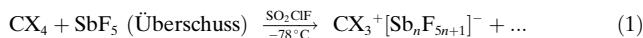


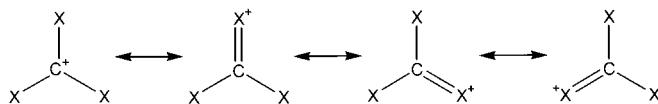
**Trihalogencarbeniumionen****Struktur und Charakterisierung von  $\text{Cl}_3^+[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ ; Lewis-Aciditäten von  $\text{CX}_3^+$  und  $\text{BX}_3^{**}$** 

Ingo Krossing,\* Angela Bihlmeier, Ines Raabe und Nils Trapp

Die Eigenschaften kleiner reaktiver kohlenstoffhaltiger Kationen<sup>[1]</sup> wie  $\text{CX}_3^+$ <sup>[2-4]</sup> oder  $\text{OCX}^+$ <sup>[5-8]</sup> ( $\text{X} = \text{F}-\text{I}$ ), die häufig in Fragmentierungsreaktionen gasförmiger Ionen im Massenspektrometer<sup>[9]</sup> beobachtet werden und vermutlich als reaktive Intermediate in organischen Reaktionen auftreten, sind von fortwährendem Interesse. Die Festkörperstrukturen einiger Salze von verwandten Kationen wie  $\text{Me}_2\text{CF}^+$ ,<sup>[10]</sup>  $\text{C}(\text{OH})_3^+$  und  $(\text{H}_3\text{CO})\text{C}(\text{H})\text{X}^+$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ) konnten bereits aufgeklärt werden.<sup>[11]</sup> Von den  $\text{CX}_3^+$ -Ionen ( $\text{X} = \text{F}-\text{I}$ ) hingegen wurden nur die schwereren Homologen mit  $\text{X} = \text{Cl}-\text{I}$  als langlebige Intermediate bei  $-78^\circ\text{C}$  in  $\text{SO}_2\text{ClF}$ -Lösung  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert (Reaktion (1)).<sup>[2a,e,12]</sup>



Neuere quantenchemische Untersuchungen<sup>[3,4,12]</sup> ergaben, dass im Unterschied zu früheren Schlussfolgerungen<sup>[2a]</sup> Kationen mit schwereren Halogenen thermodynamisch stabiler und weniger elektrophil sein sollten als die F- und Cl-Homologen. Allerdings verbleibt trotz der starken  $\sigma$ -Acceptorwirkung der elektronegativen Fluoratom in  $\text{CF}_3^+$  ein  $\pi$ -Donor-Effekt, der hinreichend groß ist, um das  $\text{CF}_3^+$ -Ion gegenüber dem Methyliumion  $\text{CH}_3^+$  geringfügig zu stabilisieren.<sup>[3]</sup> Im Unterschied dazu wirken die schwereren Halogene Cl, Br und I in den  $\text{CX}_3^+$ -Ionen als  $\sigma$ - und  $\pi$ -Donoren.<sup>[3]</sup> Im Falle des gasförmigen  $\text{CX}_3^+$  wurde vorgeschlagen,<sup>[3]</sup> dass der partielle  $\text{C}=\text{X}^+$ -Doppelbindungscharakter auch für  $\text{X} = \text{I}$  erhalten bleibt. Um den Einfluss von  $\pi$ -Bindungen auf die Struktur von  $\text{CX}_3^+$ -Ionen im Festkörper zu untersuchen, erschien es daher wünschenswert, ein stabiles Salz dieser Spezies herzustellen. Von besonderem Interesse war dabei das  $\text{Cl}_3^+$ -Ion, das eine partielle 2p-5p-Doppelbindung<sup>[13]</sup> enthalten sollte.



[\*] Priv.-Doz. Dr. I. Krossing, A. Bihlmeier, Dipl.-Chem. I. Raabe, N. Trapp  
Universität Karlsruhe  
Institut für Anorganische Chemie  
Engesserstraße, Geb. 30.45, 76128 Karlsruhe (Deutschland)  
Fax: (+49) 721-608-4854  
E-mail: krossing@chemie.uni-karlsruhe.de

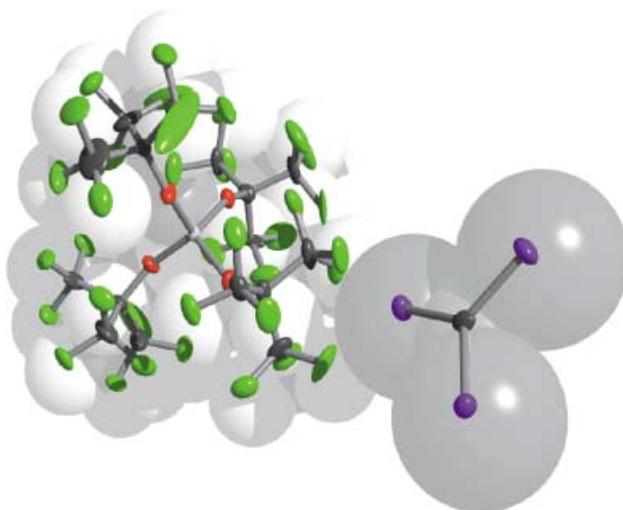
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Prof. H. Schnöckel und Dr. H.-J. Himmel für hilfreiche Diskussionen. X = H, F–I.

Kürzlich berichteten wir über nichtoxidierende schwach koordinierende Anionen vom Typ  $\text{Al}(\text{OR})_4^-$  ( $\text{R} = \text{C}(\text{CF}_3)_3$ )<sup>[14,15]</sup> und deren Fähigkeit zur Stabilisierung von Gasphasenkationen wie  $\text{Ag}(\eta^2-\text{P}_4)_2^+$ <sup>[16]</sup> und  $\text{Ag}(\eta^4-\text{S}_8)_2^+$ <sup>[17]</sup> sowie der stark elektrophilen binären P-X-Kationen  $\text{PX}_4^+$ ,  $\text{P}_2\text{X}_5^+$ ,  $\text{P}_3\text{I}_6^+$  und  $\text{P}_5\text{X}_2^+$ , die durch Halogenidabstraktion aus  $\text{Ag}[\text{Al}(\text{OR})_4]$  und  $\text{PX}_3$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) entstehen.<sup>[18]</sup> Ein ähnlicher Halogenidabstraktionsansatz wurde zur Herstellung von  $\text{Cl}_3^+[\text{Al}(\text{OR})_4]^-$  aus  $\text{Cl}_4$  und  $\text{Ag}[\text{Al}(\text{OR})_4]$  angewendet (Reaktion (2)).<sup>[19]</sup>



Aus Rechnungen und experimentellen Arbeiten war bekannt, dass das Lösungsmittel  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegen  $\text{H}^-$  und  $\text{Cl}^-$ -Abstraktion durch  $\text{Cl}_3^+$  stabil sein sollte, da die dabei gebildeten Kationen  $\text{CH}_2\text{Cl}_2^+$  oder  $\text{CHCl}_2^+$  weitaus instabiler sind als  $\text{Cl}_3^+$ .<sup>[2-4]</sup> Die Synthese nach Reaktion (2)<sup>[19]</sup> musste in Dunkelheit und mit sorgfältig gereinigtem iodfreiem  $\text{Cl}_4$  ausgeführt werden, da einerseits  $\text{Cl}_4$  in Lösung bei Lichteinwirkung binnen Minuten unter Bildung von  $\text{I}_2$  und anderen Kohlenstoffiodiden zersetzt wird und außerdem  $\text{Ag}[\text{Al}(\text{OR})_4]$  sofort mit  $\text{I}_2$  zu bisher nicht identifizierten Zersetzungprodukten reagiert.<sup>[20]</sup> Mit diesen Vorkehrungen wurde  $\text{Cl}_3^+[\text{Al}(\text{OR})_4]^-$  (**1**) in quantitativer Ausbeute erhalten.<sup>[19]</sup> Gemäß Rechnungen auf MP2/TZVPP-Niveau und Abschätzung von Sublimations- und Gitterenergien unter Annahme eines geeigneten Kreisprozesses ist Reaktion (2) in der Gasphase mit  $-33 \text{ kJ mol}^{-1}$  und im Festkörper mit  $-127 \text{ kJ mol}^{-1}$  exotherm.<sup>[21-24]</sup> In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ist **1** blutrot, und bei In-situ-Reaktionen im NMR-Röhrchen wurden ausschließlich Resonanzen des  $\text{Cl}_3^+$ -Ions ( $\delta(^{13}\text{C}) = 97 \text{ ppm}$ ; in  $\text{SO}_2\text{ClF}$ : 95 ppm;<sup>[2a,e]</sup> berechnet: 106 ppm<sup>[12]</sup>) und des Anions ( $\delta(^{13}\text{C}) = 121.5 \text{ ppm}$  (q);  $\delta(^{27}\text{Al}) = 38.0 \text{ ppm}$ ) beobachtet. Lösungen von **1** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sind bei Raumtemperatur acht bis zwölf Stunden, bei  $-30^\circ$  oder  $-78^\circ\text{C}$  weitaus länger stabil. Aus gekühlten konzentrierten Lösungen von **1** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden bei  $-78^\circ\text{C}$  Kristalle in Form dünner gelber Plättchen erhalten, die mit zunehmender Dicke schwarz erschienen. Die Kristallstrukturanalyse<sup>[25]</sup> eines dunklen orthorhomischen Blocks von **1** ergab, dass dieser isolierte, trigonal-planare  $\text{Cl}_3^+$ -Ionen mit einer Summe der I-C-I-Bindungswinkel von  $360.0^\circ$  (Bereich:  $118.8-122.1^\circ$ ) und  $\text{Al}(\text{OR})_4^-$ -Anionen enthielt (Abbildung 1).

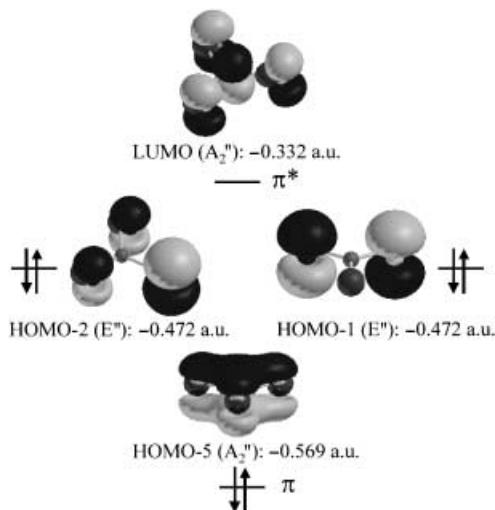
Die durchschnittliche C-I-Bindungslänge von  $201.3(9) \text{ pm}$  in **1** (Bereich:  $199.3-203.9 \text{ pm}$ ) ist um 15 pm kürzer als die in festem oder gasförmigem  $\text{Cl}_4$  ( $215.9 \text{ pm}$ )<sup>[26]</sup> und um 11 pm kürzer als die B-I-Bindungslänge des isoelektronischen  $\text{BI}_3^-$ -Moleküls ( $211.8 \text{ pm}$ ).<sup>[22]</sup> Alle drei Iodatome in **1** bilden drei bis fünf I-F-Kontakte zu den  $\text{CF}_3$ -Gruppen des Anions mit Abständen  $d(\text{I}-\text{F})$  von  $328.9$  bis  $358.2 \text{ pm}$  und einem durchschnittlichen Abstand der 13 I-F-Kontakte von  $344.5 \text{ pm}$  (Summe der Van-der-Waals-Radien  $\text{I}+\text{F}: 360 \text{ pm}$ ). Hingegen ist der kleinste C-F-Abstand mit  $326.4 \text{ pm}$  größer als die Summe der Van-der-Waals-Radien von C und F ( $320 \text{ pm}$ ). Dies deutet darauf hin, dass eine hohe positive Partialladung auf die drei Iodatome übertragen wird, aber keinerlei positive Partialladung am formalen Carbeniumzentrum auftritt. Im verwandten  $\text{Me}_2\text{CF}^+$ -Ion bildet das Kohlenstoffatom hingegen eine starke Partialladung.



**Abbildung 1.** Struktur von **1** im Kristall in Ellipsoiddarstellung (25% Wahrscheinlichkeit) mit unterlegtem Kalottenmodell.

gen zwei starke C-F-Kontakte zum  $\text{AsF}_6^-$ -Gegenion ( $d(\text{C}-\text{F})=266$  und  $278 \text{ pm}$ ),<sup>[10]</sup> was dafür spricht, dass zumindest ein Teil der positiven Ladung am  $\text{C}^+$ -Carbeniumzentrum verbleibt. Die Schwingungsspektren von **1**<sup>[27]</sup> belegen zudem das Vorhandensein starker C-I-Bindungen: Die Frequenz der C-I-Streckschwingung ( $e'$ -Symmetrie) beträgt  $739 \text{ cm}^{-1}$ , die Vergleichsmode in  $^{11}\text{BI}_3$  liegt mit  $693 \text{ cm}^{-1}$  bei niedrigerer Energie. Experimentelle und berechnete Daten von  $\text{Cl}_3^+$  und  $\text{BI}_3$  werden in Tabelle 1 gegenübergestellt, Abbildung 2 zeigt die  $\text{Cl}_3^+$ -Molekülorbitale mit  $\pi$ -Symmetrie.

Aus den verfügbaren experimentellen und berechneten Daten geht hervor, dass eine Resonanzstruktur von  $\text{Cl}_3^+$ , in der das C-Atom die positive Ladung trägt, keine Rolle spielt, und nur die drei Resonanzstrukturen mit partiellem  $\text{C}=\text{I}^+$ -Doppelbindungscharakter ins Gewicht fallen. Dies führt zu einer erwarteten C-I-Bindungsordnung von 1.33, die mit der hohen AIM-Bindungsordnung<sup>[29]</sup> B.O.(C-I) von 1.616 und den in Abbildung 2 gezeigten Molekülorbitalen in Einklang ist. Die vier  $p_z$ -Atomorbitale der C- und I-Atome kombinieren zu einem bindenden  $\pi$ -MO, zwei nichtbindenden MOs und einem leeren  $\pi^*$ -MO (dem LUMO). Bemerkenswert



**Abbildung 2.**  $\text{Cl}_3^+$ -Molekülorbitale mit  $\pi$ -Symmetrie.

erscheint, dass die Größen der 2p- und 5p-Orbitale im bindenden  $\pi$ -Orbital in Abbildung 2 trotz der Separierung der beiden Sätze von Atomorbitalen um drei Hauptquantenzahlen gut zusammenpassen! Ein Vergleich der E-I-Bindungsordnungen ( $E = \text{B}, \text{C}$ ), Bindungslängen, Stretschwingsfrequenzen, Elektronendichten  $\rho$  am bindungskritischen Punkt (b.c.p.) und Bindungselliptizitäten  $\epsilon$  im b.c.p. deutet darauf hin, dass die partielle  $\pi$ -Bindung in  $\text{BI}_3$  deutlich schwächer ist als in  $\text{Cl}_3^+$  (siehe Lit. [4] für eine vollständige Analyse der Laplace-Funktion von  $\text{CX}_3^+$  ( $X = \text{F}-\text{I}$ )). Da der  $\pi$ -Bindungsanteil in  $\text{Cl}_3^+$  größer ist als in  $\text{CF}_3^+$ <sup>[3]</sup> sollten die Lewis-Aciditäten innerhalb der  $\text{CX}_3^+$ -Reihe umgekehrt abgestuft sein als innerhalb der  $\text{BX}_3$ -Reihe ( $X = \text{F}-\text{I}$ ) (siehe Ammoniakaffinitäten in Lit. [3,4]). Die Lewis-Säurestärke von  $\text{BX}_3$  steigt in der Reihe  $\text{BF}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BBr}_3 \approx \text{BI}_3$  an. Um zu prüfen, ob unsere Voraussage zutrifft, d.h. ob  $\text{CF}_3^+$  eine stärkere Lewis-Säure als  $\text{Cl}_3^+$  ist, berechneten wir die Fluoridionenaffinitäten (FIAs) aller  $\text{BX}_3^-$  und  $\text{CX}_3^+$ -Spezies ( $X = \text{H}, \text{F}-\text{I}$ ) nach einer isodesmischen Reaktion.<sup>[31]</sup> Die FIA, ein häufig verwendetes Maß für die Stärke einer Lewis-Säure, entspricht der negativen Reaktionsenthalpie einer Reaktion der gasförmigen Lewis-Säure A mit dem gasförmigen  $\text{F}^-$ -Ion zu gasförmigem AF<sup>-</sup>.<sup>[31–33]</sup> Wir ermittelten die FIA-Werte aller  $\text{EX}_3^{\text{H}+}$ -Spezies mit Ab-initio-MP2/TZVPP-Rechnungen<sup>[34–37]</sup> in der Gasphase und in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (COSMO-Modell<sup>[38]</sup>). Die in Tabelle 2 angegebenen FIA-Werte in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ermöglichen eine vereinheitlichende Betrachtung, da die Berücksichtigung der angennäherten Solvationsenthalpien die großen Unterschiede in der Gasphase, die durch den Verlust von Ladung und die Bildung eines Neutralteilchens ( $\text{CX}_3^+ + \text{F}^- \rightarrow \text{FCX}_3$ ) entstehen, auf chemisch sinnvolle Werte reduziert. Mit dieser Vorgehensweise kann

**Tabelle 1:** Experimentelle und berechnete Daten von  $\text{Cl}_3^+$  (in **1**) und  $\text{BI}_3$ .

Parameter	$\text{Cl}_3^+$		$\text{BI}_3$	
	exp.	ber. <sup>[a]</sup>	exp.	ber. <sup>[a]</sup>
$d(\text{E}-\text{I}) [\text{pm}]$	201.3(9)	202.0	211.8 <sup>[b]</sup> 210(4) <sup>[c]</sup>	211.4
$v_3(e') [\text{km mol}^{-1}]$	739 (vs)	792 (296)	693 ( $^{11}\text{B}$ ) <sup>[d]</sup>	745 (266)
$v_2(a_2'')$ [ $\text{km mol}^{-1}$ ]	339 (w)	378 (10)	305 ( $^{11}\text{B}$ ) <sup>[d]</sup>	337 (1)
$v_1(a_1')$ [ $\text{km mol}^{-1}$ ]	–	236 (0)	189 ( $^{11}\text{B}$ ) <sup>[d]</sup>	202 (0)
$v_4(e') [\text{km mol}^{-1}]$	–	127 (0)	101 ( $^{11}\text{B}$ ) <sup>[d]</sup>	107 (0)
B.O. (E-I) <sup>[e]</sup>	–	1.616	–	1.198
$q(\text{I})^{[e]}$	–	+0.555	–	-0.185
$q(\text{E})^{[e]}$	–	-0.666	–	+0.551
$\rho(\text{b.c.p.})^{[e]} [\text{e} \text{\AA}^{-3}]$	–	0.123	–	0.112
$\epsilon(\text{b.c.p.})^{[e]}$	–	0.0853	–	0.0808

[a] MP2/TZVPP, [b] Elektronenbeugung. [c] Röntgenbeugung. [d] Aus Lit. [28]. [e] AIM-Rechnungen auf MPW1PW91/3-21G\*-Niveau.<sup>[29,30]</sup>

**Tabelle 2:** Berechnete Fluoridionenaffinitäten aller  $\text{EX}_3^{0/+}$ -Spezies in der Gasphase und in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .<sup>[31,34]</sup>

X	FIA ( $\text{CX}_3^+$ ) [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ]		FIA ( $\text{BX}_3$ ) [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ]	
	gasf.	in $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	gasf.	in $\text{CH}_2\text{Cl}_2$
H	1112	501	290	164
F	1099	497	351	225
Cl	904	359	405	279
Br	871	343	433	307
I	813	302	448	322

die Lewis-Säurestärke von  $\text{CX}_3^+$  und  $\text{BX}_3$  gegen  $\text{F}^-$  in Lösung direkt verglichen werden.

In Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen zeigen die Rechnungen, dass die Lewis-Säurestärke der Borhalogenide gegen Fluoridionen in der Gasphase und in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung von  $\text{BF}_3$  zu  $\text{BI}_3$  ansteigt. Die Abfolge der Lewis-Säurestärken von  $\text{CX}_3^+$  gegen Fluoridionen ist umgekehrt:  $\text{CF}_3^+$  (und  $\text{CH}_3^+$ ) sind die stärksten Lewis-Säuren in dieser Reihe. Die FIA von  $\text{Cl}_3^+$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ähnelt der von  $\text{BI}_3$  und  $\text{BBr}_3$ , während alle anderen  $\text{CX}_3^+$ -Ionen gegen  $\text{F}^-$  stärkere Lewis-Säuren als die  $\text{BX}_3$ -Analoga sind. Dies lässt sich auf die besseren  $\pi$ - und  $\sigma$ -Donoreigenschaften der schwereren Halogene in Verbindung mit der einfach positiven Ladung in  $\text{CX}_3^+$  zurückführen, die effektiv die Delokalisierung der positiven Ladung auf die Halogenatome erzwingt (siehe die mesomeren Grenzstrukturen). Die Delokalisierung von positiver Ladung als Triebkraft der effektiven Bildung von  $\pi$ -Bindungen fehlt in den Borhalogeniden, und daher scheinen  $\pi$ -Bindungen in  $\text{BX}_3$  weniger begünstigt zu sein. Daraus folgt, dass  $\text{BI}_3$  mit der vermutlich schwächsten  $\pi$ -Bindung unter den Borhalogeniden die stärkste Lewis-Säure und  $\text{Cl}_3^+$  mit einer durch die positive Ladung erzwungenen starken  $\pi$ -Bindung in der homologen  $\text{CX}_3^+$ -Reihe die schwächste Lewis-Säure ist.<sup>[39]</sup>

## Experimentelles

Alle Arbeiten wurden in fettfreien Apparaturen mit Schlenk- oder Trockenbox-Techniken unter Stickstoff oder Argon ausgeführt. Sämtliche Lösungsmittel wurden vor Verwendung über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet, entgast und unter  $\text{N}_2$  über Molekularsieb (4 Å) aufbewahrt. Lösungsmittel wurden durch Kondensationstechniken zugegeben. Käufliches  $\text{Cl}_4$  (Aldrich) wurde ausschließlich in Dunkelheit verwendet; kleinere Mengen  $\text{I}_2$  wurden durch längeres (mehrere Tage) Evakuieren bei Raumtemperatur in Dunkelheit entfernt.  $\text{Ag}[\text{Al}(\text{OR})_4]$  wurde hergestellt wie beschrieben.<sup>[14]</sup> Alle Arbeiten mit  $\text{Cl}_4$  wurden in einem dunklen Raum und in zusätzlich mit Aluminiumfolie umwickelten Reaktionsgefäß ausgeführt.

Eingegangen am 16. September 2002,  
veränderte Fassung am 5. Dezember 2002 [Z50172]

**Stichwörter:** Acidität · Bor · Halogene · Kationen · Lewis-Säuren

[1] a) G. A. Olah, *Friedel-Crafts Chemistry*, Wiley, New York, 1973;  
b) G. A. Olah, *Carbocations and Electrophilic Reactions*, Wiley, New York, 1973; c) *Stable Carbocation Chemistry* (Hrsg.: P. von R. Schleyer, G. K. S. Prakash), Wiley, New York, 1997.

- [2] a) G. A. Olah, G. Rasul, L. Heiliger, G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3580; b) G. A. Olah, L. Heiliger, G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8020; c) H. Vancik, K. Percac, D. E. Sunko, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7418; d) J. W. Hudgens, R. D. Johnson III, B. P. Tsai, S. A. Kafafi, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5763; e) G. A. Olah, Y. K. Mo, E. G. Melby, H. C. Lin, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 367; f) G. A. Olah, G. Rasul, A. K. Yudin, A. Burrichter, G. K. S. Prakash, A. L. Chistyakov, A. V. Stankevich, I. S. Akhrem, N. P. Gambaryan, M. E. Vol'pin, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1446.
- [3] a) G. Frenking, S. Fau, C. M. Marchand, H. Grützmacher, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6648; b) C. H. Reynolds, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 975; c) H. Basch, T. Hoz, S. Hoz, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 6458.
- [4] H. Grützmacher, C. M. Marchand, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 287.
- [5] G. K. S. Prakash, J. W. Bausch, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3203.
- [6] K. O. Christe, B. Hoge, J. A. Hoatz, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, J. A. Sheehy, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3132.
- [7] E. Bernhardt, H. Willner, F. Aubke, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 830; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 823.
- [8] a) G. A. Olah, A. Burrichter, T. Mathew, Y. D. Yankar, G. Rasul, G. K. S. Prakash, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1958; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1875; b) T. S. Sorensen, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 623; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 603.
- [9] a) R. H. Martin, F. W. Lampe, R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2490; b) R. H. Martin, F. W. Lampe, R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1353.
- [10] K. O. Christe, X. Zhang, R. Bau, J. Hegge, G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. A. Sheehy, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 481.
- [11] a) R. Minkwitz, S. Schneider, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 749; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 714; b) R. Minkwitz, S. Reinemann, O. Becher, H. Hartl, I. Brüdgam, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 844.
- [12] M. Kaupp, O. L. Malkina, V. G. Malkin, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *265*, 55.
- [13] Zu  $2p_{\pi}-5p_{\pi}$ -gebundenem  $[\text{C}(\text{TeR})_3]^+$  siehe: D. Ohlmann, C. M. Marchand, H. Grützmacher, G. S. Chen, D. Farmer, R. Glaser, A. Currao, R. Nesper, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 317; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 300.
- [14] I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 490.
- [15] S. M. Ivanova, B. G. Nolan, Y. Kobayashi, S. M. Miller, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 503.
- [16] a) I. Krossing, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4603; b) I. Krossing, L. van Wüllen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 700.
- [17] T. S. Cameron, A. Decken, I. Dionne, M. Fang, I. Krossing, J. Passmore, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3386.
- [18] a) I. Krossing, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 500; b) I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4544; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 4406; c) M. Gonsior, I. Krossing, L. Müller, I. Raabe, M. Jansen, L. van Wüllen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4475.
- [19] Synthese von **1**:  $\text{Ag}[\text{Al}(\text{OR})_4]$  ( $\text{R} = \text{C}(\text{CF}_3)_3$ ) (1.05 g, 0.977 mmol) und  $\text{Cl}_4$  (0.52 g, 1.001 mmol) wurden in einen Zweihals-Schlenkkolben mit Frittenplatte und zwei Hähnen der Fa. J. Young eingewogen.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  auf das feste Gemisch aufkondensiert und die erhaltene dunkelrote Lösung über gelbem Niederschlag ( $\text{AgI}$ ) über Nacht bei  $0^\circ\text{C}$  gerührt. Die Suspension wurde filtriert und sämtliche flüchtigen Komponenten wurden im Vakuum entfernt. Es verblieben 1.575 g an nichtflüchtigen Substanzen im Reaktionsgefäß (theoretisch erwartet **1** +  $\text{AgI}$ : 1.570 g). Dunkelrotes lösliches **1** wurde isoliert (1.247 g, 94%) und durch IR und NMR charakterisiert. Für die Strukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Umkristallisation eines Teils der dunkelroten Substanz aus ca. 1 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-80^\circ\text{C}$  erhalten.

- [20] I. Krossing, I. Raabe, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [21] Die unbekannte Sublimationsenthalpie von  $\text{Cl}_4$  ( $M_r = 519$  a.u.) wurde durch lineare Extrapolation der Sublimationsenthalpien<sup>[22]</sup> von  $\text{CBr}_4$  (54.5  $\text{kJ mol}^{-1}$ ,  $M_r = 332$  a.u.),  $\text{SnBr}_4$  (62.8  $\text{kJ mol}^{-1}$ ,  $M_r = 438$  a.u.) und  $\text{TiI}_4$  (97.7  $\text{kJ mol}^{-1}$ ,  $M_r = 556$  a.u.) zu 88.3  $\text{kJ mol}^{-1}$  abgeschätzt. Die Gitterenthalpien von  $\text{Ag}[\text{Al}(\text{OR})_4]$  wurden aus den bekannten thermochemischen Volumina<sup>[24]</sup> von  $\text{Al}(\text{OR})_4^-$  (0.758  $\text{nm}^3$ )<sup>[23]</sup> und  $\text{Ag}^+$  (0.004  $\text{nm}^3$ )<sup>[24]</sup> und dem thermochemischen Volumen von **1**, erhalten aus dem Volumen der Einheitszelle dividiert durch  $Z$  (0.867  $\text{nm}^3$ ), zu 364 ( $\text{Ag}[\text{Al}(\text{OR})_4]$ ) und 350  $\text{kJ mol}^{-1}$  (**1**) abgeschätzt. Die Sublimationsenthalpie von  $\text{AgI}$  von 197.7  $\text{kJ mol}^{-1}$  ist bekannt.<sup>[22]</sup>
- [22] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 76. Aufl., CRC, Boca Raton, **1998**.
- [23] I. Krossing, H. Brands, R. Feuerhake, S. Koenig, *J. Fluorine Chem.* **2001**, 112, 83.
- [24] H. D. B. Jenkins, H. K. Roobottom, J. Passmore, L. Glasser, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 3609.
- [25] Kristallstrukturanalyse von **1**: IPDS (Stoe), Graphit-monochromatisierte  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung,  $T = 150(2)$  K, Elementarzellenbestimmung: 5000 Reflexe, Korrekturen: Lorentz, Polarisation und numerische Absorptionskorrektur,  $\mu = 2.95 \text{ cm}^{-1}$ , Lösung: Direkte Methoden mit SHELLS-97, Verfeinerung gegen  $F^2$  mit SHELLXL-97. Orthorhomatische Raumgruppe:  $Pna2_1$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 19.698(4)$ ,  $b = 9.554(2)$ ,  $c = 18.435(4) \text{ \AA}$ ,  $V = 3469.4(12) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.603 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $2\theta_{\text{max.}} = 52^\circ$ , Reflexe: 18432 gemessen, 6006 unabhängig ( $R_{\text{int.}} = 0.1321$ ), 4839 beobachtet (4 σ), 607 Parameter, 103 SADI-Restraints (Fixierung der  $(\text{CF}_3)_3$ -Gruppen des Anions),  $R_1 = 0.0671$ ,  $wR_2 = 0.1550$  (alle Werte),  $\text{GooF} = 0.987$ . CCDC-193387 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [26] M. Hargittai, G. Schultz, P. Schwerdtfeger, M. Seth, *Struct. Chem.* **2001**, 12, 377.
- [27] Schwingungsspektren von **1** wurden in Nujol-Verreibung zwischen AgBr-Platten auf einem Bruker-IFS-66v-Spektrometer gemessen (CsI-Platten reagierten mit dem  $\text{Cl}_3^+$ -Kation zu  $\text{Cl}_4^-$  und dem  $\text{Cs}^+$ -Aluminat). Details der Schwingungsspektren einschließlich Raman-, Resonanz-Raman- sowie Elektronenspektren sind Teil der andauernden Forschung und werden später publiziert.
- [28] a) A. Finch, I. J. Hyams, D. Steele, *Trans. Faraday Soc.* **1965**, 61, 398; b) T. Wentink, V. H. Tiensuu, *J. Chem. Phys.* **1958**, 28, 826.
- [29] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1990**.
- [30] Gaussian98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- [31] Die FIAs mehrerer Lewis-Säuren A wurden mit experimentellen<sup>[32]</sup> und quantenchemischen<sup>[33]</sup> Methoden ermittelt; für die späteren Überlegungen wurde gezeigt,<sup>[33]</sup> dass die thermochemisch verlässlichsten Ergebnisse mit der isodesmischen Reaktion (3) erhalten werden:  $A + \text{OCF}_3^- \rightarrow \text{AF}^- + \text{OCF}_2$  (3). Die gesuchte FIA kann dann anhand der experimentellen FIA von  $\text{OCF}_2$  (209  $\text{kJ mol}^{-1}$ )<sup>[33a]</sup> ermittelt werden. Wir benutzten daher die isodesmische Reaktion (3) um die FIA-Werte aller  $\text{EX}_3^{0+}$ -Spezies zu ermitteln.
- [32] a) T. E. Mallouk, G. L. Rosenthal, G. Muller, R. Brusasco, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 3167; b) S. Brownridge, I. Krossing, J. Passmore, H. D. B. Jenkins, H. K. Roobottom, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 197, 397.
- [33] a) K. O. Christe, D. A. Dixon, D. McLemore, W. W. Wilson, J. Sheehy, J. A. Bootz, *J. Fluorine Chem.* **2000**, 101, 151; b) I.-C. Wang, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3803; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3803; c) T. S. Cameron, R. J. Deeth, I. Dionne, H. D. B. Jenkins, I. Krossing, J. Passmore, H. Roobottom, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 5614.
- [34] Durchgeführt mit dem Programm Turbomole.<sup>[35]</sup>
- [35] Turbomole, Version 5: a) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 162, 165; b) M. v. Arnim, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 9183.
- [36] F. Weigend, M. Häser, *Theor. Chim. Acta* **1997**, 97, 331.
- [37] a) A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2571; b) A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 5829.
- [38] A. Klamt, G. Schürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, 2, 799.
- [39] Dies ist in Einklang mit der früheren Beobachtung, dass kationische nichtmetallische Hauptgruppeniodide  $\pi$ -Bindungsanteile in ihrer Struktur maximieren; man vergleiche die Strukturen der isoelektronischen  $\text{P}_2\text{I}_4^-$  und  $\text{S}_2\text{I}_4^{2+}$ -Spezies: Wie man bei klassischer Betrachtung erwartet, ist  $\text{P}_2\text{I}_4^-$  ein all- $\sigma$ -gebundenes  $C_{2h}$ -symmetrisches Molekül, während das isoelektronische  $C_{2v}$ -symmetrische  $\text{S}_2\text{I}_4^{2+}$ -Kation die  $\pi$ -Bindungsanteile maximiert und am besten als aus einer  $\text{S}_2^{0.67+}$ -Einheit der Bindungsordnung 2.33 (!), die zwei  $\text{I}_2^{0.67+}$ -Einheiten der Bindungsordnung 1.33 durch zwei Vierzentren- $\pi^*$ - $\pi^*$ -Wechselwirkungen koordiniert, aufgefasst werden kann, siehe: M. P. Murchie, J. P. Johnson, J. Passmore, G. W. Sutherland, M. Tajik, T. K. Whidden, F. Grein, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 273.