) Panisch, R.; Bolte, M.; Müller, T. *Organometallics* **2007**, *26*, 3524.
- (164) Meyer, E. A.; Castellano, R. K.; Diederich, F. *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1244.
- (165) Overell, J. S. W.; Pawley, G. S. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1982**, *38*, 1966.
- (166) Williams, J. H.; Cockcroft, J. K.; Fitch, A. N. *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1666.
- (167) Kaftory, M.; Kapon, M.; Botoshansky, M. In *The Chemistry of Organosilicon Compounds*; Rappoport, Z., Apeloig, Y., Eds.; Wiley: New York, 1998; Vol. 2, pp 181.
- (168) Boudjouk, P.; Kiely, J. S.; Sooriyakumaran, R. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *221*, 33.
- (169) Schroeck, R.; Angermaier, K.; Sladek, A.; Schmidbaur, H. *Organometallics* **1994**, *13*, 3399.
- (170) Blount, J. F.; Cozzi, F.; Damewood, J. R.; Iroff, L. D.; Sjostrand, U.; Mislow, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 99.
- (171) Sooriyakumaran, R.; Boudjouk, P.; Garvey, R. G. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1985**, *41*, 1348.
- (172) Cozzi, F.; Sjostrand, U.; Mislow, K. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *174*, C1.

-
- (173) Olah, G. A.; Schlosberg, R. H.; Porter, R. D.; Mo, Y. K.; Kelly, D. P.; Mateescu, G. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2034.
- (174) Olah, G. A.; Liang, G.; Westerman, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3698.
- (175) Olah, G. A.; Mateescu, G. D.; Mo, Y. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1865.
- (176) Xu, T.; Barich, D. H.; Torres, P. D.; Haw, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 406.
- (177) Schleyer, P. V.; Maerker, C.; Dransfeld, A.; Jiao, H. J.; Hommes, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317.
- (178) Fallah-Bagher-Shaidaei, H.; Wannere, C. S.; Corminboeuf, C.; Puchta, R.; Schleyer, P. v. R. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 863.
- (179) Chen, Z.; Wannere, C. S.; Corminboeuf, C.; Puchta, R.; Schleyer, P. v. R. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3842.
- (180) Steiner, E.; Fowler, P. W.; Jenneskens, L. W. *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 375.
- (181) Cernusak, I.; Fowler, P. W.; Steiner, E. *Mol. Phys.* **2000**, *98*, 945
- (182) Julg, A.; François, P. *Theor. Chem. Acc.* **1967**, *8*, 249.
- (183) Beagley, B.; Conrad, A. R. *Trans. Faraday Soc.* **1970**, *66*, 2740
- (184) Abel, E. W.; Armitage, D. A.; Willey, G. R. *Trans. Faraday Soc.* **1964**, *60*, 1257
- (185) Anderson, D. G.; Rankin, D. W. H.; Robertson, H. E.; Gundersen, G.; Seip, R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 161.
- (186) Reed, A. E.; Schleyer, P. v. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1434.
- (187) Driess, M.; Barmeyer, R.; Monsé, C.; Merz, K. *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2366.
- (188) Müller, T. In *Organosilicon Chemistry V. From Molecules to Materials*; Auner, N., Weis, J., Eds.; VCH: Weinheim, 2003, pp 34.
- (189) Welch, G. C.; Juan, R. R. S.; Masuda, J. D.; Stephan, D. W. *Science* **2006**, *314*, 1124.
- (190) Chase, P. A.; Welch, G. C.; Jurca, T.; Stephan, D. W. *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8196.
- (191) McCahill, J. S. J.; Welch, G. C.; Stephan, D. W. *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5056.
- (192) Welch, G. C.; Stephan, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1880.
- (193) Rokob, T. A.; Hamza, A.; Stirling, A.; Soós, T.; Pápai, I. *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2469.
- (194) Spies, P.; Erker, G.; Kehr, G.; Bergander, K.; Frohlich, R.; Grimme, S.; Stephan, D. W. *Chem. Commun.* **2007**, 5072.
- (195) Panisch, R.; Müller, T. In *Organosilicon Chemistry VI*; Auner, N., Weis, J., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2005, pp 74.
- (196) Doak, G. O.; Freedman, L. D. *Synthesis* **1974**, 328.

-
- (197) Fritz, G.; Hölderich, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *422*, 104.
- (198) Aguiar, A. M.; Archibald, T. G. *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 2627.
- (199) Berger, S.; Braun, S.; Kalinowski, H.-O. *NMR Spektroskopie von Nichtmetallen*; Thieme: Stuttgart, New York, 1992.
- (200) Hassler, K.; Seidl, S. *Monatsh. Chem.* **1988**, *119*, 1241.
- (201) Filleux-Blanchard, M. L.; An, N. D. *Org. Magn. Res.* **1979**, *12*, 12.
- (202) Levason, W.; Smith, K. G.; Charles A. McAuliffe; McCullough, F. P.; Sedgwick, R. D.; Murray, S. G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 1718
- (203) Levason, W.; Smith, K. G. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *169*, 283.
- (204) Niecke, E.; Westermann, H. *Synthesis* **1988**, 330.
- (205) Wrackmeyer, B.; Kehr, G.; Wettinger, D. *Magn. Res. Chem.* **1998**, *36*, S157.
- (206) Hassler, K. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *348*, 33.
- (207) Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
- (208) Pauling, L. *Die Natur der chemischen Bindung*; 3., verb. ed.; Verlag Chemie: Weinheim, 1973.
- (209) Becker, E. D.; Bradley, R. B.; Axenrod, T. *J. Magn. Res.* **1971**, *4*, 136.
- (210) Albright, T. A.; Freeman, W. J.; Schweizer, E. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2946.
- (211) Dixon, K. R. In *Multinuclear NMR*; 2. ed.; Mason, J., Ed.; Plenum Press: New York, London, 1987.
- (212) Olah, G. A.; Narang, S. C.; Gupta, B. G. B.; Malhotra, R. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 1247.
- (213) Bassindale, A. R.; Stout, T. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1986**, 221.
- (214) Hensen, K.; Zengerly, T.; Pickel, P.; Klebe, G. *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 739.
- (215) Rabiller, C.; Renou, J. P.; Martin, G. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1977**, 536.
- (216) Olah, G. A.; Donovan, D. J. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 860.
- (217) Merenyi, R. In *Adv. Org. Chem.* 1976; Vol. 9, Pt. 1, pp 23.
- (218) Vogel, P. *Carbocation Chemistry*; Elsevier: Amsterdam, 1985.
- (219) Ebata, K.; Inada, T.; Kabuto, C.; Sakurai, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3595.
- (220) Tamao, K.; Hayashi, T.; Ito, Y.; Shiro, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2422.
- (221) Tamao, K.; Hayashi, T.; Ito, Y.; Shiro, M. *Organometallics* **1992**, *11*, 2099.
- (222) Cupas, C. A.; Comisarow, M. B.; Olah, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 361.
- (223) Olah, G. A.; Cupas, C. A.; Comisarow, M. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 362.
- (224) Olah, G. A.; Mo, Y. K. *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 2686.

-
- (225) Ferraris, D.; Cox, C.; Anand, R.; Lectka, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4319.
- (226) Douvris, C.; Stoyanov, E. S.; Tham, F. S.; Reed, C. A. *Chem. Commun.* **2007**, 1145.
- (227) Zollinger, H. *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 335.
- (228) Zollinger, H. *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 151.
- (229) Zollinger, H. *Diazo Chemistry*; VCH: Weinheim, 1994; Vol. 1.
- (230) *Dicoordinated Carbocations*; P. J. Stang; Rappoport, Z., Eds.; Wiley: Chichester, 1997.
- (231) Speranza, M. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2933.
- (232) Fagnoni, M.; Albin, A. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 713.
- (233) Dichiarante, V.; Salvaneschi, A.; Protti, S.; Dondi, D.; Fagnoni, M.; Albin, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15919.
- (234) Milanesi, S.; Fagnoni, M.; Albin, A. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 603.
- (235) Winkler, M.; Sander, W. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6357.
- (236) Apeloig, Y.; Arad, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5285.
- (237) Himeshima, Y.; Kobayashi, H.; Sonoda, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5286.
- (238) Marsmann, H. In *NMR-Basic Principles and Progress*; Diehl, P., Fluck, E., Günther, H., Kosfeld, R., Seelig, J., Eds.; Springer: New York, 1981; Vol. 17, pp 65.
- (239) Schleyer, P. v. R.; Jiao, H.; Glukhovtsev, M. N.; Chandrasekhar, J.; Kraka, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10129.
- (240) Campbell-Ferguson, H. J.; Ebsworth, E. A. V. *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1508.
- (241) Ottosson, C. H.; Cremer, D. *Organometallics* **1996**, *15*, 5309.
- (242) *Synthetic Fluorine Chemistry*; Olah, G. A.; Chambers, R. D.; Prakash, G. K. S., Eds.; Wiley: New York, 1992.
- (243) *Organofluorine Compounds: Principles and Commercial Applications*; Banks, R. E.; Smart, B. E.; Tatlow, J. C., Eds.; Plenum: New York, 1994.
- (244) Saunders, G. C. *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2783.
- (245) Molina, M. J. *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1900.
- (246) Rowland, F. S. *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1908.
- (247) Curran, Dennis P. *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1230.
- (248) Horvath, I. T.; Kiss, G.; Cook, R. A.; Bond, J. E.; Stevens, P. A.; Rabai, J.; Mozeleski, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3133.
- (249) Guillevic, M. A.; Rocaboy, C.; Arif, A. M.; Horvath, I. T.; Gladysz, J. A. *Organometallics* **1998**, *17*, 707.

-
- (250) Torrens, H. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1957.
- (251) Kiplinger, J. L.; Richmond, T. G.; Osterberg, C. E. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 373.
- (252) Kiplinger, J. L.; Richmond, T. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1805.
- (253) Brooke, G. M.; Burdon, J.; Stacey, M.; Tatlow, J. C. *J. Chem. Soc.* **1960**, 1768.
- (254) Barbour, A. K.; Buxton, M. W.; Coe, P. L.; Stephens, R.; Tatlow, J. C. *J. Chem. Soc.* **1961**, 808.
- (255) Robson, P.; Smith, T. A.; Stephens, R.; Tatlow, J. C. *J. Chem. Soc.* **1963**, 3692.
- (256) Burdon, J.; Hollyhead, W. E.; Patrick, C. R. *J. Chem. Soc.* **1964**, 4663.
- (257) De Pasquale, R. J.; Tamborski, C. *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 3163.
- (258) Jones, W. D. *Dalton Trans.* **2003**, 3991.
- (259) Kraft, B. M.; Lachicotte, R. J.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10973.
- (260) Aizenberg, M.; Milstein, D. *Science* **1994**, *265*, 359.
- (261) Aizenberg, M.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8674.
- (262) Yang, J.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12656.
- (263) Böhm, V. P. W.; Gstöttmayr, C. W. K.; Weskamp, T.; Herrmann, W. A. *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3500.
- (264) Schaub, T.; Backes, M.; Radius, U. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15964.
- (265) Phan, N. T. S.; Van Der Sluys, M.; Jones, C. W. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 609.
- (266) Braun, T.; Wehmeier, F.; Altenhöner, K. *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5415.
- (267) Buckley, B. R. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. B: Org. Chem.* **2007**, *103*, 90.
- (268) Dalko, P. I.; Moisan, L. *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5248.
- (269) Terao, J.; Begum, S. A.; Shinohara, Y.; Tomita, M.; Naitoh, Y.; Kambe, N. *Chem. Commun.* **2007**, 855.
- (270) Klahn, M.; Fischer, C.; Spannenberg, A.; Rosenthal, U.; Krossing, I. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 8900.
- (271) Scott, V. J.; Çelenligil-Çetin, R.; Ozerov, O. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2852.
- (272) Olah, G. A. *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 183.
- (273) Friedman, C. In *Carbonium Ions*; Olah, G. A., Schleyer, P. v. R., Eds.; Wiley-Interscience: New York, London, Sydney, 1970; Vol. 2, pp 655.
- (274) Olah, G.; Lukas, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 933.
- (275) Saunders, M.; Rosenfeld, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2548.

- (276) Jakobi, H. W. *Fluorchlorkohlenwasserstoffe: (FCKW) ; Verwendung und Vermeidung - Aktivitäten und Defizite*; 2., neubearb. u. erw. ed.; Erich Schmidt Verlag: Berlin, 1989.
- (277) Van Loon, G. W.; Duffy, S. J. *Environmental chemistry : a global perspective*; 2. ed.; Oxford University Press: Oxford, 2005.
- (278) Olah, G. A. *Synthesis* **1973**, 492.
- (279) Olah, G. A.; Prakash, G. K. S.; Shih, J. G.; Krishnamurthy, V. V.; Mateescu, G. D.; Liang, G.; Sipos, G.; Buss, V.; Gund, T. M.; Schleyer, P. v. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2764.
- (280) Olah, G. A. *Friedel-Crafts Chemistry*; Wiley: New York, 1973.
- (281) Olah, G. A.; Krishnamurti, R.; Prakash, G. K. S. In *Comprehensive Organic Synthesis*; Trost, B. M., Fleming, I., Eds.; Pergamon Press: Oxford, 1991; Vol. 3, pp 293.
- (282) Olah, G. A.; Molnar, A. *Hydrocarbon chemistry*; 2. ed.; Wiley-Interscience: Hoboken, New York, 2003.
- (283) Zakharkin, L. I.; Anikina, E. V. *Russ. Chem. Bull.* **1987**, *36*, 327.
- (284) Miethchen, R.; Steege, S.; Kröger, C.-F. *J. Prakt. Chem.* **1983**, *325*, 823.
- (285) Chalais, S.; Cornélis, A.; Gerstmans, A.; Kolodziejcki, W.; Laszlo, P.; Mathy, A.; Métra, P. *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1196.
- (286) Brown, H. C.; Pearsall, H.; Eddy, L. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 5347.
- (287) Brown, H. C.; Wallace, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 6279.
- (288) Brown, H. C.; Grayson, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 6285.
- (289) Brown, H. C.; Jungk, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 5579.
- (290) Olah, G. A.; DeMember, J. R.; Schlosberg, R. H.; Halpern, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 156.
- (291) Olah, G. A.; Olah, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1839.
- (292) Choi, S. U.; Brown, H. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2596.
- (293) Saunders, M.; Hagen, E. L.; Rosenfeld, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6882.
- (294) Olah, G. A.; Baker, E. B.; Evans, J. C.; Tolgyesi, W. S.; McIntyre, J. S.; Bastien, I. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1360.
- (295) Attinà, M.; Cacace, F.; Cipollini, R.; Speranza, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4824.
- (296) Saunders, M.; Jiménez-Vázquez, H. A. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 375.
- (297) Prakash, G. K. S.; Reddy, V. P. In *Carbocation Chemistry*; Olah, G. A., Prakash, G. K. S., Eds.; Wiley: Hoboken, 2004, pp 73.
- (298) Procopio, L. J.; Berry, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4039.

- (299) Loges, B.; Boddien, A.; Junge, H.; Beller, M. *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4026.
- (300) Tashiro, M. *Synthesis* **1979**, 921.
- (301) Bassindale, A. R.; Glynn, S. J.; Taylor, P. G. In *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*; Rappoport, Z., Apeloig, Y., Eds.; Wiley: New York, 1998; Vol. 2, pp 355.
- (302) Edelbach, B. L.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7734.
- (303) Gaussian 03, Revision C.01, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A., Gaussian, Inc.: Wallingford CT, **2004**.
- (304) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- (305) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- (306) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- (307) Johnson, B. G.; Gill, P. M. W.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5612.
- (308) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- (309) Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 664.
- (310) Fuentealba, P.; Preuss, H.; Stoll, H.; Szentpály, L. v. *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *89*, 418.
- (311) Dunning, J. T. H. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
- (312) Kendall, R. A.; Dunning, J. T. H.; Harrison, R. J. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796.
- (313) Woon, D. E.; Dunning, J. T. H. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358.
- (314) Davidson, E. R. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *260*, 514.
- (315) *Calculation of NMR and EPR Parameter*; Kaupp, M.; Malkin, V. G.; Bühl, M., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2004.
- (316) Helgaker, T.; Watson, M.; Handy, N. C. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9402.
- (317) Sychrovsky, V.; Gräfenstein, J.; Cremer, D. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 3530.

-
- (318) Ditchfield, R. *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 789.
- (319) Cheeseman, J. R.; Trucks, G. W.; Keith, T. A.; Frisch, M. J. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 5497.
- (320) Ahlrichs, R.; May, K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 943.
- (321) Biegler-König, F.; Schönbohm, J.; Bayles, D. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 545.
- (322) Biegler-König, F.; Schönbohm, J. *J. Comput. Chem.* **2002**, *23*, 1489.
- (323) NBO 3.1, Glendening, E. D.; Badenhoop, J. K.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Weinhold, F., Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin: Madison, WI, **1993**.
- (324) Olah, G. A.; Watkins, M. *Organic Syntheses* **1978**, *58*, 75.
- (325) Olah, G. A.; Welch, J. T.; Vankar, Y. D.; Nojima, M.; Kerekes, I.; Olah, J. A. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 3872.
- (326) Malessa, M. Ph. D. Thesis, Universität Hamburg, 2001.
- (327) *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*; Linstrom, P. J.; Mallard, W. G., Eds.; National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg MD, Juni 2005.
- (328) Sheldrick, G. M. *Acta Cryst.* **1990**, *A46*, 467.

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere hiermit, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Aus der Dissertation sind die auf der folgenden Seite genannten Veröffentlichungen hervorgegangen. Die Dissertation hat weder zu Teilen noch in Gänze einer anderen wissenschaftlichen Hochschule zur Begutachtung in einem Promotionsverfahren vorgelegen.

Oldenburg,

Robin Panisch

Veröffentlichungen

Aus dieser Dissertation sind die folgenden Veröffentlichungen hervorgegangen:

Zeitschriftenbeiträge

- (1) Bolte, M.; Panisch, R.; Müller, T. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2003**, 59, O929.
- (2) Panisch, R.; Müller, T. In *Organosilicon Chemistry VI*; Auner, N., Weis, J., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2005, pp 74.
- (3) Panisch, R.; Bolte, M.; Müller, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9676.
- (4) Panisch, R.; Bolte, M.; Müller, T. *Organometallics* **2007**, 26, 3524.

Posterbeiträge

- (5) Panisch, R.; Müller, T. "Three-center Bonding in H- and F-bridged Disilylcations", presented at *ISOS XIV and 3rd European Organosilicon Days*, Würzburg, 2005.
- (6) Panisch, R.; Müller, T. "Synthesis and Characterization of Bissilylated Arenium Ions", presented at *ISOS XIV and 3rd European Organosilicon Days*, Würzburg, 2005.
- (7) Panisch, R.; Müller, T.; Hirao, H.; Shaik, S. "Synthesis and structure of hydrogen and fluorine bridged disilyl cations", presented at *PACIFICHEM*, Hawaii, 2005.
- (8) Panisch, R.; Müller, T. "Bissilylated Fluoronium Ions and Catalytic C-F Bond Activation", presented at *18th International Symposium on Fluorine Chemistry*, Bremen, 2006.

Vorträge

- (9) Panisch, R.; Müller, T. "Synthesis and Reactivity of Hydrogen Bridged Disilylcations", presented at *Regionaltreffen des Fonds der Chemischen Industrie*, Würzburg, 2006.
- (10) Panisch, R.; Müller, T. "Silyl cations and Their Use in Catalytic C-F Bond Activation", presented at *Norddeutsches Doktoranden Kolloquium*, Warnemünde, 2006.
- (11) Panisch, R.; Müller, T. "Intramolecular Stabilised Silyl Cations and Their Use in Catalytic C-F Bond Activation", Dow Corning Award Lecture, presented at *4th European Silicon Days*, Bath/UK, 2007.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Robin Panisch
Geburtsdatum/-ort: 02.04.1979 in Johannesburg/Südafrika
Staatsangehörigkeit: Deutsch

Schul- und Hochschulausbildung

08/1990 – 06/1999 Besuch des Gymnasiums Einhardschule Seligenstadt
09/1999 – 09/2004 Studium der Chemie an der Johann Wolfgang Goethe –
Universität Frankfurt/Main
10/2001 Diplom – Chemiker Vorprüfung
09/2004 Diplom – Chemiker Hauptprüfung
04/2005 Beginn der Doktorarbeit am Institut für Anorganische und
Analytische Chemie der Johann Wolfgang Goethe – Universität
Frankfurt/Main, Arbeitsgruppe *PD Dr. T. Müller*
seit 11/2006 Promotionsstudium am Institut für Reine und Angewandte
Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg,
Arbeitsgruppe *Prof. Dr. T. Müller*

Praktische Tätigkeiten

- 10/2004 – 03/2005 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Johann Wolfgang Goethe – Universität Frankfurt/Main, Arbeitsgruppe *Prof. Dr. M. U. Schmidt*
- 04/2005 – 10/2006 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Johann Wolfgang Goethe – Universität Frankfurt/Main, Arbeitsgruppe *PD Dr. T. Müller*
- seit 11/2006 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Reine und Angewandte Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Arbeitsgruppe *Prof. Dr. T. Müller*

Auszeichnungen

- 05/2002 Förderpreis der *Dr. Albert Hloch-Stiftung* für hervorragende Leistungen in der Diplom-Vorprüfung
- 04/2005 – 03/2007 Promotionsstipendium des *Fonds der Chemischen Industrie*
- 09/2007 *Dow Corning Young Scientist Award* for Excellence in Silicon Chemistry