

Synthese von Chlorosilicaten**

Simon Steinhauer, Tobias Böttcher, Nico Schwarze, Beate Neumann, Hans-Georg Stammmer und Berthold Hoge*

Abstract: Chlorosilicate stellen wichtige Intermediate bei S_N2-Reaktionen von Chlorsilanen dar. Sie können durch die Einführung elektronenziehender Substituenten stabilisiert werden. Salze einer Reihe von (Pentafluorethyl)chlorosilicaten wurden isoliert und strukturell charakterisiert.

Der Unterschied zwischen S_N2-Reaktionen an Silicium- und Kohlenstoff-Zentren ist fundamental und gut beschrieben. In der Kohlenstoffchemie stellt die fünfach koordinierte Spezies immer einen Übergangszustand dar. In der Siliciumchemie dagegen hängt der Mechanismus einer nucleophilen Substitution vom jeweiligen Nucleophil und den elektronischen Eigenschaften der weiteren Substituenten ab (Abbildung 1).^[1] In Gasphasenreaktionen ist die pentakoordinierte Spezies häufig ein Minimum.

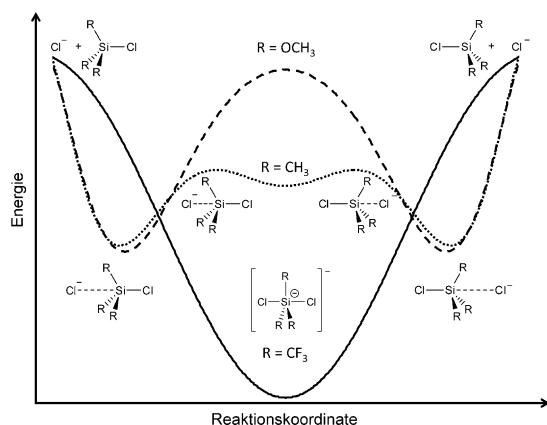


Abbildung 1. Energieprofil für S_N2-Reaktionen von Chlorsilanen in der Gasphase (vgl. [1]).

Da die Solvationsenthalpie des Nucleophils allerdings in der Regel die Solvationsenthalpie der pentakoordinierten Spezies übersteigt, kann sich die Situation in Lösung drastisch ändern, und die für die Gasphase charakteristischen

lokalen oder globalen Minima können in Lösung Übergangszustände darstellen.^[2]

Penta- und hexakoordinierte Fluorosilicate sind umfassend untersucht worden. Dasselbe gilt für Addukte von Chlorsilanen und neutralen Lewis-Basen, welche als Zwitterionen mit einem Silicatmotiv angesehen werden können (Abbildung 2).^[3] Über anionische Chlorosilicate ist allerdings, abgesehen von theoretischen Untersuchungen,^[4] nur wenig bekannt.

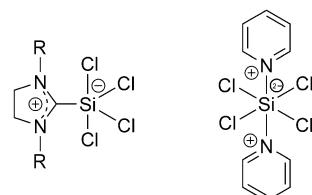
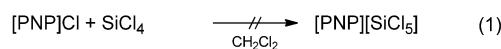


Abbildung 2. Beispiele für neutrale penta- und hexakoordinierte Addukte von SiCl₄.

Es wurde über mehrere Versuche berichtet, Salze des einfachsten Chlorosilicats [SiCl₅]⁻ herzustellen, die erhaltenen Produkte wurden allerdings nur unzureichend charakterisiert.^[5,6] Im negativen Massenspektrum von SiCl₄ wird das Pentachlorosilicat-Ion beobachtet.^[7] Während für SiF₄ und CsF unter Matrixbedingungen die Bildung eines Kontaktionspaars beobachtet wird, zeigen SiCl₄ und CsCl keine Reaktion.^[8] Auch über die Bildung gemischter Chlorofluorosilicate aus Chloridsalzen und SiF₄ wurde berichtet.^[9] Bei der Reaktion von Tetrakis(dimethylamino)ethen (TDAE) und [CH₃Cl₂Si]₂ wird [TDAE][SiCl₂CH₃(SiCl₂CH₃)(SiCl₃)] als Nebenprodukt gebildet.^[10] Die Reaktion von Si₂Cl₆ mit [NBu₄]Cl liefert bei 85 °C [NBu₄]₂[Si₆Cl₁₂·Cl₂]. Im Verlauf der Reaktion werden silylsubstituierte Chlorosilicate wie [SiCl₃⁻(SiCl₃)₂]⁻, [SiCl₄(SiCl₃)₂]²⁻ und [SiCl₂(SiCl₃)₂]⁻ als Intermediates gebildet. Kürzlich konnten diese bei tiefen Temperaturen isoliert und auch strukturell charakterisiert werden. In Lösung zersetzen sich diese Spezies bei Raumtemperatur jedoch spontan.^[11]

Da elektronenziehende Substituenten die Lewis-Acidität des entsprechenden Silans gegenüber dem Chlorid-Ion erhöhen, erscheint die Herstellung und Handhabung von Chlorosilicaten auch bei Raumtemperatur möglich.

Das ²⁹Si-NMR-Spektrum einer Lösung aus [PNP]Cl und SiCl₄ in CH₂Cl₂ zeigt bei δ = -19.0 nur die Resonanz von SiCl₄ [Gl. (1)].



[*] S. Steinhauer, Dr. T. Böttcher, N. Schwarze, B. Neumann, Dr. H.-G. Stammmer, Prof. Dr. B. Hoge
Universität Bielefeld, Fakultät für Chemie
Centrum für Molekulare Materialien
Universitätsstraße 25, 33615 Bielefeld (Deutschland)
E-Mail: b.hoge@uni-bielefeld.de

[**] Wir danken der Merck KGaA (Darmstadt) für die finanzielle Unterstützung, der Solvay GmbH (Hannover) für die zur Verfügung gestellten Chemikalien und Prof. Dr. L. Weber für hilfreiche Diskussionen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201406311> zu finden.

Tabelle 1: Freie Enthalpie der Chloridaddition an ausgewählte Silane in der Gasphase sowie in CH_2Cl_2 -Lösung ((CPCM)-B3LYP/6-311++G(2d)^[13]).

Lewis-Säure	$\Delta_f G^\circ_{(\text{g})}$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta_f G^\circ_{(\text{sol})}$ [kJ mol ⁻¹]
SiCl_4	-50.9	44.8
$\text{Si}(\text{CF}_3)\text{Cl}_3$	-81.6	21.4
$\text{Si}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$	-120.8	-7.9
$\text{Si}(\text{CF}_3)_3\text{Cl}$ ^[14]	-132.4	-10.9
$\text{Si}(\text{CF}_3)_4$	-133.2	-22.0

Da durch Lösungsmittleffekte die Chloridionenaffinität (ClIA) in der Gasphase überkompensiert werden kann, haben wir Chloridionenaffinitäten für eine Reihe von Chlor(trifluormethyl)silanen in CH_2Cl_2 -Lösung sowie in der Gasphase berechnet (vgl. Tabelle 1 und 2).^[12] In CH_2Cl_2 -Lösung ist die Summe der Solvationsenthalpien des Chlorid-Ions und von SiCl_4 größer als die Summe aus der Chl-

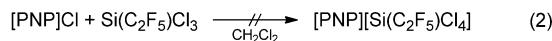
Tabelle 2: Berechnete Solvationsenthalpien von ausgewählten Chlorsilanen und Chlorosilikaten für CH_2Cl_2 ((CPCM)-B3LYP/6-311++G(2d)^[13]).

	ΔG_{solv} [kJ mol ⁻¹]		ΔG_{solv} [kJ mol ⁻¹]
SiCl_4	-3.9	$[\text{SiCl}_3]^-$	-170.4
$\text{Si}(\text{CF}_3)\text{Cl}_3$	-7.0	$[\text{Si}(\text{CF}_3)\text{Cl}_4]^-$	-166.2
$\text{Si}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$	-7.8	$[\text{Si}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}_3]^-$	-157.2
$\text{Si}(\text{CF}_3)_3\text{Cl}$	-12.9	$[\text{Si}(\text{CF}_3)_3\text{Cl}_2]^-$	-153.7
$\text{Si}(\text{CF}_3)_4$	-0.2	$[\text{Si}(\text{CF}_3)_4\text{Cl}]^-$	-151.2
		Cl^-	-262.2

ridionenaffinität von SiCl_4 und der Solvationsenthalpie des $[\text{SiCl}_3]^-$ -Anions. Für Chlor(trifluormethyl)silane mit mehr als zwei elektronenziehenden Trifluormethylgruppen wird auch in Lösung eine exergonische Chloridaddition vorhergesagt.

Die thermische Stabilität von Trifluormethylsilanen nimmt mit zunehmendem Elektronenmangel am Silicium ab. Daher konnten Tris- und Tetrakis(trifluormethyl)silane bisher nicht isoliert werden, und im Rahmen dieser Arbeit wurden stattdessen die deutlich stabileren Pentafluorethylderivate verwendet.^[15, 17]

Übereinstimmend mit den Berechnungen zeigt $[\text{PNP}]\text{Cl}$ auch mit $\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}$ keine Reaktion [Gl. (2)].



$\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cl}_2$, $\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}$ und $\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_4$ dagegen bilden selektiv die entsprechenden Chlorosilikate $[\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cl}_3]^-$, $[\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}_2]^-$ und $[\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_4\text{Cl}]^-$ [Gl. (3–5)].

Die ^{29}Si -NMR-Resonanzen der Produkte liegen im für pentakoordinierte Siliciumverbindungen zu erwartenden Bereich und sind im Vergleich zu dem Fluorosilicat $[\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_2]^-$ entschirmt (vgl. Tabelle 3).^[16] Das gleiche gilt für die ^{19}F -NMR-Resonanzen der C_2F_5 -Gruppen. Zudem wird in allen Fällen auch bei -60°C nur ein einziger Signalsatz für die C_2F_5 -Gruppen beobachtet.

Die Molekülstruktur im Festkörper für $[\text{PNP}][\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}_2]$ konnte nicht bestimmt werden. Allerdings konn-

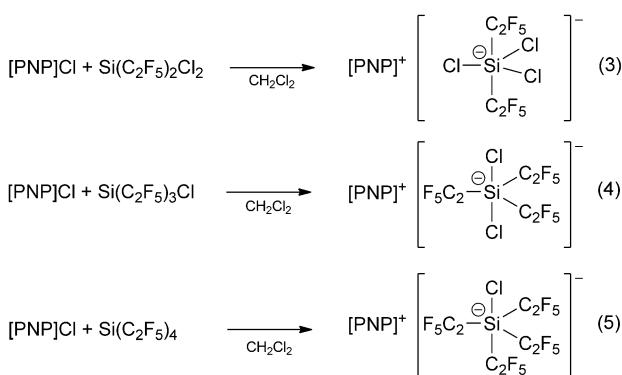


Tabelle 3: NMR-Daten einiger (Pentafluorethyl)silicate (CH_2Cl_2 , RT).

	$\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^{19}\text{F}$, CF_2	$\delta^{19}\text{F}$, CF_3
$[\text{PNP}][\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cl}_3]$	-97.2	-118.4	-75.5
$[\text{PNP}][\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}_2]$	-94.7	-113.7	-77.7
$[\text{PNP}][\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_4\text{Cl}]$	-96.8	-114.3	-76.8
$[\text{PPh}_4][\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_2]$ ^[a]	-109.3	-126.9	-83.6

[a] Zum Vergleich.^[17]

ten wir kürzlich über die Struktur von $[\text{Si}(\text{NHC})_2\text{Cl}_2\text{H}][\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cl}_3]$ berichten, welches durch die Reaktion von $\text{NHC}\text{-SiCl}_4$ und $\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{H}_2$ erhalten wurde.^[18] Die C_2F_5 -Gruppen befinden sich hier in axialer Position.

$[\text{PNP}][\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}_2]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$.^[19] Im Gegensatz zu $[\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cl}_3]^-$ werden die axialen Positionen von Chloratomen besetzt (Abbildung 3). Die Si-Cl-Bindungen von etwa 218 pm sind deutlich länger als in $[\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cl}_3]^-$ (210 pm). Die Si-C-Bindungen dagegen sind nur wenig kürzer ($[\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cl}_3]^-$: $d(\text{Si-C})_\theta$ 200.3(1) pm, $[\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}_2]^-$: $d(\text{Si-C})_\theta$ 199.1(2) pm).

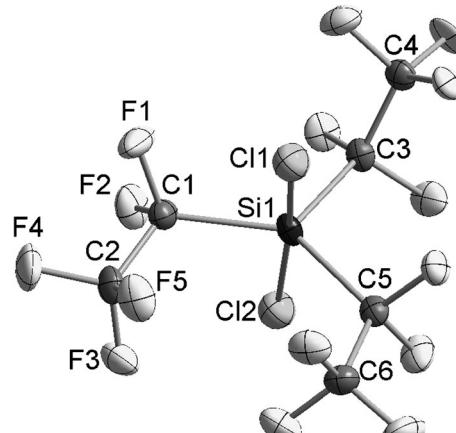


Abbildung 3: Molekülstruktur von $[\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}_2]^-$ im Salz $[\text{PNP}][\text{Si}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}_2]$. Ellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit. Zwei C_2F_5 -Gruppen sind fehlgeordnet und nur die höher besetzten Lagen sind dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: Si1-Cl1 218.2(1), Si1-Cl2 217.1(1), Si1-C1 201.4(2), Si1-C3 195.9(2), Si1-C5 200.0(2), C1-F1 137.0(2), C1-F2 136.6(3), C2-F4 132.9(2), C2-F3 133.6(2); Cl1-Si1-Cl2 171.8(1), Cl1-Si1-C3 119.1(1), C3-Si1-C5 102.4(1).

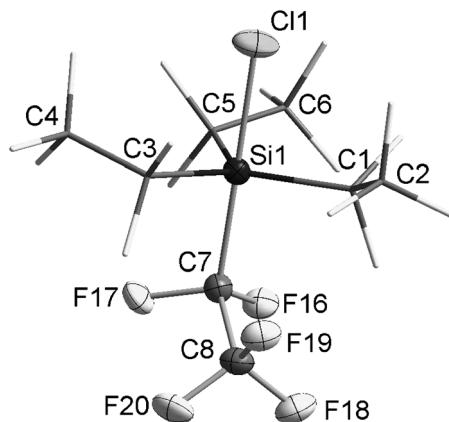


Abbildung 4. Molekülstruktur von $[Si(C_2F_5)_4Cl]$ im Salz $[PNP][Si(C_2F_5)_4Cl]$. Ellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit. Die äquatorialen C_2F_5 -Gruppen sind zur besseren Übersicht im Stäbchenmodell dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^{\circ}$]: Si_1-Cl_1 221.8(1), Si_1-C_1 198.2(2), Si_1-C_3 198.7(2), Si_1-C_5 200.4(2), Si_1-C_7 204.1(2), C_7-F_{16} 136.6(3), C_7-F_{17} 137.8(2), C_8-F_{18} 133.5(3), C_8-F_{19} 134.2(3), $Cl_1-Si_1-C_7$ 179.2(1), $C_1-Si_1-C_3$ 123.8(1), $C_3-Si_1-C_5$ 118.6(1), $C_7-Si_1-C_1$ 94.0(1), $Cl_1-Si_1-C_1-C_2$ 65.7(2).

$[PNP][Si(C_2F_5)_4Cl]$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Abbildung 4).^[19] Das Chloratom befindet sich in axialer Position mit einer langen Si-Cl-Bindung von 221.8(1) pm. Die Si-C-Bindung zur axialen C_2F_5 -Gruppe ist um 4 pm länger als die zu den äquatorialen C_2F_5 -Gruppen.

In dieser Arbeit konnte eine Reihe neuer Chlorosilicate hergestellt und strukturell charakterisiert werden. Aufgrund der hohen Solvatationsenthalpie des Chlorid-Ions ist die Synthese von Chlorosilicaten nicht trivial. Um diese bisher nur als Intermediate bekannten Verbindungen soweit zu stabilisieren, dass ihre Beobachtung und Handhabung auch bei Raumtemperatur möglich ist, bedarf es sehr Lewis-saurer Silane. Dies gelang hier durch die Verwendung von stark elektronenziehenden Pentafluorethylgruppen.

Experimentelles

Die Herstellung von $Si(C_2F_5)_2Cl_2$, $Si(C_2F_5)_3Cl$ und $Si(C_2F_5)_4$ ist an anderer Stelle beschrieben.^[20] Alle Chemikalien wurden gekauft und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Bei allen Experimenten wurden Standardhochvakuumtechniken verwendet. Nichtflüchtige Verbindungen wurden mittels Schlenktechnik unter N_2 -Atmosphäre gehandhabt. IR-Spektren wurden mit einem Bruker Alpha FT-IR-Spektrometer (Bruker Daltonik GmbH, Bremen) mit einer Teflon-Gaszelle mit KBr-Fenstern oder einer ATR-Einheit mit einem Diamant-Kristall für Feststoffe und schwerflüchtige Flüssigkeiten aufgenommen. NMR-Spektren wurden mit einem Bruker Model Avance III 300 (^{31}P 121.5 MHz; ^{29}Si 59.6 MHz; ^{19}F 282.4 MHz; ^{13}C 75.5 MHz; 1H 300.1 MHz) aufgenommen. Positive Verschiebungen entsprechen tieferem Feld relativ zu den externen Standards (TMS (^{29}Si , ^{13}C , 1H), 85% H_3PO_4 (^{31}P), CCl_3F (^{19}F)).

Synthese von $Si(C_2F_5)(OPh)_3$: Auf eine entgaste Mischung aus 1.6 M *n*-Butyllithium in Hexan (52.4 mL, 83.8 mmol) und Diethylether (500 mL) wird bei $-85^{\circ}C$ HC_2F_5 (10.1 g, 83.8 mmol) kondensiert. Nach Rühren für 20 min wird $SiCl(OPh)_3$ (29.0 g, 84.7 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Der Niederschlag wird abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Destillation

werden 25.5 g (59.8 mmol, 71%) $Si(C_2F_5)(OPh)_3$ als farblose Flüssigkeit erhalten. Sdp. $90^{\circ}C$ (10^{-3} mbar). 1H -NMR (Reinsubstanz, RT): $\delta = 6.68$ (m, 2 H, *ortho*-H), 6.62 (m, 2 H, *meta*-H), 6.50 ppm (m, 1 H, *para*-H); $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (Reinsubstanz, RT): $\delta = 151.4$ (s, *ipso*-C), 129.5 (s, *ortho*-C), 123.6 (s, *para*-C), 119.8 (q t, $^1J(C,F) = 285$ Hz, $^2J(C,F) = 30$ Hz, CF_3), 119.0 (s, *meta*-C), 114.4 ppm (t q, $^1J(C,F) = 267$ Hz, $^2J(C,F) = 42$ Hz, CF_2); ^{19}F -NMR (Reinsubstanz, RT): $\delta = -82.9$ (s, 3 F, CF_3), -130.0 ppm (s, 2 F, CF_2); ^{29}Si -NMR (Reinsubstanz, RT): $\delta = -90.1$ ppm (t, $^2J(Si,F) = 39$ Hz).

Synthese von $Si(C_2F_5)Cl_3$: Eine Mischung aus $FeCl_3$ (23 mg, 0.14 mmol, 1.3 Mol-%), Phenylacetylchlorid (14.0 g, 90.6 mmol) und $Si(C_2F_5)(OPh)_3$ (5.3 g, 12.3 mmol) wird bei Raumtemperatur gerührt. Nach 12 h werden alle flüchtigen Bestandteile abkondensiert. Durch fraktionierende Kondensation wird $Si(C_2F_5)Cl_3$ als farblose Flüssigkeit erhalten (2.0 g, 8.0 mmol, 65%). Dampfdruck 202 mbar ($20^{\circ}C$). $^{13}C\{^{19}F\}$ -NMR (Reinsubstanz, RT): $\delta = 118.8$ (s, CF_3), 112.5 ppm (s, CF_2); ^{19}F -NMR (Reinsubstanz, RT): $\delta = -81.1$ (s, 3 F, CF_3), -128.6 ppm (s, 2 F, CF_2); ^{29}Si -NMR (Reinsubstanz, RT): $\delta = -12.4$ (t, $^2J(Si,F) = 52$ Hz); IR (gas): $\tilde{\nu} = 1353$ (s, vCC), 1224 (vs, v CF_3), 1143 (s, v CF_2), 1107 (m, v $asCF_2$), 988 (vSiC), 751 (vw, δCF_3), 643 (s, v $asSiCl$), 603 (w), 560 (w), 510 cm $^{-1}$ (w).

Synthese von $[PNP][Si(C_2F_5)_2Cl_3]$: $Si(C_2F_5)_2Cl_2$ (405 mg, 1.2 mmol) wird zu einer Lösung von $[PNP]Cl$ ($[PNP]Cl = \mu$ -Nitrido-bis(triphenylphosphoran)chlorid) (617 mg, 0.9 mmol) in CH_2Cl_2 kondensiert. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile bei verminderter Druck bleibt $[PNP][Si(C_2F_5)_2Cl_3]$ als farbloser Feststoff zurück (787 mg, 0.9 mmol, 96%). 1H -NMR (CD_2Cl_2 , RT): $\delta = 7.70$ (m, 6 H, *para*-H), 7.55 (m, 12 H, *meta*-H), 7.51 ppm (m, 12 H, *ortho*-H); ^{19}F -NMR (CD_2Cl_2 , RT): $\delta = -75.5$ (s, 6 F, CF_3), -118.4 ppm (s, 4 F, CF_2); $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , RT): $\delta = 133.6$ (m, *para*-C), 132.0 (m, *meta*-C), 129.3 (m, *ortho*-C), 126.9 ppm (m, $^1J(C,P) \approx 107$ Hz); $^{13}C\{^{19}F\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , RT): $\delta = 121.6$ (s, CF_3), 119.5 ppm (s, CF_2); ^{29}Si -NMR (CD_2Cl_2 , RT): $\delta = -97.2$ ppm (quin, $^2J(Si,F) = 45$ Hz); ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , RT): $\delta = 21.1$ ppm (s); IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3058$ (vw(b), C-H), 1588 (w), 1484 (w), 1437 (m), 1319 (m, vCC), 1301 (m), 1289 (m), 1271 (m), 1198 (s, v CF_3), 1185 (s), 1115 (s), 1095 (s, v CF_2), 1037 (s, v $asCF_2$), 997 (m), 936 (m, vSiC), 859 (vw), 801 (w), 789 (w), 745 (m), 723 (vs), 690 (vs), 615 (w), 589 (w, δCF_2), 544 (s), 532 (s), 521 (s), 500 (s), 477 (m), 448 (m, vSiCl), 386 cm $^{-1}$ (w).

Synthese von $[PNP][Si(C_2F_5)_3Cl_2]$: $Si(C_2F_5)_3Cl$ (1.3 g, 3.0 mmol) wird zu einer Lösung von $[PNP]Cl$ (1.3 g, 2.2 mmol) in CH_2Cl_2 kondensiert. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile bei verminderter Druck bleibt $[PNP][Si(C_2F_5)_3Cl_2]$ als farbloser Feststoff zurück (2.1 g, 2.1 mmol, 95%). 1H -NMR (CD_2Cl_2 , RT): $\delta = 7.72$ (m, 6 H, *para*-H), 7.56 (m, 12 H, *meta*-H), 7.49 (m, 12 H, *ortho*-H); ^{19}F -NMR (CD_2Cl_2 , RT): $\delta = -77.7$ (s, 9 F, CF_3), -113.8 ppm (s, 6 F, CF_2); $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , RT): $\delta = 133.6$ (m, *para*-C), 132.0 (m, *meta*-C), 129.3 (m, *ortho*-C), 126.9 ppm (m, $^1J(C,P) \approx 107$ Hz); $^{13}C\{^{19}F\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , RT): $\delta = 121.3$ (s, CF_3), 118.3 ppm (s, CF_2); ^{29}Si -NMR (CD_2Cl_2 , RT): $\delta = -94.7$ ppm (sept, $^2J(Si,F) = 45$ Hz); ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , RT): $\delta = 21.1$ ppm (s); IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3058$ (vw, vCH), 1587 (w), 1484 (w), 1437 (m), 1320 (m, vCC), 1300 (m), 1207 (vs, v CF_3), 1183 (s), 1114 (vs), 1085 (m, v CF_2), 996 (m, vSiC), 959 (m, vSiC), 926 (m, vSiC), 744 (m), 722 (s), 690 (vs), 614 (w), 614 (w, δCF_2), 545 (s), 534 (s), 499 (s), 463 (vs), 424 cm $^{-1}$ (vs).

Synthese von $[PNP][Si(C_2F_5)_4Cl]$: $Si(C_2F_5)_4$ (775 mg, 1.5 mmol) wird zu einer Lösung von $[PNP]Cl$ (632 mg, 1.1 mmol) in CH_2Cl_2 kondensiert. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile bei verminderter Druck bleibt $[PNP][Si(C_2F_5)_4Cl]$ als farbloser Feststoff zurück (1.1 g, 1.0 mmol, 93%). 1H -NMR (CD_2Cl_2 , RT): $\delta = 7.69$ (m, 6 H, *para*-H), 7.55 (m, 12 H, *meta*-H), 7.53 ppm (m, 12 H, *ortho*-H); ^{19}F -NMR (CD_2Cl_2 , RT): $\delta = -76.8$ (s, 12 F, CF_3), -114.3 ppm (s, 8 F, CF_2); $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , RT): $\delta = 133.6$ (m, *para*-C), 132.0 (m, *meta*-C), 129.3 (m, *ortho*-C), 126.9 ppm (m, $^1J(C,P) \approx 107$ Hz); $^{13}C\{^{19}F\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , RT): $\delta = 120.7$ (s, CF_3), 119.5 ppm (s, CF_2); ^{29}Si -NMR (CD_2Cl_2 , RT): $\delta = -96.8$ ppm (nonet, $^2J(Si,F) = 37$ Hz); ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , RT): $\delta = 21.1$ ppm (s); IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3059$ (vw), 1589

(w), 1484 (w), 1438 (m), 1364 (w), 1322 (m, vCC), 1299 (m), 1270 (m), 1257 (m), 1206 (vs, vCF₃), 1183 (vs, vCF₃), 1112 (vs), 1072 (m, vCF₂), 1058 (m, vCF₂), 1028 (w), 997 (m), 960 (m, vSiC), 942 (m, vSiC), 792 (w), 745 (m), 722 (s), 690 (vs), 616 (w), 614 (w), 591 (w), 544 (s), 533 (s), 498 (s), 465 (vs), 414 (s), 389 cm⁻¹ (s).

Eingegangen am 18. Juni 2014,
veränderte Fassung am 14. Juli 2014
Online veröffentlicht am 26. September 2014

Stichwörter: Elektronenziehende Gruppen · Lewis-Säuren · Lösungsmitteneinfluss · Nucleophile Substitutionen · Silicate

- [1] A. P. Bento, F. M. Bickelhaupt, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2201–2207.
- [2] M. A. van Bochove, F. M. Bickelhaupt, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 587.
- [3] Zum Beispiel: a) K. Junold, C. Burschka, R. Bertermann, R. Tacke, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 9844; b) S. Metz, C. Burschka, D. Platte, R. Tacke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7006–7009; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7136–7139; c) N. Kuhn, T. Kratz, D. Bläser, R. Boese, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 245–250; d) O. Bechstein, B. Ziemer, D. Hass, S. I. Trojanov, V. B. Rybakov, G. N. Maso, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *582*, 211–216.
- [4] a) M. Marchaj, S. Freza, P. Skurski, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 1966–1973; b) C. Hao, J. D. Kaspar, C. E. Check, K. C. Lobring, T. M. Gilbert, L. S. Sunderlin, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 2026–2034; c) T. L. Windus, M. S. Gordon, L. P. Davis, L. W. Burggraf, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3568–3579; d) G. L. Gutsev, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 1570–1575; e) J. C. Sheldon, R. N. Hayes, J. H. Bowie, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7711–7715; f) G. Gutsev, A. Boldyrev, *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *84*, 352–355.
- [5] H. v. Wartenberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1953**, *273*, 257–268.
- [6] I. R. Beattie, K. M. Livingston, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 859.
- [7] a) C. Hao, J. D. Kaspar, C. E. Check, K. C. Lobring, T. M. Gilbert, L. S. Sunderlin, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 2026–2034; b) C. R. Moylan, S. B. Green, J. I. Brauman, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1990**, *96*, 299–307; c) J. W. Larson, T. B. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 766–773.
- [8] B. S. Ault, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3339–3343.
- [9] H. Edwards, V. Fawcett, S. Rose, D. Smith, *J. Mol. Struct.* **1992**, *268*, 353–361.
- [10] C. Knopf, U. Herzog, G. Roewer, E. Brendler, G. Rheinwald, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *662*, 14–22.
- [11] J. Tillmann, L. Meyer, J. I. Schweizer, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, M. C. Holthausen, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9234–9239.
- [12] Chloridionenaffinität ist als die negative freie Enthalpie der Chloridaddition an die entsprechende Lewis-Säure definiert. Höhere Werte entsprechen einer höheren Lewis-Säure-Stärke. In Tabelle 1 wird die freie Enthalpie der Chloridaddition angegeben, um den Vergleich mit den Solvatationsenthalpien zu erleichtern.
- [13] Gaussian03, Revision C.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [14] Die angegebene Chloridionenaffinität des Silans bezieht sich auf [Si(CF₃)₃Cl₂]⁻ mit zwei axialen CF₃-Gruppen. Das Konformer mit zwei axialen Chloratomen ist nach Berechnungen um 9.8 kJ mol⁻¹ weniger stabil. Details zu den relativen Stabilitäten aller (Trifluormethyl)chlorosilicate sind in den Hintergrundinformationen zu finden. Der Unterschied zur Struktur von [PNP][Si(C₂F₅)₃Cl₂] im Kristall ist vermutlich auf sterische Gründe zurückzuführen.
- [15] a) H. Beckers, H. Bürger, R. Eujen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *563*, 38–47; b) G. K. S. Prakash, P. V. Jog, P. T. D. Batamack, G. A. Olah, *Science* **2012**, *338*, 1324–1327.
- [16] H. Marsmann, *NMR Basic Principles and Progress*, Springer, Berlin, **1981**, S. 65–235.
- [17] S. Steinhauer, H.-G. Stammmer, B. Neumann, N. Ignat'ev, B. Hoge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 562–564; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 573–575.
- [18] a) T. Böttcher, S. Steinhauer, B. Neumann, H.-G. Stammmer, G.-V. Röschenthaler, B. Hoge, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 6204; b) CCDC 965803 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [19] Durch langsames Abkühlen einer gesättigten CH₂Cl₂-Lösung der Salze konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Die Datenaufnahme für die Kristallstrukturbestimmung wurde auf einem Agilent SuperNova Diffraktometer mit EOS-Detektor bei 100.0(1) K mit MoKa-Strahlung ($\lambda = 71.073 \text{ pm}$) durchgeführt. Die Struktur wurde durch direkte Methoden gelöst und mit vollständiger Matrix nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert (Programm SHEXL-97: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112–122). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Daten für [PNP][Si(C₂F₅)₃Cl₂]: farbloser Kristall, $M_r = 994.60 \text{ g mol}^{-1}$, monokline Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 1286.4(1)$, $b = 1799.0(1)$, $c = 1820.6(1)$, $\beta = 97.38(1)^\circ$, $V = 4178.3(1) \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{calcd}} = 1.581 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 2008$; 238382 Reflexe bis zu $\theta = 30^\circ$ gemessen, 12163 unabhängige Reflexe, davon 10908 mit $I > 2\sigma(I)$, 626 Parameter. Wasserstoffatome wurden isotrop verfeinert, R -Werte: $R_1 = 0.0358$ für Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $wR_2 = 0.0908$ für alle Daten. Daten für [PNP][Si(C₂F₅)₄Cl]: farbloser Kristall, $M_r = 1078.17 \text{ g mol}^{-1}$, trikline Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 1054.8(1)$, $b = 1448.6(1)$, $c = 1456.2(1)$, $\alpha = 84.83(1)$, $\beta = 80.42(1)^\circ$, $\gamma = 85.99(1)$, $V = 2181.7(1) \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{calcd}} = 1.641 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 1084$; 95409 Reflexe bis zu $\theta = 26^\circ$ gemessen, 8564 unabhängige Reflexe, davon 7945 mit $I > 2\sigma(I)$, 622 Parameter. Wasserstoffatome wurden reitend verfeinert, R -Werte: $R_1 = 0.0416$ für Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $wR_2 = 0.1185$ für alle Daten. CCDC 1006707 und 1006708 enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [20] a) S. Steinhauer, J. Bader, H.-G. Stammmer, N. Ignat'ev, B. Hoge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5206–5209; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5307–5310; b) B. Hoge, S. Steinhauer, J. Bader, N. Ignat'ev, 20th International Symposium on Fluorine Chemistry, Kyoto, Japan, **2012**; c) B. Hoge, S. Steinhauer, N. Ignat'ev, 6th European Silicon Days, Lyon, France, **2012**; d) N. Schwarze, B. Kurscheid, S. Steinhauer, B. Neumann, H.-G. Stammmer, N. Ignat'ev, B. Hoge, in Vorbereitung.