Pentafluorphenylsilane und deren Reaktivität gegenüber Elektrophilen: Synthesekonzepte für Bis(pentafluorphenyl)halogensilane und verwandte Pentafluorphenylsilane

Vom Fachbereich 6 (Chemie-Geographie)
der
Gerhard-Mercator-Universität - Gesamthochschule Duisburg

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor(s) der Naturwissenschaften
genehmigte Dissertation

von
Anke Lewin
aus
Kamp-Lintfort

Referent: Prof. Dr. H. J. Frohn
Korreferent: Prof. Dr. P. Sartori
Tag der mündlichen Prüfung: 17.04.1998

Die experimentellen Arbeiten wurden in der Zeit von September 1994
bis September 1997 unter Anleitung von
Prof. Dr. Hermann Josef Frohn
im Fachgebiet Anorganische Chemie des Fachbereiches 6
der Gerhard-Mercator-Universität - GH Duisburg
durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. H. J. Frohn möchte ich meinen Dank für die interessante Aufgabenstellung, für seine Unterstützung und sein stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit aussprechen.

Herrn Prof. Dr. P. Sartori danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Weiterhin danke ich Herrn Prof. Dr. G. Henkel für die Durchführung der Röntgenstruktur-analysen.

Besonders herzlich danke ich Dr. V. V. Bardin für die wissenschaftliche Unterstützung beim Erstellen dieser Arbeit.

Herrn Dr. R. Jüschke danke ich herzlich für die Hilfe bei der graphischen Bearbeitung der Kristallstrukturen.

Bei allen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen des Faches Chemie sowie den Praktikanten, die zum Gelingen dieser Arbeit mit beigetragen haben, möchte ich mich an dieser Stelle ebenfalls bedanken.

Meinen Eltern
in Dankbarkeit gewidmet

Man sollte die Dinge so nehmen, wie sie kommen.
Aber man sollte auch dafür sorgen,
daß sie so kommen,
wie man sie nehmen möchte.

Curt Goetz

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung 1

2. Aufgabenstellung 6

3. Diskussion der Ergebnisse 8

3.1. Umsetzungen von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit Elektrophilen 8

3.1.1. Umsetzungen zu $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_nF_{2-n}$ (n = 0, 1) 8

3.1.2. Darstellung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_nCl_{2-n}$ (n = 0, 1) 10

3.1.3. Darstellung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_nBr_{2-n}$ (n = 0, 1) 23

3.2. Umsetzungen von $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ mit Elektrophilen 26

3.2.1. Darstellungsversuch von $(C_6F_5)_3SiF$ 26

3.2.2. Darstellung von $(C_6F_5)_3SiCl$ 26

3.2.3. Darstellung von $(C_6F_5)_3SiBr$ 37

3.3. Umsetzungen von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ mit Elektrophilen 38

3.3.1. Darstellung von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_nF_{2-n}$ (n = 0, 1) 38

3.3.2. Darstellung von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_nCl_{2-n}$ (n = 0, 1) 39

3.3.3. Darstellung von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_nBr_{2-n}$ (n = 0, 1) 46

3.3.4. NMR-spektrometrische Untersuchungen an $(C_6F_5)_aR_bSiX_c$ (R = C_6H_5 oder CH_3, X = F, Cl, Br) 48

3.4. Umsetzungen von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ mit Elektrophilen 51

3.4.1. Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2/AlCl_3$ mit HCl in Chloroform 51

3.4.2. Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ mit $AlCl_3$ in Chloroform 52

3.4.3. Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ mit $AlBr_3$ in Brom 54

3.4.4. Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ mit Brom 56

3.4.5. Umsetzungen von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ mit $AlBr_3/Br_2$ in 1,2-Dibromethan 57

3.5. Darstellung und Stabilität von $C_6F_5SiF_3$ 59

3.6. Weitere Untersuchungen zur Chemie fluorierter Arylsilane 63

3.6.1. Versuche zur Fluor-Aryl-Substitution an und mit $C_6F_5SiF_3$ 63

3.6.2. Darstellung von $(o\text{-}CF_3C_6H_4)_2Cd$ 64

3.6.3. ^{19}F-NMR-spektrometrisches Verhalten von $(o\text{-}CF_3C_6H_4)_2Cd$ bei ver-schiedenen Temperaturen 69

3.6.4. Umsetzung von $(o\text{-}CF_3C_6H_4)_2Cd$ mit $SiCl_4$ in Dichlormethan 71

3.6.5. Darstellung von $(o\text{-}CF_3C_6H_4)_3SiH$ 71

3.6.6. ^{19}F-NMR-spektrometrisches Verhalten von $(o\text{-}CF_3C_6H_4)_3SiH$ bei -80 °C 79

3.6.7. Versuch einer Silylkation-Synthese: Umsetzungen von $(o\text{-}CF_3C_6H_4)_3SiH$ mit $AgC(SO_2CF_3)_3$ 79

4. Experimenteller Teil 80

4.0.1. Arbeitsmethoden 80

4.0.2. Spektrometrische und physikalische Meß- und Analysenverfahren 80

4.0.2.1. NMR-Spektrometrie 80

4.0.2.2. IR- und Raman-Spektrometrie 82

4.0.2.3. Massenspektrometrie 82

4.0.2.4. Schmelzpunktbestimmung 83

4.0.2.5. Elementaranalyse 83

4.0.2.6. Bestimmung von Cadmium 84

4.0.3. Lösemittel, Chemikalien und Ausgangsverbindungen 84

4.1. Umsetzungen von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit Elektrophilen 95

4.1.1. Umsetzungen zu $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_nF_{2-n}$ (n = 0, 1) 95

4.1.1.1. Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit aHF in Dichlormethan 95

4.1.1.2. Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit aHF in Chloroform 98

4.1.2. Darstellung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_nCl_{2-n}$ (n = 0, 1) 98

4.1.2.1. Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Dichlormethan (Stöch. 1,0 : 0,5) 98

4.1.2.2. Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Dichlormethan (Stöch. 1,0 : 0,9) 100

4.1.2.3. Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Dichlormethan (Stöch. 1,0 : 5,4) 101

4.1.2.4. Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Chloroform (Stöch. 1,0 : 0,5) 102

4.1.2.5. Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Chloroform (Stöch. 1,0 : 1,0) 103

4.1.2.6. Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Chloroform (Stöch. 1,0 : 5,2) 104

4.1.2.7. Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2/AlCl_3$ (Stöch. 1,0 : 0,9) mit HCl in *n*-Hexan 106

4.1.2.8. Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2/AlCl_3$ (Stöch. 1,0 : 3,2) mit HCl in *n*-Hexan 107

4.1.2.9. Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Acetylchlorid (Stöch. 1,0 : 6,0) 108

4.1.3. Darstellung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_nBr_{2-n}$ (n = 0, 1) 109

4.1.3.1. Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlBr_3$ in 1,2-Dibromethan (Stöch. 1,0 : 0,5) 109

4.1.3.2. Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlBr_3$ in 1,2-Dibromethan (Stöch. 1,0 : 1,0) 109

4.2. Umsetzungen von $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ mit Elektrophilen 110

4.2.1. Darstellungsversuch von $(C_6F_5)_3SiF$ 110

4.2.1.1. Umsetzung von $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ mit aHF in Dichlormethan 110

4.2.2. Darstellung von $(C_6F_5)_3SiCl$ 110

4.2.2.1. Umsetzung von $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ mit $AlCl_3$ in Dichlormethan (Stöch. 1,0 : 0,5) 110

4.2.2.2. Umsetzung von $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ mit $AlCl_3$ in Dichlormethan (Stöch. 1,0 : 1,2) 111

4.2.2.3. Umsetzung von $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ mit $AlCl_3$ in Chloroform (Stöch. 1,0 : 0,5) 113

4.2.2.4. Umsetzung von $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ mit $AlCl_3$ in Chloroform (Stöch. 1,0 : 9,0) 114

4.2.2.5. Umsetzung von $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)/AlCl_3$ (Stöch. 1,0 : 2,0) mit HCl in *n*-Hexan 115

4.2.2.6. Umsetzung von $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)/AlCl_3$ (Stöch. 1,0 : 5,1) mit HCl in *n*-Hexan 116

4.2.3. Darstellung von $(C_6F_5)_3SiBr$ 117

4.2.3.1. Umsetzung von $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ mit $AlBr_3$ in 1,2-Dibromethan (Stöch. 1,0 : 0,5) 117

4.2.3.2. Umsetzung von $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ mit $AlBr_3$ in 1,2-Dibromethan (Stöch. 1,0 : 1,0) 118

4.2.3.3. Umsetzung von $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ mit $AlBr_3$ in 1,2-Dibromethan (Stöch. 1,0 : 4,1) 120

4.3. Umsetzungen von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ mit Elektrophilen 120

4.3.1. Darstellung von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_nF_{2-n}$ (n = 0, 1) 120

4.3.1.1. Umsetzung von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ in Dichlormethan mit aHF 120

4.3.2. Darstellung von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_nCl_{2-n}$ (n = 0, 1) 123

4.3.2.1. Umsetzung von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Dichlormethan (Stöch. 1,0 : 0,7) 123

4.3.2.2. Umsetzung von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Dichlormethan (Stöch. 1,0 : 1,0) 125

4.3.2.3. Umsetzung von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Chloroform (Stöch. 1,0 : 0,6) 126

4.3.2.4. Umsetzung von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Chloroform (Stöch. 1,0 : 1,5) 127

4.3.2.5. Umsetzung von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ mit HCl in *n*-Hexan 128

4.3.2.6. Umsetzung von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2/AlCl_3$ (Stöch. 1,0 : 0,5) mit HCl in *n*-Hexan 128

4.3.2.7. Umsetzung von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2/AlCl_3$ (Stöch. 1,0 : 2,5) mit HCl in *n*-Hexan 128

4.3.2.8. Umsetzung von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Acetylchlorid (Stöch. 1,0 : 4,6) 129

4.3.2.9. Umsetzung von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Acetylchlorid (Stöch. 1,0 : 7,7) 129

4.3.3. Darstellung von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_nBr_{2-n}$ (n = 0, 1) 130

4.3.3.1. Umsetzung von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ mit $AlBr_3$ in 1,2-Dibromethan (Stöch. 1,0 : 0,5) 130

4.4. Umsetzungen von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ mit Elektrophilen 132

4.4.1. Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2/AlCl_3$ mit HCl in Chloroform 132

4.4.2. Umsetzungen von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ mit $AlCl_3$ in Chloroform 133

4.4.2.1. Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ mit $AlCl_3$ in Chloroform (Stöch. 1,0 : 0,3) 133

4.4.2.2. Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ mit $AlCl_3$ in Chloroform (Stöch. 1,0 : 1,9) 134

4.4.3. Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ mit $AlBr_3$ in Brom (Stöch. 1,0 : 0,6) 136

4.4.4. Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ mit Br_2 137

4.4.5. Umsetzungen von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ mit $AlBr_3/Br_2$ in 1,2-Dibromethan 137

4.4.5.1. Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ mit $AlBr_3/Br_2$ in 1,2-Dibromethan (Stöch. 1,0 : 0,6 : 0,9) 137

4.4.5.2. Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ mit $AlBr_3/Br_2$ in 1,2-Dibromethan (Stöch. 1,0 : 0,6 : 3,1) 138

4.4.5.3. Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ mit $AlBr_3/Br_2$ in 1,2-Dibromethan (Stöch. 1,0 : 1,8 : 0,5) 138

4.5. Darstellung und Stabilität von $C_6F_5SiF_3$ 139

4.5.1. Umsetzung von $C_6F_5SiCl_3$ mit aHF in Dichlormethan bei -40 °C 139

4.5.2. Umsetzungen von $C_6F_5Si(OCH_2CH_3)_3$ 140

4.5.2.1. Umsetzung von $C_6F_5Si(OCH_2CH_3)_3$ mit aHF bei -50 °C 140

4.5.2.2. Umsetzung von $C_6F_5Si(OCH_2CH_3)_3$ in Dichlormethan mit aHF bei -50 °C 141

4.5.2.3. Umsetzung von $C_6F_5Si(OCH_2CH_3)_3$ mit Ethanol in aHF bei -40 °C 143

4.5.3. Stabilität von $C_6F_5SiF_3$ 143

4.5.3.1. Umsetzung von $C_6F_5SiF_3$ mit Ethanol in aHF 143

4.5.3.2. Stabilität von $C_6F_5SiF_3$ in aHF 144

4.6. Weitere Untersuchungen zur Chemie fluorierter Arylsilane 144

4.6.1. Versuche zur Fluor-Aryl-Substitution an und mit $C_6F_5SiF_3$ 144

4.6.1.1. Versuch zur Fluor-Aryl-Substitution an $C_6F_5SiF_3$ mit $(C_6F_5)_2Cd$ 144

4.6.1.2. Umsetzung von $C_6F_5SiF_3$ mit $BF_3{\cdot}CH_3CN$ in Acetonitril 145

4.6.1.3. Umsetzung von $C_6F_5SiF_3$ mit $AsF_5{\cdot}CH_3CN$ in Acetonitril 145

4.6.1.4. Umsetzung von $C_6F_5SiF_3$ mit $AsF_5{\cdot}CH_3CN$ in aHF bei -30 °C 145

4.6.2. Darstellung von $(o\text{-}CF_3C_6H_4)_2Cd$ 146

4.6.3. ^{19}F-NMR-spektrometrisches Verhalten von (o-$CF_3C_6H_4)_2Cd$ bei verschiedenen Temperaturen 148

4.6.3.1. (o-$CF_3C_6H_4)_2Cd$ in Dichlormethan 148

4.6.3.2. (o-$CF_3C_6H_4)_2Cd$ in Acetonitril 149

4.6.4. Umsetzung von (o-$CF_3C_6H_4)_2Cd$ mit $SiCl_4$ in Dichlormethan 150

4.6.5. Darstellung von (o-$CF_3C_6H_4)_3SiH$ 150

4.6.6. ^{19}F-NMR-spektrometrisches Verhalten von (o-$CF_3C_6H_4)_3SiH$ bei -80 °C 152

4.6.7. Versuch einer Silylkation-Synthese: Umsetzungen von (o-$CF_3C_6H_4)_3SiH$ mit $AgC(SO_2CF_3)_3$ 152

4.6.7.1. Umsetzung von (o-$CF_3C_6H_4)_3SiH$ mit $AgC(SO_2CF_3)_3$ in Dichlormethan 152

4.6.7.2. Umsetzung von (o-$CF_3C_6H_4)_3SiH$ mit $AgC(SO_2CF_3)_3$ in Acetonitril 152

5. Zusammenfassung 153

6. Literaturverzeichnis 156

Anhang 162

Abbildungsverzeichnis 163

Tabellenverzeichnis 164

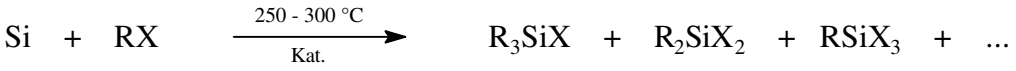
Kristallstrukturdaten von $(C_6F_5)_3SiCl$ 165

Kristallstrukturdaten von (o-$CF_3C_6H_4)_3SiH$ 171

Kristallstrukturdaten von (o-$CF_3C_6H_4)_2Cd$ 177

1. Einleitung

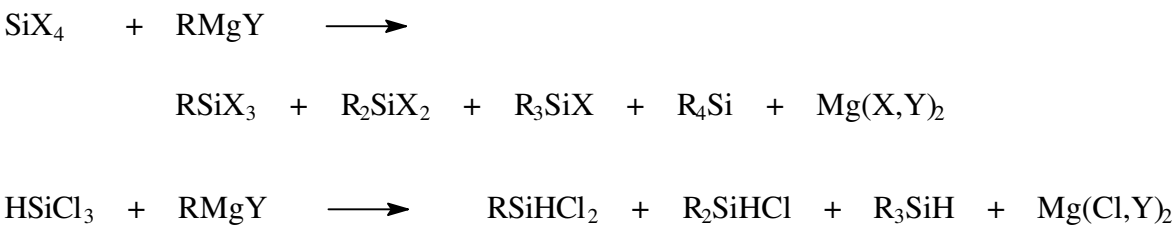
Technisch werden Methyl- und Phenylhalogensilane heute durch die Direktsynthese nach Müller und Rochow[1, 2] dargestellt. Bei diesem Verfahren werden Alkyl- bzw. Phenylhalogenide mit elementarem Silicium in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt.



$$Si + RX \xrightarrow[\text{Kat.}]{250 - 300\ ^\circ C} R_3SiX + R_2SiX_2 + RSiX_3 + \ldots$$

R = CH_3; Kat. = Cu
R = C_6H_5; Kat. = Ag
X = F, Cl, Br

Ein weiterer Weg zur Synthese von Organohalogensilanen ist die Grignard-Synthese, die auf Dilthey[3] und Kipping[4] zurückgeht. Dieses Syntheseverfahren bietet sich z. B. für die Synthese von thermisch labilen oder reaktiven Silanen an. Als Ausgangssubstanzen für dieses Verfahren dienen Silane mit Halogen- oder Alkoxygruppen.



$$SiX_4 + RMgY \longrightarrow RSiX_3 + R_2SiX_2 + R_3SiX + R_4Si + Mg(X,Y)_2$$

$$HSiCl_3 + RMgY \longrightarrow RSiHCl_2 + R_2SiHCl + R_3SiH + Mg(Cl,Y)_2$$

Mit diesem Verfahren lassen sich technisch relevante Alkyl- und Phenylhalogensilane auf einfache Weise darstellen. Die gezielte Synthese von Pentafluorphenylhalogensilanen $(C_6F_5)_nSiHal_{4-n}$ ist so allerdings nicht oder nur mit sehr geringen Ausbeuten im Gemisch möglich. Bis heute werden daher einfache präparative Verfahren zur gezielten Darstellung von Pentafluorphenylhalogensilanen gesucht.
Die ersten Syntheseversuche für Pentafluorphenylhalogensilane wurden 1960 von Wall, Donadio und Pummer beschrieben.[5] Hierbei wurde versucht, Pentafluorphenylmagnesiumbromid mit Siliciumtetrachlorid (Stöchiometrie 2 : 1) zu Bis(pentafluorphenyl)dichlorsilan umzusetzen. Die Darstellung von Bis(pentafluorphenyl)dichlorsilan gelang auf diesem Wege

nicht; als Produkt entstand bei der Reaktion lediglich Tetrakis(pentafluorphenyl)silan. Auch weitere Umsetzungen von Siliciumtetrachlorid bzw. Siliciumtetrafluorid mit Pentafluorphenylmagnesiumbromid oder mit Pentafluorphenyllithium führten selbst bei einem großen Überschuß an eingesetzten Siliciumhalogeniden hauptsächlich zur Bildung des Tetrasubstitutionsproduktes.[6, 7] Die Ursache für die bevorzugt ablaufende Tetrasubstitution liegt darin, daß bei der nukleophilen Einführung einer Pentafluorphenylgruppe in ein Halogensilan keine deutliche Abnahme der Elektrophilie am Silicium erfolgt. Die Einführung einer Pentafluorphenylgruppe in das Halogensilan ist nicht mit einer signifikanten Desaktivierung des Reaktionsproduktes gegenüber weiteren nukleophilen Angriffen gekoppelt. Das Halogensilan bleibt damit für die Mehrfachsubstitution aktiviert.[6]

$$SiCl_4 + C_6F_5MgBr \text{ oder } C_6F_5Li \longrightarrow (C_6F_5)_4Si + Mg(Cl, Br)_2 \text{ oder } LiCl$$

Durch Verwendung von Siliciumtetrabromid, das im Vergleich zu Siliciumtetrachlorid wesentlich weniger Lewis-acide ist, gelang es Schmeißer, Wessal und Weidenbruch,[8] Pentafluorphenylbromsilane darzustellen. Bei der Umsetzung von Siliciumtetrabromid mit Pentafluorphenylmagnesiumbromid (Stöchiometrie 1 : 1) in Diethylether entstand laut Literatur ein Gemisch aus Pentafluorphenylbromsilanen $(C_6F_5)_nSiBr_{4-n}$ (mit n = 1 - 3) und verschiedenen Alkylsilanen. Die Autoren führten die Bildung der Alkylsilane auf eine bei der Reaktion stattfindende Etherspaltung zurück. Da aber bei einer Etherspaltung $CH_3CH_2O^-$ als Nukleophil resultieren sollte, ist die Bildung von Alkoxysilanen wahrscheinlicher als die Bildung von Alkylsilanen. Die Trennung der einzelnen Reaktionsprodukte voneinander gelang Schmeißer, Wessal und Weidenbruch nicht.

$$SiBr_4 + C_6F_5MgBr \longrightarrow (C_6F_5)_nSiBr_{4-n} \quad (n = 1 - 3)$$

1965 erfolgte die Darstellung von Pentafluorphenyldichlorfluorsilan durch UV-Bestrahlung eines Gemisches aus Hexafluorbenzen und Trichlorsilan,[9] allerdings war es hier ebenfalls nicht möglich, Pentafluorphenyldichlorfluorsilan von den weiteren Reaktionsprodukten in reiner Form zu isolieren.

Die Darstellung von Pentafluorphenylhalogensilanen ist ebenfalls mit γ-Strahlen möglich.[10 - 12] Auch bei diesen Verfahren ist aber die selektive Synthese von Pentafluorphenylhalogensilanen $(C_6F_5)_nSiHal_{4-n}$ in guten Ausbeuten nicht möglich.

$$C_6F_5Cl + CH_3SiHCl_2 \xrightarrow{\gamma\text{-Strahlung}} C_6F_5Si(CH_3)Cl_2$$

$$C_6F_5Cl + HSiCl_3 \xrightarrow{\gamma\text{-Strahlung}} C_6F_5SiCl_3$$

Pentafluorphenyltrifluorsilan wurde erstmals 1966 von Timms et al. erfolgreich durch die Umsetzung von Siliciumdifluorid mit Hexafluorbenzen dargestellt.[13, 14] Die Isolierung von Pentafluorphenyltrifluorsilan war nicht möglich.
Whittingham und Jarvie gelang erstmals die gezielte Synthese von Bis(pentafluorphenyl)dichlor- und Pentafluorphenyltrichlorsilan.[15] Für diese Synthesen wurden als Ausgangsmaterialien die entsprechenden Pentafluorphenylethoxysilane eingesetzt, die sich durch eine in situ Grignardierungsreaktion in Gegenwart von Tetraethoxysilan herstellen lassen. Whittingham und Jarvie setzten die Ethoxysilane $(C_6F_5)_nSi(OC_2H_5)_{4-n}$ (n = 1, 2) mit Acetylchlorid um und erhielten so die entsprechenden Pentafluorphenylchlorsilane.

$$4\ Si(OCH_2CH_3)_4 + C_6F_5Br + Mg \xrightarrow[\text{in situ}]{(C_2H_5)_2O} \underset{(35\ \%)}{(C_6F_5)_2Si(OCH_2CH_3)_2} + \underset{(55\ \%)}{C_6F_5Si(OCH_2CH_3)_3}$$

$$(C_6F_5)_2Si(OCH_2CH_3)_2 + CH_3C(O)Cl \longrightarrow (C_6F_5)_2SiCl_2$$

$$C_6F_5Si(OCH_2CH_3)_3 + CH_3C(O)Cl \longrightarrow C_6F_5SiCl_3$$

Pentafluorphenylmonochlorsilane lassen sich in guten Ausbeuten durch Chlorierung von Pentafluorphenylsilanen $(C_6F_5)_{3-n}X_nSiH$ darstellen.[16, 17]

$$(C_6F_5)_3SiH + Cl_2 \xrightarrow{140\ °C} (C_6F_5)_3SiCl + HCl$$

$$(C_6F_5)_2Si(CH_3)H + Cl_2 \xrightarrow{40\ °C} (C_6F_5)_2Si(CH_3)Cl + HCl$$

Die Synthese von Tris(pentafluorphenyl)bromsilan ist analog durch die Umsetzung von Tris(pentafluorphenyl)silan mit elementarem Brom möglich.[18]
Auf der Suche nach weiteren geeigneten Verfahren zur gezielten Darstellung von Pentafluorphenylhalogensilanen gelang es Weidenbruch und Wessal 1970, die Pentafluorphenylbromsilane $(C_6F_5)_nSiBr_{4-n}$ (n = 1 - 3) durch eine modifizierte Direktsynthese nach dem Verfahren von Müller und Rochow[19 - 21] im Gemisch herzustellen.[22 - 25]

$$C_6F_5Br + Si/Cu \xrightarrow[\text{Durchflußreaktor}]{600\ °C} (C_6F_5)_2SiBr_2 + C_6F_5SiBr_3 + (C_6F_5)_3SiBr$$

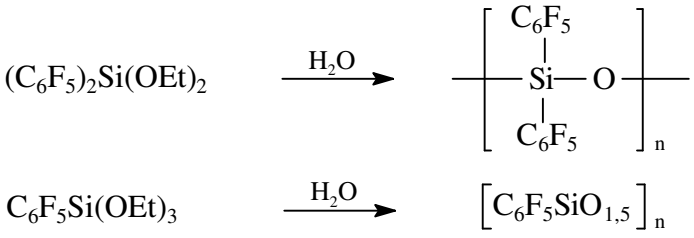
Bei diesem Syntheseverfahren muß auf eine äußerst genaue Einhaltung der Reaktionsbedingungen geachtet werden (z. B. Temperaturführung, Kupferanteil in der Kontaktmasse), da ansonsten entweder nur ein geringer Umsatz zu verzeichnen ist, oder große Mengen von unerwünschten Nebenprodukten, insbesondere $C_{12}F_{10}$, entstehen.
1996 wurden neue präparative Wege zur gezielten Synthese von Pentafluorphenylchlor- und Pentafluorphenylfluorsilanen $(C_6F_5)_nSiX_{4-n}$ (mit X = Cl, F und n = 1 - 3), ausgehend von den entsprechenden Ethoxysilanen $(C_6F_5)_nSi(OCH_2CH_3)_{4-n}$, von unserer Arbeitsgruppe publiziert.[26] Die gewünschten Silane wurden in guten Ausbeuten erhalten. Diese Synthesewege werden unter anderem in dieser Arbeit vorgestellt.

Über die Reaktivität von Pentafluorphenylhalogensilanen ist bis heute relativ wenig bekannt, da bisher geeignete präparative Darstellungsmethoden fehlten. Die Nachfrage nach diesen Verbindungen steigt aber immer weiter an, da sie als Ausgangssubstanzen für die Synthese von Polysilanen und -siloxanen von Interesse sind. Fluorhaltige Silicone zeichnen sich im allgemeinen durch eine hohe Temperatur- und Oxidationsstabilität aus.

Die Reaktivität von pentafluorphenylhaltigen, siliciumorganischen Verbindungen wird hauptsächlich durch die Elektronegativität der Pentafluorphenylgruppe beeinflußt.

	Gruppenelektronegativität
$-C_6H_5$	2,38[27]
$-C_6F_5$	3,26[28]
$-CF_3$	3,49[27]
$-CH_3$	2,28[27]

Die Elektronegativität der Pentafluorphenylgruppe ist wesentlich größer als die der Phenylgruppe, aber geringer als die der Trifluormethylgruppe. Neben dem induktiven Effekt der C_6F_5-Gruppe, der die Silicium-Kohlenstoff-Bindung polarisiert und Elektronendichte vom Silicium abzieht, bewirken die Fluoratome der C_6F_5-Gruppe eine elektronische Verarmung und eine deutliche Anhebung des Ionisationspotentials des Aromaten. Diese Eigenschaften wirken sich positiv auf die Oxidationsbeständigkeit der C_6F_5-Gruppe aus. Zusätzlich können Polarisationen des π-Systems durch das Siliciumatom mit p-p-π-Wechselwirkungen der Kohlenstoff-Fluor-Bindung beantwortet werden.[29]
Von pentafluorphenylhaltigen Polysilanen und -siliconen sind daher neuartige Materialeigenschaften zu erwarten. Von besonderem Interesse sind bifunktionelle Pentafluorphenylhalogensilane, da sie für die Darstellung von linearen verzweigten Siliconen benötigt werden.
Bereits 1973 wurden Kondensationsversuche mit Bis(pentafluorphenyl)diethoxy- und Pentafluorphenyltriethoxysilan durchgeführt.[30]



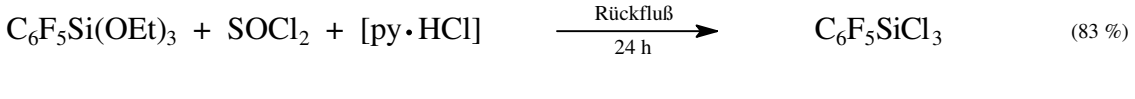
Hierbei wurde festgestellt, daß die Polymerverbindungen eine exzellente Stabilität gegenüber Niedrig-Energie-Protonenbestrahlung aufweisen. Allerdings sind sie gegenüber UV-Bestrahlung weniger stabil.
1995 beschäftigten sich Watanabe, Ito und Miwa mit den optischen Eigenschaften von Poly-(pentafluorphenyl)silan,[31] das sie durch elektrochemische Polymerisation herstellten.

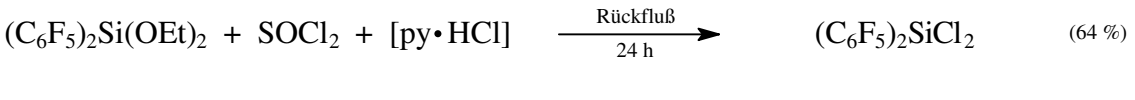
2. Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit ist es, neue Synthesekonzepte für bifunktionelle Pentafluorphenylsilane sowie für Pentafluorphenylhalogensilane höherer und niedrigerer Funktionalität vorzustellen. Grundlage für diese Synthesekonzepte sind zwei unterschiedliche Schutzgruppenstrategien:

a) Ethoxygruppen werden als Schutzgruppen bei der Knüpfung der Pentafluorphenyl-Silicium-Bindung eingesetzt,
b) Phenylgruppen dienen im Halogensilan als Schutzgruppen bei der Halogen-Pentafluorphenyl-Substitution.

1968 stellten Whittingham und Jarvie durch Verwendung von Tetraethoxysilan, das sie mit Pentafluorbrombenzen und Magnesium umsetzten, Bis(pentafluorphenyl)diethoxy- und Pentafluorphenyltriethoxysilan her.[15] Tetraethoxysilan besitzt im Gegensatz zu Siliciumtetrahalogeniden ein wesentlich weniger elektrophiles Siliciumzentrum. Deshalb kommt es bei der Umsetzung von Tetraethoxysilan mit Nukleophilen nicht zur bevorzugten Tetrasubstitutionsreaktion wie bei den Umsetzungen von Siliciumtetrahalogeniden.
Nach der Synthese von Bis(pentafluorphenyl)diethoxy- und Pentafluorphenyltriethoxysilan setzten Whittingham und Jarvie diese Silane mit Acetylchlorid um. Dabei stellten sie fest, daß eine selektive Substitutionsreaktion der Ethoxygruppen gegen Chlor stattfand; es entstanden Bis(pentafluorphenyl)dichlor- bzw. Pentafluorphenyltrichlorsilan.[15]
Eine Reproduktion der Reaktion mit Acetylchlorid gelang zwar nicht,[32] aber es ist möglich, die Ethoxygruppen mit Thionylchlorid in Gegenwart von Pyridin·HCl durch Chlor zu ersetzten.[26, 32] Die Spaltung der Silicium-Pentafluorphenyl-Bindung findet bei dieser Reaktion nicht statt.





Von der Silicium-Phenyl-Bindung ist bekannt, daß sie leicht durch Elektrophile zu spalten ist. Da die Pentafluorphenylgruppe elektronenärmer ist als die Phenylgruppe, sollte eine abgeschwächte Reaktivität gegenüber Elektrophilen zu erwarten sein. Die Silicium-Kohlenstoff-Bindung sollte so im Silicium-Phenyl-Fragment leichter elektrophil gespalten werden als die

Silicium-Pentafluorphenyl-Bindung. Von Tetrakis(pentafluorphenyl)silan ist bekannt, daß es mit starken Säuren, Dihalogenen und Schwefeltrioxid nicht oder nur in geringem Maße reagiert.[24, 33, 34] Phenylsilane hingegen reagieren bei diesen oder milderen Reaktionsbedingungen unter Spaltung der Silicium-Kohlenstoff-Bindung.[35 - 38]

In dieser Arbeit wird untersucht, ob es möglich ist, mit Hilfe einer Phenylschutzgruppenstrategie Pentafluorphenylhalogensilane selektiv darzustellen. Als Ausgangssubstanzen werden hierbei gut zugängliche (Pentafluorphenyl)phenylsilane benutzt.[8] (Pentafluorphenyl)-phenylsilane lassen sich durch die Umsetzung von entsprechenden Phenylchlorsilanen mit Pentafluorphenyllithium darstellen. Ziel ist es, die in (Pentafluorphenyl)phenylsilanen vorhandenen Phenylgruppen kontrolliert durch elektrophile Angriffe abzuspalten.

Weiterhin werden die Reaktivitäten von Bis(pentafluorphenyl)dimethylsilan und Pentafluorphenylmethyldiphenylsilan gegenüber elektrophilen Angriffen untersucht. Aus den bisher vorgestellten Zielsetzungen sollte sich die Reaktivität gegenüber elektrophilen Reagenzien folgende Reihenfolge bestätigt werden: $Si\text{-}C_6H_5$ > $Si\text{-}C_6F_5$ > $Si\text{-}CH_3$.

Von Pentafluorphenyltrifluorsilan ist bekannt, daß es in der Lage ist, Fluoratome von stark oxidierenden Elementfluoriden gegen Pentafluorphenylgruppen zu substituieren.[32, 39, 40, 41]

$$C_6F_5SiF_3 \xrightarrow{BrF_3} C_6F_5BrF_2 \text{ und } [(C_6F_5)_2Br]\,[SiF_5]$$

$$C_6F_5SiF_3 \xrightarrow{BrF_5} C_6F_5BrF_4$$

$$C_6F_5SiF_3 \xrightarrow{IF_5} C_6F_5IF_4$$

Damit ist Pentafluorphenyltrifluorsilan als Arylüberträgerreagenz für die Organoelementchemie von stark oxidierenden Elementfluoriden von besonderem Interesse. In dieser Arbeit werden neue, einfache Wege zur Darstellung von Pentafluorphenyltrifluorsilan aufgezeigt.
Zusätzlich werden neue Reaktivitäten von $C_6F_5SiF_3$ gegenüber Kohlenstoffnukleophilen und Lewis-Säuren untersucht. Weiterhin werden die Darstellung und die strukturellen Besonderheiten von $(o\text{-}CF_3C_6H_4)_3SiH$ vorgestellt.

3. Diskussion der Ergebnisse

3.1. Umsetzungen von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit Elektrophilen

3.1.1. Umsetzungen zu $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_nF_{2-n}$ (n = 0, 1)

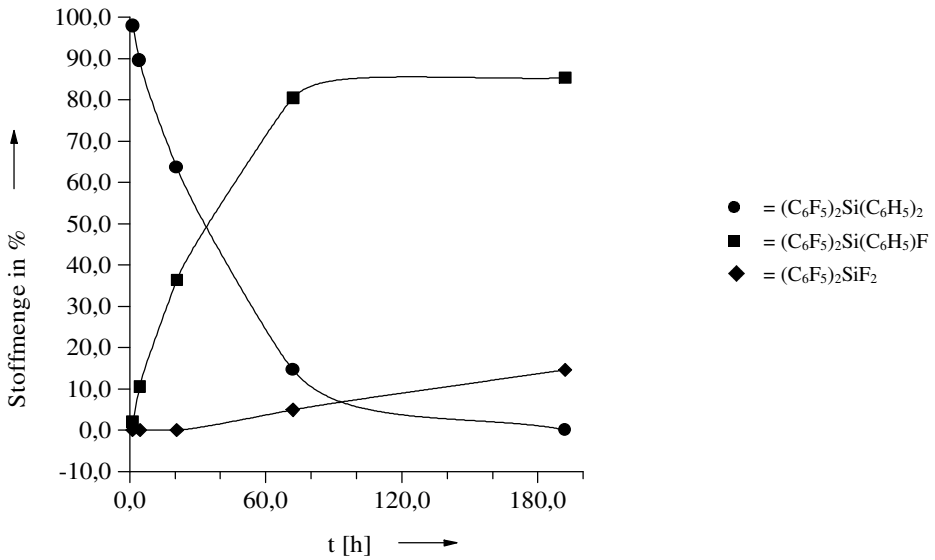
Bei der Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit aHF in Dichlormethan ergab sich nach acht Tagen in der Dichlormethanphase ein Produktbild von 85,4 % $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)F$ und 14,6 % $(C_6F_5)_2SiF_2$. In der aHF-Phase konnten ^{19}F-NMR-spektrometrisch weder Signale vom eingesetzten $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ noch von den Produkten detektiert werden, woraus folgt, daß sich diese Verbindungen in aHF schlechter verteilen als in Dichlormethan.

Auffällig ist bei dieser Reaktion, daß nur ein sehr langsamer elektrophiler Angriff auf die Ausgangsverbindung stattfindet, obwohl mit aHF eine Supersäure vorliegt. Eine mögliche Erklärung für den langsamen Reaktionsverlauf liegt in der schlechten Löslichkeit von aHF in Dichlormethan (vgl. Anhang, Tabelle 29). Hinzu kommt, daß die Ausgangsverbindung $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ in aHF so gut wie nicht löslich ist. Das bei der Reaktion vorliegende Zwei-Phasen-System wird zwar durch intensives Rühren miteinander vermischt, es ist aber zu berücksichtigen, daß die Reaktion praktisch nur an der Dichlormethan-aHF-Phasengrenze ablaufen kann.

Weiterhin ist für den Ablauf der Reaktion zu berücksichtigen, daß aHF aufgrund seines supersauren Charakters sehr schwach nukleophile und zusätzlich polymere Anionen $[F(HF)_n]^-$ besitzt. Da bei einer elektrophilen Substitutionsreaktion dem elektrophilen Angriff auch ein nukleophiler Angriff folgen muß, spielt die Art des anwesenden (nukleophilen) Anions eine große Rolle beim Reaktionsablauf. Die Geschwindigkeit, mit der der Phenylrest gegen Fluorid substituiert wird, könnte somit durch den nukleophilen Angriff von Fluorid auf die kationische Arenoniumspecies bestimmt werden.

Wie aus dem Reaktionsverlauf zu entnehmen ist (vgl. Abbildung 1), wird zuerst ein Phenylring von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ elektrophil angegriffen und durch Fluorid substituiert. Als nukleophilste Stelle im Molekül bietet sich für den H^+-Angriff das *ipso*-Kohlenstoffatom eines Phenylrestes an. Sobald ein Phenylring von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ durch Fluorid substituiert ist, nimmt die Nukleophilie des zweiten Phenylringes deutlich ab. Der elektrophile Angriff auf $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)F$ wird somit erschwert und die Bildung von $(C_6F_5)_2SiF_2$ wird langsamer erfolgen als die Bildung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)F$.

Abbildung 1: Reaktion von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit aHF in Dichlormethan



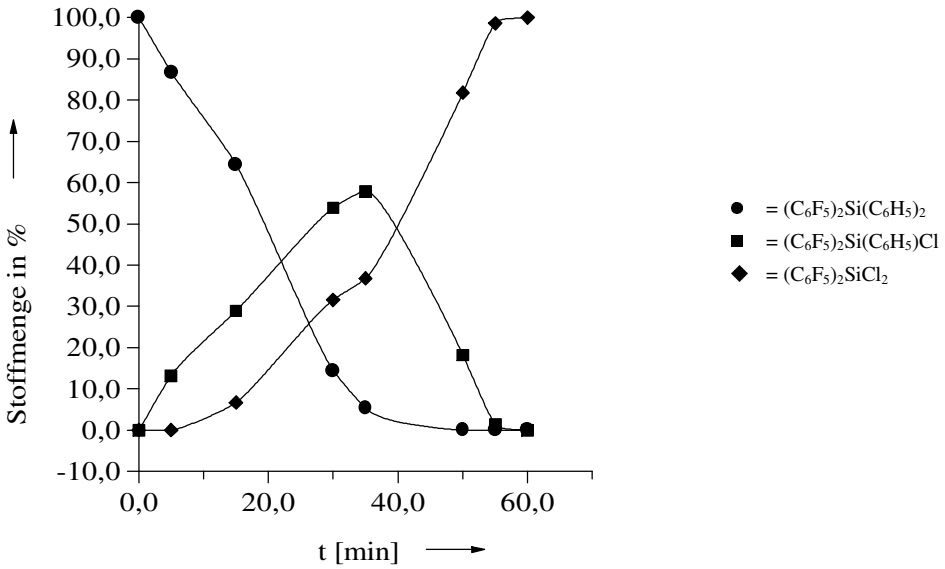
Führt man die Reaktion von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit aHF nicht in Dichlormethan sondern in Chloroform durch, so beobachtet man nach einer Reaktionszeit von sieben Tagen nur einen 33,3%igen Umsatz von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ zu $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)F$. Die Bildung von $(C_6F_5)_2SiF_2$ ist hierbei nicht zu beobachten. Die Ursache hierfür liegt darin, daß aHF in Chloroform noch schlechter löslich ist als in Dichlormethan (vgl. Anhang, Tabelle 29). Auch bei dieser Umsetzung liegt ein Zwei-Phasen-System vor, bei dem die Reaktion an der Phasengrenze abläuft. Zudem besitzt Chloroform eine im Gegensatz zu Dichlormethan deutlich kleinere Dielektrizitätskonstante (bei 20 °C beträgt $DK_{Chloroform} = 4{,}806$, $DK_{Dichlormethan} = 9{,}08$[42]), was sich nachteilig auf den Reaktionsverlauf auswirkt. Lösemittel mit niedrigen Dielektrizitätskonstanten favorisieren und stabilisieren ionische Übergangszustände und Zwischenstufen schlechter als solche mit großen Dielektrizitätskonstanten.

3.1.2. Darstellung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_nCl_{2-n}$ (n = 0, 1)

Bis(pentafluorphenyl)chlorsilane $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_nCl_{2-n}$ lassen sich durch Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit Chloralkanen in Gegenwart von $AlCl_3$ darstellen.
Setzt man $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit Dichlormethan in Gegenwart von $AlCl_3$ um, so bildet sich, auch bei einem unterstöchiometrischen Einsatz von $AlCl_3$, stets $(C_6F_5)_2SiCl_2$. Als Zwischenprodukt war bei diesen Reaktionen die Bildung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)Cl$ zu beobachten.

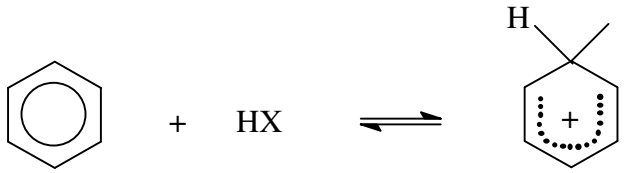
$$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2 \longrightarrow (C_6F_5)_2Si(C_6H_5)Cl \longrightarrow (C_6F_5)_2SiCl_2$$

Abbildung 2: Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Dichlormethan (Stöch. 1,0 : 0,5)



Wie aus dem Reaktionsverlauf zu entnehmen ist, findet die Bildung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)Cl$ schneller statt als die Bildung von $(C_6F_5)_2SiCl_2$. Die Ursache hierfür liegt darin, daß die Phenylgruppe in $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ leichter elektrophil angegriffen werden kann als in $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)Cl$. Bei $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)Cl$ setzt der Chlorsubstituent die Nukleophilie der Phenylgruppe herab. Bei Verwendung größerer Mengen $AlCl_3$ beobachtet man einen Anstieg der Gesamtreaktionsgeschwindigkeit, was auf die größere Katalysatoroberfläche (heterogene Katalyse) zurückzuführen ist.
Auffällig bei der Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Dichlormethan ist die Farbveränderung von gelb über orange nach dunkelrot bis schwarz, die während der Reaktion

zu beobachten ist. Farberscheinungen, wie sie hier auftreten, deuten auf starke Wechselwirkungen von Kationen mit einem konjugierten π-Elektronensystem hin. Das Auftreten solcher Farbeffekte ist im System Aromat/Lewissäure/Halogenwasserstoff in der Literatur schon seit langer Zeit bekannt.[43 - 47] Hierbei wird die Farbveränderung mit der Bildung eines Proton-Additions-Komplexes (Arenoniumion) erklärt.[48 - 50]



Bei der Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit Dichlormethan in Gegenwart von $AlCl_3$ ist die Bildung ähnlicher Komplexe anzunehmen. So findet vermutlich zuerst ein elektrophiler Angriff von CH_2Cl^+ bzw. CD_2Cl^+ auf einen Phenylring von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ statt. Unklar ist allerdings, ob der elektrophile Angriff ausschließlich am *ipso*-Kohlenstoffatom einer Phenylgruppe stattfindet oder ob auch andere Positionen der Phenylgruppe angegriffen werden. Beim Angriff auf das *ipso*-Kohlenstoffatom entstehen $C_6H_5CH_2Cl$ bzw. $C_6H_5CD_2Cl$ und $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)Cl$. $C_6H_5CH_2Cl$ bzw. $C_6H_5CD_2Cl$ sind selbst auch in der Lage, in Gegenwart von $AlCl_3$, als Elektrophile weiter zu reagieren.

$$C_6H_5CH_2Cl + AlCl_3 \rightleftharpoons [C_6H_5CH_2]^+[AlCl_4]^-$$

$$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2 + C_6H_5CH_2Cl/AlCl_3 \longrightarrow (C_6F_5)_2Si(C_6H_5)Cl + (C_6H_5)_2CH_2$$

$$C_6H_5CH_2Cl + CH_2Cl_2/AlCl_3 \longrightarrow C_6H_4(CH_2Cl)_2 + HCl$$

Analog zu den hier aufgeführten Reaktionsmöglichkeiten verlaufen die elektrophilen Angriffe auf $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)Cl$.

Der elektrophile Angriff von CH_2Cl^+ bzw. CD_2Cl^+ auf eine andere Position eines Phenylringes in $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ ist nicht auszuschließen. Die bei einer solchen Reaktion frei werdenden Protonen stehen als weitere Elektrophile für die Phenylabspaltung zur Verfügung.

Sämtliche bei der Reaktion entstehende Benzenderivate (z. B. $(C_6H_5)_2CH_2$) können ebenfalls von Elektrophilen unter Freisetzung von H^+-Ionen angegriffen werden. Somit ergeben sich weitere Reaktionsmöglichkeiten.

$$HCl + AlCl_3 \rightleftharpoons H^+[AlCl_4]^-$$

$$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2 + HCl/AlCl_3 \longrightarrow (C_6F_5)_2Si(C_6H_5)Cl + C_6H_6$$

$$C_6H_6 + CH_2Cl_2/AlCl_3 \longrightarrow C_6H_5CH_2Cl + HCl$$

$$C_6H_6 + C_6H_5CH_2Cl/AlCl_3 \longrightarrow (C_6H_5)_2CH_2 + HCl$$

Analoge Reaktionsmöglichkeiten ergeben sich für $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)Cl$.

Bei den Umsetzungen von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Dichlormethan beobachtet man die Entwicklung eines sauren Gases. Vermutlich handelt es sich dabei um HCl-Gas.

Setzt man $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit einem großen Überschuß an $AlCl_3$ in Dichlormethan-d_2 um (Stöch. 1,0 : 5,4), so beobachtet man im ^{1}H-NMR-Spektrum die Bildung eines komplexen Produktgemisches aus Substanzen mit aromatischen Protonen (δ = 10,00 bis 9,50 ppm, δ = 8,70 bis 7,50 ppm, δ = 7,50 bis 6,87 ppm) sowie mit Methylen- und Methylgruppen (δ = 5,71 ppm, δ = 5,53 ppm, δ = 5,22 bis 4,40 ppm, δ = 3,24 ppm, δ = 2,91 bis 2,29 ppm, δ = 1,65 bis 0,70 ppm). Von Friedel-Crafts-Reaktionen, wie sie hier stattfinden, weiß man, daß sie in der Regel nicht sehr selektiv ablaufen. Neben den oben schon erwähnten Reaktionen können noch zahlreiche weitere Polysubstitutionsreaktionen und Polyalkylierungsreaktionen stattfinden. So ist z. B. in der Literatur bekannt, daß Benzen mit Dichlormethan in Gegenwart von $AlCl_3$ zu 9,10-Dihydroanthracen reagiert. An die Bildung von 9,10-Dihydroanthracen schließt sich eine Dehydrierungsreaktion unter gleichzeitiger Bildung von Methylchlorid an. Methylchlorid reagiert seinerseits mit anwesendem Benzen zu Toluen. Bei der Umsetzung von Benzen mit Dichlormethan in Gegenwart von $AlCl_3$ werden somit folgende Reaktionsprodukte gefunden: Diphenylmethan, Anthracen und Toluen.[51, 52] Bei der Reaktion von Benzen mit Dichlorethan in Gegenwart von $AlCl_3$ bilden sich neben Diphenylethan geringe Mengen an Ethylbenzen und Triphenylethan.[52 - 54]

Die für aromatische Protonen sehr hochfrequent verschobenen Signale im Bereich von δ = 10,00 bis 9,50 ppm lassen sich durch die Bildung eines Aluminium-Komplexes erklären. Da sich bei der Reaktion von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit Dichlormethan in Gegenwart von $AlCl_3$ aus einer Suspension langsam eine Lösung bildet, ist es naheliegend, daß unter anderem eine in Dichlormethan lösliche Aluminiumverbindung entsteht, wie z. B. „$C_6H_5CH_2Cl{\cdot}AlCl_3$“. Die Koordination von $AlCl_3$ an solch eine aromatische Verbindung würde eine hochfrequente Verschiebung der ^{1}H-NMR-Resonanzen bewirken, da die Elektronendichte des aromatischen Ringes reduziert wird.

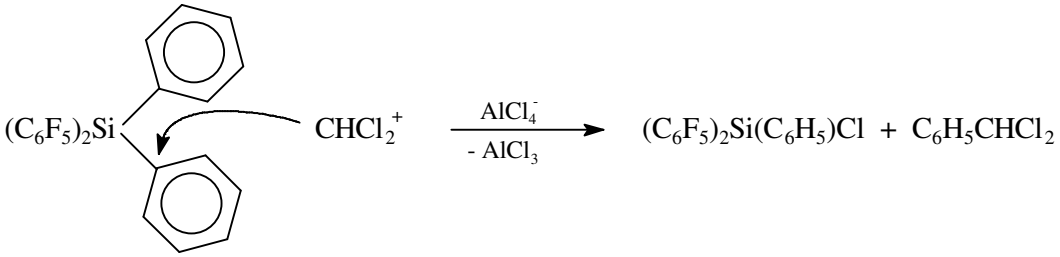
Die Umsetzungen von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Chloroform verliefen ähnlich wie die Umsetzungen in Dichlormethan. Im Gegensatz zu der Reaktion in Dichlormethan fand in Chloroform allerdings die Bildung eines schwarzen Niederschlages statt. Zudem verlief die Umsetzung zu $(C_6F_5)_2SiCl_2$ langsamer als in Dichlormethan. Auch bei Einsatz einer unterstöchiometrischen Menge an $AlCl_3$ (Stöchiometrie $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$: $AlCl_3$ = 1,0 : 0,5) war eine vollständige Umsetzung zu $(C_6F_5)_2SiCl_2$ zu beobachten.

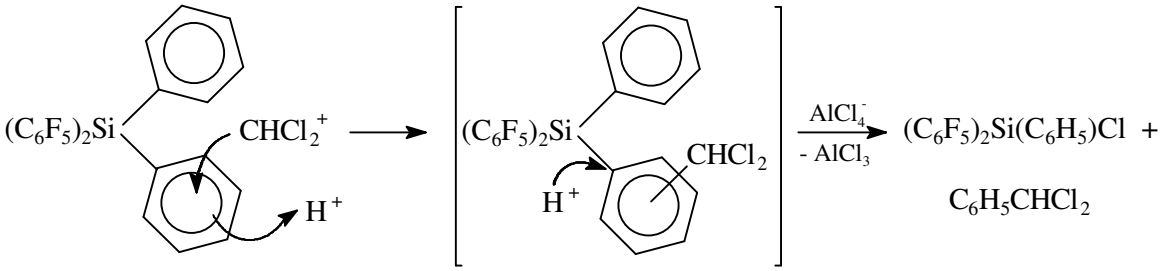
$$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2 \longrightarrow (C_6F_5)_2Si(C_6H_5)Cl \longrightarrow (C_6F_5)_2SiCl_2$$

Die Begründung für die langsamer ablaufende Umsetzung zu $(C_6F_5)_2SiCl_2$ liegt zum einen darin, daß Chloroform eine geringere Dielektrizitätskonstante besitzt als Dichlormethan (bei 20 °C betragen $DK_{Chloroform}$ = 4,806, $DK_{Dichlormethan}$ = 9,08[42]). Lösemittel mit einer geringen Dielektrizitätskonstante begünstigen ionische Reaktionswege weniger gut, da sie die Anziehungskräfte zwischen Kationen und Anionen weniger gut reduzieren können als Lösemittel mit einer großen Dielektrizitätskonstante. Damit sind die Reaktionsbedingungen in Chloroform für die Bildung der angreifenden Elektrophile weniger günstig als in Dichlormethan.
Zusätzlich bildet das System Chloroform/$AlCl_3$ im Gegensatz zu Dichlormethan/$AlCl_3$ schwächere Elektrophile. Die Reaktivität von Chlormethylkationen nimmt mit abnehmendem Chlorgehalt zu. Dies ergibt sich zum einen aus der sterischen Abschrimung des Kohlenstoffatoms, die mit ansteigenderm Chlorgehalt zunimmt. Zum anderen nimmt der Dipolcharakter der Chlormethylkationen mit Zunahme der Chloratome ab:[55]

$$CCl_3^+ < CHCl_2^+ < CH_2Cl^+.$$

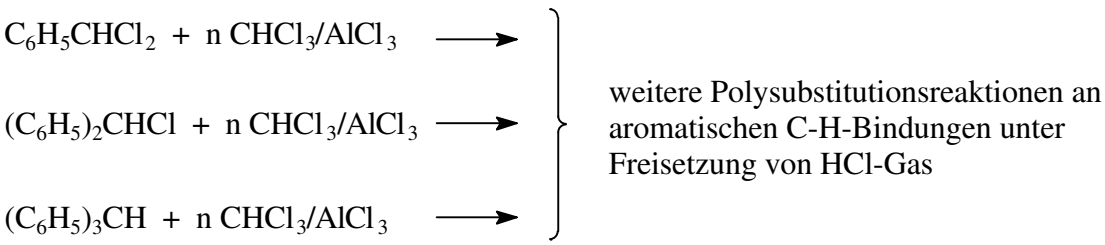
Setzt man $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Chloroform um, so stellt $CHCl_2^+$ das primär angreifende Elektrophil dar. Das Elektrophil greift zuerst einen Phenylring von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ entweder am *ipso*-Kohlenstoffatom oder an einer anderen Position an.





$C_6H_5CHCl_2$ bildet mit $AlCl_3$ ein weiteres Elektrophil ($C_6H_5CHCl^+$), welches neben $CHCl_2^+$ in der Lage ist, $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ und auch $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)Cl$ unter Bildung von $(C_6H_5)_2CHCl$ anzugreifen. $(C_6H_5)_2CHCl$ reagiert wiederum mit $AlCl_3$ unter Bildung von $(C_6H_5)_2CH^+$. Die elektrophilen Angriffe auf $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)Cl$ sind im Gegensatz zu $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ erschwert, da die Nukleophilie am Phenylring reduziert ist. Die Bildung von $(C_6F_5)_2SiCl_2$ verläuft somit langsamer als die Bildung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)Cl$.

Neben den elektrophilen Angriffen von $CHCl_2^+$, $C_6H_5CHCl^+$ und $(C_6H_5)_2CH^+$ auf $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ und $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)Cl$ sind Substituionsreaktionen an den bei der Reaktion entstehenden Benzenderivaten (z. B. $C_6H_5CHCl_2$) zu berücksichtigen.



Da bei all diesen Substitutionsreaktionen HCl-Gas freigesetzt wird, steht neben den vorher genannten Elektrophilen H^+ als weiteres elektrophiles Reagenz für die Gesamtreaktion zur Verfügung. Die bei den Umsetzungen beobachtete Gasentwicklung ist auf die Bildung von HCl-Gas zurückzuführen.

$$HCl + AlCl_3 \rightleftharpoons H^+[AlCl_4]^-$$

$$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2 + HCl/AlCl_3 \longrightarrow (C_6F_5)_2Si(C_6H_5)Cl + C_6H_6$$

$$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)Cl + HCl/AlCl_3 \longrightarrow (C_6F_5)_2SiCl_2 + C_6H_6$$

$$C_6H_6 + CHCl_3/AlCl_3 \longrightarrow C_6H_5CHCl_2 + HCl$$

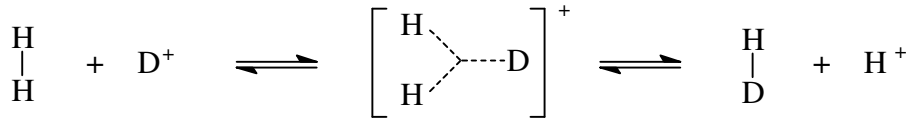
$$C_6H_6 + C_6H_5CHCl_2/AlCl_3 \longrightarrow (C_6H_5)_2CHCl + HCl$$

$$C_6H_6 + (C_6H_5)_2CHCl/AlCl_3 \longrightarrow (C_6H_5)_3CH + HCl$$

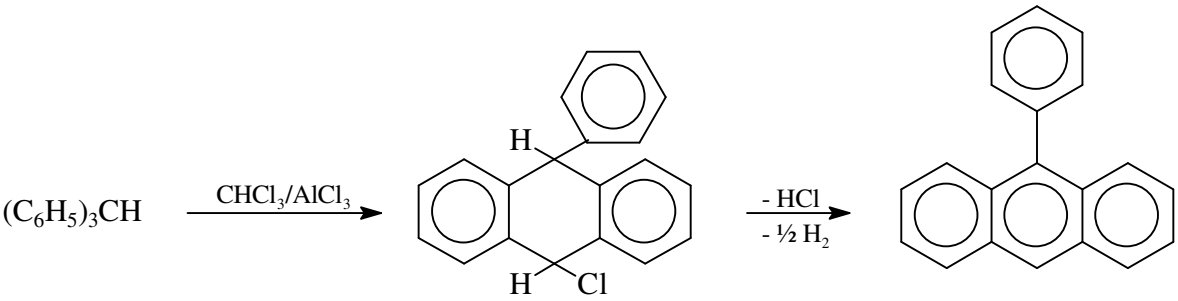
Bei der GC-MS-analytischen Untersuchung der hydrolysierten Mutterlauge aus der Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Chloroform-d_1 bei einer Stöchiometrie von 1,0 : 5,2 wurden neben C_6F_5H, das durch die Hydrolyse von $(C_6F_5)_2SiCl_2$ entsteht, auch $(C_6H_5)_3CH$, $(C_6H_5)_3COH$ und eine Verbindung mit einer Molmasse von 254 g mol^{-1} gefunden. Alle gefundenen Komponenten lagen allerdings nur in sehr geringen Konzentrationen vor. Das bei der GC-MS-Analyse detektierte $(C_6H_5)_3COH$ ist durch die Hydrolyse von $(C_6H_5)_3CCl$ zu erklären. $(C_6H_5)_3CCl$ kann durch die Reaktion von $(C_6H_5)_3CH$ mit HCl in Gegenwart von $AlCl_3$ entstehen. In der Literatur wird beschrieben, daß Hydridabstraktionsreaktionen an tertiären Kohlenstoffatomen in Gegenwart von Aluminiumhalogeniden katalysiert werden.[56, 57]

$$R_3CH + R^+ \text{ (oder } H^+) \rightleftharpoons R_3C^+ + HR \text{ (oder } H_2)$$

$(C_6H_5)_3CH$ entsteht bei der Reaktion in Chloroform-d_1 möglicherweise durch eine Wasserstoff-Deuterium-Austauschreaktion. Als Wasserstoffquelle bietet sich das bei der Reaktion freiwerdende HCl-Gas an. Solche Wasserstoff-Deuterium-Austauschreaktionen finden z. B. auch in supersauren Medien bei molekularem Wasserstoff statt.[58]



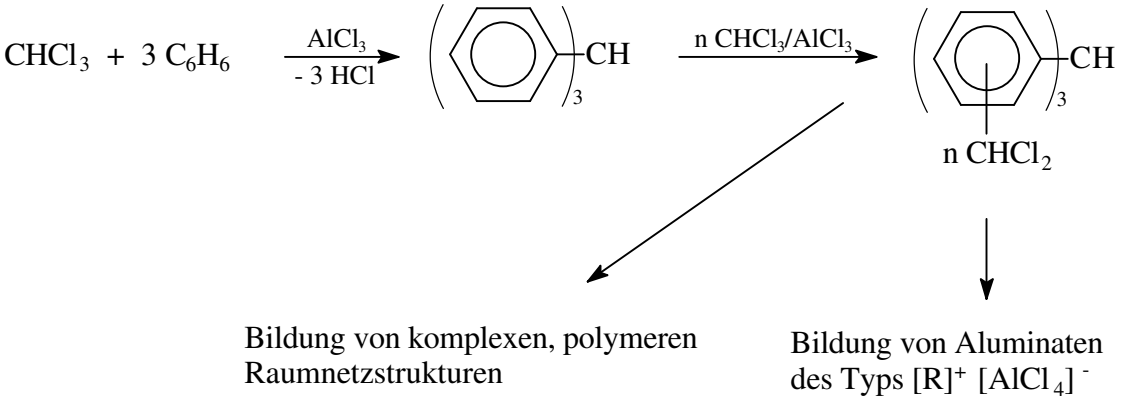
Die bei der GC-MS-Analyse detektierte Verbindung mit der Molmasse von 254 g mol^{-1} läßt auf eine Verbindung der Zusammensetzung $C_{20}H_{14}$ schließen. Vermutlich handelt es sich hierbei um 9-Phenylanthracen. Die Bildung von 9-Phenylanthracen verläuft wahrscheinlich analog zur Umsetzung von Dichlormethan mit Benzen in Gegenwart von $AlCl_3$ (Reaktionsprodukte: Diphenylmethan, Anthracen und Toluen).[51, 52]



Bei der Reaktion von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Chloroform-d_1 (Stöch. 1,0 : 5,2) deutet das vor der Hydrolyse von der Mutterlauge aufgenommne ^{1}H-NMR-Spektrum auf die Bildung von Verbindungen mit Methylgruppen hin ($\delta = 1{,}64$ bis 1,42 ppm, $\delta = 0{,}98$ bis 0,78 ppm, $\delta = 0{,}72$ ppm). Zusätzlich sind in diesem NMR-Spektrum Benzen und weitere Signale im Aromatenbereich zu erkennen, die allerdings nicht eindeutig zugeordnet werden können. Die Signalintensitäten dieser Verbindungen sind in Relation zum Lösemittelsignal ($CDCl_3$) sehr schwach.

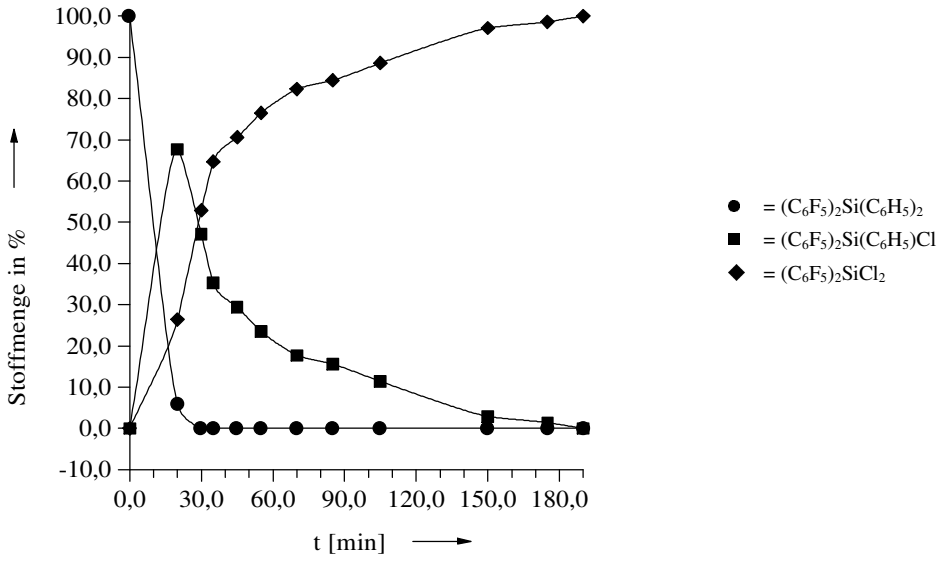
Die Bildung von alkylhaltigen Verbindungen geschieht möglicherweise durch Reaktionen mit Wasserstoff (vgl. Bildung von 9-Phenylanthracen). Bei der Reaktion von Benzen mit Dichlormethan in Gegenwart von $AlCl_3$ bildet sich auf ähnlichem Wege Toluen.[51, 52]

Der bei der Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Chloroform entstehende schwarze Niederschlag ist entweder auf die Bildung eines in Chloroform unlöslichen Aluminates oder aber auf die Bildung einer polymeren Verbindung zurückzuführen.



Beim Versetzen des Feststoffes mit Wasser ist zwar eine exotherme Reaktion zu beobachten, allerdings geht der Feststoff nicht in Lösung. Der gebildete Feststoff ist sowohl vor als auch nach der Behandlung mit Wasser so gut wie nicht IR aktiv. Die IR-Spektren vom Feststoff vor und nach der Hydrolyse sind nahezu identisch.

Abbildung 3: Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Chloroform (Stöch. 1,0 : 0,5)



Vergleicht man die Umsetzungen von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Dichlormethan und in Chloroform bei einem stöchiometrischen Verhältnis von 1,0 : 0,5 direkt miteinander, so stellt man fest, daß die Gesamtreaktion in Chloroform langsamer abläuft.

Auffällig ist, daß bei der Reaktion in Dichlormethan $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$, $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)Cl$ und $(C_6F_5)_2SiCl_2$ relativ lange nebeneinander vorliegen. In Chloroform hingegen ist $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ relativ schnell abreagiert. Dieser Sachverhalt ergibt sich daraus, daß beim System $CHCl_3/AlCl_3$ ein schwächeres primär angreifendes Elektrophil vorliegt. $CHCl_2^+$ greift sowohl $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ als auch $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)Cl$ an. Da der Angriff auf das weniger nukleophile $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)Cl$ erschwert ist, erfolgt der elektrophile Angriff bevorzugt auf $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$.

Das im System $CH_2Cl_2/AlCl_3$ vorliegende Elektrophil CH_2Cl^+ ist im Gegensatz zu $CHCl_2^+$ reaktiver. Damit erfolgt der elektrophile Angriff auf $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)Cl$ in Dichlormethan wesentlich leichter als in Chloroform. $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ und $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)Cl$ konkurrieren deutlich um das vorhandene Elektrophil. Der elektrophile Angriff von CH_2Cl^+ erfolgt sowohl auf $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ als auch auf $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)Cl$.

Tabelle 1: Reaktionsverlauf von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ (Stöch. 1,0 : 0,5)

	$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$		$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)Cl$		$(C_6F_5)_2SiCl_2$	
	CH_2Cl_2	$CHCl_3$	CH_2Cl_2	$CHCl_3$	CH_2Cl_2	$CHCl_3$
nach 20 Min.	34,1 %	5,9 %	36,6 %	67,7 %	29,3 %	26,4 %
nach 30 Min.	14,5 %	-	53,9 %	47,1 %	31,6 %	52,9 %
nach 55 Min.	-	-	1,4 %	23,5 %	98,6 %	76,5 %
nach 60 Min.	-	-	-	n. g.*)	100,0 %	n. g.*)
nach 190 Min.	-	-	-	-	-	100,0 %

*) n. g. = nicht gemessen

Die bei der Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Chloroform auftretende Farbveränderung der Reaktionssuspension von gelb über rot nach braun ist vermutlich, wie bei der Reaktion in Dichlormethan, auf starke Wechselwirkungen der angreifenden Elektrophile mit π-Elektronensystemen zurückzuführen.[43 - 47]

Die Darstellung von $(C_6F_5)_2SiCl_2$ ist neben den beiden diskutierten Reaktionswegen auch durch die Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ in *n*-Hexan mit HCl-Gas in Gegenwart von $AlCl_3$ möglich. Bei einem stöchiometrischen Verhältnis $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ zu $AlCl_3$ von 1,0 : 3,2 ergab sich nach 150 Minuten HCl-Einleitung eine vollständige Umsetzung zu $(C_6F_5)_2SiCl_2$. Bei Verwendung einer niedrigeren stöchiometrischen Menge an $AlCl_3$ (Stöchiometrie $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$: $AlCl_3$ = 1,0 : 0,9) ergab sich keine vollständige Umsetzung zu $(C_6F_5)_2SiCl_2$. Vielmehr war bei dieser Umsetzung nach drei Stunden HCl-Einleitung ein „Zusammenklumpen" der eingesetzten $AlCl_3$-Menge zu beobachten. Es ergab sich eine Produktverteilung von 55,6 % $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)Cl$ und 44,4 % $(C_6F_5)_2SiCl_2$. Bei weiterer Gaseinleitung konnte praktisch keine Umsetzung mehr beobachtet werden, was vermutlich auf das „Zusammenklumpen" des eingesetzten Katalysators zurückzuführen ist. Da $AlCl_3$ in *n*-Hexan so gut wie nicht löslich (0,033 mg ml^{-1} bei 20 °C[59]) ist, kann die Bildung der Elektrophile bei der Umsetzung mit HCl-Gas nur an der Feststoffoberfläche stattfinden. „Klumpt" das eingesetzte $AlCl_3$ während der Reaktion zusammen, so verkleinert sich die zur Verfügung stehende Katalysatoroberfläche, die Bildung der Elektrophile wird stark verlangsamt und die Reaktion kommt fast zum Stillstand. Das „Zusammenklumpen" des eingesetzten Katalysators ist möglicherweise auf die während der Reaktion stattfindenden Wechselwirkungen zwischen $AlCl_3$, HCl, $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)Cl$ und $(C_6F_5)_2SiCl_2$ zurückzuführen. Den Reaktionsverlauf kann man formelmäßig wie folgt beschreiben.

$$HCl + AlCl_3 \rightleftharpoons H^+[AlCl_4]^-$$

$$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2 + HCl/AlCl_3 \longrightarrow (C_6F_5)_2Si(C_6H_5)Cl + C_6H_6$$

$$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)Cl + HCl/AlCl_3 \longrightarrow (C_6F_5)_2SiCl_2 + C_6H_6$$

Denkbar ist es, daß die während der Reaktion ständig stattfindenden Chloraustauschreaktionen zu einem Verklumpen von $AlCl_3$ führen. Ebenfalls denkbar ist eine schwache Adduktbildung zwischen $AlCl_3$ und $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)Cl$ bzw. $(C_6F_5)_2SiCl_2$. Eine solche Adduktbildung ist allerdings ^{19}F-NMR-spektrometrisch nicht zu erkennen:

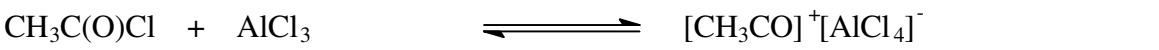
Tabelle 2: ^{19}F-NMR-Verschiebungswerte von $(C_6F_5)_2SiCl_2$

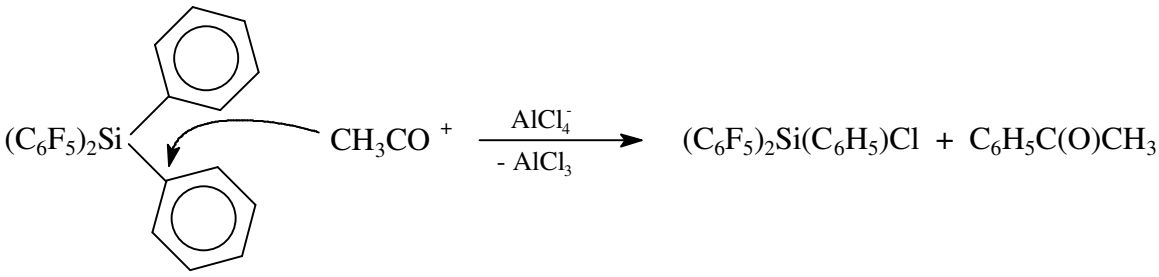
	δ/*o*-C_6F_5	δ/*p*-C_6F_5	δ/*m*-C_6F_5
$(C_6F_5)_2SiCl_2/AlCl_3$ in *n*-Hexan	-126,49	-145,66	-159,80
$(C_6F_5)_2SiCl_2$ in $CDCl_3$	-127,31	-145,56	-160,06
$(C_6F_5)_2SiCl_2$ in CH_2Cl_2/CD_2Cl_2[26]	-126,34	-145,51	-159,98

Vergleicht man die Reaktion von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$/HCl in *n*-Hexan (Stöchiometrie $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$: $AlCl_3$ = 1,0 : 3,2) mit den Umsetzungen von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Dichlormethan oder Chloroform, bei denen $AlCl_3$ überstöchiometrisch eingesetzt wurde, so stellt man fest, daß die Reaktion erheblich langsamer verläuft. Ursache dafür ist das vorliegende Drei-Phasen-System: $AlCl_3$ ist in *n*-Hexan so gut wie nicht löslich (0,033 mg ml^{-1} bei 20 °C[59]). Damit kann die Elektrophilbildung fast nur an der Feststoffoberfläche stattfinden. Auch HCl-Gas ist bei Raumtemperatur in *n*-Hexan nur sehr schlecht löslich; die Bildung des angreifenden Elektrophils ist daher erschwert.
Auffällig bei den Umsetzungen von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$/HCl in *n*-Hexan ist, daß die Substitution eines Phenylringes unabhängig von der eingesetzten Menge an $AlCl_3$ relativ schnell stattfindet. Die Substitution des zweiten Phenylringes läuft hingegen erheblich langsamer ab. Der Phenylring von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)Cl$ ist im Gegensatz zu den Phenylringen von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ weniger nukleophil; der elektrophile Angriff auf $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)Cl$ ist somit erschwert.
Farbveränderungen werden bei den Umsetzungen von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$/HCl in *n*-Hexan nicht beobachtet.

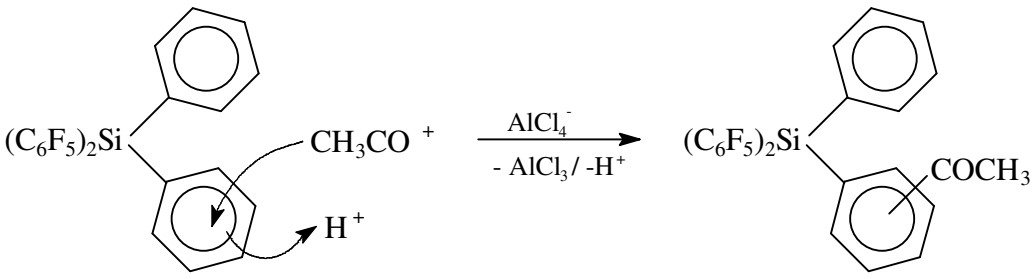
Setzt man $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Acetylchlorid (Stöch. 1,0 : 6,0) um, so liegt nach einer Reaktionszeit von 22 Stunden folgendes Produktbild vor: 73,2 % $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)Cl$, 9,7 % $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$, 4,9 % $(C_6F_5)_2SiCl_2$ und 12,2 % einer unbekannten Komponente X. $AlCl_3$ wurde bei dieser Reaktion im Überschuß eingesetzt, da Friedel-Crafts-Acylierungsreaktionen, wie sie hier stattfinden, immer eine überstöchiometrische Menge an $AlCl_3$ (bzw. auch einer anderen Lewis-Säure) erfordern, weil der Katalysator an das in der Reaktion entstehende Keton gebunden wird. Durch die Bildung dieses Komplexes verliert der Katalysator seine Wirksamkeit.[60]

Die Bildung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)Cl$, welches sich bei der Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Acetylchlorid als Hauptprodukt bildet, läßt sich folgendermaßen erklären.





Neben dem Angriff auf die *ipso*-Kohlenstoffposition des Penylringes ist ein Angriff auf eine andere Postion im Phenylring nicht auszuschließen.



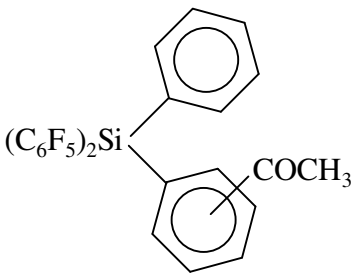
Bei der unbekannten Komponente X, die sich während der Reaktion bildet, handelt es sich wahrscheinlich um ein Silan $(C_6F_5)_2Si\ (C_6H_4X)Cl$, bei dem ein Wasserstoffatom des Phenylringes durch eine CH_3CO-Gruppe ersetzt wurde. Da die Menge dieser Verbindung allerdings während des Reaktionsverlaufes wieder etwas abnimmt, ist davon auszugehen, daß weitere elektrophile Angriffe auf diese Verbindung stattfinden.

Tabelle 3: Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Acetylchlorid (Stöch. 1,0 : 6,0)

	$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$	$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)Cl$	$(C_6F_5)_2SiCl_2$	X
nach 30 Min.	31,3 %	48,2 %	1,2 %	19,3 %
nach 3 h 15 Min.	10,2 %	71,4 %	4,1 %	14,3 %
nach 22 h	9,7 %	73,2 %	4,9 %	12,2 %

Annahme: $\Sigma\ C_6F_5$ = konstant = 100 %

Diese weiteren Reaktionen finden nur sehr langsam statt. Dies liegt wahrscheinlich daran, daß mit CH_3CO^+ nur ein sehr schwaches Nukleophil zur Verfügung steht. Da bei der Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Acetylchlorid aber auch geringe Mengen an $(C_6F_5)_2SiCl_2$ gefunden werden, ist es durchaus möglich, daß sich $(C_6F_5)_2SiCl_2$ bei dem elektrophilen Angriff auf die Verbindung X bildet. Ein elektrophiler Angriff von CH_3CO^+ auf $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)Cl$ unter Bildung von $(C_6F_5)_2SiCl_2$ ist unwahrscheinlich, da $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)Cl$ für einen elektrophilen Angriff von CH_3CO^+ eine zu geringe Nukleophilie aufweist. Dies ist auf den elektronenziehenden Effekt des Chloratom zurückzuführen.
Die Bildung von $(C_6F_5)_2SiCl_2$ durch bei der Reaktion anwesende Feuchtigkeitsspuren ist auszuschließen.



$$\xrightarrow{AlCl_3/CH_3C(O)Cl} (C_6F_5)_2SiCl_2 + C_6H_5C(O)CH_3 + C_6H_6$$

Weitere elektrophile aromatische Substitutionsreaktionen an $C_6H_5C(O)CH_3$ unter Freisetzung von Protonen sind unwahrscheinlich.[60]

Die bei der Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Acetylchlorid zu beobachtende Farbveränderung von gelb über orange nach schwarz ist auf Veränderungen der π-Elektronenverteilung zurückzuführen, die sich bei den stattfindenden elektrophilen aromatischen Substitutionsreaktionen ergeben (vgl. Umsetzungen von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Dichlormethan und Chloroform).

3.1.3. Darstellung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_nBr_{2-n}$ (n = 0, 1)

$(C_6F_5)_2SiBr_2$ läßt sich analog zu den Reaktionen von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit Chloralkanen in Gegenwart von $AlCl_3$ durch die Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlBr_3$ in 1,2-Dibromethan darstellen. Vergleicht man die Reaktionsgeschwindigkeiten bei den Umsetzungen von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlBr_3$ in 1,2-Dibromethan und den Reaktionen von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Dichlormethan und Chloroform bei einer Stöchiometrie von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2 : AlX_3 = 1,0 : 0,5$ miteinander, so stellt man fest, daß die Bildung von $(C_6F_5)_2SiBr_2$ wesentlich schneller stattfindet als die Bildung von $(C_6F_5)_2SiCl_2$.

Tabelle 4: Reaktionszeiten, $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2 : AlX_3 = 1,0 : 0,5$ (X = Cl, Br)

	$(C_6F_5)_2SiCl_2$	$(C_6F_5)_2SiBr_2$
$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2/AlCl_3/CH_2Cl_2$	nach 60 Min.	-
$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2/AlCl_3/CHCl_3$	nach 190 Min.	-
$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2/AlBr_3/C_2H_4Br_2$	-	nach 20 Min.

Die Ursache für diese kurze Reaktionszeit liegt in der höheren katalytischen Aktivität von $AlBr_3$ im Vergleich zu $AlCl_3$. Dabei spielt die Löslichkeit von $AlBr_3$ eine große Rolle. $AlBr_3$ ist in 1,2-Dibromethan gut löslich (42,1 g pro 100 g Lösemittel[52]) wogegen $AlCl_3$ in Chloralkanen nur relativ schlecht löslich ist (vgl. Anhang, Tabelle 27). Bringt man eine überstöchiometrische Menge an $AlBr_3$ in die Reaktion ein, so ist, bedingt durch die größere Konzentration an vorhandenen Elektrophilen, eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit zu beobachten.

Zudem ist $AlBr_3$ im Vergleich zu $AlCl_3$ eine stärkere Lewis-Säure. Dies ergibt sich aus der Betrachtung der Dissoziationsenergien der dimeren Aluminiumhalogenide.[52]

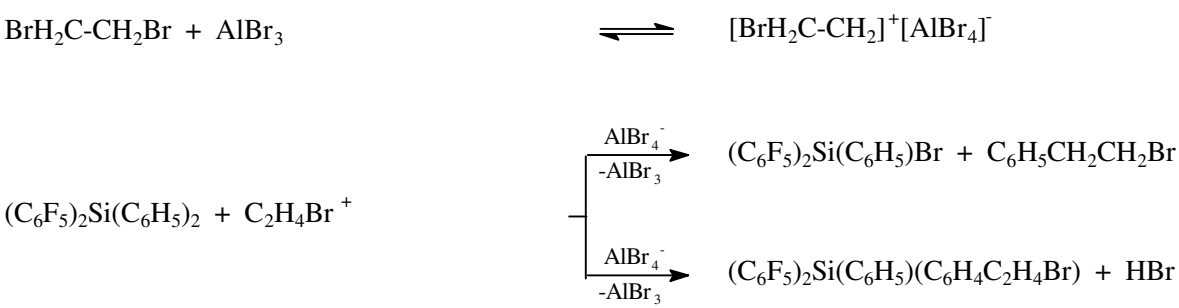
Tabelle 5: Dissoziationsenergien von Al_2Hal_6

	Dissoziationsenergie (kcal mol^{-1})
Al_2F_6	48,0 ± 1,0
Al_2Cl_6	49,0 ± 1,0
Al_2Br_6	26,5 ± 0,5
Al_2I_6	22,5 ± 1,0

Für Stärke der monomeren Lewis-Säuren $AlHal_3$ ergibt sich damit folgende Reihenfolge:

$$AlI_3 >> AlBr_3 > AlCl_3 >> AlF_3.$$

Bei der Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlBr_3$ in 1,2-Dibromethan liegt als primär angreifendes Elektrophil $CH_2BrCH_2^+$ vor. Der Angriff dieses Elektrophils erfolgt auch hier auf die nukleophilste Stelle von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$, nämlich auf einen der beiden Phenylringe. Unklar ist auch hier, ob dieser Angriff auf die *ipso*-Kohlenstoffposition oder auf eine andere Stelle im Ring erfolgt. Erfolgt der Angriff des Elektrophils nicht auf die *ipso*-Kohlenstoffposition, so werden bei diesem Angriff Protonen freigesetzt, die als weitere Elektrophile an der Reaktion teilnehmen. Für den Reaktionsablauf ergeben sich die nachfolgenden Möglichkeiten.



$$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)Br + C_2H_4Br^+ \xrightarrow[-AlBr_3]{AlBr_4^-} (C_6F_5)_2SiBr_2 + C_6H_5CH_2CH_2Br$$

$$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)(C_6H_4CH_2CH_2Br) + C_2H_4Br^+ \xrightarrow[-AlBr_3]{AlBr_4^-} (C_6F_5)_2Si(C_6H_5)Br + C_6H_4(CH_2CH_2Br)_2$$

$$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2 + H^+ \xrightarrow[-AlBr_3]{AlBr_4^-} (C_6F_5)_2Si(C_6H_5)Br + C_6H_6$$

$$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)Br + H^+ \xrightarrow[-AlBr_3]{AlBr_4^-} (C_6F_5)_2SiBr_2 + C_6H_6$$

$$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)(C_6H_4CH_2CH_2Br) + H^+ \xrightarrow[-AlBr_3]{AlBr_4^-} (C_6F_5)_2Si(C_6H_5)Br + C_6H_5CH_2CH_2Br$$

$C_6H_5CH_2CH_2Br$ ist ebenfalls in der Lage, mit $AlBr_3$ $C_6H_5CH_2CH_2^+$ als neues Elektrophil zu bilden. Zusätzlich kann diese Verbindung, wie Benzen bzw. alle weiteren Benzenderivate, elektrophil unter Freisetzung von Protonen angegriffen werden. Somit stehen für die Gesamtreaktion $BrCH_2CH_2^+$, H^+ und $C_6H_5CH_2CH_2^+$ als Elektrophile zur Verfügung. Das saure Gas, welches bei den Umsetzungen von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlBr_3$ in 1,2-Dibromethan entsteht, ist daher wahrscheinlich HBr-Gas.

Der bei der Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlBr_3$ entstehende Niederschlag ist, wie bei der Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Chloroform, entweder auf die Bildung einer polymeren Verbindung oder auf die Bildung eines in 1,2-Dibromethan unlöslichen Aluminates zurückzuführen.

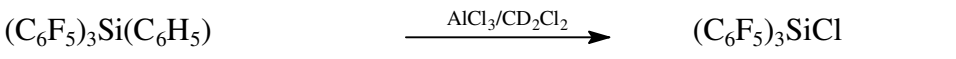
3.2. Umsetzungen von $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ mit Elektrophilen

3.2.1. Darstellungsversuch von $(C_6F_5)_3SiF$

Im Gegensatz zur Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit aHF, bei der in Dichlormethan eine Substitutionsreaktion eines Phenylringes gegen Fluor zu beobachten war, konnte bei der Reaktion von $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ mit aHF in Dichlormethan nach vier Tagen bei Raumtemperatur keine Reaktion festgestellt werden. Die Ursache hierfür liegt vermutlich darin, daß die Nukleophilie am *ipso*-Kohlenstoffatom des Phenylrestes von $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ viel geringer ist als bei $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$. Drei an ein Siliciumatom gebundene Pentafluorphenylgruppen bewirken eine stärkere Abnahme der Elektronendichte am Silicium als zwei Pentafluorphenylgruppen. Damit übt das Siliciumatom in $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ einen erhöhten Elektronenzug auf die Phenylgruppe aus.
Zudem muß auch berücksichtigt werden, daß aHF eine Supersäure mit nur schwach nukleophilen Anionen ist. Für den Ablauf einer *ipso*-Desilylierungsreaktion ist nicht nur der Charakter des zuerst angreifenden Elektrophils wichtig. Vielmehr muß auch eine ausreichend nukleophile Fluoridquelle anwesend sein, damit es nach dem Angriff des Elektrophils zur irreversiblen Spaltung der Silicium-Kohlenstoff-Bindung kommen kann.

3.2.2. Darstellung von $(C_6F_5)_3SiCl$

Setzt man $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ mit $AlCl_3$ in Dichlormethan um, so beobachtet man auch bei einem unterstöchiometrischen Einsatz von $AlCl_3$ (Stöchiometrie 1,0 : 0,5) eine quantitative Umsetzung von $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ zu $(C_6F_5)_3SiCl$.



Vergleicht man die Umsetzungen von $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ und von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Dichlormethan bei einer Stöchiometrie von 1,0 : 0,5 miteinander, so stellt man folgendes fest.

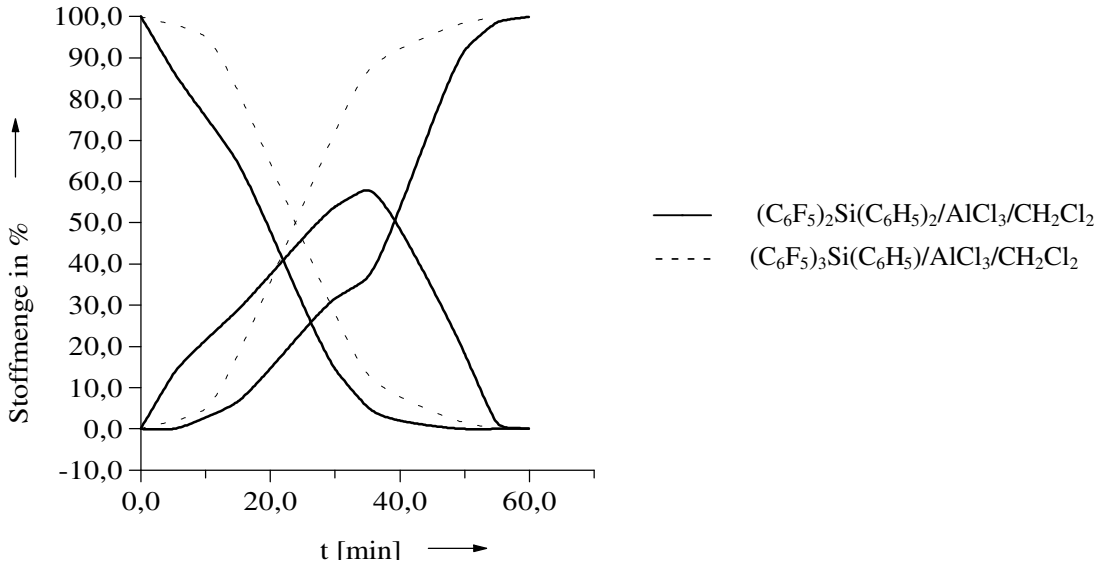
Tabelle 6: Reaktionsverlauf von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ bzw. $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ mit $AlCl_3$ in Dichlormethan bei einer Stöchiometrie von 1,0 : 0,5

	$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Dichlormethan (1,0 : 0,5)			$(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ mit $AlCl_3$ in Dichlormethan (1,0 : 0,5)	
Zeit in Min.	$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$	$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)Cl$	$(C_6F_5)_2SiCl_2$	$(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$	$(C_6F_5)_3SiCl$
5	86,8 %	13,2 %	-	n. g.*)	n. g.*)
10	n. g.*)	n. g.*)	n. g.*)	95,0 %	5,0 %
15	64,4 %	28,9 %	6,7 %	n. g.*)	n. g.*)
30	14,5 %	53,9 %	31,6 %	n. g.*)	n. g.*)
35	5,3 %	57,9 %	36,8 %	13,4 %	86,6 %
50	-	18,2 %	81,8 %	1,5 %	98,5 %
55	-	1,4 %	98,6 %	-	100,0 %
60	-	-	100,0 %	-	-

*) n. g. = nicht gemessen

Die Substitution des ersten Phenylringes gegen Chlor verläuft bei der Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Dichlormethan schneller als die Substitution des Phenylringes bei der Umsetzung von $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ mit $AlCl_3$ in Dichlormethan. Die anschließende Substitution des zweiten Phenylringes hingegen ist gegenüber der Substitution des ersten Phenylringes verlangsamt. Die Gesamtreaktionszeit bei der Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Dichlormethan stimmt nahezu mit der Gesamtreaktionszeit der Umsetzung von $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ mit $AlCl_3$ in Dichlormethan (vgl. Abbildung 4).
Eine größere $AlCl_3$-Menge bewirkte keine deutliche Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Abbildung 4: Reaktionsverläufe bei den Umsetzungen von $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ und $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Dichlormethan (Stöch. 1,0 : 0,5)



Bei der Reaktion von $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ mit $AlCl_3$ in Dichlormethan sind folgende Reaktionswege denkbar: Für das primär angreifende Elektrophil CH_2Cl^+ besteht die Möglichkeit, die nukleophile *ipso*-Kohlenstoffposition des Phenylrings anzugreifen. Bei der Spaltung der Silicium-Kohlenstoff-Bindung entstehen $(C_6F_5)_3SiCl$ und $C_6H_5CH_2Cl$. $C_6H_5CH_2Cl$ ist wiederum in der Lage mit $AlCl_3$ und Dichlormethan zu reagieren. Zum einen kann es zu weiteren Substitutionsreaktionen am Phenylring kommen oder $C_6H_5CH_2Cl$ bildet in Gegenwart von $AlCl_3$ das Elektrophil $C_6H_5CH_2^+$ aus. $C_6H_5CH_2^+$ würde so als weiteres Elektrophil zur Verfügung stehen.

Neben einem Angriff auf die *ipso*-Kohlenstoffposition des Phenylrings in $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ ist auch ein Angriff des Elektrophils an einer anderen Stelle des Phenylringes nicht auszuschließen. Greift das Elektrophil Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen des Phenylringes an, so entstehen dabei Protonen. Diese Protonen stehen als neue Elektrophile für Folgereaktionen zur Verfügung.

$$(C_6F_5)_3Si(C_6H_5) + CH_2Cl_2/AlCl_3 \longrightarrow (C_6F_5)_3SiCl + C_6H_5CH_2Cl$$

$$C_6H_5CH_2Cl + AlCl_3 \rightleftharpoons [C_6H_5CH_2]^+[AlCl_4]^-$$

$$(C_6F_5)_3Si(C_6H_5) + C_6H_5CH_2Cl/AlCl_3 \longrightarrow (C_6F_5)_3SiCl + (C_6H_5)_2CH_2$$

$$C_6H_5CH_2Cl + CH_2Cl_2/AlCl_3 \longrightarrow C_6H_4(CH_2Cl)_2 + HCl$$

$$HCl + AlCl_3 \rightleftharpoons H^+[AlCl_4]^-$$

$$(C_6F_5)_3Si(C_6H_5) + HCl/AlCl_3 \longrightarrow (C_6F_5)_3SiCl + C_6H_6$$

$$C_6H_6 + CH_2Cl_2/AlCl_3 \longrightarrow C_6H_5CH_2Cl + HCl$$

$$C_6H_6 + C_6H_5CH_2Cl/AlCl_3 \longrightarrow (C_6H_5)_2CH_2 + HCl$$

Die verschiedenen Benzenderivate sind ebenfalls in der Lage, mit den Elektrophilen vom Typ CH_2Cl^+ und $C_6H_5CH_2Cl^+$ unter Freisetzung von HCl-Gas zu reagieren (Polysubstitutionsreaktionen). Zusätzlich sind Umlagerungs- oder auch Dehydrierungsreaktionen in Gegenwart von $AlCl_3$ möglich. Solche Reaktionen werden z. B. bei der Umsetzung von Benzen mit Dichlormethan in Gegenwart von $AlCl_3$ beobachtet. Als Produkte werden bei dieser Reaktion Diphenylmethan, Anthracen und Toluen gefunden.[50, 51]

Auffällig bei der Umsetzung von $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ mit $AlCl_3$ in Dichlormethan ist, daß ähnliche Farbwechsel zu beobachten sind wie bei der Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Dichlormethan. Während der Reaktion verfärbt sich die anfangs vorhandene Reaktionssuspension von hellgelb über orange nach intensiv rot bis schwarz. Nach etwa einem Tag hat sich aus der Reaktionssuspension eine schwarze Lösung gebildet. Solche Farbveränderungen lassen in der Regel auf starke Wechselwirkungen mit einer π-Elektronenwolke schließen, wie sie schon vorher diskutiert wurden (vgl. Kapitel 3.1.2).

Das Entstehen einer Reaktionslösung bei der Umsetzung von $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ mit $AlCl_3$ in Dichlormethan deutet auf die Bildung eines in Dichlormethan löslichen Aluminates hin. Zu bemerken ist hierbei, daß die quantitative Umsetzung von $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ zu $(C_6F_5)_3SiCl$ schon beendet war, als noch eine Reaktionssuspension vorlag. Die Reaktionslösung bildete sich erst zu einem späteren Zeitpunkt.
Eine Koordination von $AlCl_3$ an $(C_6F_5)_3SiCl$ konnte ^{19}F-NMR-spektrometrisch nicht beobachtet werden (vgl. Tabelle 7). Würde eine Koordination von $AlCl_3$ an $(C_6F_5)_3SiCl$ vorliegen, so sollte dies anhand einer hochfrequenten Verschiebung des *para*-Fluorsignals zu erkennen sein, da eine Reduzierung der Elektronendichte am Siliciumzentrum den Pentafluorphenylring polarisieren müßte.

Tabelle 7: ^{19}F-NMR-Verschiebungswerte von $(C_6F_5)_3SiCl$ in ppm

	δ/*o*-C_6F_5	δ/*p*-C_6F_5	δ/*m*-C_6F_5
$(C_6F_5)_3SiCl/AlCl_3$ in Dichlormethan	-126,69	-145,70	-159,97
$(C_6F_5)_3SiCl/AlCl_3$ in Chloroform	-127,04	-145,54	-159,89
$(C_6F_5)_3SiCl$ in Chloroform	-127,40	-145,63	-159,94
$(C_6F_5)_3SiCl$ in Tetrachlormethan[61]	-127,06	-145,33	-157,50

Der in der Literatur[61] beschriebene Wert für die Verschiebung des *meta*-Signals von $(C_6F_5)_3SiCl$ in Tetrachlormethan von $\delta = -157{,}50$ ppm konnte nicht bestätigt werden. Die Abweichung nur dieses Wertes um etwa $\Delta = 1{,}4$ ppm kann nicht auf Konzentrationsunterschiede bei den Messungen zurückgeführt werden.

Das bei der Umsetzung von $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ mit $AlCl_3$ in Dichlormethan isolierte $(C_6F_5)_3SiCl$ wurde einer Strukturanalyse unterzogen. Einkristalle von $(C_6F_5)_3SiCl$ wurden aus einer *n*-Hexan-Lösung durch langsames Abkühlen auf -30 °C erhalten. $(C_6F_5)_3SiCl$ kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Tabelle 8: Daten zur Kristallstruktur von $(C_6F_5)_3SiCl$

Summenformel:	$C_{18}Cl\,F_{15}Si$
Formelgewicht:	564,72 g mol^{-1}
Kristallgröße:	ca. 0,69 × 0,28 × 0,24 mm
Kristallsystem:	monoklin
Raumgruppe:	$P2_1/n$
Gitterkonstanten:	a = 9,692(1) Å
	b = 10,363(1) Å
	c = 19,070(4) Å
	β = 98,53(1)°
Zellvolumen:	1894,17 $Å^3$
Formeleinheiten pro Zelle:	4

Die Molekülstruktur von $(C_6F_5)_3SiCl$ ist in den folgenden Abbildungen wiedergegeben:

Abbildung 5: Struktur von $(C_6F_5)_3SiCl$

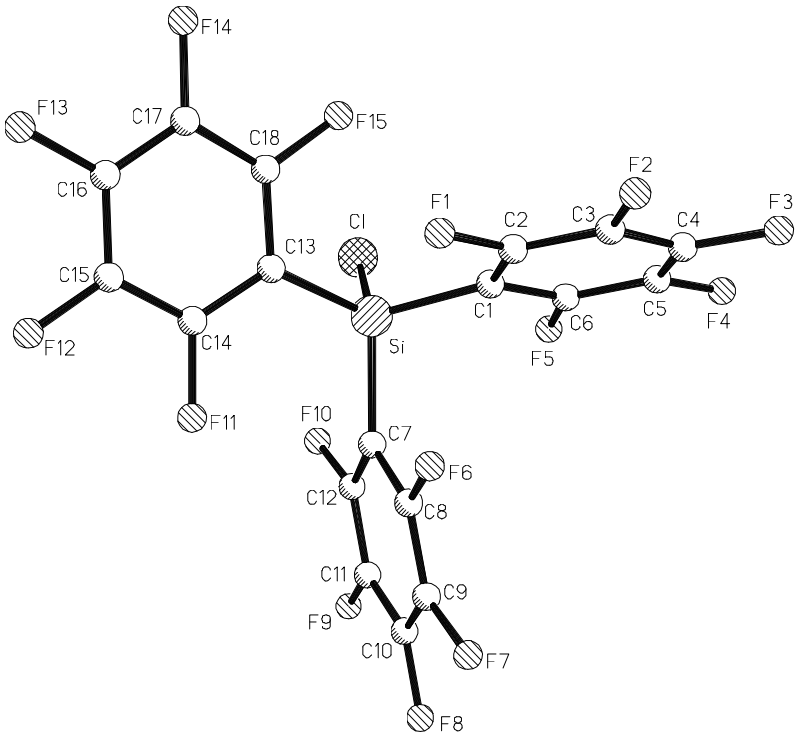


Abbildung 6: Elementarzelle von $(C_6F_5)_3SiCl$, Ansicht entlang der x-Achse

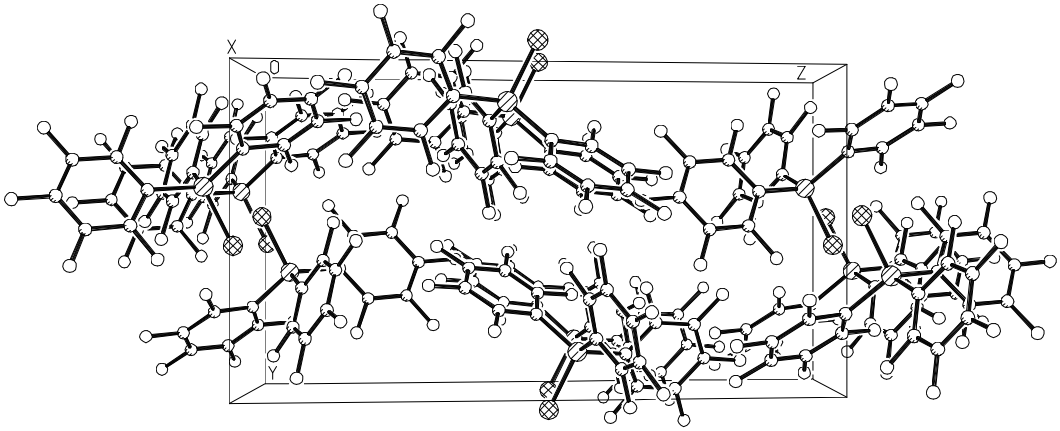
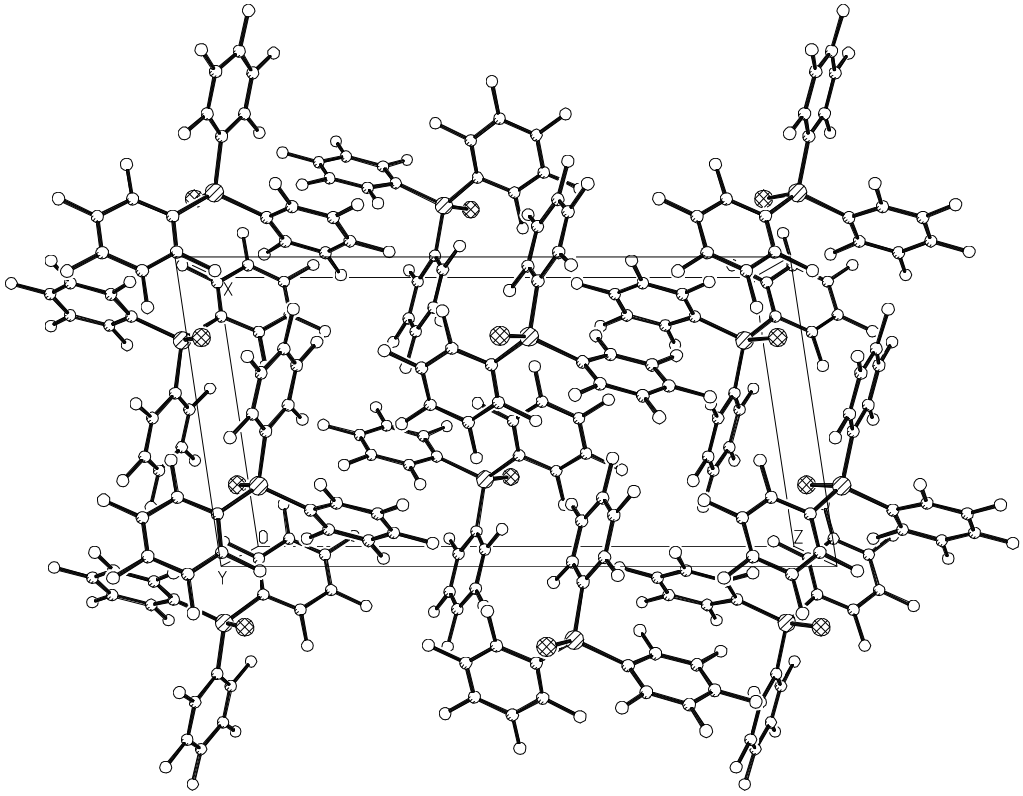


Abbildung 7: Elementarzelle von $(C_6F_5)_3SiCl$, Ansicht entlang der y-Achse



Im Molekül ist das Siliciumatom verzerrt tetraedrisch an drei Pentafluorphenylgruppen und ein Chloratom gebunden, wobei die Winkel C(7)-Si-C(13) mit 114,5° und C(1)-Si-C(13) mit 112,3° im Vergleich zum Tetraederwinkel aufgeweitet sind. Der Winkel C(1)-Si-C(7) hingegen ist im Vergleich zum Tetraederwinkel gestaucht (106,2°).

Von den drei Cl-Si-C(*ipso*)-Winkeln sind zwei kleiner als der Tetraederwinkel (Cl-Si-C(1) = 108,5°, Cl-Si-C(13) = 105,5°). Der Winkel Cl-Si-C(7) ist mit 109,8° nur wenig größer als der Tetraederwinkel von 109,5°.

Der Wert für die Silicium-Chlor-Bindungslänge ist mit 2,037 Å nur unbedeutend größer als der in der Literatur beschriebene Wert für eine Silicium-Chlor-Bindung von 2,02 Å.[62]

Die Abstände Si-C(1), Si-(7)und Si-C(13) sind mit 1,877 Å, 1,879 Å und 1,873 Å etwas länger als die Silicium-Kohlenstoff-Abstände in Siliciumcarbid (1,85 Å).[62] In $(C_6F_5)_4Si$ liegt eine etwas längere Silicium-Kohlenstoff-Bindung vor (1,886 Å, korrigierter Wert!)[63] als in $(C_6F_5)_3SiCl$.

In $(C_6F_5)_3SiCl$ sind die Abstände der *ortho*-Fluoratome der Pentafluorphenylringe zum Siliciumzentrum deutlich kleiner sind als die Summe der van der Waals-Radien von Silicium und Fluor (r_{vdW} (Si) = 2,10 Å[62], r_{vdW} (F) = 1,40 Å[64]). Es liegt somit eine schwache, durch die Silicium-Kohlenstoff-Bindung erzwungene Wechselwirkung zwischen Silicium und Fluor vor.

Tabelle 9: Abstände zu den *o*-Fluoratomen von $(C_6F_5)_3SiCl$

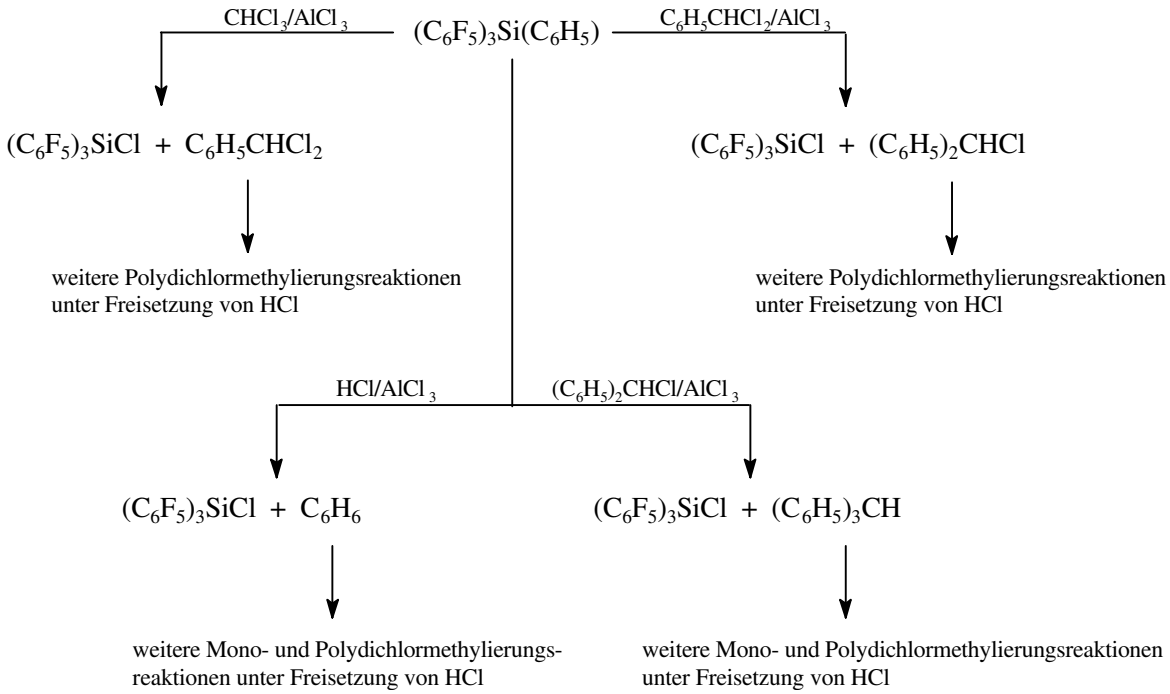
Si - F(1)	3,173 Å
Si - F(5)	2,997 Å
Si - F(15)	2,963 Å
Si - F(11)	3,190 Å
Si - F(10)	3,211 Å
Si - F(6)	2,974 Å
Σ_{vdW}	3,50 Å

$(C_6F_5)_3SiCl$ läßt sich auch durch die Umsetzung von $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ mit $AlCl_3$ in Chloroform darstellen. Bei dieser Umsetzung verläuft die Reaktion langsamer als in Dichlormethan, da das primär angreifende Elektrophil $CHCl_2^+$ weniger reaktiv ist als CH_2Cl^+:[55]

$$CCl_3^+ < CHCl_2^+ < CH_2Cl^+.$$

Wie bei den Umsetzungen von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Dichlormethan und Chloroform diskutiert wurde, ist zusätzlich zu den Elektrophilieunterschieden des primären Elektrophils zu berücksichtigen, daß Chloroform eine wesentlich niedrigere Dielektrizitätskonstante besitzt als Dichlormethan (bei 20 °C betragen $DK_{Chloroform}$ = 4,806, $DK_{Dichlormethan}$ = 9,08[42]). Damit werden polare Reaktionen unterschiedlich beeinflußt.

Setzt man $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ mit $AlCl_3$ in Chloroform um, so beobachtet man auch bei einem unterstöchiometrischen Einsatz von $AlCl_3$ eine vollständige Umsetzung zu $(C_6F_5)_3SiCl$ (Stöchiometrie 1,0 : 0,5). Führt man die Reaktion mit einer überstöchiometrischen Menge an $AlCl_3$ durch, so läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich steigern. Für den Reaktionsverlauf sind folgende Reaktionswege denkbar.



An den bei der Reaktion entstehenden Benzenderivate können weitere Alkylierungsreaktionen stattfinden. Diese Reaktionsverläufe werden bei den Umsetzungen von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Dichlormethan und Chloroform ausführlich diskutiert (vgl. Kapitel 3.1.2).

Die bei der Reaktion von $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ mit $AlCl_3$ in Chloroform aufgenommenen ^{1}H-NMR-Spektren zeigen deutlich, daß während der Reaktion Verbindungen entstehen, die Protonensignale im Aromatenbereich zeigen (δ = 8,70 bis 7,80 ppm, δ = 7,80 bis 6,80 ppm, δ = 8,65 bis 7,50 ppm). Bei diesen Signalen handelt es sich vermutlich um polysubstituierte Benzenderivate. Die Signale im Bereich δ = 7,80 bis 6,80 ppm verschwinden während der Reaktion, was darauf schließen läßt, daß sich diese Verbindungen weiter umsetzten. Weiterhin sind in den ^{1}H-NMR-Spektren Signale im Methylgruppenbereich zu erkennen: δ = 1,90 bis 0,50 ppm bzw. δ = 2,00 bis 0,50 ppm.
Die Bildung von alkylhaltigen Verbindungen geschieht möglicherweise durch Reaktionen mit Wasserstoff (vgl. Kapitel 3.1.2). Bei der Reaktion von Benzen mit Dichlormethan in Gegenwart von $AlCl_3$ bildet sich auf ähnlichem Wege Toluen.[51, 52]

Tabelle 10: ^{1}H-NMR-Verschiebungen bei der Umsetzung von $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ mit $AlCl_3$ in Chloroform, Stöchiometrie 1,0 : 9,0

nach 43 Min.	nach 65 Min.
δ = 8,70 bis 7,80 (m, aH, ?)	δ = 8,65 bis 7,50 (m, aH, ?)
δ = 7,80 bis 6,80 (m, bH, ?)	-
δ = 1,90 bis 0,50 (m, cH, ?)	δ = 2,00 bis 0,50 (m, bH, ?);
rel. molare Verh.: 1,0/a : 1,3/b : 1,6/c	rel. molare Verh.: 1,0/a : 1,4/b

a bis c = Anzahl chemisch äquivalenter Wasserstoffatome

Der Feststoff, der bei der Umsetzung von $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ mit $AlCl_3$ in Chloroform gebildet wird, ist wahrscheinlich eine polymere Verbindung, die durch Polysubstitutionsreaktionen entsteht. Dieser Feststoff ist weder in Wasser noch in verdünnter Salzsäure löslich. Im IR-Spektrum des Feststoffes sind so gut wie keine Absorptionsbanden zu erkennen. Es ist ebenfalls möglich, daß es sich bei dem Feststoff um ein in Chloroform unlösliches Aluminat des Typs $[R]^+[AlCl_4]^-$ handelt (vgl. Kapitel 3.1.2, Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Chloroform).

Bei der Umsetzung von $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ mit $AlCl_3$ in Chloroform ist, wie auch bei der Reaktion in Dichlormethan, eine Farbveränderung während der Reaktion zu beobachten: die Reaktionssuspension verfärbt sich von gelb über orangerot nach braun. Diese Farbphänomene wurden schon vorher ausführlich diskutiert (vgl. Umsetzungen von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Dichlormethan und Chloroform, Kapitel 3.1.2).

Die Darstellung von $(C_6F_5)_3SiCl$ gelingt auch durch die Umsetzung von $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ in *n*-Hexan mit HCl-Gas in Gegenwart von $AlCl_3$. Allerdings ergab sich nur bei einer überstöchiometrisch eingesetzten Menge an $AlCl_3$ (Stöchiometrie Silan : $AlCl_3$ = 1,0 : 5,1) nach einer Gaseinleitungszeit von insgesamt drei Stunden eine vollständige Umsetzung zu $(C_6F_5)_3SiCl$. Wurden $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ und $AlCl_3$ in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1,0 : 2,0 eingesetzt, hatten sich nach einer Gaseinleitungszeit von vier Stunden nur 62,1 % des eingesetzten Silans zu $(C_6F_5)_3SiCl$ umgesetzt. Zusätzlich war nach etwa drei Stunden ein „Verklumpen“ des Katalysators ($AlCl_3$) zu beobachten.
Im Vergleich zu den Umsetzungen von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ in *n*-Hexan mit HCl-Gas in Gegenwart von $AlCl_3$ verlaufen die Umsetzungen von $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ wesentlich langsamer. Zum einen ist dies auf die in Relation zu $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ verminderte Nukleophilie am Phenylring

zurückzuführen; ein elektrophiler Angriff ist erschwert. Zum anderen ist zu berücksichtigen, daß bei der Reaktion ein Drei-Phasen-System (Feststoff-Lösung-Gas) vorliegt:
$(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ liegt in *n*-Hexan gelöst vor. $AlCl_3$ ist allerdings in *n*-Hexan so gut wie nicht löslich (0,033 mg ml^{-1} bei 20 °C[59]). Damit kann die Elektrophilbildung bei der Umsetzung mit HCl-Gas nur an der Feststoffoberfläche stattfinden. „Klumpt" das eingesetzte $AlCl_3$ während der Reaktion zusammen, so verkleinert sich die zur Elektrophilbildung zur Verfügung stehende Oberfläche und die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt ab. Das „Zusammenklumpen" des eingesetzten Katalysators ist möglicherweise auf Wechselwirkungen zwischen $AlCl_3$ und $(C_6F_5)_3SiCl$ zurückzuführen. Eine solche Adduktbildung ist allerdings ^{19}F-NMR-spektrometrisch nicht zu erkennen. Möglicherweise führt auch eine Umkristallisation von $AlCl_3$ während der Reaktion zu dem „Verklumpen" des Katalysators.

$$HCl + AlCl_3 \rightleftharpoons H^+[AlCl_4]^-$$

$$(C_6F_5)_3Si(C_6H_5) + HCl/AlCl_3 \longrightarrow (C_6F_5)_3SiCl + C_6H_6$$

Tabelle 11: ^{19}F-NMR-Verschiebungswerte von $(C_6F_5)_3SiCl$

	δ/o-C_6F_5	δ/p-C_6F_5	δ/m-C_6F_5
$(C_6F_5)_3SiCl/AlCl_3$ in *n*-Hexan	-126,71	-145,75	-159,79
$(C_6F_5)_3SiCl$ in $CDCl_3$	-127,40	-145,63	-159,94

3.2.3. Darstellung von $(C_6F_5)_3SiBr$

Die Darstellung von $(C_6F_5)_3SiBr$ ist durch die Umsetzung von $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ mit $AlBr_3$ in 1,2-Dibromethan möglich. Die Reaktion verläuft analog zur Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlBr_3$ in 1,2-Dibromethan (vgl. Kapitel 3.1.3).
Vergleicht man die Reaktionszeiten der Umsetzungen von $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ und $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlBr_3$ in 1,2-Dibromethan miteinander, so stellt man fest, daß die Substitutionsreaktion Phenyl gegen Brom bei $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ langsamer verläuft.

Tabelle 12: Reaktionszeiten bei den Umsetzungen von $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ und $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlBr_3$ in 1,2-Dibromethan, Stöchiometrie 1,0 : 0,5

	Reaktionszeit
$(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)/AlBr_3/C_2H_4Br_2$	nach 90 Min.: 100,0 % $(C_6F_5)_3SiBr$
$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2/AlBr_3/C_2H_4Br_2$	nach 20 Min.: 100,0 % $(C_6F_5)_2SiBr_2$

Diese Beobachtung bestätigt die bisherige Interpretation der Versuchsergebnisse: $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ ist schlechter durch Elektrophile anzugreifen als $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$. Aufgrund der drei stark elektronenziehenden Pentafluorphenylgruppen wird die Nukleophilie der Phenylgruppen in $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ reduziert.

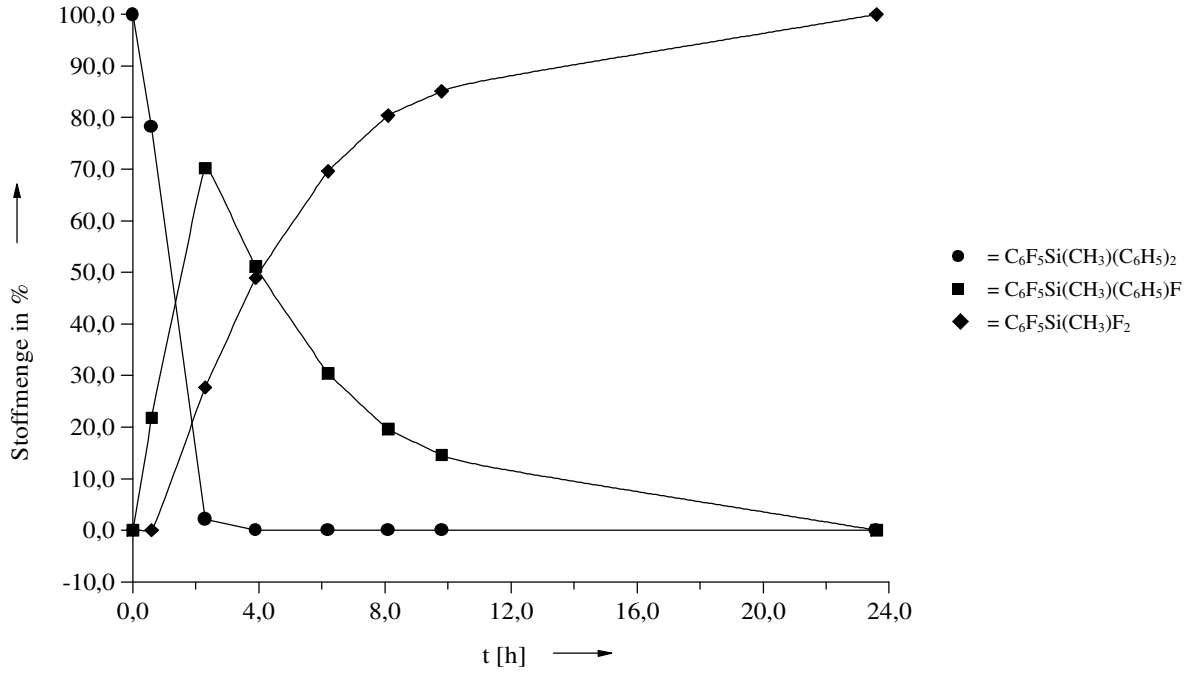
Bei der Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlBr_3$ bildet sich ein Niederschlag. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um polymere Verbindungen, die durch Polysubstitutionsreaktionen entstehen (vgl. Kapitel 3.1.2, Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Chloroform). Die Bildung eines in 1,2-Dibromethan nicht löslichen Aluminates ist ebenfalls nicht auszuschließen.
Beim Versetzen des Feststoffes mit Wasser war eine exotherme Reaktion zu beobachten; es entstand keine Lösung. Die IR-Spektren des Feststoffes vor und nach der Behandlung mit Wasser sind fast identisch, außer daß nach der Hydrolyse zusätzlich zwei schwache Absorptionsbanden bei 2962 cm^{-1} und bei 2924 cm^{-1} im IR-Spektrum zu sehen sind. Ansonsten sind bei dem Feststoff so gut wie keine IR-Absorptionsbanden zu beobachten.

3.3. Umsetzungen von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ mit Elektrophilen

3.3.1. Darstellung von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_nF_{2-n}$ (n = 0, 1)

Bei der Umsetzung einer Lösung von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ in Dichlormethan mit aHF konnte nach einem Tag in der Dichlormethanphase eine quantitative Umsetzung zu $C_6F_5Si(CH_3)F_2$ beobachtet werden. Als Zwischenprodukt wurde bei dieser Umsetzung $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)F$ ^{19}F-NMR-spektrometrisch detektiert.

Abbildung 8: Reaktion von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ mit aHF in Dichlormethan



Die Bildung von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)F$ verläuft schneller als die Bildung von $C_6F_5Si(CH_3)F_2$. Dies liegt daran, daß das *ipso*-Kohlenstoffatom in $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ nukleophiler ist als in $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)F$. Bei $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)F$ wird die Nukleophilie am *ipso*-Kohlenstoffatom durch das ans Silicium gebundene Fluoratom herabgesetzt.

Vergleicht man die Umsetzung von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ und die Umsetzungen von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ und $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ mit aHF miteinander, so stellt man fest, daß die Substitutionsreaktion (Phenyl gegen Fluor) bei der Umsetzung von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ mit aHF am schnellsten abläuft.

Tabelle 13: Umsetzungen von $(C_6F_5)_a(C_6H_5)_bSiX_c$ mit aHF in Dichlormethan

Reaktionstyp	Umsatzrate	
$C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)/CH_2Cl_2/aHF$, nach 1 Tag	-	100,0 % $C_6F_5Si(CH_3)F_2$
$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2/CH_2Cl_2/aHF$, nach 8 Tagen	85,4 % $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)F$	14,6 % $(C_6F_5)_2SiF_2$
$(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)/CH_2Cl_2/aHF$, nach 4 Tagen	keine Reaktion zu $(C_6F_5)_3SiF$	-

$C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ ist also im Gegensatz zu $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ und $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ wesentlich leichter elektrophil angreifbar.

Nukleophilie der Phenylgrupe: $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2 > (C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2 > (C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$.

Bei der Umsetzung von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ mit aHF in Dichlormethan ist keine Spaltung der Silicium-Pentafluorphenyl-Bindung oder der Silicium-Methyl-Bindung zu beobachten. Zwar sind nach der Aufarbeitung des Reaktionsansatzes Spuren von C_6F_5H zu finden, allerdings sind diese vermutlich auf nukleophil unterstützte Spaltungung der Silicium-Kohlenstoff-Bindung in $C_6F_5Si(CH_3)F_2$ durch Feuchtigkeitsspuren zurückzuführen.

3.3.2. Darstellung von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_nCl_{2-n}$ (n = 0, 1)

Bei der Umsetzung von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ mit Dichlormethan bzw. mit Dichlormethan-d_2 in Gegenwart von $AlCl_3$ findet unabhängig von der eingesetzten Menge an $AlCl_3$ immer eine vollständige Substitution der Phenylringe gegen Chlor statt. Als Zwischenstufe konnte bei diesen Umsetzungen $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)Cl$ beobachtet werden.

$$C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2 \longrightarrow C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)Cl \longrightarrow C_6F_5Si(CH_3)Cl_2$$

Den Reaktionsverlauf kann man sich folgendermaßen vorstellen: zuerst bildet sich aus $AlCl_3$ und Dichlormethan bzw. Dichlormethan-d_2 das primär angreifende Elektrophil CH_2Cl^+ bzw. CD_2Cl^+ (der Einfachheit halber wird im folgenden nur noch das nichtdeuterierte Elektrophil betrachtet). Das Elektrophil greift bevorzugt die nukleophilste Stelle in $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ an, d. h. der elektrophile Angriff findet an einem Phenylring statt. Unklar ist auch hier, wie bei den Umsetzungen von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ und $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ mit $AlCl_3$ und Chloralkanen, ob der Angriff auf die *ipso*-Kohlenstoffposition erfolgt, oder ob auch eine andere Position im Phenylring angegriffen wird.

$$C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2 + CH_2Cl_2/AlCl_3 \longrightarrow C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)Cl + C_6H_5CH_2Cl$$

$$C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)Cl + CH_2Cl_2/AlCl_3 \longrightarrow C_6F_5Si(CH_3)Cl_2 + C_6H_5CH_2Cl$$

Das bei dieser Reaktion gebildete $C_6H_5CH_2Cl$ ist ebenfalls in der Lage, mit $AlCl_3$ zu reagieren. Daß dabei entstehende $C_6H_5CH_2^+$ steht anschließend als konkurrierendes Elektrophil für die Chlordesilylierungsreaktion zur Verfügung. Zusätzlich sind weitere Substitutionsreaktionen an den vorhandenen Benzenderivaten möglich, bei denen HCl-Gas freigesetzt wird. Somit steht auch H^+ für weitere elektrophile Angriffe zur Verfügung.

$$C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2 + C_6H_5CH_2Cl/AlCl_3 \longrightarrow C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)Cl + (C_6H_5)_2CH_2$$

$$C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)Cl + C_6H_5CH_2Cl/AlCl_3 \longrightarrow C_6F_5Si(CH_3)Cl_2 + (C_6H_5)_2CH_2$$

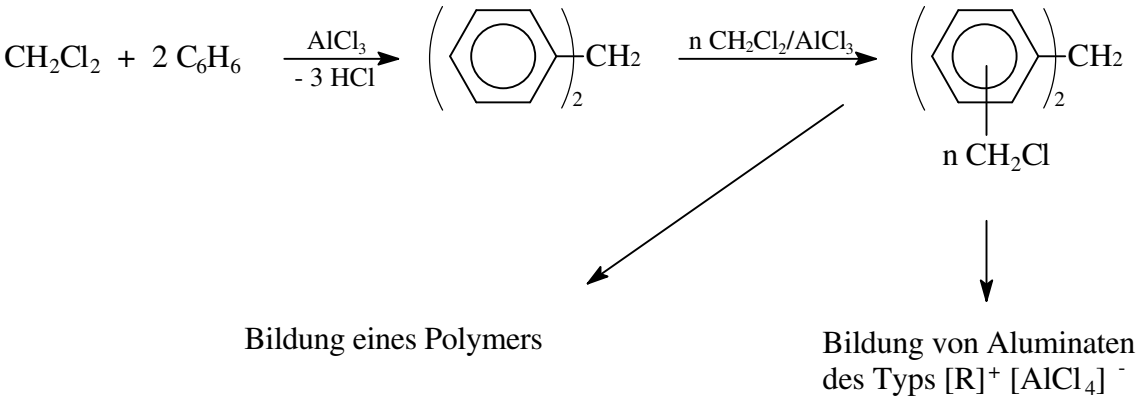
$$C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2 + HCl/AlCl_3 \longrightarrow C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)Cl + C_6H_6$$

$$C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)Cl + HCl/AlCl_3 \longrightarrow C_6F_5Si(CH_3)Cl_2 + C_6H_6$$

Weitere Polysubstitutions- bzw. Eliminierungsreaktionen, wie sie beispielsweise bei den Umsetzungen von Benzen mit Dichlormethan[51, 52] oder von Benzen mit Dichlorethan[52 - 54] in Gegenwart von $AlCl_3$ zu beobachten sind, sind ebenfalls nicht auszuschließen (vgl.Kapitel 3.1.2, Umsetzungen von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Dichlormethan und Chloroform).
Die bei den Umsetzungen von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Dichlormethan zu beobachtenden Farbänderungen sind, wie schon bei den Umsetzungen von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ und

$(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ mit $AlCl_3$ in Dichlormethan und Chloroform diskutiert, auf bei der Reaktion stattfindende Wechselwirkungen mit π-Elektronensystemen zurückzuführen.[43 - 47]

Auffällig bei den Umsetzungen von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Dichlormethan ist, daß sich während der Reaktion aus der anfangs vorliegenden Reaktionssuspension eine Lösung bildet. Eine Begründung dafür könnte die Bildung eines in Dichlormethan löslichen Aluminates des Typs $[R]^+[AlCl_4]^-$ sein, das sich während der Reaktion bildet. Die Bildung eines Polymers ist ebenfalls möglich.



Vergleicht man die Reaktionsgeschwindigkeiten bei den Umsetzungen von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$, $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ und $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ mit $AlCl_3$ in Dichlormethan miteinander, so ergibt sich folgendes.

Tabelle 14: Umsetzungen von $(C_6F_5)_a(C_6H_5)_bSiX_c$ mit $AlCl_3$ in Dichlormethan

Umsetzung	
$C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2/AlCl_3$ (1,0 : 0,7)	nach 45 Min. : 100,0 % $C_6F_5Si(CH_3)Cl_2$
$C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2/AlCl_3$ (1,0 : 1,0)	nach 45 Min. : 100,0 % $C_6F_5Si(CH_3)Cl_2$
$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2/AlCl_3$ (1,0 : 0,5)	nach 60 Min. : 100,0 % $(C_6F_5)_2SiCl_2$
$(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)/AlCl_3$ (1,0 : 0,5)	nach 240 Min. : 100,0 % $(C_6F_5)_3SiCl$

Die Darstellung von $C_6F_5Si(CH_3)Cl_2$ ist auch durch die Umsetzung von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Chloroform möglich. Bei diesen Umsetzungen war sowohl mit einer unterstöchiometrischen (Stöchiometrie 1,0 : 0,6) als auch einer überstöchiometrischen Menge (Stöchiometrie 1,0 : 1,5) an $AlCl_3$ eine vollständige Umsetzung zu $C_6F_5Si(CH_3)Cl_2$ zu beobachten.

$$C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2 \longrightarrow C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)Cl \longrightarrow C_6F_5Si(CH_3)Cl_2$$

Bei der Umsetzung von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Chloroform (Stöchiometrie 1,0 : 1,5) war nach einem Tag zwar neben $C_6F_5Si(CH_3)Cl_2$ auch eine geringe Menge an C_6F_5H im ^{19}F-NMR-Spektrum zu beobachten. Die Bildung von C_6F_5H ist vermutlich auf Folgereaktionen mit Feuchtigkeitsspuren zurückzuführen. Bei den Umsetzungen von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Chloroform bildete sich ein schwarzer Niederschlag. Bei diesem Niederschlag handelt es sich entweder um eine Polymerverbindung, die bei Polysubstitutionsreaktionen entsteht (vgl. Umsetzungen von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ und $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ mit $AlCl_3$ in Chloroform), oder um ein in Chloroform schwer lösliches Aluminates des Typs $[R]^+[AlCl_4]^-$ (vgl. Kapitel 3.1.2). Der Feststoff ist weder in konz. KOH-Lösung noch in 10%iger H_2O_2-Lösung löslich. Beim Versetzen des Feststoffes mit der 10%igen H_2O_2-Lösung fand allerdings eine exotherme Reaktion statt, was für $AlCl_3$-Anteile spricht.

Im Vergleich zur Reaktion von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Dichlormethan verläuft die Umsetzung in Chloroform bei vergleichbaren Stöchiometrien wesentlich langsamer. Damit wird bestätigt, daß das primär angreifende Elektrophil $CHCl_2^+$ im Gegensatz zu CH_2Cl^+ weniger reaktiv ist. Die Reaktivität von Chlormethylkationen nimmt mit abnehmendem Chlorgehalt zu.[55] Dies ergibt sich zum einen aus der Abschirmung des Kohlenstoffatoms, die mit ansteigenderm Chlorgehalt zunimmt. Zum anderen nimmt der Dipolcharakter der Chlormethylkationen mit Zunahme der Chloratome ab.

Reaktivität: $CCl_3^+ < CHCl_2^+ < CH_2Cl^+$

Bei der Umsetzung von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ mit HCl-Gas in *n*-Hexan ohne $AlCl_3$ war innerhalb von zwei Stunden keine Reaktion zu beobachten. Führte man die Umsetzung allerdings in

Gegenwart von $AlCl_3$ durch, so fand eine rasche, vollständige Umsetzung zu $C_6F_5Si(CH_3)Cl_2$ statt.

$$C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2 + 2\ HCl \xrightarrow[AlCl_3]{n\text{-Hexan}} C_6F_5Si(CH_3)Cl_2 + 2\ C_6H_6$$

Die Umsetzung von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ mit HCl-Gas in *n*-Hexan bei Anwesenheit von $AlCl_3$ verläuft wesentlich schneller als die Umsetzungen von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ und $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ mit HCl-Gas in Gegenwart von $AlCl_3$ (Lösemittel: *n*-Hexan). Zudem findet auch beim Einsatz einer unterstöchiometrischen Menge an $AlCl_3$ eine quantitative Umsetzung zu $C_6F_5Si(CH_3)Cl_2$ statt.

Tabelle 15: Umsetzungen von $(C_6F_5)_a(C_6H_5)_bSiX_c$ mit HCl/$AlCl_3$ in *n*-Hexan

	Gaseinleitungszeit	Stöchiometrie Silan : $AlCl_3$
$C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2/AlCl_3/HCl$	nach 60 Min. HCl-Einleitung: 100,0 % $C_6F_5Si(CH_3)Cl_2$	1,0 : 0,5
$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2/AlCl_3/HCl$	nach 150 Min. HCl-Einleitung: 100,0 % $(C_6F_5)_2SiCl_2$	1,0 : 3,2
	nach 180 Min. HCl-Einleitung: 55,6 % $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)Cl$, 44,4 % $(C_6F_5)_2SiCl_2$	1,0 : 0,9
$(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)/AlCl_3/HCl$	nach 180 Min. HCl-Einleitung: 100,0 % $(C_6F_5)_3SiCl$	1,0 : 5,1
	nach 240 Min. HCl-Einleitung: 37,9 % $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$, 62,1 % $(C_6F_5)_3SiCl$	1,0 : 2,0

Damit zeigt sich, daß $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ gegenüber dem elektrophilen Angriff von H^+ wesentlich reaktiver ist als $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ oder $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$. Diese erhöhte Reaktivität läßt sich daraus ableiten, daß $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ nur eine stark elektronenziehende Pentafluorphenylgruppe besitzt. Daraus ergibt sich eine höhere Elektronendichte an den *ipso*-Kohlenstoffatomen der Phenylringe.

$C_6F_5Si(CH_3)Cl_2$ läßt sich auch durch die Umsetzung von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ mit Acetylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ darstellen, allerdings wurde bei diesen Umsetzungen nur bei einem großen stöchiometrischen Überschuß an $AlCl_3$ (Stöchiometrie 1,0 : 7,7) eine vollständige Umsetzung zu $C_6F_5Si(CH_3)Cl_2$ beobachtet. Bei einer geringeren stöchiometrischen Menge an $AlCl_3$ (Stöchiometrie 1,0 : 4,6) konnte nach einer Reaktionszeit von drei Tagen nur ein Gemisch aus $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)Cl$ und $C_6F_5Si(CH_3)Cl_2$ ^{19}F-NMR-spektrometrisch detektiert werden (rel. molare Verhältnisse $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)Cl$: $C_6F_5Si(CH_3)Cl_2$ = 1,6 : 1,0).

$$C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2 \xrightarrow{AlCl_3/CH_3C(O)Cl} C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)Cl + C_6H_5C(O)CH_3$$

$$C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)Cl \xrightarrow{AlCl_3/CH_3C(O)Cl} C_6F_5Si(CH_3)Cl_2 + C_6H_5C(O)CH_3$$

Im Gegensatz zu Friedel-Crafts-Alkylierungen ist bei Friedel-Crafts-Acylierungsreaktionen immer ein Katalysatorüberschuß nötig, da das in der Reaktion entstehende Keton den Katalysator bindet ($R_2CO{\cdot}AlHal_3$).[60] Der extreme Überschuß an $AlCl_3$, der bei der Umsetzung von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Acetylchlorid gebraucht wird, läßt allerdings zusätzlich zu der Bindung von $AlCl_3$ an das bei der Reaktion entstehende Keton auf die Entstehung weiterer Verbindungen schließen, die in der Lage sind, mit $AlCl_3$ zu reagieren. Die Koordination von $AlCl_3$ an $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)Cl$ und $C_6F_5Si(CH_3)Cl_2$ ist ^{19}F-NMR-spektrometrisch nicht nachzuweisen.

Tabelle 16: ^{19}F-NMR-Verschiebungswerte von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_nCl_{2-n}$ in ppm

	δ/(*o*-C_6F_5)	δ/(*p*-C_6F_5)	δ/(*m*-C_6F_5)
$C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)Cl/AlCl_3/CH_3C(O)Cl$	-125,59	-149,55	-161,24
$C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)Cl/AlCl_3/CH_2Cl_2/CD_2Cl_2$	-126,89	-147,46	-160,66
$C_6F_5Si(CH_3)Cl_2/AlCl_3/CH_3C(O)Cl$	-126,65	-147,55	-160,64
$C_6F_5Si(CH_3)Cl_2/CDCl_3$	-127,28	-147,50	-160,73

Weitere Acylierungsreaktionen an $C_6H_5C(O)CH_3$ sind unwahrscheinlich, da bei Acylierungsreaktion von Benzen mit Acetylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ nur Monosubstitution üblich ist.[60]

Da die ans Silicium gebundene Phenylgruppe aber nukleophiler ist als Benzen, könnte die Acylierungsreaktion mit der Chlordesilylierungsreaktion konkurrieren. Mehrfach acylierte Benzene als Folgeprodukte würden die großen Mengen an $AlCl_3$ erklären, die für die vollständige Umsetzung von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ zu $C_6F_5Si(CH_3)Cl_2$ mit $AlCl_3$ in Acetylchlorid nötig sind. Diese Reaktion könnte man sich beispielsweise so vorstellen:

$$C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2 \xrightarrow[-HCl]{AlCl_3/CH_3C(O)Cl} C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)(C_6H_4C(O)CH_3)$$

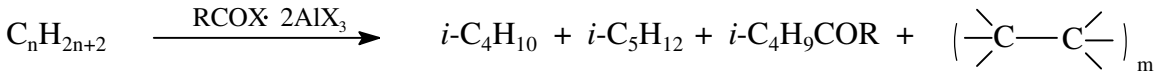
$$C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)(C_6H_4C(O)CH_3) \xrightarrow{AlCl_3/CH_3C(O)Cl} C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)Cl + C_6H_4(C(O)CH_3)_2$$

Die bei den elektrophilen Angriffen auf die Phenylringe freigesetzten Protonen stehen zusätzlich als Elektrophile zur Verfügung:

$$C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2 \xrightarrow{AlCl_3/HCl} C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)Cl + C_6H_6$$

$$C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)Cl \xrightarrow{AlCl_3/HCl} C_6F_5Si(CH_3)Cl_2 + C_6H_6$$

In der Literatur wird beschrieben, daß sich bei weiterer Zugabe von AlX_3 zu 1 : 1 Komplexen von RC(O)X (R = Alkyl, Aryl; X = Br, Cl) $RC(O)X \cdot 2AlCl_3$-Komplexe bilden, die sehr stark veränderte Eigenschaften besitzten. Diese extrem reaktiven Komplexe werden als aprotische, organische Supersäuren beschrieben. Mit Hilfe dieser Verbindungen ist es z. B. möglich, Alkane, elektrophil zu spalten.[65]



(n = 5, 6, 8, 12, 18)

3.3.3. Darstellung von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_nBr_{2-n}$ (n = 0, 1)

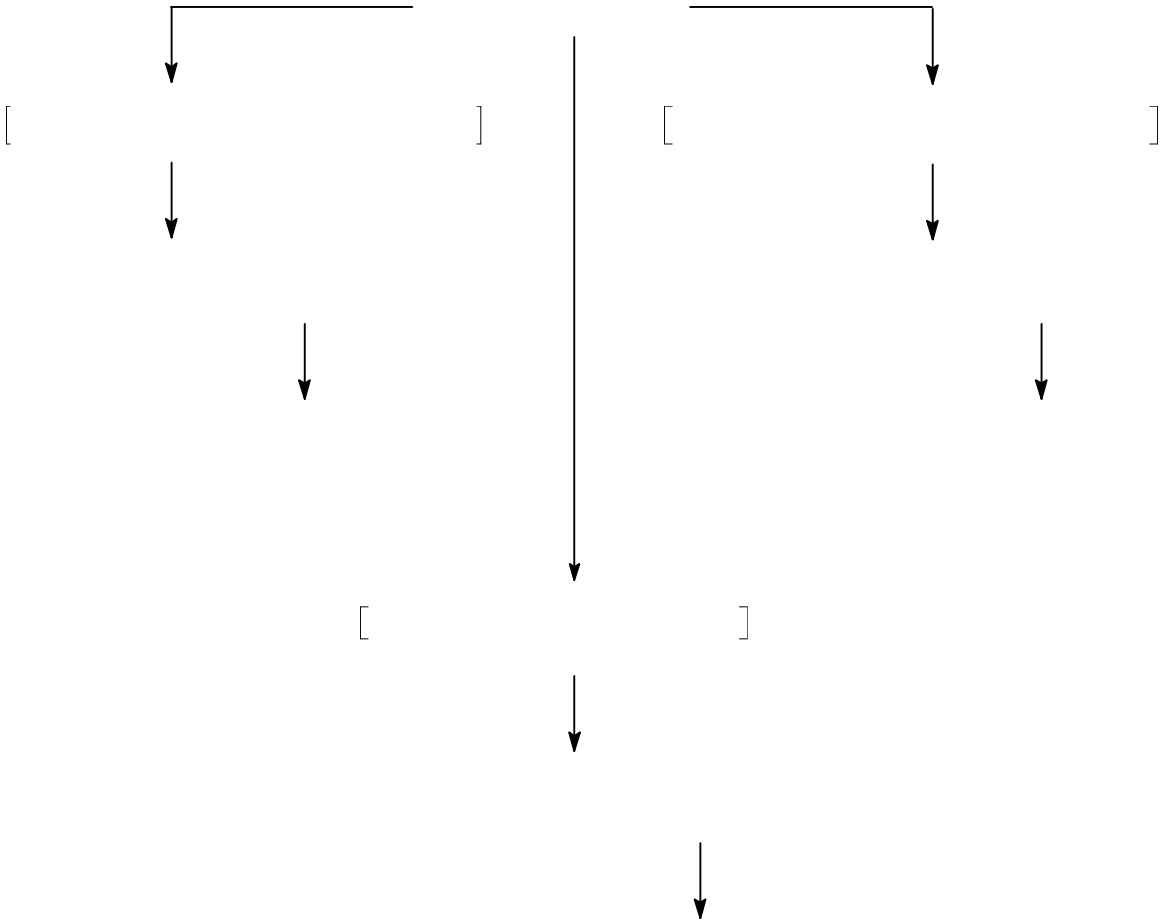
Bei den Umsetzungen von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ mit $AlBr_3$ in 1,2-Dibromethan fand selbst bei einer unterstöchiometrisch eingesetzten Menge an $AlBr_3$ (Stöchiometrie 1,0 : 0,5) eine spontane, exotherme Reaktion zu $C_6F_5Si(CH_3)Br_2$ statt. Zusätzlich war die Bildung eines schwarzbraunen Niederschlages zu beobachten. Die Bildung von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)Br$ als Reaktionszwischenstufe konnte nicht beobachtet werden.

Bei dem Niederschlag handelt es sich vermutlich um eine Polymerverbindungen, die durch Polysubstitutionsreaktionen entsteht. Es könnte aber auch ein Aluminat $[R]^+[AlCl_4]^-$ vorliegen, das in 1,2-Dibromethan nicht löslich ist.

Im Vergleich zu den Reaktionen von $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ und $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlBr_3$ in 1,2-Dibromethan verläuft die Substitutionsreaktion der Phenylringe gegen Brom bei $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ schneller.

Tabelle 17: Umsetzungszeiten von $(C_6F_5)_a(C_6H_5)_bSiX_c$ mit $AlBr_3$ in 1,2-Dibromethan (Stöchiometrie 1,0 : 0,5)

	Umsatz
$C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2/AlBr_3$	nach 10 Min. : 100,0 % $C_6F_5Si(CH_3)Br_2$
$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2/AlBr_3$	nach 20 Min. : 100,0 % $(C_6F_5)_2SiBr_2$
$(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)/AlBr_3$	nach 90 Min. : 100,0 % $(C_6F_5)_3SiBr$



3.3.4. NMR-spektrometrische Untersuchungen an $(C_6F_5)_aR_bSiX_c$ ($R = C_6H_5$ oder CH_3, X = F, Cl, Br)

Bei der Betrachtung der *p*-Fluorresonanzen von $C_6F_5Si(CH_3)XY$ mit X, Y = C_6H_5, F, Cl und Br ist beim Übergang von der Diphenylverbindung über die Phenyl-Halogen- zur Dihalogenverbindung eine hochfrequente Verschiebung der ^{19}F-NMR-Werte zu beobachten. Diese Entschirmung des *p*-Fluoratoms ist auf die Verringerung der Elektronendichte am Siliciumatom durch die Halogenatome zurückzuführen. Der Effekt ist bei Fluor am stärksten und nimmt über Chlor zu Brom hin ab. Die *p*-Fluorresonanzen in den Verbindungen $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)Hal$ nehmen daher annähernd den Mittelwert zwischen den *p*-Fluorresonanzwerten von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ und $C_6F_5Si(CH_3)Hal_2$ an.

Die ^{19}F-NMR-Verschiebungen für die *p*-Fluoratome von $(C_6F_5)_2SiXY$ und $(C_6F_5)_3SiX$ mit X, Y = C_6H_5, F, Cl und Br verhalten sich analog. Eine Ausnahme beobachtet man bei $(C_6F_5)_2SiF_2$ mit einer stärker hochfrequenten Resonanz (δ = -143,97 ppm).

Bei den *o*-Fluorresonanzen in $C_6F_5Si(CH_3)Hal_2$ wird ein tieffrequenter Gang von Brom nach Fluor gefunden. Für die *m*-Fluorresonanzen ist ein analoges Verhalten zu beobachten, allerdings ist die Tendenz für die tieffrequente Verschiebungung um mehr als 10fach schwächer.

Die ^{29}Si-NMR-Verschiebungswerte bei $(C_6F_5)_nSi(C_6H_5)_{4-n}$ zeigen, daß die Abschirmung des Siliciumatoms mit wachsender Anzahl an vorhandenen Pentafluorphenylringen zunimmt. Durch die stark elektronenziehende Pentafluorphenylgruppe wird zwar die Partialladung am Siliciumatom positiver, allerdings sollte die positive Ladung am Silicium das π-System der Pentafluorphenylgruppe polarisieren, so daß eine negative π-Ladung auf dem *ipso*-Kohlenstoffatom der Pentafluorphenylgruppe die Abschirmung erklären könnte.

Betrachtet man die ^{29}Si-NMR-Verschiebungswerte für Pentafluorphenylsilane vom Typ $C_6F_5Si(CH_3)X_2$ mit X = C_6H_5, F, Cl und Br, so fällt der Wert für die Chlorverbindung mit δ = +10,34 ppm deutlich aus der Reihe.

verschiedenen Pentafluorphenylsilanen

$^{19}F/\delta$ (*p*-C_6F_5)	$^{19}F/\delta$ (*m*-C_6F_5)	$^{19}F/\delta$ (sonstige)	$^{29}Si/\delta$	$^{1}H/\delta$	
-147,30	-160,82	-131,17	-17,01	0,75	$CDCl_3$
-147,50	-160,73		+10,34	0,19	$CDCl_3$
-147,46	-160,66				CH_2Cl_2/CD_2Cl_2
-147,43	-160,67		-6,71	1,51	$CDCl_3$
-149,75	-161,31	-162,25			CH_2Cl_2/CD_2Cl_2
-149,58	-161,38				CH_2Cl_2/CD_2Cl_2
-151,42	-161,86		-12,78	7,57	$CDCl_3$
				7,47	
				7,41	
				0,98	
-143,97	-159,53	-130,57	-39,85		$CDCl_3$
-145,56	-160,06		-12,89		$CDCl_3$
-145,86	-160,04				1,2-DBE
-147,13	-160,57	-163,43	-14,40	7,71	$CDCl_3$
				7,60	
				7,50	

verschiedenen Pentafluorphenylsilanen (Fortsetzung)

$^{19}F/\delta$ (*p*-C_6F_5)	$^{19}F/\delta$ (*m*-C_6F_5)	$^{19}F/\delta$ (sonstige)	$^{29}Si/\delta$	$^{1}H/\delta$	
-147,41	-160,52		-14,19	7,70	$CDCl_3$
				7,57	
				7,48	
-147,75	-160,68				1,2-DBE
-149,41	-160,91		-25,11	7,71	CD_2Cl_2
				7,60	
				7,51	
-144,74	-159,22	*)			CCl_4
-145,63	-159,94		-22,70		$CDCl_3$
-145,80	-160,03		-33,39		$CDCl_3$
-147,86	-160,51		-33,17	7,58	CD_2Cl_2
				7,52	
				7,42	
-143,03	-159,52	-134,19	-77,78		CH_2Cl_2/CD_2Cl_2
-145,09	-159,90		-12,10		CH_2Cl_2/CD_2Cl_2
-150,92	-161,83		-9,58	0,80	$CDCl_3$
-151,11	-162,00			0,80	$CDCl_3$

3.4. Umsetzungen von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ mit Elektrophilen

3.4.1. Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2/AlCl_3$ mit HCl in Chloroform

Bei der Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ in Chloroform-d_1 mit HCl-Gas in Gegenwart von $AlCl_3$ ergab sich nach einer einstündigen Gaseinleitungszeit ein 75,8 %iger Umsatz von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$. Im ^{19}F-NMR-Spektrum konnten dabei als Reaktionsprodukte C_6F_5H und $(C_6F_5)ClSi(CH_3)_2$ identifiziert werden.

Für den Reaktionsablauf ist folgender Weg anzunehmen: aus HCl und $AlCl_3$ bildet sich das Elektrophil H^+ und greift $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ an seiner nukleophilsten Stelle, einer *ipso*-Kohlenstoffposition eines Pentafluorphenylrestes, an. So kommt es zur Spaltung einer Silicium-Pentafluorphenyl-Bindung, und es entstehen C_6F_5H und $(C_6F_5)ClSi(CH_3)_2$. $(C_6F_5)ClSi(CH_3)_2$ reagiert in einer Folgereaktion unter Bildung von C_6F_5H und $Cl_2Si(CH_3)_2$.

$$HCl + AlCl_3 \longrightarrow H^+[AlCl_4]^-$$

$$(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2 + HCl/AlCl_3 \xrightarrow{CDCl_3} C_6F_5H + C_6F_5ClSi(CH_3)_2$$

$$C_6F_5ClSi(CH_3)_2 + HCl/AlCl_3 \xrightarrow{CDCl_3} C_6F_5H + Cl_2Si(CH_3)_2$$

Die Bildung von $Cl_2Si(CH_3)_2$ kann anhand des aufgenommenen ^{1}H-NMR-Spektrums nicht eindeutig bewiesen werden, da sich die Methylsignale von $Cl_2Si(CH_3)_2$, $(C_6F_5)ClSi(CH_3)_2$ und $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ überlagern (δ = 0,80 ppm). Allerdings läßt das relative molare Verhältnis von C_6F_5H und $(C_6F_5)ClSi(CH_3)_2$ im ^{19}F-NMR-Spektrum darauf schließen, daß $Cl_2Si(CH_3)_2$ ebenfalls bei der Reaktion entstehen muß. Das relative molare Verhältnis von C_6F_5H zu $(C_6F_5)ClSi(CH_3)_2$ liegt nach einer Stunde HCl-Einleitung bei 1,6 : 1,0. Damit ist die Menge an entstehendem C_6F_5H größer als die Menge an $(C_6F_5)ClSi(CH_3)_2$, woraus sich folgern läßt, daß auch $(C_6F_5)ClSi(CH_3)_2$ von H^+ unter Bildung von C_6F_5H und $Cl_2Si(CH_3)_2$ angegriffen werden muß.

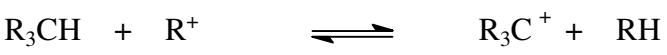
3.4.2. Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ mit $AlCl_3$ in Chloroform

Bei den Umsetzungen von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ mit $AlCl_3$ in Chloroform-d_1 wurden folgende Beobachtungen gemacht:
Beim unterstöchiometrischen Einsatz von $AlCl_3$ (Stöchiometrie $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2 : AlCl_3$ = 1,0 : 0,3) ergab sich nach 13 Tagen bei Raumtemperatur nur ein 38,8%iger Umsatz von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$. Im ^{19}F-NMR-Spektrum konnten $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$, $(C_6F_5)ClSi(CH_3)_2$, C_6F_5H (kein C_6F_5D!) und Spuren von $C_6F_5CDCl_2$ identifiziert werden (relative molare Verhältnisse = 30,0 : 0,9 : 0,9 : 1,0). Die GC-MS-Analyse bestätigt neben diesen Reaktionsprodukten noch das Vorhandensein von $Cl_2Si(CH_3)_2$. Zusätzlich wurden bei der GC-MS-Analyse Spuren von $(C_6F_5Si(CH_3)_2)_2O$ gefunden, die vermutlich auf geringfügige Hydrolyse zurückzuführen sind.

$$2\ C_6F_5ClSi(CH_3)_2 + H_2O \longrightarrow (C_6F_5Si(CH_3)_2)_2O + 2\ HCl$$

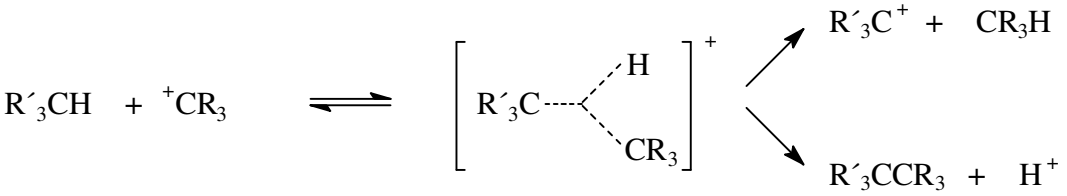
Bei einem überstöchiometrischen Einsatz von $AlCl_3$ (Stöchiometrie $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2 : AlCl_3$ = 1,0 : 1,9) konnte nach 13 Tagen bei Raumtemperatur ein 69,9%iger Umsatz von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ beobachtet werden. Im ^{19}F-NMR-Spektrum konnten dabei $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$, $(C_6F_5)ClSi(CH_3)_2$, C_6F_5H und $C_6F_5CDCl_2$ identifiziert werden. Zusätzlich waren Spuren von $(C_6F_5Si(CH_3)_2)_2O$ zu erkennen (relative molare Verhältnisse = 14,0 : 14,0 : 14,0 : 6,0 : 1,0). Bei einer GC-MS-Analyse der Reaktionsmutterlauge wurden neben den schon erwähnten Produkten $Cl_2Si(CH_3)_2$ und geringe Mengen an $(C_6F_5)_2CDCl$ gefunden.
Sowohl beim unterstöchiometrischen als auch beim überstöchiometrischen Einsatz von $AlCl_3$ wurde bei der Umsetzung mit $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ die Bildung eines dunkelbraunen Feststoffes beobachtet, der weder in Wasser noch in verdünnter Salzsäure gelöst werden konnte.

Die Bildung von C_6F_5H, die bei der Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ mit $AlCl_3$ in $CDCl_3$ zu beobachten ist, ist wahrscheinlich auf die Abstraktion eines Protons aus einer Methylgruppe zurückzuführen. Dieses Proton kann anschließend die *ipso*-Kohlenstoffstellung eines Pentafluorphenylringes elektrophil angreifen, wobei C_6F_5H und $(C_6F_5)ClSi(CH_3)_2$ entstehen.
Elektrophile Angriffe auf C-H-Bindungen von Kohlenwasserstoffen werden in der Literatur z. B. von Bartlett, Condon und Schneider beschrieben.[56] Bei solchen Reaktionen wird allerdings in der Regel eine Hydridionenabspaltung beobachtet und nicht die Abspaltung eines Protons.



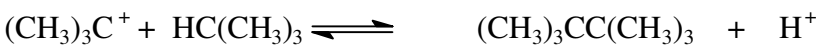
Hydridabstraktionsreaktionen wie diese werden durch Aluminiumhalogenide katalysiert. Eine solche Hydridabstraktionsreaktion scheidet allerdings bei der Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ mit $AlCl_3$ in Chloroform-d_1 aus, da unter elektrophilen Bedingungen kein $C_6F_5^+$ gebildet werden kann.

Die Bildung von Protonen könnte durch das folgende, von Olah vorgeschlagene Schema, erklärt werden.[52]

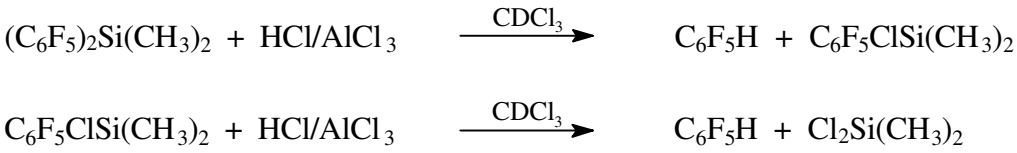


(R, R´= Allyl)

Diese Schema gibt z. B. eine Erklärung dafür, warum sich bei der Umsetzung von $[(CH_3)_3C][SbF_6]$ mit *iso*-Butan geringe Mengen an 2,2,3,3-Tetramethylbutan bilden.[66]



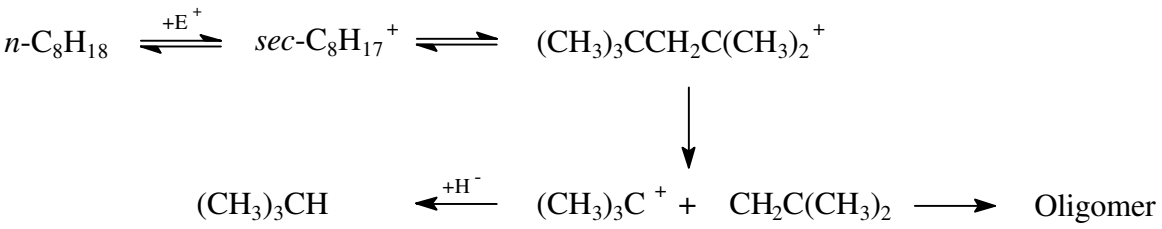
Für den Reaktionsverlauf bei der Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ mit $AlCl_3$ in Chloroform-d_1 ergeben sich die nachfolgenden Möglichkeiten.



Die Bildung von C_6F_5H durch den Angriff von HCl-Gas, welches durch Feuchtigkeitsspuren im Reaktionsansatz mit $AlCl_3$ gebildet wird, ist nicht vollständig auszuschließen. Die gebildeten, relativ großen Mengen an C_6F_5H deuten allerdings eher auf den vorher diskutierten Reaktionsverlauf hin.

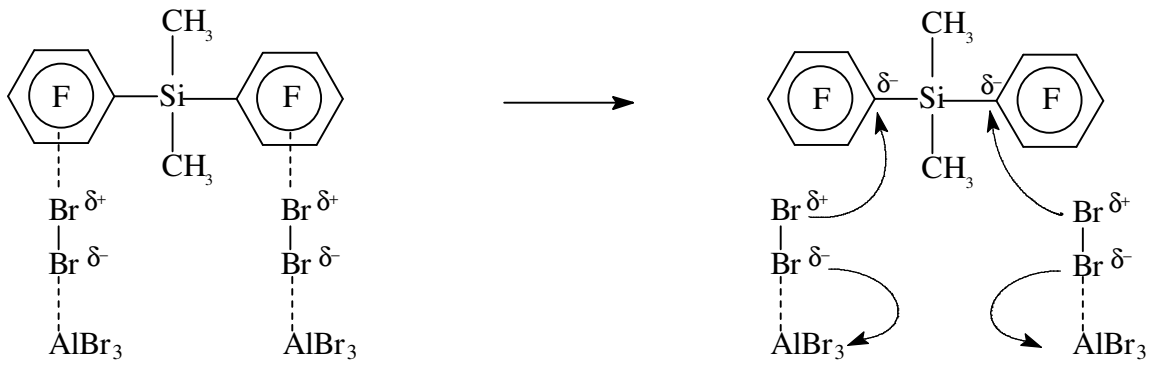
Da zusätzlich geringe Mengen an $C_6F_5CDCl_2$ bzw. $(C_6F_5)_2CDCl$ in geringen Mengen identifiziert werden konnten (^{19}F-NMR, GC-MS-Analyse), findet neben dem elektrophilen Angriff von $CDCl_2^+$ auf die Methylgruppen ein noch langsamerer elektrophiler Angriff von $CDCl_2^+$ auf die *ipso*-Kohlenstoffpositionen der Pentafluorphenylreste statt.

Der Feststoff, der bei der Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ mit $AlCl_3$ in Chloroform-d_1 entsteht, ist wahrscheinlich eine polymere Verbindung, die aus dem Angriff des Elektrophils $CDCl_2^+$ auf die Methylgruppe resultiert. Ähnliche Polymerisationsreaktionen werden bei elektrophilen Angriffen auf Alkane, wie z. B. Octan, beobachtet.[65]



3.4.3. Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ mit $AlBr_3$ in Brom

Im Gegensatz zu der Reaktion von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ mit Brom in Abwesenheit von $AlBr_3$ findet bei der Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ mit $AlBr_3$ und Brom eine direkte Umsetzung zu C_6F_5Br und $Br_2Si(CH_3)_2$ statt. $AlBr_3$ fungiert bei dieser Reaktion als Katalysator, indem es Brommoleküle polarisiert und somit ein Elektrophil bildet.



Wahrscheinlich bildet das Dihalogen zuerst mit dem aromatischen Ring einen π-Komplex, bevor es mit der Lewis-Säure reagiert.[60] Danach findet durch den Katalysator eine weitere Polarisation der Br-Br-Bindung statt, und das „positivierte Ende“ des Brommoleküls greift das nukleophile *ipso*-Kohlenstoffatom eines Pentafluorphenylringes an. Es bilden sich $[AlBr_4]^-$ und ein σ-Komplex. Anschließend erfolgt die Spaltung der Silicium-Pentafluorphenyl-Bindung unter Bildung von C_6F_5Br und $C_6F_5Si(CH_3)_2Br$. $C_6F_5Si(CH_3)_2Br$ kann ebenfalls von Brom angegriffen werden (analoge Reaktion).

Die Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ mit $AlBr_3$ und Br_2 ist vergleichbar mit der Reaktion von $C_6F_5Si(CH_3)_3$ mit $AlBr_3$ und Br_2.[67]

$$C_6F_5Si(CH_3)_3 + Br_2 \xrightarrow[\text{-20 °C bis RT}]{AlBr_3} BrSi(CH_3)_3 + C_6F_5Br$$

Bei der Reaktion von $C_6F_5Si(CH_3)_3$ mit anderen elektrophilen Reagenzien ist ebenfalls stets eine Spaltung der Silicium-Pentafluorphenylbindung zu beobachten.[67]

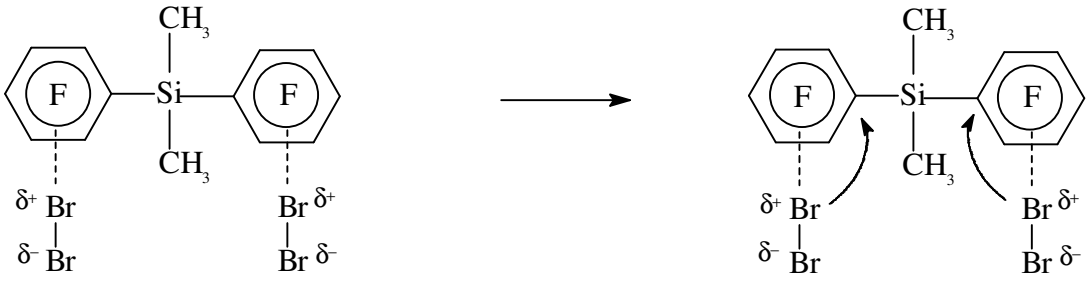
$$C_6F_5Si(CH_3)_3 + HX \longrightarrow XSi(CH_3)_3 + C_6F_5H$$

(HX = HSO_3F, CF_3SO_3H)

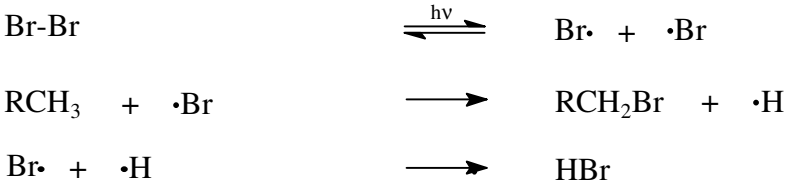
3.4.4. Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ mit Brom

Setzt man $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ mit elementarem Brom um, so kann sehr langsam die Bildung von C_6F_5Br und C_6F_5H beobachtet werden. Wie man aus dem Produktbild nach einer Reaktionszeit von acht Tagen erkennen kann, setzten sich 21,4 % des ursprünglich eingesetzten Silans zu 17,1 % C_6F_5Br und 4,3 % C_6F_5H um. Die Bildung von C_6F_5H verläuft somit wesentlich langsamer als die Bildung von C_6F_5Br und auf unterschiedlichen Reaktionswegen.

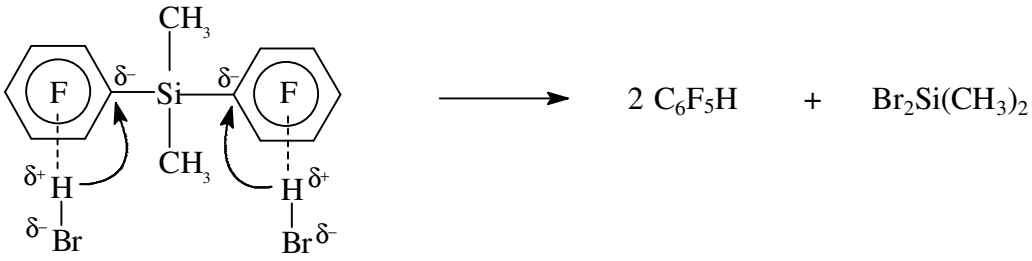
Zum einen findet eine Ladungsverschiebung im Brommolekül bei der Annäherung an die Pentafluorphenylreste statt. Die so induzierten Elektrophile greifen die *ipso*-Kohlenstoffpositionen von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ an, da diese die nukleophilsten Stellen im Molekül sind. Damit kommt es zu einer *ipso*-Desilylierungsreaktion unter Bildung von C_6F_5Br und $Br_2Si(CH_3)_2$.



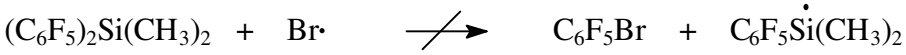
Im allgemeinen ist die polare Spaltung mit Dihalogenen äußerst selten.[68] Da bei der Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ mit Brom nur die unmittelbar in der Nähe der Pentafluorphenylringe befindlichen Brommoleküle polar sind, verläuft die Reaktion entsprechend langsam.
Die Bildung von C_6F_5H ist bei dieser Reaktion vermutlich auf eine Radikalreaktion zurückzuführen. Da der Reaktionsansatz während der Reaktion nicht im Dunkeln gelagert wurde, ist es möglich, daß sich mit der Zeit einige Bromradikale in der Reaktionslösung bilden, die die Methylgruppen des Silans angreifen.



$(C_6F_5)_2Si(CH_3)(CH_2Br)$ wird bei der Reaktion ^{19}F-NMR-spektrometrisch nicht nachgewiesen, allerdings ist es möglich, daß die Resonanzsignale von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)(CH_2Br)$ von den Resonanzsignalen von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ und $(C_6F_5)ClSi(CH_3)_2$ überlagert werden.
HBr-Moleküle können wiederum nach Annäherung an die Pentafluorphenylringe die polare Spaltung der Silicium-Kohlenstoff-Bindung im Sinne einer *ipso*-Desilylierungsreaktion unter Bildung von C_6F_5H und $Br_2Si(CH_3)_2$ bewirken.



Radikalische Bromierungsreaktionen verlaufen im allgemeinen wesentlich langsamer als z. B. Chlorierungsreaktionen, da die Stufe der Wasserstoffabstraktion hier im allgemeinen endotherm ist.[60] Die Bildung von C_6F_5H muß also entsprechend langsam verlaufen.
Ein radikalischer Angriff auf die *ipso*-Kohlenstoffatome der Pentafluorphenylringe ist bei der Reaktion von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ mit Brom auszuschließen, da sich bei einem solchen radikalischen Angriff neben C_6F_5Br auch $C_6F_5BrSi(CH_3)_2$ bilden müßte, was aber nicht beobachtet wird.



3.4.5. Umsetzungen von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ mit $AlBr_3/Br_2$ in 1,2-Dibromethan

Bei der Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ mit $AlBr_3$ und Br_2 in 1,2-Dibromethan konnten bei einer Stöchiometrie von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2 : AlBr_3 : Br_2 = 1,0 : 0,7 : 0,9$ nach 4,5 Stunden 77,1 % C_6F_5Br und 22,9 % C_6F_5H ^{19}F-NMR-spektrometrisch nachgewiesen werden.

Die Bildung von C_6F_5Br läßt sich durch den elektrophilen Angriff von Br^+ auf die nukleophilen *ipso*-Kohlenstoffpositionen der Pentafluorphenylringe erklären. Zur Entstehung von C_6F_5H muß allerdings ein elektrophiler Angriff eines Protons auf die Pentafluorphenylgruppen stattfinden. Geringe Mengen an Protonen könnten beim Eindringen von Wasserspuren durch die Reaktion mit $AlBr_3$ gebildet werden. Die bei der Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ mit $AlBr_3$ und Br_2 in 1,2-Dibromethan (Stöchiometrie 1,0 : 0,6 : 0,9) gebildete Menge an C_6F_5H müßte dann aber wesentlich geringer sein. Zudem hätte in der Reaktionslösung ^{19}F-NMR-spektrometrisch noch $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ oder $(C_6F_5)BrSi(CH_3)_2$ zu finden sein müssen, da eine in Relation zu $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ unterstöchiometrische Menge an Br_2 eingesetzt worden war.

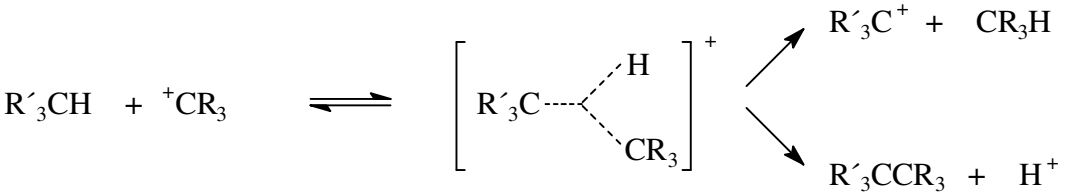
$$(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2 + Br_2 \xrightarrow{AlBr_3} (C_6F_5)BrSi(CH_3)_2 + C_6F_5Br$$

$$(C_6F_5)BrSi(CH_3)_2 + Br_2 \xrightarrow{AlBr_3} Br_2Si(CH_3)_2 + C_6F_5Br$$

$$(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2 + 2\,Br_2 \xrightarrow{AlBr_3} Br_2Si(CH_3)_2 + 2\,C_6F_5Br$$

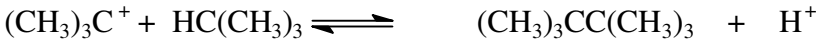
Neben der oben beschriebenen Reaktion muß bei der Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ mit $AlBr_3$ und Br_2 in 1,2-Dibromethan daher noch eine Parallelreaktion stattfinden. Aus diesem Grunde wurde eine Lösung von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ in 1,2-Dibromethan mit $AlBr_3$ umgesetzt (Stöchiometrie 1,0 : 0,6). Nach einer Stunde konnten ^{19}F-NMR-spektrometrisch 90 % $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$, 5 % $(C_6F_5)BrSi(CH_3)_2$ und 5 % C_6F_5H detektiert werden. Im Vergleich zu der vorher durchgeführten Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ mit $AlCl_3$ in Chloroform-d_1 (vgl. Kapitel 3.4.2) ist es auch im System $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2/AlBr_3$/1,2-Dibromethan möglich, daß ein elektrophiler Angriff auf die Methylgruppe unter Freisetzung von Protonen erfolgt. Da das System $AlBr_3$/1,2-Dibromethan im Vergleich zu $AlCl_3$/Chloroform-d_1 wesentlich reaktiver ist, müßte die Reaktion schneller erfolgen, was auch mit den gefundenen Ergebnissen übereinstimmt.

Die Bildung von Protonen könnte mit Hilfe des nachfogenden Schemas erklärt werden.[52]



(R, R´= Allyl)

Auf diesem Wege ist bei der Umsetzung von $[(CH_3)_3C][SbF_6]$ mit *iso*-Butan die Entstehung von $(CH_3)_3CC(CH_3)_3$ zu erklären. [66]



Die bei den Umsetzungen von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ mit $AlBr_3$ und Br_2 in 1,2-Dibromethan stattfindenden Parallelreaktionen verlaufen offensichtlich mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten. Wird die stöchiometrische Menge an Br_2 erhöht, so findet bevorzugt die Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ zu C_6F_5Br und $Br_2Si(CH_3)_2$ statt, da diese Reaktion schneller abläuft. Wird Br_2 hingegen unterstöchiometrisch eingesetzt, so ist vermehrt die Bildung von C_6F_5H zu beobachten. Die bei diesen Reaktionen eingesetzte $AlBr_3$-Menge beeinflußt das Produktbild nicht merklich; $AlBr_3$ fungiert bei dieser Reaktion als Katalysator zur Elektrophilbildung.

3.5. Darstellung und Stabilität von $C_6F_5SiF_3$

Ausgangssubstanzen für die Darstellung von $C_6F_5SiF_3$ sind in dieser Arbeit $C_6F_5SiCl_3$ und $C_6F_5Si(OCH_2CH_3)_3$. Die Darstellung von $C_6F_5Si(OCH_2CH_3)_3$ ist dabei nach dem Verfahren von Whittingham und Jarvie möglich, bei dem Tetraethoxysilan mit C_6F_5Br und Magnesium in Diethylether umgesetzt wird.[15]

$$4\ Si(OCH_2CH_3)_4 + C_6F_5Br + Mg \xrightarrow{(C_2H_5)_2O} (C_6F_5)_2Si(OCH_2CH_3)_2 + C_6F_5Si(OCH_2CH_3)_3$$

(35 %) (55 %)

Die Synthese von $C_6F_5SiCl_3$ ist durch die Umsetzung von $C_6F_5Si(OCH_2CH_3)_3$ mit Thionylchlorid in Gegenwart eines Katalysators möglich (Pyridin·HCl).[26, 32]

$$C_6F_5Si(OEt)_3 + SOCl_2 + [py \cdot HCl] \xrightarrow[24\ h]{Rückfluß} C_6F_5SiCl_3 \qquad (83\ \%)$$

In der Literatur werden verschiedene Versuche beschrieben, $C_6F_5Si(OCH_2CH_3)_3$ und $C_6F_5SiCl_3$ zu $C_6F_5SiF_3$ umzusetzten. So ergibt sich bei der Umsetzung von $C_6F_5Si(OCH_2CH_3)_3$ mit $BF_3 \cdot O(CH_2CH_3)_2$ oder mit BF_3 ein komplexes Gemisch verschieden substituierter Silane.[26]

$$C_6F_5Si(OEt)_3 + BF_3 \cdot O(CH_2CH_3)_2 \longrightarrow C_6F_5SiF_3 + C_6F_5SiF_n(OCH_2CH_3)_{3-n} + (CH_3CH_2OBF_2)_3 + (CH_3CH_2O)_2BF$$

Die Darstellung von $C_6F_5SiF_3$ ist auch durch die Umsetzung von $C_6F_5Si(OCH_2CH_3)_3$ mit SbF_3 oder ZnF_2 möglich, allerdings entstehen bei diesen Reaktionen komplexe Produktgemische.[26, 69] Die Umsetzung von $C_6F_5SiCl_3$ mit SbF_3 oder NbF_5 zu $C_6F_5SiF_3$ hingegen wird in der Literatur mit guten Ausbeuten beschrieben.[26, 70, 71]

$$C_6F_5SiCl_3 + SbF_3 \longrightarrow C_6F_5SiF_3 + SbCl_3$$

In dieser Arbeit werden neue, präparative Wege für die Darstellung von $C_6F_5SiF_3$ vorgestellt. Setzt man eine Lösung von $C_6F_5SiCl_3$ in Dichlormethan mit aHF bei -40 °C um, so bildet sich ein Zwei-Phasen-System aus und folgende Reaktion wird beobachtet.

$$C_6F_5SiCl_3 + 3\ HF \longrightarrow C_6F_5SiF_3 + 3\ HCl$$

Das entstehende $C_6F_5SiF_3$ reichert sich dabei in der Dichlormethan-Phase an. Die Ausbeute an $C_6F_5SiF_3$ in der Dichlormethan-Phase betrug bei dieser Umsetzung 90,8 %. Auffällig bei den ^{19}F-NMR-spektrometrischen Untersuchungen der Dichlormethan-Phase und der aHF-Phase war, daß nur in Dichlormethan ein scharfes SiF_3-Signal von $C_6F_5SiF_3$ zu beobachten ist. In aHF verschwindet dieses Signal vollständig. Dieses Verhalten läßt auf eine schnelle Fluor-Austauschreaktion von $C_6F_5SiF_3$ mit aHF schließen.

Die Fluoridierungsreaktion von $C_6F_5Si(OCH_2CH_3)_3$ mit aHF ist ebenfalls möglich. Setzt man aber $C_6F_5Si(OCH_2CH_3)_3$ direkt mit aHF bei -50 °C um, so ergibt sich nach drei Stunden bei -50 °C und drei Tagen bei -78 °C ein Gemisch aus $C_6F_5SiF_3$ und C_6F_5H. Die Ausbeute an $C_6F_5SiF_3$ beträgt dabei nur 35,1 %.
Löst man hingegen $C_6F_5Si(OCH_2CH_3)_3$ in Dichlormethan und setzt diese Lösung bei -50 °C mit aHF um, so ergibt sich nach einer Reaktionszeit von drei Stunden bei -50 °C und vier Tagen bei -78 °C eine Gesamtausbeute an $C_6F_5SiF_3$ und C_6F_5H von 78,6 % bzw. 24,2 % (die Ausbeuten wurden durch Zugabe von definierten Mengen an ^{19}F-NMR-Standardsubstanzen zu den jeweiligen Phasen ermittelt).

Tabelle 19: Produktverteilung

	nach 3 h bei -50 °C und 4 Tage bei -78 °C	nach weiteren 21 Tagen bei -78 °C
Dichlormethan-Phase	48,5 % $C_6F_5SiF_3$	43,6 % $C_6F_5SiF_3$
	9,1 % C_6F_5H	11,4 % C_6F_5H
aHF-Phase	30,1 % $C_6F_5SiF_3$	16,9 % $C_6F_5SiF_3$
	15,1 % C_6F_5H	24,1 % C_6F_5H

C_6F_5H entsteht hauptsächlich bei der Reaktion von $C_6F_5SiF_3$ mit dem Nukleophil Ethanol. Verwendet man das Zwei-Phasen-System Dichlormethan-aHF, so wird die Reaktion von $C_6F_5SiF_3$ mit Ethanol in der Dichlormethan-Phase stark zurückgedrängt. Ethanol ist in aHF wesentlich besser löslich als in Dichlormethan. $C_6F_5Si(OCH_2CH_3)_3$ und $C_6F_5SiF_3$ sind hingegen in Dichlormethan besser löslich als in aHF.

a) $C_6F_5Si(OCH_2CH_3)_3 + 3\ HF \longrightarrow C_6F_5SiF_3 + 3\ CH_3CH_2OH$

b) $C_6F_5SiF_3 + CH_3CH_2OH \longrightarrow [C_6F_5SiF_3 \cdot CH_3CH_2OH] \xrightarrow{H^+} C_6F_5H$

$$C_6F_5Si(OCH_2CH_3)_3 + CH_3CH_2OH \xrightarrow{H^+} C_6F_5H + Si(OCH_2CH_3)_4$$

Die im experimentellen Teil aufgeführten Experimente zeigen, daß $C_6F_5Si(OCH_2CH_3)_3$ schneller mit Ethanol reagiert als $C_6F_5SiF_3$. Der Angriff von Ethanol erfolgt vermutlich jeweils nukleophil auf das Siliciumzentrum. Dabei kommt es zu einer Spaltung der Silicium-Kohlenstoff-Bindung unter Bildung von C_6F_5H. Die Umsetzung von $C_6F_5Si(OCH_2CH_3)_3$ mit Ethanol und aHF zu C_6F_5H wird dabei durch eine 1968 vergleichbar durchgeführte Reaktion von Whittingham und Jarvie bestätigt.[15]

In aHF ist keine Zersetzung von $C_6F_5SiF_3$ zu C_6F_5H zu beobachten. Die Ursache hierfür liegt darin, daß in aHF nur relativ schwach nukleophile Anionen vorliegen. Würde ein elektrophiler Angriff auf das *ipso*-Kohlenstaffatom von $C_6F_5SiF_3$ erfolgen, so wäre für eine erfolgreiche Desilylierungsreaktion die Anwesenheit eines guten Nukleophils erforderlich, da $[SiF_3]^+$ eine sehr schlechte Austrittsgruppe darstellt.[26]

3.6. Weitere Untersuchungen zur Chemie fluorierter Arylsilane

3.6.1. Versuche zur Fluor-Aryl-Substitution an und mit $C_6F_5SiF_3$

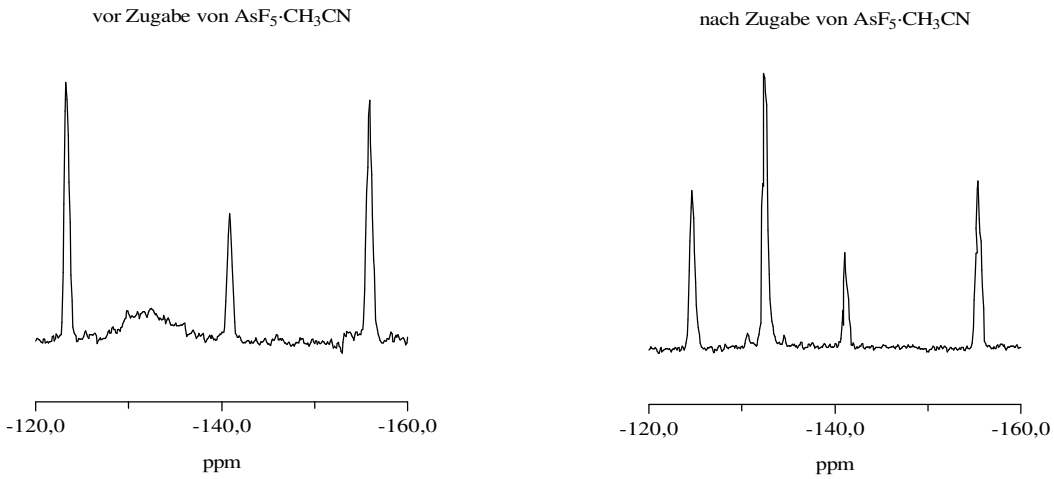
Von $C_6F_5SiF_3$ ist aus der Literatur bekannt, daß es mit stark oxidierenden Elementfluoriden wie IF_5, BrF_3 und BrF_5 in basischen Medien unter Fluor-Aryl-Substitutionsreaktionen reagiert.[32, 39, 40, 41, 72]

$$C_6F_5SiF_3 \xrightarrow{BrF_3} C_6F_5BrF_2 \text{ und } [(C_6F_5)_2Br]\,[SiF_5]$$

$$C_6F_5SiF_3 \xrightarrow{BrF_5} C_6F_5BrF_4$$

$$C_6F_5SiF_3 \xrightarrow{IF_5} C_6F_5IF_4$$

In Dichlormethan oder aHF verhält sich $C_6F_5SiF_3$ gegenüber IF_5 allerdings inert.[26] In dieser Arbeit wurden nun weitere Versuche zum Fluor-Aryl-Substitutionsverhalten von $C_6F_5SiF_3$ gegenüber Bis(pentafluorphenyl)cadmium bzw. gegenüber Lewis-sauren Elementfluoriden durchgeführt. Die Umsetzung von $C_6F_5SiF_3$ mit dem Arylüberträgerreagens Bis(pentafluorphenyl)cadmium in Dichlormethan führte zu keiner Fluor-Aryl-Substitutionsreaktion. Bei den Umsetzungen von $C_6F_5SiF_3$ mit $BF_3{\cdot}CH_3CN$ und $AsF_5{\cdot}CH_3CN$ in Acetonitril konnten ebenfalls keine Reaktionen beobachtet werden.
Auch die Umsetzung von $C_6F_5SiF_3$ mit $AsF_5{\cdot}CH_3CN$ in aHF führte zu keiner Fluor-Aryl-Substitution an $AsF_5{\cdot}CH_3CN$. Allerdings war bei dieser Umsetzung folgendes Phänomen zu beobachten.



Vor Zugabe von $AsF_5 \cdot CH_3CN$ erkennt man bei der Lösung von $C_6F_5SiF_3$ in aHF (T = -30 °C) nur ein sehr breites SiF_3-Signal (Halbwertsbreite = 394,8 Hz, δ = -132,9 ppm). Diese Signalverbreiterung läßt auf eine Austauschreaktion zwischen den Fluoratomen der SiF_3-Gruppe von $C_6F_5SiF_3$ und aHF schließen. Durch die Zugabe des starken Fluoridionen-Akzeptors AsF_5 und der Base CH_3CN wird die Austauschreaktion beeinflußt und es ist ein scharfes Signal für die SiF_3-Gruppe zu erkennnen. Allerdings kann kein AsF_5 oder $[AsF_6]^-$-Signal detektiert werden.

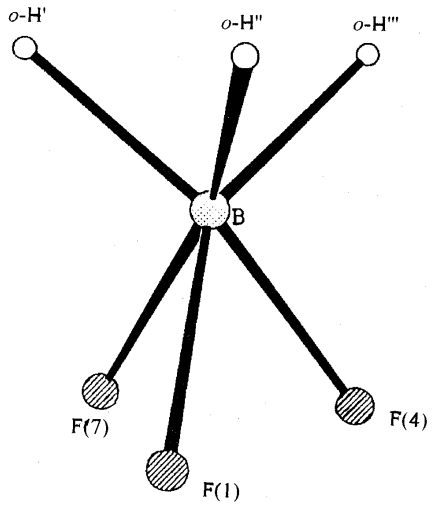
3.6.2. Darstellung von (*o*-$CF_3C_6H_4)_2Cd$

1989 stellte Breuer (*o*-$CF_3C_6H_4)_2Cd$ erstmals durch die Umsetzung von *o*-$CF_3C_6H_4MgBr$ mit $CdCl_2$ dar und verwendete es als Arylüberträgerreagenz bei der Umsetzung mit BrF_5.[73]

$$(o\text{-}CF_3C_6H_4)_2Cd + 2\ BrF_5 \longrightarrow 2\ o\text{-}CF_3C_6H_4BrF_4 + CdF_2$$

Genaue strukturelle Untersuchungen bzw. Untersuchungen des agostischen Verhaltens von (*o*-$CF_3C_6H_4)_2Cd$ wurden von Breuer nicht vorgenommen. Zu vermuten ist, daß die *ortho*-ständigen CF_3-Gruppen aufgrund ihrer räumlichen Anordnung und der hohen Elektronegativität der Fluoratome mit dem Cadmiumzentrum in Wechselwirkung stehen. Ähnliche agostische Effekte sind z. B. bei (*o*-$CF_3C_6H_4)_3B$ zu beobachten. Bei (*o*-$CF_3C_6H_4)_3B$ sind die Arylringe in der Art gegeneinander verdreht, daß jeweils ein Fluoratom jeder CF_3-Gruppe mit dem Borzentrum in Wechselwirkung tritt. Das Borzentrum wird somit von allen Seiten abgeschirmt. Ein Angriff von Nukleophilen auf diese Verbindung ist somit erschwert.[74]

Abbildung 9: Umgebung des Borzentrums in (o-$CF_3C_6H_4)_3B$



Die Darstellung von (o-$CF_3C_6H_4)_2Cd$ ist durch die Umsetzung von o-$CF_3C_6H_4Li$ mit $CdCl_2$ in einem Gemisch aus *n*-Hexan und Diethylether möglich.

$$CdCl_2 + 2\,o\text{-}CF_3C_6H_4Li \longrightarrow (o\text{-}CF_3C_6H_4)_2Cd + 2\,LiCl$$

Durch langsames Abkühlen einer Lösung von (o-$CF_3C_6H_4)_2Cd$ in Dichlormethan auf -40 °C konnten Einkristalle von (o-$CF_3C_6H_4)_2Cd$ erhalten und röntgenstrukturanalytisch untersucht werden. (o-$CF_3C_6H_4)_2Cd$ kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Tabelle 20: Kristallstrukturdaten von (o-$CF_3C_6H_4)_2Cd$

Summenformel:	$C_{14}H_8F_6Cd$
Formelgewicht:	402,60 g mol^{-1}
Kristallgröße:	ca. 0,62 × 0,31 × 0,29 mm
Kristallsystem:	monoklin
Raumgruppe:	$P2_1/n$
Gitterkonstanten:	a = 9,787(2) Å
	b = 5,698(1) Å
	c = 11,959(2) Å
	β = 93,78(2)°
Zellvolumen:	665,46 $Å^3$
Formeleinheiten pro Zelle:	2

Im Molekül liegt eine lineare C-Cd-C-Anordnung vor. Das Cadmiumatom stellt dabei ein Inversionszentrum dar. Durch die Diederwinkel C(7)-C(2)-C(1)-Cd mit -8,1° und F(2)-C(7)-C(2)-C(1) mit 20,3° wird deutlich, daß das Cadmiumatom nicht exakt eben koordiniert ist. Die CF_3-Gruppen sind so ausgerichtet, daß jeweils ein Fluoratom mit dem Cadmiumzentrum in Wechselwirkung tritt. Der Abstand zwischen Cadmium und F(2) ist mit 2,766 Å deutlich geringer als die Summe der van der Waals-Radien von Cadmium und Fluor (r_{vdW} (Cd) = 1,60 Å,[62] r_{vdW} (F) = 1,40 Å[64]).
Die Cd-C(1)-Bindungslänge ist mit 2,117 Å minimal länger als die Cd-C-Bindungslängen, die bei $(C_6F_5)_2Cd$ gefunden wurden (2,109 Å bzw. 2,111 Å).[75] Die Cd-C-Bindungslängen von $[2,4,6\text{-}(CF_3)_3C_6H_2]_2Cd(CH_3CN)$ sind mit 2,184 Å bzw. 2,181 Å[76] hingegen etwas länger als bei $(o\text{-}CF_3C_6H_4)_2Cd$. Diese längeren Bindungslängen ergeben sich daraus, daß $[2,4,6\text{-}(CF_3)_3C_6H_2]_2Cd(CH_3CN)$ im Gegensatz zu $(o\text{-}CF_3C_6H_4)_2Cd$ ein dreifachkoordiniertes Cadmiumzentrum besitzt.
Intermolekulare Kontakte der CF_3-Gruppen sind nicht zu beobachten.

Die strukturellen Gegebenheiten in $(o\text{-}CF_3C_6H_4)_2Cd$ werden durch die nachfolgenden Abbildungen wiedergegeben.

Abbildung 10: Molekülstruktur von $(o\text{-}CF_3C_6H_4)_2Cd$

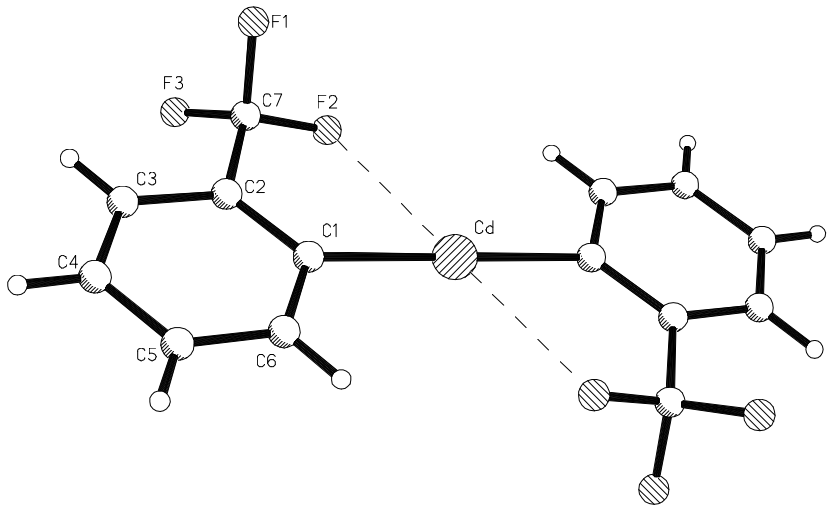
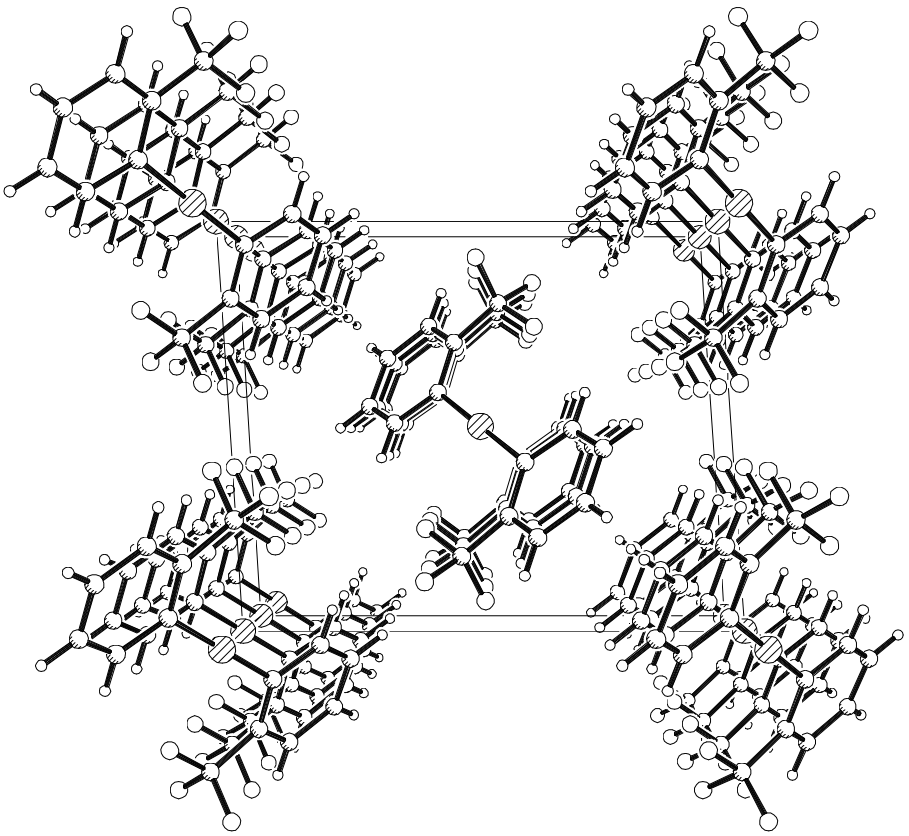


Abbildung 11: Ausschnitt aus der Elementarzelle, Ansicht entlang der y-Achse



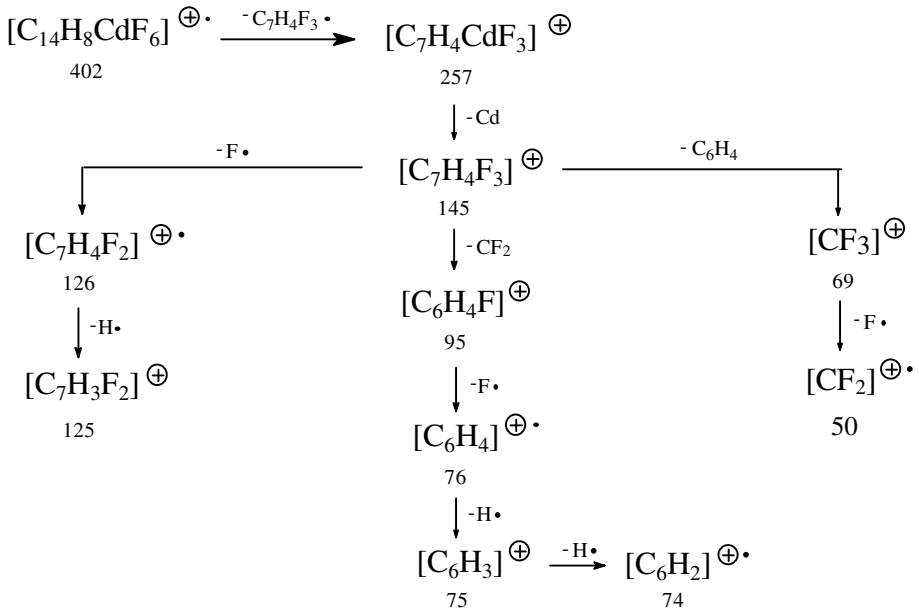
Die ^{1}H-NMR-spektrometrischen Untersuchungen an einer Lösung von $(o\text{-}CF_3C_6H_4)_2Cd$ in Dichlormethan-d_2 ergaben für den aromatischen Ring Verschiebungen von $\delta = 7{,}82$ ppm, 7,76 ppm, 7,59 ppm und 7,48 ppm. Eine Cd-H-Kopplung konnte nicht beobachtet werden.

In Dichlormethan-d_2 gelöstes $(o\text{-}CF_3C_6H_4)_2Cd$ zeigt im ^{19}F-NMR-Spektrum (T = 27 °C) bei $\delta = -62{,}07$ ppm das Resonanzsignal für die CF_3-Gruppen. Deutlich zu erkennen ist bei diesem Signal eine F-Cd-Kopplung von J = 37,1 Hz. Bei dieser Kopplung kann es sich sowohl um eine $^{4}J_{(F,Cd)}$-Kopplung als auch um eine „through-space"-Kopplung von den CF_3-Gruppen zum Cadmiumatom handeln.

Eine Aufspaltung der Satellitensignale für ^{111}Cd und ^{113}Cd kann nicht beobachtet werden. Da ^{111}Cd und ^{113}Cd nur geringe Unterschiede der γ-Werte aufweisen, sind für die beiden Isotope normalerweise nur große F-Cd-Kopplungen über zwei Bindungen aufgelöst.[77]

Im ^{19}F-NMR-Spektrum (T = 27 °C) sind zusätzlich Spuren von weiteren Signalen bei δ = -62,47 ppm und -63,22 ppm zu erkennen. Das Verhältnis dieser Signale zueinander beträgt 1 : 2. Bei diesen Signalen handelt es sich um Resonanzen „eingerasteter“ CF_3-Gruppen, bei denen jeweils ein Fluoratom mit dem Cadmiumzentrum in Wechselwirkung tritt (vgl. Kapitel 3.7.2). Die zum Cadmiumatom ausgerichteten Fluoratome weisen eine F-Cd-Kopplung von J = 50,1 Hz auf. Die Tatsache, daß für das vom Cadmiumatom abgewandte CF_2-Fragment keine F-Cd-Kopplung gefunden wird, spricht für eine „through-space“-Kopplung.
Auffällig bei den F-Cd-Kopplungswerten (sowohl bei den „rotierenden“ als auch bei der „eingerasteten“ CF_3-Gruppen) ist, daß sie sehr klein sind. Die in der Literatur beschriebenen Werte für $^2J_{(F,Cd)}$-Kopplungen liegen zwischen 190 Hz und 560 Hz.[77] Eine $^1J_{(F,Cd)}$-Kopplung, die in etwa mit der beschriebenen „through-space“-Kopplung vergleichbar sein könnte, müßte somit noch größere Werte annehmen. Vergleichswerte für eine „through-space“-F-Cd-Kopplung konnten in der Literatur nicht gefunden werden.
Im Vergleich zu den Werten für $^4J_{(F,Cd)}$-Kopplungen, wie sie bei $[2,4,6\text{-}(CF_3)_3C_6H_2]_2Cd(CH_3CN)$ angegeben werden ($^4J(F,^{111}Cd)$ = 23 Hz, $^4J(F,^{113}Cd)$ = 24 Hz),[76] sind die gefundenen Kopplungskonstanten von J = 37,1 Hz bzw. J = 50,1 Hz zu groß.

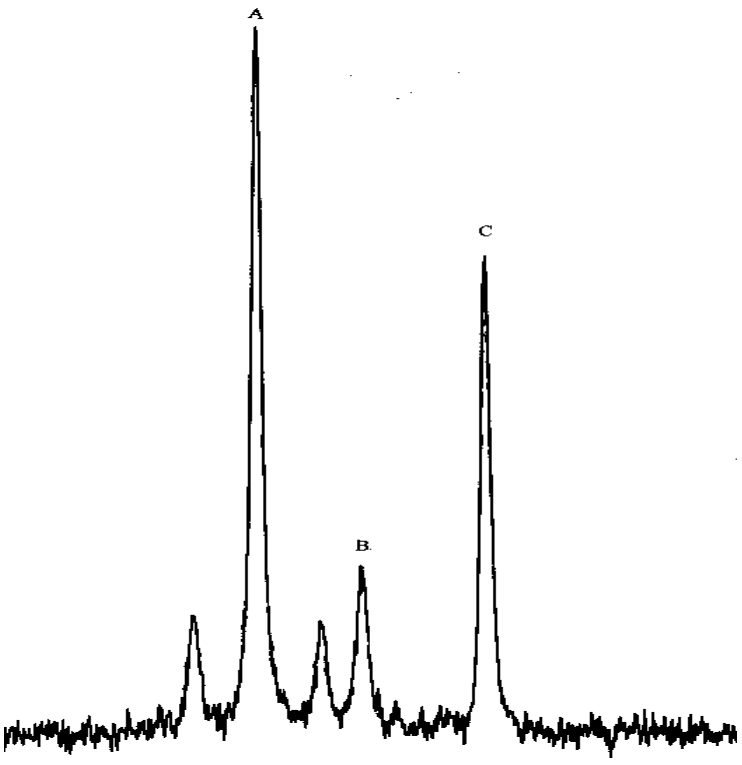
Der massenspektrometrische Zerfall von $(o\text{-}CF_3C_6H_4)_2Cd$ läßt sich folgendermaßen beschreiben:



3.6.3. ^{19}F-NMR-spektrometrisches Verhalten von (o-$CF_3C_6H_4)_2Cd$ bei verschiedenen Temperaturen

Kühlt man eine Lösung von (o-$CF_3C_6H_4)_2Cd$ in einem Gemisch aus Dichlormethan und Dichlormethan-d_2 auf -80 °C ab und erwärmt die dabei entstehende Suspension anschließend langsam auf Raumtemperatur, so kann man ^{19}F-NMR-spektrometrisch folgende Phänomene beobachten:

Neben dem Signal der CF_3-Gruppen bei δ = -62,66 ppm (A, mit Cd-Satelliten) erkennt man bei -80 °C deutlich zwei weitere Signale (B und C: δ = -63,03 ppm und -63,47 ppm). Mit steigender Temperatur werden die Intensitäten dieser Signale geringer. Diese Signale B und C treten immer im Verhältnis von 1 : 2 zueinander auf.

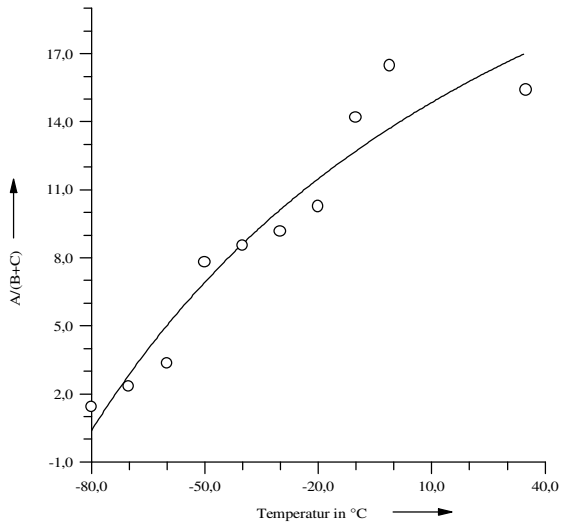


Die bei tiefen Temperaturen intensiver auftretenden Signale sind wahrscheinlich auf das „Einrasten“ der CF_3-Gruppen zurückzuführen. Die C-C-Rotation der CF_3-Gruppen wird ver-

langsamt und kommt schließlich zum Stillstand. Hierbei tritt jeweils ein Fluoratom jeder CF_3-Gruppe in Wechselwirkung zum Cadmiumzentrum und es kommt so zu einer Nichtäquivalenz der CF_3-Gruppen. Eine solche Wechselwirkung des Cadmiumatoms mit den CF_3-Gruppen wurde schon vorher für die Kristallstruktur diskutiert.

Was bei den temperaturabhängigen ^{19}F-NMR-spektrometrischen Untersuchungen nicht erreicht werden konnte, war eine „vollständige Fixierung“ der CF_3-Gruppen. Selbst bei -80 °C konnte neben den Signalen für die „eingerasteten“ CF_3-Gruppen noch das Signal für die frei rotierenden CF_3-Gruppen beobachtet werden. Der agostische Effekt ist selbst bei Raumtemperatur in einer Dichlormethan-d_2-Lösung von (o-$CF_3C_6H_4)_2Cd$ noch so stark, daß „eingerastete“ CF_3-Gruppen zu erkennen sind. Offensichtlich liegt ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen Molekülen mit freirotierenden CF_3-Gruppen und „eingerasteten“ CF_3-Gruppen vor. Durch Temperaturerniedrigung wird das Gleichgewicht auf die Seite der „eingerasteten“ Moleküle verschoben. Dieser „Einrastvorgang“ wird durch die Wechselwirkung mit dem Lösemittel beeinflußt.
Trägt man das Verhältnis der Integralintensitäten von den rotierenden CF_3-Gruppen (A) zu der „eingerasteten“ CF_3-Gruppen (B + C) gegen die Temperatur auf, so ergeben sich folgende Zusammenhänge.

Abbildung 12: Verhältnis der rotierenden CF_3-Gruppen zu den „eingerasteten“ CF_3-Gruppen in Abhängigkeit von der Temperatur (Lösemittel: CH_2Cl_2/CD_2Cl_2)



Kühlt man eine Lösung von (o-$CF_3C_6H_4)_2Cd$ in Acetonitril bzw. Acetonitril-d_3 auf -40 °C ab, so sind ^{19}F-NMR-spektrometrisch keine unterschiedlichen Signale für die CF_3-Gruppen zu beobachten. Acetonitril ist im Gegensatz zu Dichlormethan ein basisches und damit koordinierendes Lösemittel. Daher ist in Acetonitril eine Koordination des Cadmiumzentrums durch das Lösemittel zu erwarten, was durch die im Vergleich zu Dichormethan hochfrequent verschobenen ^{19}F-NMR-Verschiebungswerte für die (rotierenden) CF_3-Gruppen bestätigt wird (bei 35 °C: δ (CD_2Cl_2) = 62,07 ppm, δ (CD_3CN) = -60,64 ppm). Eine Fixierung der CF_3-Gruppen findet nicht statt, da die Koordination der Lösemittelmoleküle an das Cadmiumzentrum zu stark ist.

3.6.4. Umsetzung von (o-$CF_3C_6H_4)_2Cd$ mit $SiCl_4$ in Dichlormethan

Die Darstellung des agostisch stabilisieten Silans (o-$CF_3C_6H_4)_4Si$ ist durch die Umsetzung von (o-$CF_3C_6H_4)_2Cd$ mit $SiCl_4$ in Dichlormethan nicht möglich. Nach einem Tag waren ^{19}F-NMR-spektrometrisch bei dieser Umsetzung neben (o-$CF_3C_6H_4)_2Cd$ nur geringe Mengen an $CF_3C_6H_5$ zu finden. $CF_3C_6H_5$ entsteht bei der Zersetzung von (o-$CF_3C_6H_4)_2Cd$ durch Feuchtigkeitsspuren oder durch Spuren von HCl (aus dem eingesetzten $SiCl_4$).

3.6.5. Darstellung von (o-$CF_3C_6H_4)_3SiH$

Für das literaturunbekannte Silan (o-$CF_3C_6H_4)_3SiH$ werden ebenfalls agostische Wechselwirkungen erwartet. Die Darstellung von (o-$CF_3C_6H_4)_3SiH$ gelang durch Umsetzung von Cl_3SiH mit o-$CF_3C_6H_4Li$.

$$Cl_3SiH + 3\,o\text{-}CF_3C_6H_4Li \longrightarrow (o\text{-}CF_3C_6H_4)_3SiH + 2\,LiCl$$

Einkristalle von (o-$CF_3C_6H_4)_3SiH$ wurden durch langsames Abkühlen einer Lösung von (o-$CF_3C_6H_4)_3SiH$ in n-Hexan auf -20 °C erhalten. An diesen Einkristallen wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.
(o-$CF_3C_6H_4)_3SiH$ kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Tabelle 21: Kristallstrukturdaten von (o-$CF_3C_6H_4)_3SiH$

Summenformel:	$C_{21}H_{13}F_9Si$
Formelgewicht:	464,40 g mol^{-1}
Kristallgröße:	ca. 0,62 × 0,32 × 0,28 mm
Kristallsystem:	monoklin
Raumgruppe:	$P2_1/n$
Gitterkonstanten:	a = 8,579(1) Å
	b = 7,641(1) Å
	c = 29,838(4) Å
	β = 93,80(1)°
Zellvolumen:	1951,64 $Å^3$
Formeleinheiten pro Zelle:	4

Das Siliciumatom ist verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei der Winkel C(8)-Si-C(15) mit 105,1° eine negative und der Winkel C(1)-Si-C(15) mit 110,0° eine positive Abweichung vom Tetraederwinkel aufweist. Verglichen mit den Si-C-Bindungslängen von [2,4,6-$(CF_3)_3C_6H_2]_2SiF_2$ (1,913 Å und 1,888 Å[78]) weisen die Si-C-Bindungslängen in (o-$CF_3C_6H_4)_3SiH$ keine besonderen Abweichungen auf. Im Gegensatz zu den Si-C-Bindungslängen in $(C_6F_5)_3SiCl$ sind sie etwas länger und zu den Si-C-Bindungslängen von [2,4,6-$(CF_3)_3C_6H_2$]SiHF etwas kürzer.[79]

Tabelle 22: ausgewählte Si-C-Bindungslängen

(o-$CF_3C_6H_4)_3SiH$		$(C_6F_5)_3SiCl$		[2,4,6-$(CF_3)_3C_6H_2$]SiHF[79]	
Si-C(1)	1,892(3) Å	Si-C(1)	1,877(2) Å	Si-C(1)	1,910(2) Å
Si-C(8)	1,898(3) Å	Si-C(7)	1,879(2) Å	Si-C(7)	1,911(2) Å
Si-C(15)	1,888(3) Å	Si-C(13)	1,873(2) Å		

In (o-$CF_3C_6H_4)_3SiH$ treten die drei CF_3-Gruppen in unterschiedlicher Weise mit dem Siliciumzentrum in Wechselwirkung, d. h. eine CF_3-Gruppe koordiniert mit zwei Fluoratomen und die beiden anderen CF_3-Gruppen jeweils nur mit einem Fluoratom an das Siliciumzentrum. Die Summe der van der Waals-Radien von Silicium und Fluor ergibt einen Wert von 3,50 Å (r_{vdW} (Si) = 2,10 Å,[62] r_{vdW} (F) = 1,40 Å[64]). Die Abstände der Fluoratome F(3), F(4), F(5) und F(7) zum Siliciumzentrum sind deutlich kleiner als 3,50 Å. Eine Wechselwirkung dieser Fluoratome mit dem siliciumgebundenen Wasserstoffatom kann nicht beobachtet werden (r_{vdW} (H) = 1,00 Å,[64] r_{vdW} (F) = 1,40 Å[64]).

Tabelle 23: Si-F- und F-H(1)-Abstände in Å

Si-F(1)	4,533	Si-F(2)	3,943
Si-F(3)	2,827	Si-F(4)	3,096
Si-F(5)	3,426	Si-F(6)	4,643
Si-F(7)	2,806	Si-F(8)	4,446
Si-F(9)	4,063		
F(3) - H(1)	2,547	F(4) - H(1)	2,791
F(5) - H(1)	2,717	F(7) - H(1)	2,528

Die strukturellen Verhältnisse in (o-$CF_3C_6H_4)_3SiH$ werden durch folgende Abbildungen wiedergegeben.

Abbildung 13: Molekülstruktur von (o-$CF_3C_6H_4)_3SiH$

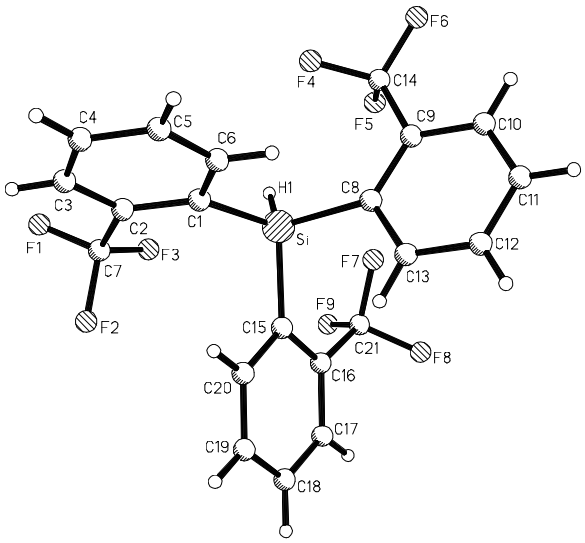
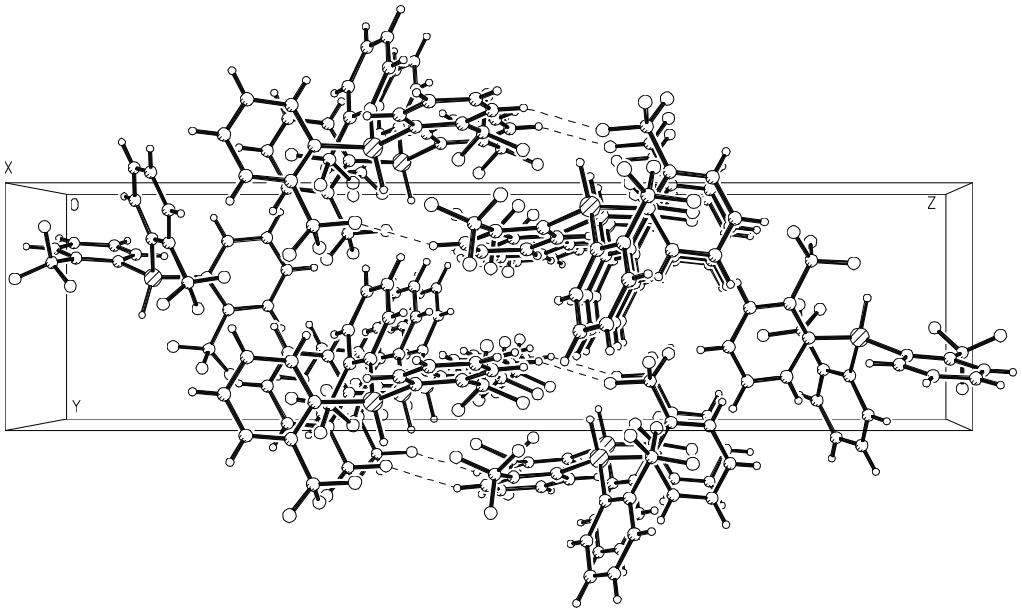


Abbildung 14: Ausschnitt aus der Elementarzelle, Ansicht entlang der x-Achse



Bei der ^{1}H-NMR-spektrometrischen Untersuchung von (*o*-$CF_3C_6H_4)_3SiH$ (vgl. Abbildungen auf Seite) sind die Signale der Arylprotonen bei $\delta = 7{,}86$ ppm (*m*-H), 7,65 ppm (*p*-H), 7,54 ppm (*m′*-H) und 7,33 ppm (*o′*-H) zu beobachten. Das Resonanzsignal für das siliciumgebundene Wasserstoffatom erscheint bei 6,10 ppm und ist damit im Vergleich zum Si-H-Resonanzsignal von $(C_6F_5)_3SiH$ ($\delta = 5{,}89$ ppm) etwas hochfrequent verschoben. Bei dem Resonanzsignal für das siliciumgebundene Wasserstoffatom von (*o*-$CF_3C_6H_4)_3SiH$ handelt es sich um ein Dezett mit einer Kopplungskonstante von $^{5}J_{(H,F)} = 7{,}4$ Hz (Kopplung des Wasserstoffkerns mit den Fluoratomen der drei CF_3-Gruppen). Eine Kopplung mit dem Siliciumatom wird ebenfalls beobachtet ($^{1}J_{(H,Si)} = 240{,}1$ Hz). Diese Kopplungskonstante ist etwas kleiner als die $^{1}J_{(H,Si)}$-Kopplungskonstante, die bei $(C_6F_5)_3SiH$ gefunden wird ($J_{(H,Si)} = 252{,}8$ Hz).

Im ^{19}F-NMR-Spektrum von (*o*-$CF_3C_6H_4)_3SiH$ erscheint das Signal für die CF_3-Gruppen als ein Dublett bei $\delta = -58{,}57$ ppm ($^{5}J_{(F,H)} = 7{,}4$ Hz).

Das protonenentkoppelte ^{29}Si-NMR-Spektrum zeigt ein Dezett bei $\delta = -22{,}78$ ppm mit einer Si-F-Kopplung von J = 236,6 Hz. Der Wert für die Kopplungskonstante liegt damit im Bereich einer $^{1}J_{(Si,F)}$-Kopplung, d. h. es findet eine „through-space“-Kopplung zwischen dem Siliciumatom und den Fluoratomen der CF_3-Gruppen statt. Eine $^{4}J_{(Si,F)}$-Kopplung ist auszuschließen.

Tabelle 24: ausgewählte $^{1}J_{(Si,F)}$-Kopplungswerte

	$^{1}J_{(F,Si)}$-Kopplung
$C_6H_5SiF_3$[80]	266 Hz
$(C_6H_5)_3SiF$[80]	292 Hz
$(CH_3)_3SiF$[80]	266 Hz
$C_6F_5SiF_3$[26]	248 Hz

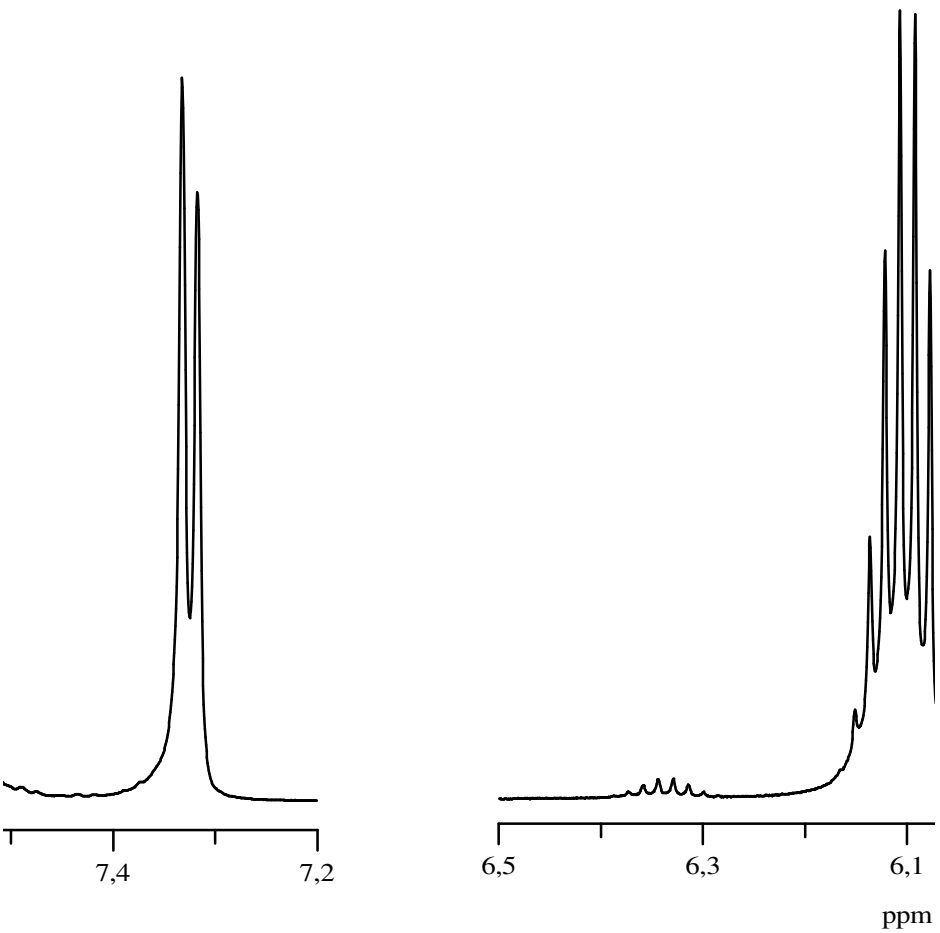
Beim fluorentkoppelten ^{29}Si-NMR-Spektrum ist ein Dublett bei $\delta = -22{,}71$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^{1}J_{(Si,H)} = 4{,}3$ Hz zu erkennen (vgl. Abbildungen auf Seite). Anhand der ^{29}Si-NMR-Verschiebungswerte sind somit im Vergleich zu $(C_6H_5)_3SiH$[81] keine drastischen Veränderungen der Elektronenverteilung am Silicium durch elektronenziehenden Effekte der CF_3-Gruppen festzustellen.

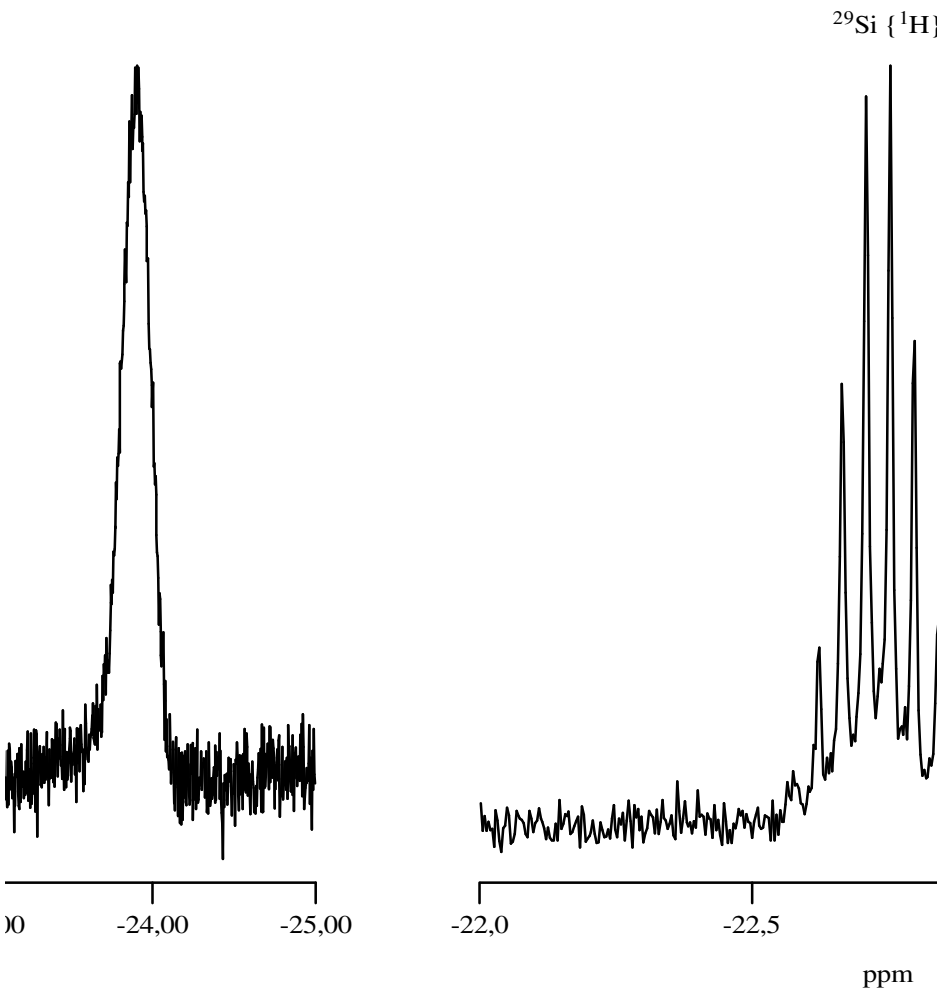
Tabelle 25: ^{29}Si-NMR-Verschiebungswerte in X_3SiH-Verbindungen

	δ/ppm
(*o*-$CF_3C_6H_4)_3SiH$	-22,78
$(C_6H_5)_3SiH$[81]	-21,1
$(C_6F_5)_3SiH$	-54,57
Cl_3SiH[81]	- 9,5

o-$CF_3C_6H_4)_3SiH$

^{1}H-NMR, SiH-Signal vo



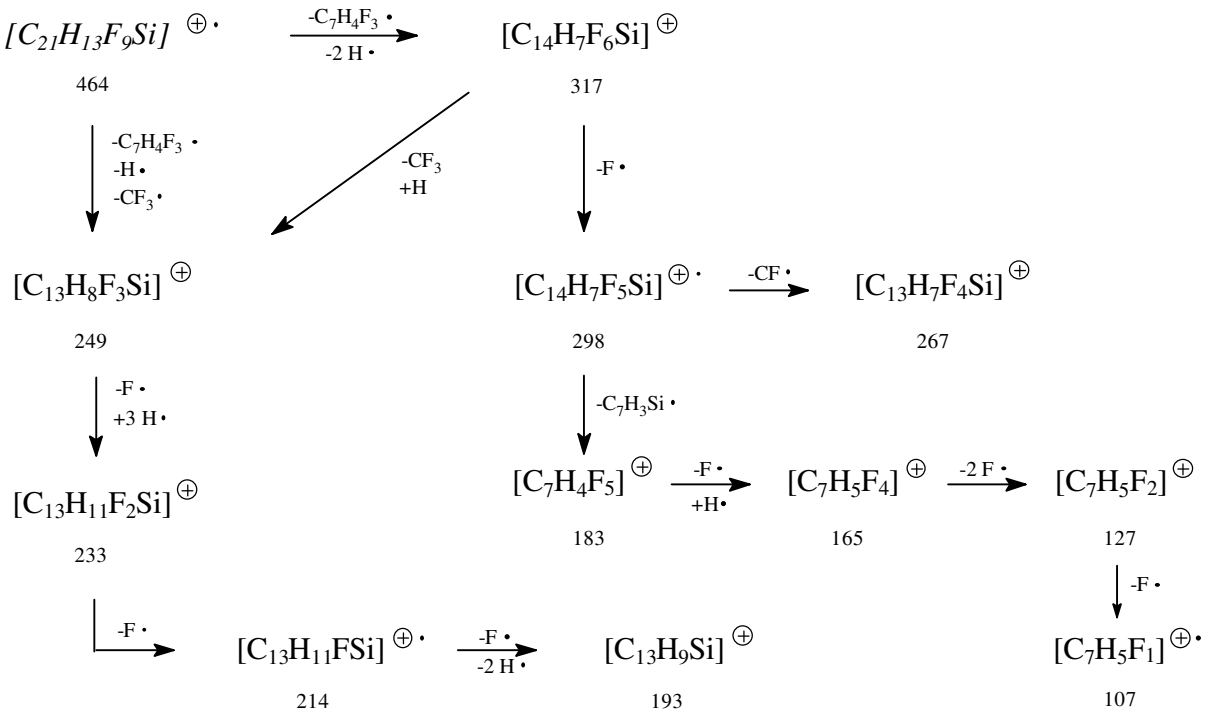

$^{29}Si\ \{^{1}H\}$
)0
-24,00
-25,00
-22,0
-22,5
ppm

Im IR- bzw. Raman Spektrum erkennt man die Si-H-Valenzschwingungen bei 2241 cm^{-1}. Dieser Wert ist mit dem in der Literatur angegebenen Wert für eine Si-H-Valenzschwingung von $(C_6H_5)_3SiH$ vergleichbar. Einen verstärkten heteropolaren Anteil in der Si-H-Bindung aufgrund der elektronenziehenden Wirkung der CF_3-Gruppen kann man nicht beobachten.

Tabelle 26: Valenzschwingungen von Si-H in X_3SiH-Verbindungen

	$\tilde{\nu}$ (Si-H)
$(o\text{-}CF_3C_6H_4)_3SiH$	2241 cm^{-1}
$(C_6H_5)_3SiH$[82]	2248 cm^{-1}
Cl_3SiH[82]	2257 cm^{-1}
$(C_6F_5)_3SiH$[83]	2295 cm^{-1}

Der massenspektrometrische Zerfall von $(o\text{-}CF_3C_6H_4)_3SiH$ läßt sich folgendermaßen beschreiben.



Das Molekülkation (*kursiv*) kann im Massenspektrum nicht detektiert werden.

3.6.6. ^{19}F-NMR-spektrometrisches Verhalten von (*o*-$CF_3C_6H_4)_3SiH$ bei -80 °C

Kühlt man eine Lösung von (*o*-$CF_3C_6H_4)_3SiH$ in Dichlormethan-d_2 auf -80 °C ab, so ist im ^{19}F-NMR-Spektrum der resultierenden Lösung eine $^4J_{(F,Si)}$-Kopplung von 77,9 Hz zu erkennen. Bei einer ^{19}F-NMR-spektrometrischen Messung von (*o*-$CF_3C_6H_4)_3SiH$ in Dichlormethan-d_2 bei Raumtemperatur konnte eine solche Kopplung nicht beobachtet werden. Eine durchgeführte ^{29}Si-NMR-Messung bei Raumtemperatur zeigt aber eine Silicium-Fluor-Kopplung von $J_{(Si,F)}$ = 236,6 Hz. Dieser Wert läßt auf eine through-space Kopplung der Fluoratome mit dem Siliciumatom schließen. Bei -80 °C ist keine through-space Kopplung mehr zu erkennen.

3.6.7. Versuch einer Silylkation-Synthese: Umsetzungen von (*o*-$CF_3C_6H_4)_3SiH$ mit $AgC(SO_2CF_3)_3$

Ziel der Umsetzungen von (*o*-$CF_3C_6H_4)_3SiH$ mit $AgC(SO_2CF_3)_3$ war es, das Wasserstoffatom des Silans mit Hilfe des Silbersalzes zu oxidieren. Diese Reaktion lief aber weder in Dichlormethan noch in Acetonitril ab.

4. Experimenteller Teil

4.0.1. Arbeitsmethoden

Alle experimentellen Arbeiten wurden, soweit nicht anders beschrieben, in einer Argon-Schutzgasatmosphäre (Wassergehalt ≤ 5 Gew. ppm) durchgeführt. Präparative Reaktionen erfolgten in FEP-Inlinern ($\varnothing_i$ = 3,5 mm) oder in FEP-Fallen ($\varnothing_i$ = 8,0 mm, $\varnothing_i$ = 23,0 mm). Bei FEP handelt es sich um ein Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen-Blockpolymer:

$(CF_2\text{-}CF_2\text{-})_m\text{-}(\text{-}CF_2\text{-}CF(CF_3))_n$; Schmelzpunkt: 270 °C; max. Arbeitstemperatur: 205 °C.

Der Transfer von Lösungen erfolgte durch eine Überdrucktechnik, bei der die jeweiligen Lösungen mit Hilfe von Argon durch einen Teflonschlauch von einer Ausgangsfalle in eine Zielfalle überführt wurden.
Hydrolyseempfindliche feste Substanzen wurden in einer Glovebox (Firma Braun, Gasreinigung MB 100 G) gelagert und gehandhabt.

4.0.2. Spektrometrische und physikalische Meß- und Analysenverfahren

4.0.2.1. NMR-Spektrometrie

^{19}F- NMR-Spektrometrie:

Varian EM 360 L	(56,45 MHz)
Bruker WP 80 SY	(75,39 MHz)
Bruker Avance DRX 500	(470,59 MHz)

Als Standardsubstanzen wurden intern oder extern C_6F_6 (δ = -162,90 ppm) bzw. CCl_3F (K11, δ = 0 ppm) verwendet. Bei Verwendung von SR-Werten wurden Messungen von C_6F_6 im jeweiligen Lösemittel bei der jeweiligen Temperatur zugrunde gelegt.
Zur quantitativen Gehaltsbestimmung wurden jeweils definierte Mengen an C_6F_6, CCl_2FCClF_2 (K113), $Na[CF_3CO_2]$ oder $[NH_4][BF_4]$ eingesetzt. Wird in den Versuchsbeschreibungen der Begriff „quantitative Ausbeute“ benutzt, so wurden die Ausbeuten auf einen in der Probe

anwesenden quantitativen Standard zurückberechnet. Bei diesen Rechnungen ergibt sich erfahrungsgemäß ein Fehler von ±5 %.

^{1}H- NMR-Spektrometrie:

Varian EM 360 L	(60,00 MHz)
Bruker WP 80 SY	(80,13 MHz)
Bruker Avance DRX 500	(500,13 MHz)

Als Standardsubstanzen wurden die entsprechenden Lösemittelsignale verwendet ($CHCl_3$: 7,25 ppm; CH_2Cl_2: 5,33 ppm; CH_3CN: 1,93 ppm).

^{13}C-NMR-Spektrometrie:

Bruker Avance DRX 500	(125,58 MHz)

Als Standardsubstanzen wurden die entsprechenden Lösemittelsignale verwendet ($CDCl_3$: 77,00 ppm; CD_2Cl_2: 53,80 ppm; $CD_3\underline{C}N$: 118,10 ppm).

^{29}Si-NMR-Spektrometrie:

Bruker Avance DRX 500	(99,36 MHz)

Als Standardsubstanz wurde extern TMS ($\delta = 0$ ppm, 20%ige Lösung in $CDCl_3$ bei 27 °C) verwendet.

^{113}Cd-NMR-Spektrometrie:

Bruker Avance DRX 500	(110,94 MHz)
Bruker WP 80 SY	(17,77 MHz)

Als Standardsubstanz wurde eine 1 M $CdCl_2$-Lösung in D_2O bei 27 °C (DRX 500) bzw. 35 °C (WP 80 SY) verwendet ($\delta = 97{,}84$ ppm).[84]

Die in den NMR-Spektren angegebenen Verschiebungswerte werden mit einem negativen Vorzeichen versehen, wenn sie relativ zum Standard tieffrequent verschoben sind. Die NMR-Signale werden durch folgende Abkürzungen näher charakterisiert:
s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, qu = Quartett, quint = Quintett, sept = Septett, dez = Dezett, m = Multiplett, br = breites, nicht aufgespaltenes Signal, ü = überlagertes Signal, Hwbr = Halbwertsbreite.

4.0.2.2. IR- und Raman-Spektrometrie

Alle IR-Spektren wurden mit dem Nicolet FT-IR-Spektrometer 20 DXB (Extended Version: CsI-Beamsplitter bis 225 cm^{-1}) aufgenommmen. Die Feststoffe wurden dabei mit KBr verrieben und verpreßt. Die Probenvorbereitung erfolgte unter Argon. In den IR-Spektren werden die Absorptionsmaxima im Spektralbereich von 225 bis 4000 cm^{-1} in Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ angegeben.
Für die Charakterisierung der Banden werden folgende Abkürzungen verwendet:
vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach, br = breit, sh = Schulter.
Raman-Messungen wurden mit dem Bruker FT-Spektrometer IFS 66 (IR) mit Ramanzusatz FRA 106 durchgeführt. Die Auflösung betrug 4 cm^{-1} (Rechner CS 43; Software Opus 2.2; Anregung mit Nd:YAG-Laser ADLAS bei einer optischen Ausgangsleistung von ≤ 280 mW). Die Ramanproben wurden unter Argon in Glaskapillaren abgefüllt und unter Feuchtigkeitsausschluß abgeschmolzen. Die Intensitäten werden prozentual auf die stärkste Streuung angegeben. Die Grundlinien wurden korrigiert.

4.0.2.3. Massenspektrometrie

Massenspektren wurden mit dem Hochleistungsmassenspektrometer AMD 604 gemessen. Ionisationsmethode und Temperatur sind den einzelnen Spektren vorangestellt. Bei Angabe der Fragmente wird auf eine Unterscheidung zwischen Kation und Radikalkation verzichtet.
Bei GC-MS-Kopplungen wurde der Gaschromatograph HP 5890 (Serie II Plus) mit dem Massenspektrometer gekoppelt:

Trennsäule	: HP 5; 95 % Methyl-, 5 % Phenylsilicon chemical bonded; Länge: 30 m, ∅ = 0,32 mm, Schichtdicke = 0,25 µm
Kopplungskapillare	: Quarz, MeSiI-desaktiviert
Injektortemperatur	: 240 °C
Kapillarsäulentemperatur	: 70 - 240 °C bei 10 °C/min
Transferleitungstemperatur	: 220 °C
Trägergas	: 1,5 ml Helium/min
Scanbereich	: 41 - 800 m/z
Sampling Frequenz	: 10 kHz
Scanzeit	: 0,7 sec
Minimum Peakhöhe	: 0,02 V
Scangeschwindigkeit	: 0,34 sec/dec

4.0.2.4. Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunktbestimmungen wurden mit dem Schmelzpunktbestimmungsgerät B 510 K der Fa. Büchi Laboratoriums-Technik AG durchgeführt.
Die jeweiligen Substanzen wurden dabei in Glaskapillaren abgeschmolzen und im Siliconölbad mit einer Aufheizrate von ca. 1 bis 2 °C pro Minute erwärmt.

4.0.2.5. Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden mit dem Elementaranalysator Carlo Erba, Modell 1106 durchgeführt. Die (absolute) Genauigkeit lag bei:

Kohlenstoff ± 0,3 %
Wasserstoff ± 0,3 %.

4.0.2.6. Bestimmung von Cadmium

Die Cadmiumbestimmungen erfolgten komplexometrisch. Dazu wurden jeweils 60 bis 100 mg der entsprechenden Cadmiumverbindung in einen Erlenmeyerkolben eingewogen und mit 50 ml Wasser hydrolysiert. Der dabei entstehende Niederschlag wurde durch Zugabe einiger Tropfen konzentrierter Salzsäure aufgelöst. Danach wurden die Lösungen mit einer Ammoniaklösung auf einen pH-Wert von 10 eingestellt und mit Wasser auf 60 ml aufgefüllt. Nach Zugabe einer Indikatorpuffertablette wurden die Lösungen gegen eine 0,02 M Natrium-(III)-EDTA-Lösung titriert.

4.0.3. Lösemittel, Chemikalien und Ausgangsverbindungen

Lösemittel:

Die verwendeten Lösemittel wurden nach gängigen Verfahren gereinigt, getrocknet und gelagert.[85]

Chemikalien und Ausgangsverbindungen:

$AgC(SO_2CF_3)_3$: Laborbestand
aHF : Laborbestand
$AlBr_3$: Laborbestand, sublimiert bei 70 °C (0,04 hPa)
$AlCl_3$: Laborbestand, sublimiert bei 180 °C (0,04 hPa)
$AsF_5 \cdot CH_3CN$: Laborbestand
$BF_3 \cdot CH_3CN$: Laborbestand
Br_2 : Riedel-de Haën, 99 %
n-Butyllithium : Merck-Schuchard, zur Synthese, 1,6 M Lösung in *n*-Hexan
o-$CF_3C_6H_4Br$: ABCR GmbH & Co.
C_6F_5Br : Aldrich, 99 %
$C_6F_5CO_2H$: Bayer AG
$Cd[C_6F_5CO_2]_2$: Laborbestand, getrocknet bei 150 °C (0,04 hPa)
$CdCl_2$: Merck-Schuchard, zur Synthese
$Na[CF_3CO_2]$: Laborbestand

HCl : Messer Griesheim, Reinheit ≥ 99,8 Vol % oder Darstellung durch Zutropfen von konz. H_2SO_4 zu einer Suspension aus NaCl und konz. HCl; das Gas wurde jeweils mit konz. H_2SO_4 getrocknet

$(CH_3)_2SiCl_2$: Laborbestand, destilliert

$(C_6F_5)Si(OCH_2CH_3)_3$: Laborbestand

$(C_6F_5)SiCl_3$: Laborbestand, destilliert

$(C_6F_5)_3SiH$: Laborbestand (NMR-spektrometrische Daten, siehe unten)

$(C_6H_5)_2SiCl_2$: Laborbestand, destilliert

$(C_6H_5)_2Si(CH_3)Cl$: ABCR GmbH & Co.

$(C_6H_5)SiCl_3$: Laborbestand, destilliert

$HSiCl_3$: Aldrich, 99 %, destilliert

NMR-spektrometrische Untersuchungen an $(C_6F_5)_3SiH$

Für die NMR-spektrometrischen Untersuchungen an $(C_6F_5)_3SiH$ wurden 50,4 mg $(C_6F_5)_3SiH$ in 1 ml Chloroform-d_1 gelöst.

^{19}F-NMR (470,59 MHz, $CDCl_3$, 27 °C):

$(C_6F_5)_3SiH$: δ = -127,23 (m, 6F, *o*-C_6F_5), -146,84 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 19,9 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 4,5 Hz, 3F, *p*-C_6F_5), -160,15 (m, 6F, *m*-C_6F_5);

Spuren einer Verunreinigung:

δ = -130,08 (m, 2aF, *o*-C_6F_5), -147,02 (m, aF, *p*-C_6F_5), -160,35 (m, 2aF, *m*-C_6F_5); (a = Anzahl chemisch äquivalenter Fluoratome)

^{1}H-NMR (500,13 MHz, $CDCl_3$, 27 °C):

$(C_6F_5)_3SiH$: δ = 5,89 (sept, $^1J_{(H,Si)}$ = 252,75 Hz, $^4J_{(H,F)}$ = 4,0 Hz, SiH;

Spuren von Verunreinigungen:

δ = 1,53 (s, aH, ?);

δ = 1,25 (s, bH, ?); (a, b = Anzahl chemisch äquivalenter Wasserstoffatome)

^{29}Si-NMR (99,36 MHz, $CDCl_3$, 27 °C, ^{1}H-entkoppelt, INEPTRD, J = 240 Hz, 27 °C):

$(C_6F_5)_3SiH$: δ = -54,57 (m)

Weitere Ausgangsverbindungen wurden nach den folgenden Verfahren synthetisiert:

Darstellung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$

13,00 g C_6F_5Br (52,6 mmol) wurden in 50 ml Diethylether gelöst, auf -78 °C gekühlt und langsam mit 34 ml (54,4 mmol) einer 1,6 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt. Nach einer Stunde bei -78 °C wurden 7,42 g $(C_6H_5)_2SiCl_2$ (29,3 mmol) zu der Reaktionslösung zugetropft, und der Reaktionsansatz wurde mit 3 °C pro Stunde auf Raumtemperatur erwärmt. Es fiel ein weißer Feststoff aus.
Zur Aufarbeitung wurde der Ansatz mit 100 ml Wasser hydrolysiert. Die organische Phase wurde abgetrennt und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach dem Abdestillieren der Lösemittel wurde eine fraktionierte Destillation bei 0,04 hPa durchgeführt. Zur weiteren Reinigung wurde das Produkt aus *n*-Hexan umkristallisiert. Die Ausbeute an $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ betrug 7,85 g (15,2 mmol, 57,8 %).
Schmelzpunkt $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$: 149 - 151 °C (Lit.: 152 °C[8])
Siedepunkt $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$: 140 - 155 °C (0,04 hPa) (Lit.: 175 °C bei 0,15 hPa.[8])
C-Gehalt: 55,86 % (55,82 %)
H-Gehalt: 2,03 % (1,95 %)

^{19}F-NMR (470,59 MHz, CD_2Cl_2, 27 °C):

$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$: δ = -123,89 (m, 4F, *o*-C_6F_5), -149,41 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 19,9 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 4,4 Hz, 2F, *p*-C_6F_5), -160,91 (m, 4F, *m*-C_6F_5)*

*Lit.: δ = -125,22, -150,31, -160,50 ppm in CCl_4.[61]

^{1}H-NMR (500,13 MHz, CD_2Cl_2, 27 °C):

$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$: δ = 7,71 (m, 4H, *o*-C_6H_5), 7,60 (t, t, $^3J_{(H,H)}$ = 7,5 Hz, $^4J_{(H,H)}$ = 1,6 Hz, 2H, *p*-C_6H_5), 7,51 (m, 4H, *m*-C_6H_5)

^{13}C-NMR (125,58 MHz, CD_2Cl_2, 27 °C, ^{1}H-entkoppelt):

$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$: δ = 149,63 (d, m, $^1J_{(C,F)}$ = 245,3 Hz, C(2,6)-C_6F_5), 143,56 (d, t, t, $^1J_{(C,F)}$ = 256,3 Hz, $^2J_{(C,F)}$ = 13,6 Hz, $^3J_{(C,F)}$ = 5,9 Hz, C(4)-C_6F_5), 137,99 (d, m, $^1J_{(C,F)}$ = 252,3 Hz, C(3,5)-C_6F_5), 106,83 (t, m, $^2J_{(C,F)}$ = 28,7 Hz , C(1)-C_6F_5), 135,93 (s, C(3,5)-C_6H_5), 131,45 (s, C(4)-C_6H_5), 128,66 (s, C(2,6)-C_6H_5), 129,90 (s, C(1)-C_6H_5)

^{29}Si-NMR (99,36 MHz, CD_2Cl_2, 27 °C, ^{1}H-entkoppelt):

$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$: δ = -25,11 (s, Hwbr = 15,6 Hz)

IR (KBr-Preßling): $\tilde{\nu}$ = 3078 (w), 3025 (vw), 3020 (vw), 3006 (vw), 2347 (vw), 1966 (vw), 1893 (vw), 1822 (vw), 1666 (w), 1644 (s), 1592 (w), 1571 (w), 1519 (s), 1465 (vs), 1431 (s), 1380 (s), 1336 (vw), 1308 (vw), 1286 (m), 1270 (sh), 1196 (w), 1162 (vw), 1135 (w), 1115 (s), 1089 (s), 1027 (w), 1020 (w), 1000 (w), 969 (s), 920 (w), 851 (vw), 836 (vw), 757 (w), 738 (m), 727 (m), 711 (m), 694 (s), 626 (m), 586 (w), 517 (s), 485 (m), 477 (m), 468 (m), 445 (w), 433 (m), 406 (w), 339 (m), 313 (w).

Raman: $\tilde{\nu}$ = 3180 (3,4), 3145 (6,8), 3077 (23,8), 3055 (45,6), 3035 (4,8), 1643 (17,0), 1592 (36,7), 1572 (11,9), 1432 (3,7), 1379 (8,5), 1195 (6,8), 1163 (8,2), 1107 (6,1), 1028 (32,7), 1001 (87,8), 832 (15,7), 694 (12,2), 619 (10,9), 586 (29,6), 518 (26,5), 478 (16,3), 446 (27,6), 392 (23,8), 346 (5,4), 281 (4,8), 254 (11,9), 231 (4,1), 207 (21,1), 191 (23,5), 133 (20,8), 85 (100,0).

MS (70 eV, 125 °C), m/z (%): 516 [100,0 $C_{24}H_{10}F_{10}Si^+$], 334 [5,7 $C_{12}F_{10}^+$], 272 [6,6 $C_{12}H_5F_5Si^+$], 206 [22,1 $C_{12}H_5F_3^+$], 201 [27,2 $C_{12}H_{10}FSi^+$], 187 [10,1 $C_{12}H_5F_2^+$], 154 [67,3 $C_{12}H_{10}^+$], 143 [6,5 $C_6H_5F_2Si^+$], 77 [11,4 $C_6H_5^+$].

Darstellung von $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$

22,97 g C_6F_5Br (93,0 mmol) wurden in 70 ml Diethylether gelöst und bei -78 °C mit 60 ml einer 1,6 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt. Nach einer Stunde bei -78 °C wurden 7,15 g $Cl_3Si(C_6H_5)$ (33,8 mmol) in 40 ml Diethylether zugesetzt, und der Reaktionsansatz wurde mit 3 °C pro Stunde auf Raumtemperatur erwärmt. Es fiel ein weißer Feststoff aus. Diese Reaktionssuspension wurde zur Aufarbeitung mit 100 ml Wasser hydrolysiert. Danach wurde die organische Phase abgetrennt und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach dem Entfernen der Lösemittel wurde der Reaktionsrückstand sublimiert (0,04 hPa, 130 °C). Das Rohprodukt wurde aus *n*-Hexan umkristallisiert und nochmals sublimiert (0,04 hPa, 110 °C). Die Ausbeute an $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ betrug 12,62 g (20,8 mmol, 67,1 %).
Schmelzpunkt $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$: 138 °C (Lit.: 149 °C[8] bzw. 136 - 137 °C.[7])

^{19}F-NMR (470,59 MHz, $CDCl_3$, 27 °C):
$(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$: δ = -125,86 (m, 6F, *o*-C_6F_5), -147,86 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 20,2 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 4,7 Hz, 3F, *p*-C_6F_5), -160,51 (m, 6F, *m*-C_6F_5)*

*Lit.: δ = -125,22, -147,56, -159,99 ppm in CCl_4.[61]

^{1}H-NMR (500,13 MHz, $CDCl_3$, 27 °C):
$(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$: δ = 7,58 (m, 2H, *o*-C_6H_5), 7,52 (t, t, $^3J_{(H,H)}$ = 7,5 Hz, $^4J_{(H,H)}$ = 1,3 Hz, 1H, *p*-C_6H_5), 7,42 (m, 2H, *m*-C_6H_5);
Verunreinigungen:
δ = 1,53 (s, aH, ?);
δ = 1,26 (m, bH, ?);
δ = 0,89 (m, cH, ?);
δ = 0,07 (s, dH, ?); rel. molare Verhältnisse: 27,6 : 7,0/a : 1,0/b : 1,0/c : 2,0/d
(a, b, c, d = Anzahl chemisch äquivalenter Wasserstoffatome)

^{13}C-NMR (125,58 MHz, $CDCl_3$, 27 °C, ^{1}H-entkoppelt):
$(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$: δ = 149,26 (d, m, $^1J_{(C,F)}$ = 246,8 Hz, C(2,6)-C_6F_5), 143,69 (d, t, t, $^1J_{(C,F)}$ = 258,9 Hz, $^2J_{(C,F)}$ = 13,3 Hz, $^3J_{(C,F)}$ = 6,4 Hz, C(4)-C_6F_5), 137,54 (d, m, $^1J_{(C,F)}$ = 254,13 Hz, C(3,5)-C_6F_5), 104,55 (t, m, $^2J_{(C,F)}$ = 27,4 Hz , C(1)-C_6F_5), 134,45 (s, C(3,5)-C_6H_5), 131,56 (s, C(4)-C_6H_5), 128,44 (s, C(2,6)-C_6H_5), 127,60 (s, C(1)-C_6H_5)

^{13}C-NMR (125,58 MHz, $CDCl_3$, 27 °C, ^{19}F-entkoppelt):

$(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$: δ = 149,24 (s, C(2,6)-C_6F_5), 143,69 (s, C(4)-C_6F_5), 137,57 (s, C(3,5)-C_6F_5), 104,54 (s, C(1)-C_6F_5), 134,45 (d, m, $^1J_{(C,H)}$ = 160,6 Hz, C(3,5)-C_6H_5), 131,56 (d, t, $^1J_{(C,H)}$ = 161,1 Hz, $^2J_{(C,H)}$ = 6,9 Hz, C(4)-C_6H_5), 128,43 (d, m, $^1J_{(C,H)}$ = 163,1 Hz, C(2,6)-C_6H_5), 127,59 (m, C(1)-C_6H_5)

^{29}Si-NMR (99,36 MHz, $CDCl_3$, 27 °C, ^{1}H-entkoppelt):

$(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$: δ = -33,17 (m)

IR (KBr-Preßling): $\tilde{\nu}$ = 3081 (vw), 3053 (vw), 2924 (vw), 1646 (m), 1590 (vw), 1523 (s), 1467 (vs), 1431 (m), 1380 (m), 1292 (m), 1143 (vw), 1111 (m), 1099 (s), 1089 (s), 1029 (vw), 1022 (vw), 999 (vw), 972 (s), 760 (w), 739 (w), 728 (w), 700 (w), 695 (m), 633 (w), 626 (w), 588 (w), 526 (m), 521 (m), 504 (w), 477 (w), 460 (m), 449 (w), 442 (m), 414 (w), 337 (m), 316 (vw).

Raman: $\tilde{\nu}$ = 3058 (40,4), 3004 (3,6), 1645 (22,9), 1590 (16,1), 1570 (8,2), 1389 (9,3), 1195 (3,6), 1159 (6,4), 1140 (3,6), 1111 (36,), 1029 (12,8), 1000 (45,4), 848 (4,3), 828 (16,3), 702 (9,6), 619 (6,0), 586 (44,4), 523 (8,5), 505 (47,5), 461 (22,0), 446 (38,7), 415 (9,2), 398 (37,6), 375 (8,2), 350 (5,7), 339 (5,0), 282 (5,4), 237 (9,3), 204 (12,9), 189 (15,0), 176 (13,6), 106 (100,0).

MS (70 eV, 100 °C), m/z (%): 606 [100,0 $C_{24}H_5F_{15}Si^+$], 586 [6,1 $C_{24}H_4F_{14}Si^+$], 439 [5,1 $C_{18}H_5F_{10}Si^+$], 406 [5,4 $C_{18}F_{10}^+$], 373 [17,2 $C_{14}H_6F_9Si^+$], 354 [17,9 $C_{14}H_6F_8Si^+$], 334 [21,6 $C_{12}F_{10}^+$], 323 [14,2], 316 [17,4 $C_{12}HF_9^+$], 296 [7,5 $C_{12}F_8^+$], 285 [7,3], 277 [13,2 $C_{12}F_7^+$], 258 [12,7 $C_{12}F_6^+$], 227 [13,0 $C_{11}F_5^+$], 206 [30,5 $C_{12}H_5F_3^+$], 187 [13,8 $C_{12}H_5F_2^+$], 167 [6,2 $C_6F_5^+$], 143 [5,8 $C_6H_5F_2Si^+$], 129 [9,1 $C_6F_3^+$], 77 [14,6 $C_6H_5^+$], 51 [7,5 $C_4H_3^+$].

Darstellung von $(C_6F_5)Si(CH_3)(C_6H_5)_2$

13,56 g C_6F_5Br (54,9 mmol) wurden in 100 ml Diethylether gelöst und langsam bei -78 °C mit 34,5 ml (54,9 mmol) einer 1,6 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt. Nach drei Stunden bei -78 °C wurden dem Reaktionsansatz 12,78 g $(C_6H_5)_2Si(CH_3)Cl$ (54,9 mmol) in 100 ml Diethylether zugefügt. Dabei war sofort die Bildung eines farblosen Niederschlages zu beobachten. Die Reaktionssuspension wurde auf Raumtemperatur erwärmt (ca. 3 °C pro Stunde) und mit Wasser hydrolysiert. Die organische Phase wurde abgetrennt und über $MgSO_4$ getrocknet. Anschließend wurde eine fraktionierte Destillation durchgeführt. Die Ausbeute an $(C_6F_5)Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ betrug 15,40 g (42,3 mmol, 77,0 %).
Siedepunkt $(C_6F_5)Si(CH_3)(C_6H_5)_2$: 117 - 120 °C bei 0,04 hPa.

^{19}F-NMR (470,59 MHz, $CDCl_3$, 27 °C):

$(C_6F_5)Si(CH_3)(C_6H_5)_2$: δ = -124,94 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -151,42 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 20,1 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 4,0 Hz, 1F, *p*-C_6F_5), -161,86 (m, 2F, *m*-C_6F_5)

^{1}H-NMR (500,13 MHz, $CDCl_3$, 27 °C):

$(C_6F_5)Si(CH_3)(C_6H_5)_2$: δ = 7,57 (m, 4H, *o*-C_6H_5), 7,47 (t, m, $^3J_{(H,H)}$ = 7,4 Hz, 2H, *p*-C_6H_5), 7,41 (m, 4H, *m*-C_6H_5), 0,98 (t, $^5J_{(H,F)}$ = 2,3 Hz, CH_3);
Spuren von Verunreinigungen:
δ = 1,52 (s, aH, ?);
δ = 0,78 (s, bH, ?); (a, b = Anzahl chemisch äquivalenter Wasserstoffatome)

^{13}C-NMR (125,58 MHz, $CDCl_3$, 27 °C, ^{1}H-entkoppelt):

$(C_6F_5)Si(CH_3)(C_6H_5)_2$: δ = 149,25 (d, m, $^1J_{(C,F)}$ = 251,8 Hz, C(2,6)-C_6F_5), 142,48 (d, t, t, $^1J_{(C,F)}$ = 255,8 Hz, $^2J_{(C,F)}$ = 13,5 Hz, $^3J_{(C,F)}$ = 5,8 Hz, C(4)-C_6F_5), 137,32 (d, m, $^1J_{(C,F)}$ = 244,3 Hz, C(3,5)-C_6F_5), 108,27 (t, t, d, $^2J_{(C,F)}$ = 31,1 Hz , $^3J_{(C,F)}$ = 3,4 Hz, $^4J_{(C,F)}$ = 3,4 Hz, C(1)-C_6F_5), 134,63 (s, C(3,5)-C_6H_5), 133,79 (s, C(1)-C_6H_5), 130,12 (s, C(4)-(C_6H_5), 128,10 (s, C(2,6)-C_6H_5), -1,52 (t, $^4J_{(C,F)}$ = 4,0 Hz, CH_3);
Spur einer Verunreinigung:
δ = 120,00 (s, ?)

^{13}C-NMR (125,58 MHz, $CDCl_3$, 27 °C, ^{19}F-entkoppelt):

$(C_6F_5)Si(CH_3)(C_6H_5)_2$: δ = 149,25 (s, C(2,6)-$C_6F_5$), 142,49 (s, C(4)-($C_6F_5$), 137,32 (s, C(3,5)-$C_6F_5$), 108,27 (s, C(1)-$C_6F_5$), 134,63 (d, m, $^1J_{(C,H)}$ = 160,6 Hz, C(3,5)-C_6H_5), 133,79 (m, C(1)-C_6H_5), 130,12 (d, t, $^1J_{(C,H)}$ = 160,6 Hz, $^2J_{(C,H)}$ = 7,4 Hz, C(4)-(C_6H_5), 128,10 (d, m, $^1J_{(C,H)}$ = 162,1 Hz, C(2,6)-C_6H_5), -1,52 (qu, $^1J_{(C,H)}$ = 122,3 Hz, CH_3)

^{29}Si-NMR (99,36 MHz, $CDCl_3$, 27 °C, ^{1}H-entkoppelt):

$(C_6F_5)Si(CH_3)(C_6H_5)_2$: δ = -12,78 (m)

IR (Flüssigkeitsfilm zwischen KBr-Fenstern): $\tilde{\nu}$ = 3073 (w), 3052 (vw), 3025 (vw), 3003 (vw), 1642 (m), 1591 (vw), 1518 (s), 1462 (vs), 1430 (m), 1411 (vw), 1376 (w), 1286 (w), 1261 (w), 1193 (vw), 1110 (m), 1086 (s), 1030 (vw), 1018 (vw), 1000 (vw), 971 (s), 801 (m), 755 (vw), 735 (m), 726 (m), 698 (m), 672 (w), 622 (vw), 509 (m), 474 (m), 448 (m), 441 (m).

Raman: $\tilde{\nu}$ = 3138 (4,5), 3054 (52,4), 2968 (9,7), 2909 (18,0), 1642 (5,2), 1591 (21,2), 1570 (8,0), 1376 (3,9), 1193 (5,8), 1159 (6,4), 1108 (7,4), 1030 (27,0), 1000 (100,0), 837 (6,4), 672 (20,6), 620 (8,4), 585 (14,8), 509 (16,7), 476 (3,9), 446 (8,7), 395 (8,7), 350 (8,4), 328 (3,2), 243 (7,7), 200 (7,7), 88 (42,8).

MS (70 eV, 112 °C), m/z (%): 364 [67,3 $C_{19}H_{19}F_5Si^+$], 349 [39,6 $C_{18}H_{10}F_5Si^+$], 271 [9,3 $C_{12}H_4F_5Si^+$], 264 [16,6], 244 [27,7 $C_{12}H_5F_5^+$], 201 [100,0 $C_{12}H_{10}FSi^+$], 187 [16,6 $C_{12}H_5F_2^+$], 181 [15,0 $C_{12}H_9Si^+$], 167 [7,5 $C_6F_5^+$], 152 [8,4 $C_{12}H_8^+$], 143 [8,0 $C_6H_5F_2Si^+$], 139 [36,7 $C_7H_8FSi^+$], 123 [6,0 $C_6H_4FSi^+$], 105 [9,3 $C_6H_5Si^+$], 91 [25,8], 81 [9,0], 77 [23,6 $C_6H_5^+$], 65 [5,7 $C_5H_5^+$], 55 [8,1 $C_4H_7^+$], 51 [$C_4H_3^+$], 47 [61,8 SiF^+], 42 [12,9 $C_3H_6^+$].

Darstellung von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$

52,00 g C_6F_5Br (210,6 mmol) wurden in 100 ml Diethylether gelöst und bei -78 °C mit 135 ml (216,0 mmol) einer 1,6 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt. Nach einer Stunde bei -78 °C wurde der Reaktionsansatz mit 13,60 g $(CH_3)_2SiCl_2$ (105,6 mmol) in 50 ml Diethylether versetzt und auf Raumtemperatur erwärmt (ca. 3 °C pro Stunde). Dabei fiel ein weißer Niederschlag aus. Die Reaktionssuspension wurde mit einem Liter Wasser hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach dem Entfernen der Lösemittel wurde eine fraktionierte Destillation im Vakuum (0,04 hPa) durchgeführt. Bei 67 - 81 °C wurde eine farblose Flüssigkeit erhalten, die aus *n*-Hexan umkristallisiert wurde. Die Ausbeute an $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ betrug 26,89 g (68,6 mmol, 65,1 %).
Schmelzpunkt $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$: 33 - 34 °C
(Lit.: Schmelzpunkt: 31,5 - 32 °C, Siedepunkt: 84 °C bei 0,53 hPa.[8, 86])

^{19}F-NMR (470,59 MHz, $CDCl_3$, 27 °C):

$(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$: δ = -128,41 (m, 4F, *o*-C_6F_5), -150,92 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 19,9 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 3,9 Hz, 2F, *p*-C_6F_5), -161,83 (m, 4F, *m*-C_6F_5)*

*Lit.: δ = -127,85, -150,62, -161,42 ppm in CCl_4.[61]

^{1}H-NMR (500,13 MHz, $CDCl_3$, 27 °C):

$(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$: δ = 0,80 (quint, $^5J_{(H,F)}$ = 1,6 Hz, 6H, CH_3)*;
Spuren von Verunreinigungen:
δ = 1,52 (s, aH, ?);
δ = 0,38 (m, bH, ?); (a, b = Anzahl chemisch äquivalenter Wasserstoffatome)

*Lit.: δ = 0,82 ppm in CCl_4.[8]

^{13}C-NMR (125,58 MHz, $CDCl_3$, 27 °C, ^{1}H-entkoppelt):

$(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$: δ = 148,99 (d, m, $^1J_{(C,F)}$ = 243,3 Hz, C(2,6)-C_6F_5), 142,74 (d, t, t, $^1J_{(C,F)}$ = 256,3 Hz, $^2J_{(C,F)}$ = 13,47 Hz, $^3J_{(C,F)}$ = 5,98 Hz, C(4)-C_6F_5), 137,33 (d, m, $^1J_{(C,F)}$ = 252,8 Hz, C(3,5)-C_6F_5), 107,84 (t, m, $^2J_{(C,F)}$ = 30,7 Hz , C(1)-C_6F_5), -0,14 (quint mit ^{29}Si-Satelliten, $^1J_{(C,Si)}$ = 58,8 Hz, $^4J_{(C,F)}$ = 3,1 Hz, CH_3)

^{29}Si-NMR (99,36 MHz, $CDCl_3$, 27 °C, ^{1}H-entkoppelt, INEPTRD J = 8 Hz):

$(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$: δ = -9,58 (s mit ^{13}C-Satelliten, $^{1}J_{(Si,C)}$ = 55,0 Hz, Hwbr = 14,9 Hz)

^{29}Si-NMR (99,36 MHz, $CDCl_3$, 27 °C, ^{19}F-entkoppelt, INEPTRD J = 28 Hz):

$(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$: δ = -9,58 (sept, $^{2}J_{(Si,H)}$ = 7,4 Hz)

IR (Feststoff, aufgeschmolzen auf KBr-Fenster): $\tilde{\nu}$ = 2972 (vw), 2914 (vw), 1644 (s), 1584 (w), 1519 (vs), 1463 (vs), 1410 (m), 1383 (m), 1377 (m), 1290 (s), 1264 (m), 1137 (w), 1088 (vs), 1018 (w), 972 (vs), 864 (m), 857 (m), 820 (sh), 810 (sh), 802 (s), 740 (w), 726 (vw), 680 (m), 627 (vw), 585 (vw), 507 (m), 401 (m).

Raman: $\tilde{\nu}$ = 2973 (14,6), 2914 (61,5), 2798 (3,5), 1644 (20,0), 1404 (5,4), 1383 (13,9), 1269 (4,6), 1137 (3,9), 864 (6,2), 822 (15,4), 679 (24,6), 627 (6,2), 584 (59,2), 496 (100,0), 446 (36,2), 395 (30,8), 359 (8,9), 298 (8,1), 279 (5,4), 250 (6,9), 227 (12,3), 161 (6,9), 134 (6,2).

MS (70 eV, 35 °C), m/z (%): 392 [100,0 $C_{14}H_6F_{10}Si^+$] , 377 [43,4 $C_{13}H_3F_{10}Si^+$], 357 [2,5 $C_{13}H_2F_9Si^+$], 291 [8,3 $C_{13}F_7H_2^+$], 277 [96,6 $C_{12}F_7^+$], 273 [19,3], 258 [9,0 $C_{12}F_6^+$], 253 [8,7], 242 [6,3], 227 [15,5 $C_{11}F_5^+$], 225 [7,7], 203 [3,4 $C_{14}H_7Si^+$], 129 [17,8 $C_6F_3^+$], 125 [10,4], 119 [5,2 $C_2F_5^+$], 93 [3,4], 81 [33,3], 79 [5,6], 77 [12,7], 75 [9,3], 47 [4,2].

Darstellung von $(C_6F_5)_2Cd$

5,57 g $Cd(O_2CC_6F_5)_2$ (10,4 mmol) wurden im Vakuum (0,04 hPa) in einer Sublimationsfalle bei einer Temperatur von 220 °C decarboxyliert. Das Rohprodukt wurde zur weiteren Reinigung noch zweimal bei 150 °C (0,04 hPa) sublimiert. Die Ausbeute an $(C_6F_5)_2Cd$ betrug 3,68 g (8,2 mmol, 79,2 %).
(Lit.: Decarboxylierungstemperatur = 220 °C bei 0,01 hPa.[87])

^{19}F-NMR (470,59 MHz, CD_2Cl_2, 27 °C):

$(C_6F_5)_2Cd$: δ = -114,77 (m mit $^{111/113}$Cd-Satelliten, $^3J_{(F,Cd(111))}$ = 135,9 Hz, $^3J_{(F,Cd(113))}$ = 171,5 Hz, 4F, *o*-C_6F_5), -153,16 (t, $^3J_{(F,F)}$ = 18,9 Hz, 2F, *p*-C_6F_5), -160,35 (m, 4F, *m*-C_6F_5);
Spuren einer Verunreinigung:
C_6F_5H: δ = -139,44 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -154,77 (t, $^3J_{(F,F)}$ = 20,1 Hz, 1F, *p*-C_6F_5), -163,02 (m, 2F, *m*-C_6F_5

^{19}F-NMR (75,39 MHz, CD_3CN, 35 °C):

$(C_6F_5)_2Cd$: δ = -112,38 (m, 4F, *o*-C_6F_5), -157,10 (t, $^3J_{(F,F)}$ = 18,6 Hz, 2F, *p*-C_6F_5), -161,36 (m, 4F, *m*-C_6F_5)

^{13}C-NMR (125,58 MHz, CD_2Cl_2, 27 °C, ^{1}H-entkoppelt):

$(C_6F_5)_2Cd$: δ = 148,47 (d, m, breiter Signalfuß, $^1J_{(C,F)}$ = 229,9 Hz, C(2,6)-C_6F_5), 141,85 (d, t, t, $^1J_{(C,F)}$ = 251,3 Hz, $^2J_{(C,F)}$ = 13,8 Hz, $^3J_{(C,F)}$ = 5,9 Hz, C(4)-C_6F_5), 137,51 (d, m, breiter Signalfuß, $^1J_{(C,F)}$ = 255,1 Hz, C(3,5)-C_6F_5), 118,90 (t, m mit $^{111/113}$Cd-Satelliten, $^1J_{(C,Cd(111))}$ = 897,1 Hz, $^1J_{(C,Cd(113))}$ = 935,0 Hz, $^2J_{(C,F)}$ = 62,1 Hz , C(1)-C_6F_5)

^{13}C-NMR (125,58 MHz, CD_3CN, 27 °C, ^{1}H-entkoppelt):

$(C_6F_5)_2Cd$: δ = 148,04 (d, m, $^1J_{(C,F)}$ = 239,2 Hz, C(2,6)-C_6F_5), 139,42 (d, t, t, $^1J_{(C,F)}$ = 244,7 Hz, $^2J_{(C,F)}$ = 14,3 Hz, $^3J_{(C,F)}$ = 5,6 Hz, C(4)-C_6F_5), 136,18 (d, m, $^1J_{(C,F)}$ = 252,6 Hz, C(3,5)-C_6F_5), 122,70 (t, $^2J_{(C,F)}$ = 76,9 Hz , C(1)-C_6F_5)

^{113}Cd-NMR (110,94 MHz, 0,5 M Lösung in CD_2Cl_2, 27 °C):

$(C_6F_5)_2Cd$: δ = 335,14 (m)

^{113}Cd-NMR (17,77 MHz, 1,0 M Lösung in CD_2Cl_2, 35 °C):

$(C_6F_5)_2Cd$: δ = 339,74 (m)

^{113}Cd-NMR (110,94 MHz, 1,0 M Lösung in CD_3CN, 27 °C):

$(C_6F_5)_2Cd$: δ = 390,92 (m)

IR (KBr-Preßling): $\tilde{\nu}$ = 3649 (vw), 1639 (m), 1614 (w), 1533 (m), 1505 (vs), 1474 (sh), 1463 (vs), 1439 (sh), 1364 (s), 1266 (w), 1074 (s), 1055 (s), 1016 (w), 965 (sh), 956 (vs), 792 (m), 716 (w), 603 (w), 491 (w), 364 (m), 266 (m).

Raman: $\tilde{\nu}$ = 2568 (2,8), 1639 (8,1), 1507 (7,8), 1461 (2,8), 1367 (7,8), 1265 (9,3), 1132 (3,7), 1057 (16,8), 953 (5,0), 778 (11,2), 740 (3,1), 584 (66,5), 545 (3,7), 488 (100,0), 446 (37,9), 410 (41,6), 358 (34,8), 279 (18,0), 235 (6,2), 184 (5,6), 123 (87,6), 95 (34,2), 77 (40,4).

4.1. Umsetzungen von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit Elektrophilen

4.1.1. Umsetzungen zu $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_nF_{2-n}$ (n = 0, 1)

4.1.1.1. Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit aHF in Dichlormethan

Eine Lösung von 1,21 g $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ (2,4 mmol) in 2 ml Dichlormethan und 1 ml Dichlormethan-d_2 wurde bei -78 °C mit 2 ml aHF (ca. 99,1 mmol) versetzt. Nach dem Erwärmen des Reaktionsansatzes auf Raumtemperatur wurden die beiden Phasen durch intensives Rühren miteinander vermischt. Der Reaktionsverlauf wurde ^{19}F-NMR-spektrometrisch verfolgt, indem zu definierten Zeitpunkten Proben aus der Dichlormethanphase entnommen wurden (nach der jeweiligen Messung wurden die Proben wieder mit dem Hauptansatz vereinigt). Nach acht Tagen wurden aHF und Dichlormethan in Vakuum (0,04 hPa, -50 °C) aus dem Reaktionsansatz entfernt. Die Auftrennung des Rückstandes erfolgte bei 10 hPa durch fraktionierte Destillation:

1. Fraktion: 60 - 70 °C[*)], 142,3 mg Ausbeute;
2. Fraktion: 90 °C, 746,2 mg Ausbeute (hauptsächlich $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)F$, Ausbeute < 69,5 %).

[*)] zum Vergleich: der Siedepunkt von $(C_6F_5)_2SiF_2$ wird in der Literatur mit 90 °C bei 13,3 hPa angegeben.[24]

Reaktionsverlauf:

	$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$	$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)F$	$(C_6F_5)_2SiF_2$
nach 1 h 20 Min.	98,0 %	2,0 %	-
nach 4 h 30 Min.	89,4 %	10,6 %	-
nach 20 h 50 Min.	63,6 %	36,4 %	-
nach 3 Tagen	14,6 %	80,5 %	4,9 %
nach 8 Tagen	-	85,4 %	14,6 %

Annahme: Σ C_6F_5 = konstant = 100 %

^{19}F-NMR (75,39 MHz, 1. Fraktion in $CDCl_3$, 35 °C):

$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)F$: δ = -127,35 (ü, 4F, *o*-C_6F_5), -147,05 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 19,9 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 5,1 Hz, 2F, *p*-C_6F_5), -160,49 (m, 4F, *m*-C_6F_5), -163,29 (quint, $^4J_{(F,F)}$ = 12,5 Hz, 1F, SiF);

$(C_6F_5)_2SiF_2$: δ = -127,35 (ü, 4F, *o*-C_6F_5), -130,57 (quint, $^4J_{(F,F)}$ = 11,8 Hz, 2F, SiF_2), -143,97 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 19,9 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 5,9 Hz, 2F, *p*-C_6F_5), -159,53 (m, 4F, *m*-C_6F_5);

Verunreinigung:

δ = -128,57 (m, 2aF, *o*-C_6F_5), -144,86 (m, aF, *p*-C_6F_5), -159,43 (ü, 2aF, *m*-C_6F_5);

rel. molare Verhältnisse: 9,0 : 12,5 : 1,0/a (a = Anzahl chemisch äquivalenter Fluoratome)

^{19}F-NMR (470,59 MHz, 2. Fraktion in $CDCl_3$, 27 °C):

$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)F$: δ = -127,12 (m, 4F, *o*-C_6F_5), -147,13 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 20,0 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 5,0 Hz, 2F, *p*-C_6F_5), -160,57 (m, 4F, *m*-C_6F_5), -163,43 (quint mit ^{29}Si-Satelliten, $^1J_{(F,Si)}$ = 285,8 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 12,4 Hz, 1F, SiF);

$(C_6F_5)_2SiF_2$: δ = -127,61 (m, 4F, *o*-C_6F_5), -130,67 (m, 2F, SiF_2), -144,06 (t, $^3J_{(F,F)}$ = 19,8 Hz, 2F, *p*-C_6F_5), -159,53 (m, 4F, *m*-C_6F_5); rel. molare Verhältnisse: 45,0 : 1,0

^{1}H-NMR (500,13 MHz, 2. Fraktion in $CDCl_3$, 27 °C):

$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)F$: δ = 7,71 (m, 2H, *o*-C_6H_5), 7,60 (t, m, $^3J_{(H,H)}$ = 6,9 Hz, 1H, *p*-C_6H_5), 7,50 (m, 2H, *m*-C_6H_5)

^{13}C-NMR (125,58 MHz, 2. Fraktion in $CDCl_3$, 27 °C, ^{1}H-entkoppelt):

$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)F$: δ = 149,29 (d, m, $^1J_{(C,F)}$ = 247,8 Hz, C(2,6)-C_6F_5), 144,16 (d, t, t, $^1J_{(C,F)}$ = 259,4 Hz, $^2J_{(C,F)}$ = 13,2 Hz, $^3J_{(C,F)}$ = 6,8 Hz, C(4)-C_6F_5), 137,56 (d, m, $^1J_{(C,F)}$ = 255,3 Hz, C(3,5)-C_6F_5), 104,22 (m, C(1)-C_6F_5), 133,66 (s, C(3,5)-C_6H_5), 132,54 (s, C(4)-C_6H_5), 128,66 (s, C(2,6)-C_6H_5), 128,56 (s, C(1)-C_6H_5)

^{13}C-NMR (125,58 MHz, 2. Fraktion in $CDCl_3$, 27 °C, ^{19}F-entkoppelt):

$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)F$: δ = 149,29 (s, C(2,6)-C_6F_5), 144,17 (s, C(4)-C_6F_5), 137,56 (s, C(3,5)-C_6F_5), 104,22 (s, C(1)-C_6F_5), 133,66 (d, m, $^1J_{(C,H)}$ = 159,6 Hz, C(3,5)-C_6H_5), 132,53 (d, t, $^1J_{(C,H)}$ = 161,6 Hz, $^2J_{(C,H)}$ = 7,6 Hz, C(4)-C_6H_5), 128,66 (d, m, $^1J_{(C,H)}$ = 161,1 Hz, C(2,6)-C_6H_5), 128,64 (m, C(1)-C_6H_5)

^{29}Si-NMR (99,36 MHz, 2. Fraktion in $CDCl_3$, 27 °C, ^{1}H-entkoppelt):

$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)F$: δ = -14,40 (d, m, $^1J_{(C,F)}$ = 286,1 Hz)

IR (2. Fraktion, Flüssigkeitsfilm zwischen KBr-Fenstern):

$\tilde{\nu}$ = 3081 (vw), 3057 (vw), 3032 (vw), 1645 (s), 1594 (w), 1520 (vs), 1471 (vs), 1433 (m), 1384 (s), 1296 (s), 1258 (vw), 1195 (vw), 1124 (s), 1094 (vs), 1028 (w), 997 (w), 974 (vs), 892 (m), 835 (w), 758 (w), 742 (w), 729 (w), 705 (m), 697 (m), 630 (w), 588 (w), 530 (s), 514 (m), 477 (m), 464 (m), 444 (w), 423 (w).

Raman (2. Fraktion): $\tilde{\nu}$ = 3184 (4,2), 3144 (7,8), 3062 (67,3), 2974 (6,3), 2527 (3,9), 1645 (31,3), 1594 (28,2), 1572 (10,2), 1389 (15,5), 1196 (5,6), 1162 (6,3), 1125 (8,1), 1031 (24,7), 999 (100,0), 889 (4,9), 835 (14,8), 706 (17,3), 620 (9,9), 586 (6,2), 514 (5,9), 464 (27,5), 445 (38,0), 396 (38,7), 350 (11,3), 280 (4,9), 236 (6,7), 192 (22,9), 85 (43,0).

4.1.1.2. Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit aHF in Chloroform

Eine Lösung von 25,3 mg $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ (0,049 mmol) in 400 µl Chloroform-d_1 wurde bei -78 °C mit 400 µl aHF (ca. 19.8 mmol) versetzt. Die beiden Phasen wurden bei Raumtemperatur intensiv miteinander vermischt. Nach sieben Tagen wurden die beiden Phasen voneinander getrennt und ^{19}F-NMR-spektrometrisch untersucht.

^{19}F-NMR (75,39 MHz, aHF-Phase, nach 7 Tagen, Na[CF_3COO] als int. Standard, -10 °C):
Außer dem Standardsignal sind keine Signale zu erkennen.

^{19}F-NMR (75,39 MHz, $CDCl_3$-Phase, nach 7 Tagen, C_6F_6 als int. Standard, 35 °C):
$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$: δ = -124,42 (m, 4F, *o*-C_6F_5), -149,50 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 20,0 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 4,4 Hz, 2F, *p*-C_6F_5), -161,03 (m, 4F, *m*-C_6F_5);
$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)F$: δ = -126,88 (m, 4F, *o*-C_6F_5), -146,89 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 19,9 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 5,0 Hz, 2F, *p*-C_6F_5), -160,30 (m, 4F, *m*-C_6F_5), -162,90 (quint, $^4J_{(F,F)}$ = 12,5 Hz, 1F, SiF);
HF: δ = -192,13 (s, 1F);
δ = -130,31 (br, aF, ?); rel. molare Verhältnisse: 4,0 : 1,0 : 4,9 : 1,1/a (a = Anzahl chemisch äquivalenter Fluoratome)

4.1.2. Darstellung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_nCl_{2-n}$ (n = 0, 1)

4.1.2.1. Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Dichlormethan (Stöch. 1,0 : 0,5)

54,0 mg $AlCl_3$ (0,405 mmol) wurden mit einer Lösung von 421,3 mg $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ (0,816 mmol) in 2 ml Dichlormethan versetzt. Während der Reaktion verfärbte sich die Reaktionssuspension von gelb über orange nach rot, und es fand eine Gasentwicklung statt. Nach einer Stunde lag eine dunkelrote Lösung vor, und es konnte ^{19}F-NMR-spektrometrisch eine quantitative Umsetzung zu $(C_6F_5)_2SiCl_2$ beobachtet werden.

Reaktionsverlauf:

	$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$	$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)Cl$	$(C_6F_5)_2SiCl_2$
nach 5 Min. (gelbe Susp.)	86,8 %	13,2 %	-
nach 15 Min. (orange Susp.)	64,4 %	28,9 %	6,7 %
nach 30 Min. (rote Susp.)	14,5 %	53,9 %	31,6 %
nach 35 Min.	5,3 %	57,9 %	36,8 %
nach 50 Min.	-	18,2 %	81,8 %
nach 55 Min.	-	1,4 %	98,6 %
nach 60 Min. (Lsg.)	-	-	100,0 %

Annahme: Σ C_6F_5 = konstant = 100 %; Bestätigung durch Zugabe einer definierten Menge an C_6F_6 (quantitiver ^{19}F-NMR-Standard)

^{19}F-NMR (75,39 MHz, CH_2Cl_2-Susp. nach 30 Min., C_6F_6 als quant. Standard, 35 °C):

$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$: δ = -123,90 (m, 4F, *o*-C_6F_5), -149,61 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 19,8 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 4,5 Hz, 2F, *p*-C_6F_5), -161,08 (m, 4F, *m*-C_6F_5);

$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)Cl$: δ = -125,52 (m, 4F, *o*-C_6F_5), -147,47 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 19,9 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 5,3 Hz, 2F, *p*-C_6F_5), -160,59 (m, 4F, *m*-C_6F_5);

$(C_6F_5)_2SiCl_2$: δ = 126,68 (m, 4F, *o*-C_6F_5), -145,33 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 19,9 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 6,2 Hz, 2F, *p*-C_6F_5), -159,86 (m, 4F, *m*-C_6F_5); Molprozent: 14,5 : 53,9 : 31,6

^{19}F-NMR (75,39 MHz, dunkelrote CH_2Cl_2-Lösung nach 1 h, C_6F_6 als quant. Standard, 35 °C):

$(C_6F_5)_2SiCl_2$: δ = -126,68 (m, 4F, *o*-C_6F_5), -145,33 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 19,9 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 6,2 Hz, 2F, *p*-C_6F_5), -159,86 (m, 4F, *m*-C_6F_5)

4.1.2.2. Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Dichlormethan (Stöch. 1,0 : 0,9)

Eine Suspension von 241,0 mg $AlCl_3$ (1,8 mmol) in 1 ml Dichlormethan-d_2 wurde mit einer Lösung von 1,07 g $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ (2,1 mmol) in 3 ml Dichlormethan versetzt. Während der Reaktion verfärbte sich der Reaktionsansatz von hellgelb über orange nach dunkelrot bis schwarz. Nach 40 Minuten lag eine schwarze Lösung vor. Beim Öffnen des Reaktionsgefäßes entwich ein Gas. Nach drei Stunden wurde das Lösemittel destillativ aus dem Reaktionsansatz entfernt. Der Destillationsrückstand wurde bei 10 hPa destilliert. Bei 100 - 105 °C wurde eine gelbliche Flüssigkeit erhalten. Die Ausbeute an $(C_6F_5)_2SiCl_2$ betrug 622,0 mg (1,4 mmol, 69,4 %).
(Lit.: der Siedepunkt von $(C_6F_5)_2SiCl_2$ beträgt 82 - 84 °C bei 0,4 hPa.[15])

Reaktionsverlauf:

	$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$	$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)Cl$	$(C_6F_5)_2SiCl_2$
nach 20 Min. (orange Susp.)	35,5 %	61,9 %	2,6 %
nach 30 Min. (rote Susp.)	-	25,4 %	74,6 %
nach 40 Min. (schwarze Lsg.)		-	100,0 %

Annahme: Σ C_6F_5 = konstant = 100 %

^{19}F-NMR (470,59 MHz, $CDCl_3$, 27 °C):

$(C_6F_5)_2SiCl_2$: δ = -127,31 (m, 4F, *o*-C_6F_5), -145,56 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 20,1 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 6,2 Hz, 2F, *p*-C_6F_5), -160,06 (m, 4F, *m*-C_6F_5)

^{13}C-NMR (125,58 MHz, $CDCl_3$, 27 °C, ^{1}H-entkoppelt):

$(C_6F_5)_2SiCl_2$: δ = 148,98 (d, m, $^1J_{(C,F)}$ = 251,3 Hz, C(2,6)-C_6F_5), 144,71 (d, t, t, $^1J_{(C,F)}$ = 261,3 Hz, $^2J_{(C,F)}$ = 13,2 Hz, $^3J_{(C,F)}$ = 6,3 Hz, C(4)-C_6F_5), 137,71 (d, m, $^1J_{(C,F)}$ = 256,3 Hz, C(3,5)-C_6F_5), 104,98 (t, m, $^2J_{(C,F)}$ = 24,6 Hz , C(1)-C_6F_5)

^{29}Si-NMR (99,36 MHz, $CDCl_3$, 27 °C, ^{19}F-entkoppelt, INEPTRD J = 28 Hz):

$(C_6F_5)_2SiCl_2$: δ = -12,89 (s)

IR (Flüssigkeitsfilm zwischen KBr-Fenstern): $\tilde{\nu}$ = 2363 (vw), 1701 (vw), 1645 (s), 1589 (w), 1522 (vs), 1471 (vs), 1420 (w), 1387 (s), 1300 (s), 1266 (vw), 1147 (w), 1097 (vs), 1046 (w), 1027 (w), 976 (vs), 758 (m), 730 (m), 635 (s), 598 (s), 589 (s), 558 (s), 522 (s), 486 (m), 445 (w), 424 (s), 333 (s).

4.1.2.3. Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Dichlormethan (Stöch. 1,0 : 5,4)

44,7 mg $AlCl_3$ (0,335 mmol) wurden mit einer Lösung von 31,8 mg $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ (0,062 mmol) in 300 µl Dichlormethan-d_2 versetzt. Es setzte sofort eine heftige Reaktion ein, wobei ein schwarzer Niederschlag ausfiel. Zudem konnte eine Farbveränderung des Reaktionsansatzes von gelb über rot nach schwarz beobachtet werden. Nach 10 Minuten hatte eine vollständige Umsetzung zu $(C_6F_5)_2SiCl_2$ stattgefunden, und nach einem Tag hatte sich aus der Reaktionssuspension eine Lösung gebildet. Beim Öffnen des Reaktionsgefäßes entwich ein saures Gas.

^{19}F-NMR (470,59 MHz, CD_2Cl_2, 27 °C):

$(C_6F_5)_2SiCl_2$: δ = -126,94 (m, 4F, *o*-C_6F_5), -145,50 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 20,1 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 6,3 Hz, 2F, *p*-C_6F_5), -160,05 (m, 4F, *m*-C_6F_5)

^{1}H-NMR (500,13 MHz, CD_2Cl_2, 27 °C):

δ = 10,00 bis 9,50 (m, aH, ?);
δ = 8,70 bis 7,50 (m, bH, ?);
δ = 7,50 bis 6,87 (m, cH, ?);
δ = 5,71 (s, dH, ?);
δ = 5,53 (m, eH, ?);
δ = 5,22 bis 4,40 (m, fH, ?);
δ = 3,24 (m, gH, ?);
δ = 2,91 bis 2,29 (m, hH, ?);
δ = 1,65 bis 0,70 (m, iH ?);
rel. molare Verhältnisse: 10,0/a : 82,0/b : 8,0/c : 1,0/d : 1,0/e : 39,0/f : 1,0/g : 4,0/h : 10,0/i
(a bis i = Anzahl chemisch äquivalenter Wasserstoffatome)

4.1.2.4. Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Chloroform (Stöch. 1,0 : 0,5)

451,3 mg $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ (0,804 mmol) wurden in 2 ml Chloroform gelöst und mit 52,7 mg $AlCl_3$ (0,395 mmol) versetzt. Bei der Reaktion veränderte sich die Farbe der Reaktionssuspension von gelb über rot nach dunkelbraun. Zudem fiel ein schwarzer Niederschlag aus, und es war eine deutliche Gasentwicklung im Reaktionsgefäß zu beobachten. Eine quantitative Umsetzung zu $(C_6F_5)_2SiCl_2$ hatte nach 190 Minuten stattgefunden. Nach einem Tag wurde der Feststoff abgetrennt und im Vakuum vom restlichen Lösemittel befreit; Feststoffmenge: 84,2 mg. Der Feststoff war in Wasser nicht löslich. Nach der Behandlung mit Wasser wurde der Feststoff wieder isoliert, im Vakuum (0,04 hPa) getrocknet und IR-spektrometrisch untersucht.

Reaktionsverlauf:

	$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$	$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)Cl$	$(C_6F_5)_2SiCl_2$
nach 20 Min	5,9 %	67,7 %	26,4 %
nach 30 Min. (orange Susp.)	-	47,1 %	52,9 %
nach 35 Min. (rotbraune Susp.)	-	35,3 %	64,7 %
nach 45 Min. (braune Susp.)	-	29,4 %	70,6 %
nach 55 Min	-	23,5 %	76,5 %
nach 70 Min.	-	17,7 %	82,3 %
nach 85 Min.	-	15,6 %	84,4 %
nach 105 Min.	-	11,4 %	88,6 %
nach 150 Min.	-	2,9 %	97,1 %
nach 175 Min.	-	1,4 %	98,6 %
nach 190 Min.	-	-	100,0 %

Annahme: Σ C_6F_5 = konstant = 100 %; Bestätigung durch Zugabe einer definierten Menge an C_6F_6 (quantitiver ^{19}F-NMR-Standard)

^{19}F-NMR (75,39 MHz, $CHCl_3$-Susp. nach 20 Min., C_6F_6 als quant. Standard, 35 °C):

$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$: δ = -124,20 (m, 4F, *o*-C_6F_5), -149,50 (t, $^3J_{(F,F)}$ = 19,9 Hz, 2F, *p*-C_6F_5), -160,47 (ü, 4F, *m*-C_6F_5);

$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)Cl$: δ = -125,81 (m, 4F, *o*-C_6F_5), -147,39 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 19,9 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 5,2 Hz, 2F, *p*-C_6F_5), -160,47 (ü, 4F, *m*-C_6F_5);

$(C_6F_5)_2SiCl_2$: δ = -126,95 (m, 4F, *o*-C_6F_5), -145,31 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 20,1 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 6,1 Hz, 2F, *p*-C_6F_5), -159,79 (m, 4F, *m*-C_6F_5); Molprozent: 5,9 : 67,7 : 26,4

^{19}F-NMR (75,39 MHz, $CHCl_3$-Susp. nach 190 Min., C_6F_6 als quant. Standard, 35 °C):

$(C_6F_5)_2SiCl_2$: δ = -126,68 (m, 4F, *o*-C_6F_5), -145,33 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 19,9 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 6,2 Hz, 2F, *p*-C_6F_5), -159,86 (m, 4F, *m*-C_6F_5)

IR (abgetr. Feststoff nach Behandlung mit Wasser, KBr-Preßling): $\tilde{\nu}$ = 2967 (w), 2923 (w), 1620 (br, vw), 1466 (vw).

4.1.2.5. Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Chloroform (Stöch. 1,0 : 1,0)

Eine Lösung von 212,8 mg $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ (0,412 mmol) in 2 ml Chloroform wurde mit 54,8 mg $AlCl_3$ (0,411 mmol) versetzt. Während der Reaktion waren die Bildung eines schwarzen Niederschlages und eine deutliche Gasentwicklung zu beobachten. Die Reaktionssuspension verfärbte sich von gelb über rot nach dunkelbraun. Nach 40 Minuten hatte eine quantitative Umsetzung zu $(C_6F_5)_2SiCl_2$ stattgefunden. Eine Gasentwicklung fand immer noch statt. Der gebildete Niederschlag wurde abgetrennt, mit Chloroform gewaschen und im Vakuum getrocknet; Feststoffmenge: 71,3 mg. Danach wurde der Feststoff mit Wasser versetzt (exotherme Reaktion). Aus der resultierenden Suspension wurde der Feststoff wieder abgetrennt, im Vakuum getrocknet und IR-spektrometrisch untersucht.

Reaktionsverlauf:

	$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$	$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)Cl$	$(C_6F_5)_2SiCl_2$
nach 15 Min. (orange Susp.)	46,0 %	43,2 %	10,8 %
nach 30 Min. (braune Susp.)	-	40,0 %	60,0 %
nach 40 Min.	-	-	100,0 %

Annahme: Σ C_6F_5 = konstant = 100 %; Bestätigung durch Zugabe einer definierten Menge an C_6F_6 (quantitiver ^{19}F-NMR-Standard)

^{19}F-NMR (75,39 MHz, $CHCl_3$-Susp. nach 40 Min., C_6F_6 als quant. Standard, 35 °C):
$(C_6F_5)_2SiCl_2$: δ = -127,00 (m, 4F, *o*-C_6F_5), -145,41 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 20,0 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 6,2 Hz, 2F, *p*-C_6F_5), -159,90 (m, 4F, *m*-C_6F_5)

IR (abgetr. Feststoff nach der Behandlung mit Wasser, KBr-Preßling): $\tilde{\nu}$ = 2960 (w), 1938 (w), 1612 (br, vw), 1466 (br, vw).

4.1.2.6. Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Chloroform (Stöch. 1,0 : 5,2)

27,1 mg $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ (0,052 mmol) wurden in 400 µl Chloroform-d_1 gelöst und mit 35,7 mg $AlCl_3$ (0,268 mmol) versetzt. Aus der Reaktionssuspension fiel sofort ein feiner, schwarzer Niederschlag aus. Die Farbe des Reaktionsansatzes wechselte rasch von gelb über rot nach dunkelbraun. Nach einem Tag wurde das Reaktionsgefäß geöffnet, und es entwich ein während der Reaktion gebildetes Gas (Gasüberdruck). Die Mutterlauge wurde vom Feststoff abgetrennt, mit einer wäßrigen $NaHCO_3$-Lösung hydrolysiert und GC-MS-analytisch untersucht. Der Feststoff wurde mit Chloroform gewaschen, getrocknet und IR-spektrometrisch untersucht; Feststoffmenge: 51,2 mg.
Beim Versetzen des Feststoffes mit Wasser entstand in einer exothermen Reaktion eine Suspension. Im ^{19}F-NMR-Spektrum der Suspension waren keine Signale zu erkennen.

Reaktionsverlauf:

	$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$	$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)Cl$	$(C_6F_5)_2SiCl_2$
nach 10 Min. (rote Susp.)	13,3 %	80,0 %	6,7 %
nach 15 Min.	-	-	100,0 %

Annahme: Σ C_6F_5 = konstant = 100 %

^{19}F-NMR (470,59 MHz, $CDCl_3$-Mutterlauge nach 1 Tag, 27 °C):

$(C_6F_5)_2SiCl_2$: δ = -127,16 (m, 4F, *o*-C_6F_5), -145,32 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 20,1 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 6,2 Hz, 2F, *p*-C_6F_5), -159,82 (m, 4F, *m*-C_6F_5)

^{1}H-NMR (500,13 MHz, $CDCl_3$-Mutterlauge nach 1 Tag, 27 °C):

δ = 8,27 (m, aH), 7,91 (m, 2aH), 7,71 (m, 2aH);

C_6H_6: δ = 7,35 (s, 6H);

δ = 1,64 bis 1,42 (m, bH, ?);

δ = 1,25 (s, cH, ?);

δ = 0,98 bis 0,78 (m, dH, ?);

δ = 0,72 (s, eH, ?); rel. molare Verhältnisse: 9,0/a : 1,0 : 7,5/b : 21,0/c : 12,0/d : 13,5/e

(a bis e = Anzahl chemisch äquivalenter Wasserstoffatome)

^{29}Si-NMR (99,36 MHz, $CDCl_3$-Mutterlauge nach 1 Tag, 27 °C):

$(C_6F_5)_2SiCl_2$: δ = -12,99 (m)

GC-MS-Analyse, m/z [M^+] (Elutionzeit in Min.)*

168	C_6F_5H	1,657
244	$(C_6H_5)_3CH$	16,147
260	$(C_6H_5)_3COH$	17,547
254	$C_{20}H_{14}$	20,160

* es konnten nur sehr schwache Signalintensitäten detektiert werden, von denen nur die intensivsten aufgeführt werden

IR (abgetr. Feststoff, KBr-Preßling): $\tilde{\nu}$ = 1639 (br, w), 1475 (vw), 613 (br, vw).

4.1.2.7. Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2/AlCl_3$ (Stöch. 1,0 : 0,9) mit HCl in *n*-Hexan

161,1 mg festes $AlCl_3$ (1,208 mmol) wurden mit einer Lösung von 662,7 mg $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ (1,283 mmol) in 10 ml *n*-Hexan versetzt. In die Reaktionssuspension wurde HCl-Gas eingeleitet. Der Reaktionsverlauf wurde ^{19}F-NMR-spektrometrisch verfolgt. Nach drei Stunden Gaseinleitung wurde ein „Zusammenklumpen" des Feststoffes beobachtet. In die Suspension wurde noch zwei weitere Stunden HCl-Gas eingeleitet. Dabei war ^{19}F-NMR-spektrometrisch fast keine Reaktion mehr zu beobachten. Anschließend wurde der Feststoff von der Mutterlauge abgetrennt, gewaschen, getrocknet (Feststoffmenge: 160,5 mg) und mit Wasser versetzt. Dabei konnte eine exotherme Reaktion beobachtet werden, und es bildete sich eine saure Lösung. Die abgetrennte *n*-Hexan Mutterlauge wurde erneut mit 163,7 mg festem $AlCl_3$ (1,208 mmol) vergesetzt. In die neue Reaktionssuspension wurde HCl-Gas eingeleitet. Nach drei Stunden war wieder ein „Zusammenklumpen" des Feststoffes zu beobachten. Nach einer Gaseinleitungszeit von vier Stunden wurde der Feststoff von der Mutterlauge abgetrennt, gewaschen, getrocknet (Feststoffmenge: 164,3 mg) und mit Wasser versetzt. Dabei fand eine exotherme Reaktion statt, bei der sich eine saure Lösung bildete. Bei der ^{19}F-NMR-spektrometrischen Untersuchung dieser Lösung konnten keine Signale detektiert werden.

Reaktionsverlauf:

	$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$	$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)Cl$	$(C_6F_5)_2SiCl_2$
nach 1 h HCl-Einl.	-	87,5 %	12,5 %
nach 3 h HCl-Einl.[a]	-	55,6 %	44,4 %
nach 5 h HCl-Einl.[b]	-	50,0 %	50,0 %
nach 8 h HCl-Einl.[c]	-	27,3 %	72,7 %
nach 9 h HCl-Einl.	-	26,3 %	73,7 %

Annahme: Σ C_6F_5 = konstant = 100 %

[a] nach drei Stunden lag „zusammengeklumptes"$AlCl_3$ vor

[b] nach fünf Stunden HCl-Einleitung wurde das „zusammengeklumpte"$AlCl_3$ abgetrennt und durch neues ersetzt

[c] nach acht Stunden lag wieder „zusammengeklumptes"$AlCl_3$ vor

^{19}F-NMR (75,4 MHz, *n*-Hexan, ML nach 9 h HCl-Einl., C_6F_6 als int. Standard, 35 °C):

$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)Cl$: δ = -125,25 (m, 4F, *o*-C_6F_5), -147,75 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 19,6 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 5,3 Hz 2F, *p*-C_6F_5), -160,50 (m, 4F, *m*-C_6F_5);

$(C_6F_5)_2SiCl_2$: δ = -126,49 (m, 4F, *o*-C_6F_5), -145,66 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 19,6 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 6,1 Hz, 2F, *p*-C_6F_5), -159,80 (m, 4F, *m*-C_6F_5); rel. molare Verhältnisse: 1,0 : 2,8

4.1.2.8. Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2/AlCl_3$ (Stöch. 1,0 : 3,2) mit HCl in *n*-Hexan

Eine Lösung von 100,5 mg $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ (0,195 mmol) in 2 ml *n*-Hexan wurde mit 82,3 mg $AlCl_3$ (0,617 mmol) versetzt. In die Reaktionssuspension wurde HCl-Gas eingeleitet. Der Reaktionsverlauf wurde ^{19}F-NMR-spektrometrisch verfolgt. Nach beendeter Reaktion wurde der Feststoff von der überstehenden Mutterlauge abgetrennt, mit *n*-Hexan gewaschen, getrocknet und ausgewogen; Feststoffmenge: 82,1 mg.

Reaktionsverlauf:

	$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$	$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)Cl$	$(C_6F_5)_2SiCl_2$
nach 60 Min. HCl-Einl.	-	53,9 %	46,1 %
nach 120 Min. HCl-Einl.	-	11,1 %	88,9 %
nach 150 Min. HCl-Einl.	-	-	100,0 %

Annahme: Σ C_6F_5 = konstant = 100 %

^{19}F-NMR (75,39 MHz, *n*-Hexan, ML nach 150 Min. HCl-Einl., C_6F_6 als int. Standard, 35 °C):

$(C_6F_5)_2SiCl_2$: δ = -126,41 (m, 4F, *o*-C_6F_5), -145,62 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 19,6 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 6,2 Hz 2F, *p*-C_6F_5), -159,79 (m, 4F, *m*-C_6F_5)

4.1.2.9. Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Acetylchlorid (Stöch. 1,0 : 6,0)

Eine Lösung von 32,6 mg $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ (0,063 mmol) in 200 µl Acetylchlorid wurde mit einer Lösung von 50,6 mg $AlCl_3$ (0,380 mmol) in 200 µl Acetylchlorid versetzt. Während der Reaktion verfärbte sich die Reaktionslösung von hellgelb über orange nach schwarz.

Reaktionsverlauf:

	$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$	$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)Cl$	$(C_6F_5)_2SiCl_2$	X
nach 30 Min.	31,3 %	48,2 %	1,2 %	19,3 %
nach 3 h 15 Min.	10,2 %	71,4 %	4,1 %	14,3 %
nach 22 h	9,7 %	73,2 %	4,9 %	12,2 %

Annahme: Σ C_6F_5 = konstant = 100 %; Bestätigung durch Zugabe einer definierten Menge an C_6F_6 (quantitiver ^{19}F-NMR-Standard)

^{19}F-NMR (75,39 MHz, CH_3COCl, nach 22 h, C_6F_6 als quant. Standard, 35 °C):

$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$: δ = -123,56 (ü, 4F, *o*-C_6F_5), -149,57 (m, 2F, *p*-C_6F_5), -160,46 (ü, 4F, *m*-C_6F_5);

$(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)Cl$: δ = -125,34 (m, 4F, *o*-C_6F_5), -147,46 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 19,6 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 5,3 Hz, 2F, *p*-C_6F_5), -160,46 (ü, 4F, *m*-C_6F_5);

$(C_6F_5)_2SiCl_2$: δ = -126,57 (m, 4F, *o*-C_6F_5), -145,45 (t, $^3J_{(F,F)}$ = 19,7 Hz, 2F, *p*-C_6F_5), -160,46 (ü, 4F, *m*-C_6F_5);

X: δ = -123,56 (ü, 4F, *o*-C_6F_5), -148,26 (ü, 2F, *p*-C_6F_5), -160,46 (ü, 4F, *m*-C_6F_5);

Molprozent: 9,7 : 73,2 : 4,9 : 12,2

4.1.3. Darstellung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_nBr_{2-n}$ (n = 0, 1)

4.1.3.1. Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlBr_3$ in 1,2-Dibromethan (Stöch. 1,0 : 0,5)

Eine Lösung von 222,9 mg $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ (0,432 mmol) in 2 ml 1,2-Dibromethan wurde mit einer Lösung von 55,8 mg $AlBr_3$ (0,209 mmol) in 1 ml 1,2-Dibromethan versetzt. Direkt nach Zugabe der $AlBr_3$-Lösung wurde die Bildung eines rotbraunen Niederschlages beobachtet. Zusätzlich fand eine Gasentwicklung statt (Gasüberdruck beim Öffnen des Reaktionsgefäßes, es entwich ein saures Gas). Nach 20 Minuten hatte eine quantitative Umsetzung zu $(C_6F_5)_2SiBr_2$ stattgefunden. Die Abtrennung des gebildeten Niederschlages durch Filtration oder Zentrifugieren war nicht möglich.

^{19}F-NMR (75,39 MHz, 1,2-DBE-Susp. nach 20 Min., C_6F_6 als quant. Standard, 35 °C):
$(C_6F_5)_2SiBr_2$: δ = -126,98 (m, 4F, *o*-C_6F_5), -145,85 (m, 2F, *p*-C_6F_5), -160,06 (m, 4F, *m*-C_6F_5)

4.1.3.2. Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlBr_3$ in 1,2-Dibromethan (Stöch. 1,0 : 1,0)

58,9 mg $AlBr_3$ (0,221 mmol) wurden in 1 ml 1,2-Dibromethan gelöst. Zu dieser Lösung wurde eine Lösung von 113,7 mg $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ (0,220 mmol) in 1 ml 1,2-Dibromethan zugegeben. Direkt nach Zugabe der $AlBr_3$-Lösung wurde die Bildung eines rotbraunen Niederschlages beobachtet. Zusätzlich fand eine Gasentwicklung statt. Nach 10 Minuten hatte eine vollständige Umsetzung zu $(C_6F_5)_2SiBr_2$ stattgefunden. Die Abtrennung des gebildeten Niederschlages durch Filtration oder Zentrifugieren war nicht möglich.

^{19}F-NMR (75,39 MHz, 1,2-DBE-Susp. nach 10 Min., C_6F_6 als quant. Standard, 35 °C):
$(C_6F_5)_2SiBr_2$: δ = -126,98 (m, 4F, *o*-C_6F_5), -145,84 (m, 2F, *p*-C_6F_5), -160,04 (m, 4F, *m*-C_6F_5)

4.2. Umsetzungen von $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ mit Elektrophilen

4.2.1. Darstellungsversuch von $(C_6F_5)_3SiF$

4.2.1.1. Umsetzung von $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ mit aHF in Dichlormethan

710,0 mg $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ (1,2 mmol) wurden in 3 ml eines Gemisches von Dichlormethan und Dichlormethan-d_2 (2 : 1) gelöst und bei -78 °C mit 3 ml aHF (ca. 148,6 mmol) versetzt, wobei sich ein Zwei-Phasen-System ausbildete. Der Reaktionsansatz wurde auf Raumtemperatur erwärmt und die beiden Phasen durch kräftiges Rühren intensiv miteinander vermischt. Nach vier Tagen wurde der Reaktionsansatz im Vakuum (0,04 hPa) bis zur Trockene eingeengt. Der farblose Rückstand wurde in Chloroform-d_1 gelöst und ^{19}F-NMR-spektrometrisch untersucht, wobei nur das Edukt vorlag; Feststoffmenge: 700,0 mg.

^{19}F-NMR (75,39 MHz, $CDCl_3$, 35 °C):

$(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$: δ = -125,78 (m, 6F, *o*-C_6F_5), -147,84 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 20,1 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 4,8 Hz, 3F, *p*-C_6F_5), -160,48 (m, 6F, *m*-C_6F_5)

4.2.2. Darstellung von $(C_6F_5)_3SiCl$

4.2.2.1. Umsetzung von $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ mit $AlCl_3$ in Dichlormethan (Stöch. 1,0 : 0,5)

Eine Suspension von 37,5 mg festem $AlCl_3$ (0,281 mmol) in 1 ml Dichlormethan wurde mit einer Lösung von 344,0 mg $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ (0,567 mmol) in 2 ml Dichlormethan versetzt. Die Reaktionssuspension verfärbte sich während der Reaktion von gelb über dunkelrot nach schwarz. Nach 55 Minuten wurde ^{19}F-NMR-spektrometrisch eine quantitative Umsetzung zu $(C_6F_5)_3SiCl$ beobachtet. Zu diesem Zeitpunkt lag noch eine Suspension vor. Nach einem Tag hatte sich eine Lösung gebildet.

Reaktionsverlauf:

	$(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$	$(C_6F_5)_3SiCl$
nach 10 Min. (orange Susp.)	95,0 %	5,0 %
nach 35 Min.	13,4 %	86,6 %
nach 50 Min.	1,5 %	98,5 %
nach 55 Min. (rote Susp.)	-	100,0 %
nach 1 Tag (schwarze Lsg.)	-	100,0 %

Annahme: Σ C_6F_5 = konstant = 100 %; Bestätigung durch Zugabe einer definierten Menge an C_6F_6 (quantitiver ^{19}F-NMR-Standard)

^{19}F-NMR (75,39 MHz, CH_2Cl_2,schwarze Lösung, C_6F_6 als quant. Standard, 35 °C):

$(C_6F_5)_3SiCl$: δ = -126,69 (m, 6F, *o*-C_6F_5), -145,70 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 19,9 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 5,8 Hz, 3F, *p*-C_6F_5), -159,97 (m, 6F, *m*-C_6F_5)

4.2.2.2. Umsetzung von $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ mit $AlCl_3$ in Dichlormethan (Stöch. 1,0 : 1,2)

Zu einer Suspension von 246,0 mg $AlCl_3$ (1,8 mmol) in 1 ml Dichlormethan-d_2 wurde eine Lösung von 923,0 mg $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ (1,5 mmol) in 6 ml Dichlormethan zugegeben. Die resultierende Suspension wurde bei Raumtemperatur kräftig gerührt. Der Reaktionsansatz verfärbte sich während der Reaktion von gelb nach dunkelrot bis schwarz. Nach einem Tag lag eine Lösung vor. Der Reaktionsverlauf wurde ^{19}F-NMR-spektrometrisch verfolgt.
Nach einem Tag wurde der Reaktionsansatz im Vakuum (0,04 hPa) bis zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wurde zweimal sublimiert (0,04 hPa, 92 °C). Es wurden 700,0 mg (1,2 mmol, 81,6 %) $(C_6F_5)_3SiCl$ erhalten.
Schmelzpunkt $(C_6F_5)_3SiCl$.: 93 - 95 °C
(Lit.: der Schmelzpunkt von $(C_6F_5)_3SiCl$ beträgt 83 - 86 °C[88] bzw. 91 - 93 °C[16], der Siedepunkt wird mit 100 °C bei 0,01 hPa[88] bzw. mit 118 - 120 °C bei 0,03 hPa[88] angegeben.)

Reaktionsverlauf:

	$(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$	$(C_6F_5)_3SiCl$
nach 15 Min. (orange Susp.)	92,2 %	7,8 %
nach 35 Min.	34,8 %	65,2 %
nach 45 Min.	4,8 %	95,2 %
nach 55 Min. (rote Susp.)	-	100,0 %

Annahme: Σ C_6F_5 = konstant = 100 %

^{19}F-NMR (470,59 MHz, $CDCl_3$, 27 °C):

$(C_6F_5)_3SiCl$: δ = -127,40 (m, 6F, *o*-C_6F_5), -145,63 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 20,1 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 5,8 Hz, 3F, *p*-C_6F_5), -159,94 (m, 6F, *m*-C_6F_5)

^{13}C-NMR (125,58 MHz, $CDCl_3$, 27 °C, ^{1}H-entkoppelt):

$(C_6F_5)_3SiCl$: δ = 149,22 (d, m, $^1J_{(C,F)}$ = 248,8 Hz, C(2,6)-C_6F_5), 144,55 (d, t, t, $^1J_{(C,F)}$ = 261,3 Hz, $^2J_{(C,F)}$ = 13,2 Hz, $^3J_{(C,F)}$ = 6,3 Hz, C(4)-C_6F_5), 137,66 (d, m, $^1J_{(C,F)}$ = 255,3 Hz, C(3,5)-C_6F_5), 103,98 (t, $^2J_{(C,F)}$ = 25,2 Hz, C(1)-C_6F_5)

^{29}Si-NMR (99,36 MHz, $CDCl_3$, 27 °C, ^{1}H-entkoppelt):

$(C_6F_5)_3SiCl$: δ = -22,70 (m)

IR (KBr-Preßling): $\tilde{\nu}$ = 1648 (s), 1524 (vs), 1467 (vs), 1382 (s), 1298 (s), 1262 (w), 1143 (m), 1099 (vs), 1028 (m), 972 (vs), 875 (m), 847 (w), 812 (m), 759 (m), 730 (m), 634 (m), 589 (m), 568 (m), 525 (s), 490 (vw), 449 (m), 436 (s), 398 (w), 334 (m), 314 (m), 303 (w).

Raman: $\tilde{\nu}$ = 1646 (44,6), 1394 (17,6), 1383 (16,2), 1146 (6,8), 856 (6,8), 831 (25,7), 587 (77,0), 523 (12,2), 491 (100,0), 447 (63,5), 430 (20,3), 395 (60,8), 333 (6,1), 281 (8,1), 249 (20,3), 234 (12,8), 220 (13,5), 142 (39,9).

4.2.2.3. Umsetzung von $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ mit $AlCl_3$ in Chloroform (Stöch. 1,0 : 0,5)

Eine Suspension von 39,5 mg $AlCl_3$ (0,297 mmol) in 1 ml Chloroform wurde mit einer Lösung von 361,2 mg $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ (0,596 mmol) in 1 ml Chloroform versetzt. Der Reaktionsverlauf wurde ^{19}F-NMR-spektrometrisch verfolgt. Während der Reaktion verfärbte sich der Reaktionsansatz von gelb nach rotbraun. Nach ca. 20 Minuten fiel ein feiner, schwarzer Niederschlag aus. Nach vier Stunden hatte eine quantitative Umsetzung zu $(C_6F_5)_3SiCl$ stattgefunden. Der Feststoff wurde nach einem Tag abgetrennt, mit Chloroform gewaschen und im Vakuum (0,04 hPa) vom restlichen Lösemittel befreit; Feststoffmenge: 63,5 mg. Der Feststoff wurde mit Wasser und konzentrierter Salzsäure (1 : 1) versetzt. Die resultierende Suspension wurde ^{19}F-NMR-spektrometrisch untersucht, wobei keine Signale detektiert werden konnten. Der braune Feststoff wurde daraufhin abgetrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und IR-spektrometrisch untersucht.

Reaktionsverlauf:

	$(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$	$(C_6F_5)_3SiCl$
nach 15 Min. (orange Susp.)	95,9 %	4,1 %
nach 25 Min.	82,2 %	17,8 %
nach 35 Min.	77,8 %	22,2 %
nach 45 Min. (rote Susp.)	57,9 %	42,1 %
nach 55 Min.	51,3 %	48,7 %
nach 75 Min.	47,6 %	52,4 %
nach 90 Min.	22,2 %	77,8 %
nach 125 Min. (braune Susp.)	8,6 %	91,4 %
nach 150 Min.	9,1 %	90,9 %
nach 180 Min.	2,4 %	97,6 %
nach 240 Min.	-	100,0 %

Annahme: Σ C_6F_5 = konstant = 100 %; Bestätigung durch Zugabe einer definierten Menge an C_6F_6 (quantitiver ^{19}F-NMR-Standard)

^{19}F-NMR (75,39 MHz, Susp. nach 4 h, $CHCl_3$, C_6F_6 als quant. Standard, 35 °C):

$(C_6F_5)_3SiCl$: δ = -127,04 (m, 6F, *o*-C_6F_5), -145,54 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 19,8 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 5,5 Hz, 3F, *p*-C_6F_5), -159,89 (m, 6F, *m*-C_6F_5)

IR (Sublimationsrückstand nach Hydrolyse, KBr-Preßling): $\tilde{\nu}$ = 2969 (w), 2933 (w), 1624 (br, w), 1469 (vw).

4.2.2.4. Umsetzung von $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ mit $AlCl_3$ in Chloroform (Stöch. 1,0 : 9,0)

Eine Suspension von 37,3 mg $AlCl_3$ (0,280 mmol) in 200 µl Chloroform-d_1 wurde mit einer Lösung von 18,6 mg $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ (0,031 mmol) in 400 µl Chloroform-d_1 versetzt. Der Reaktionsverlauf wurde ^{19}F-NMR-spektrometrisch verfolgt. Während der Reaktion verfärbte sich der Reaktionsansatz von gelb nach rotbraun und es fiel ein feiner, schwarzer Niederschlag aus. Nach einer Stunde hatte eine quantitative Umsetzung zu $(C_6F_5)_3SiCl$ stattgefunden. Eine vollständige Abtrennung des gebildeten, feinen Niederschlages gelang nicht.

Reaktionsverlauf:

	$(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$	$(C_6F_5)_3SiCl$
nach 10 Min. (orange Susp.)	95,5 %	4,5 %
nach 25 Min. (rote Susp.)	51,1 %	48,9 %
nach 35 Min.	29,3 %	70,7 %
nach 50 Min. (braune Susp.)	9,1 %	90,9 %
nach 55 Min.	2,3 %	97,7 %
nach 60 Min.	-	100,0 %

Annahme: Σ C_6F_5 = konstant = 100 %; Bestätigung durch Zugabe einer definierten Menge an C_6F_6 (quantitiver ^{19}F-NMR-Standard)

^{19}F-NMR (75,39 MHz, Susp. nach 35 Min., $CDCl_3$, C_6F_6 als quant. Standard, 35 °C):

$(C_6F_5)_3SiCl$: δ = -127,26 (m, 6F, *o*-C_6F_5), -145,51 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 20,1 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 5,5 Hz, 3F, *p*-C_6F_5), -159,82 (m, 6F, *m*-C_6F_5);

$(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$: δ = -125,75 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -147,80 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 20,1 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 4,7 Hz, 1F, *p*-C_6F_5), -160,45 (m, 2F, *m*-C_6F_5); Molprozent: 70,7 : 29,3

^{1}H-NMR (80,13 MHz, Susp. nach 43 Min., $CDCl_3$, 35 °C):

δ = 8,70 bis 7,80 (m, aH, ?);

δ = 7,80 bis 6,80 (m, bH, ?);

δ = 1,90 bis 0,50 (m, cH, ?); rel. molare Verh.: 1,0/a : 1,3/b : 1,6/c (a bis c = Anzahl chemisch äquivalenter Wasserstoffatome)

^{19}F-NMR (75,39 MHz, Susp. nach 60 Min., $CDCl_3$, C_6F_6 als quant. Standard, 35 °C):

$(C_6F_5)_3SiCl$: δ = -127,26 (m, 6F, *o*-C_6F_5), -145,51 (t, t, $^{3}J_{(F,F)}$ = 20,1 Hz, $^{4}J_{(F,F)}$ = 5,5 Hz, 3F, *p*-C_6F_5), -159,82 (m, 6F, *m*-C_6F_5)

^{1}H-NMR (80,13 MHz, Susp. nach 65 Min., $CDCl_3$, 35 °C):

δ = 8,65 bis 7,50 (m, aH, ?);

δ = 2,00 bis 0,50 (m, bH, ?); rel. molare Verh.: 1,0/a : 1,4/b (a, b = Anzahl chemisch äquivalenter Wasserstoffatome)

4.2.2.5. Umsetzung von $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)/AlCl_3$ (Stöch. 1,0 : 2,0) mit HCl in *n*-Hexan

52,3 mg $AlCl_3$ (0,392 mmol) wurden mit einer Lösung von 118,9 mg $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ (0,196 mmol) in 10 ml *n*-Hexan versetzt. In die resultierende Suspension wurde HCl-Gas eingeleitet. Der Reaktionsverlauf wurde ^{19}F-NMR-spektrometrisch verfolgt. Nach einer Gaseinleitungszeit von drei Stunden wurde ein „Zusammenklumpen“ des Feststoffes beobachtet. Nach vier Stunden Gaseinleitung wurde der Feststoff abgetrennt, mit *n*-Hexan gewaschen und getrocknet; Feststoffmenge: 51,9 mg.

Reaktionsverlauf:

	$(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$	$(C_6F_5)_3SiCl$
nach 180 Min. HCl-Einleitung[a]	40,7 %	59,3 %
nach 240 Min. HCl-Einleitung	37,9 %	62,1 %

Annahme: Σ C_6F_5 = konstant = 100 %

[a] nach drei Stunden lag „zusammengeklumptes“ $AlCl_3$ vor

^{19}F-NMR (75,4 MHz, n-Hexan, Mutterlauge, C_6F_6 als int. Standard, 35 °C):

$(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$: δ = -125,00 (m, 6F, *o*-C_6F_5), -148,00 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 19,5 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 4,9 Hz, 3F, *p*-C_6F_5), -160,39 (m, 6F, *m*-C_6F_5);

$(C_6F_5)_3SiCl$: δ = -126,71 (m, 6F, *o*-C_6F_5), -145,75 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 19,5 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 5,8 Hz, 3F, *p*-C_6F_5), -159,79 (m, 6F, *m*-C_6F_5); rel. molare Verhältnisse: 1,0 : 1,5

4.2.2.6. Umsetzung von $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)/AlCl_3$ (Stöch. 1,0 : 5,1) mit HCl in *n*-Hexan

100,8 mg $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ (0,166 mmol) wurden in 2,5 ml *n*-Hexan gelöst und mit 111,8 mg $AlCl_3$ (0,839 mmol) umsetzt. In die Reaktionssuspension wurde HCl-Gas eingeleitet und der Reaktionsverlauf ^{19}F-NMR-spektrometrisch verfolgt. Nach beendeter Reaktion wurde der Feststoff abgetrennt, mit *n*-Hexan gewaschen und getrocknet; Feststoffmenge: 112,2 mg.

Reaktionsverlauf:

	$(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$	$(C_6F_5)_3SiCl$
nach 120 Min. HCl-Einleitung	36,4 %	63,6 %
nach 120 Min. HCl-Einl. und 1 Tag Lagerung bei RT	9,4 %	90,6 %
nach weiteren 60 Min. HCl-Einleitung	-	100,0%

Annahme: Σ C_6F_5 = konstant = 100 %

^{19}F-NMR (56,45 MHz, *n*-Hexan, Mutterlauge, 35 °C):

$(C_6F_5)_3SiCl$: δ = -126,5 (m, 6F, *o*-C_6F_5), -145,7 (t, , 3F, *p*-C_6F_5), -159,9 (m, 6F, *m*-C_6F_5)

4.2.3. Darstellung von $(C_6F_5)_3SiBr$

4.2.3.1. Umsetzung von $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ mit $AlBr_3$ in 1,2-Dibromethan (Stöch. 1,0 : 0,5)

Eine Lösung von 121,3 mg $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ (0,200 mmol) in 1 ml 1,2-Dibromethan wurde mit 26,4 mg $AlBr_3$ (0,099 mmol) versetzt, wobei sich eine Lösung bildete. Direkt nach Zusammengabe der Edukte wurde eine Braunfärbung der Reaktionslösung beobachtet. Nach ca. fünf Minuten setzte eine Niederschlagsbildung ein. Der Reaktionsverlauf wurde ^{19}F-NMR-spektrometrisch verfolgt. Nach 90 Minuten hatte eine quantitative Umsetzung zu $(C_6F_5)_3SiBr$ stattgefunden, zusätzlich lag ein rotbrauner, voluminöser Niederschlag vor. Die vollständige Abtrennung des Niederschlags durch Filtration gelang nicht.

Reaktionsverlauf:

	$(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$	$(C_6F_5)_3SiBr$
nach 10 Min.	88,9 %	11,1 %
nach 20 Min.	42,9 %	57,1 %
nach 30 Min.	18,9 %	81,1 %
nach 45 Min.	9,4 %	90,6 %
nach 55 Min.	7,9 %	92,1 %
nach 65 Min.	6,2 %	93,8 %
nach 75 Min.	3,1 %	96,9 %
nach 90 Min.	-	100,0 %

Annahme: Σ C_6F_5 = konstant = 100 %; Bestätigung durch Zugabe einer definierten Menge an C_6F_6 (quantitiver ^{19}F-NMR-Standard)

^{19}F-NMR (75,39 MHz, 1,2-DBE, Susp. nach 90 Min., C_6F_6 als quant. Standard, 35 °C):

$(C_6F_5)_3SiBr$: δ = -127,11 (m, 6F, *o*-C_6F_5), -145,99 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 21,0 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 5,5 Hz, 3F, *p*-C_6F_5), -160,12 (m, 6F, *m*-C_6F_5)

4.2.3.2. Umsetzung von $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ mit $AlBr_3$ in 1,2-Dibromethan (Stöch. 1,0 : 1,0)

647,0 mg $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ (1,1 mmol) wurden in 10 ml 1,2-Dibromethan gelöst. Diese Lösung wurde mit einer Lösung von 302,0 mg $AlBr_3$ (1,1 mmol) in 1 ml 1,2-Dibromethan versetzt. Der Reaktionsansatz wurde bei Raumtemperatur kräftig gerührt. Nach 25 Minuten war die Bildung eines feinen, schwarz-braunen Niederschlages zu beobachten. Während der Reaktion verfärbte sich der Reaktionsansatz von hellbraun nach rotbraun.

Nach drei Stunden intensivem Rühren bei Raumtemperatur wurde der Reaktionsansatz im Vakuum (0,04 hPa) bei 50 °C bis zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wurde sublimiert (0,04 hPa, 110 °C). Die Ausbeute an $(C_6F_5)_3SiBr$ betrug 543,0 mg (0,891 mmol, 83,3 %). Es blieben 308,0 mg eines schwarzen Sublimationsrückstandes zurück. Dieser Rückstand wurde IR-spektrometrisch untersucht und anschließend mit Wasser versetzt. Bei der Hydrolyse fand eine exotherme Reaktion statt, und es bildete sich eine Suspension mit einem hellbraunen Bodensatz. Bei der ^{19}F-NMR-spektrometrischen Untersuchung dieser Suspension konnten keine Signale detektiert werden. Der Feststoff wurde daraufhin abgetrennt, getrocknet und IR-spektrometrisch untersucht.

Schmelzpunkt $(C_6F_5)_3SiBr$: 108 - 110 °C (Lit.: 83 - 85 °C[18] bzw. 103 - 107 °C[89])

Reaktionsverlauf:

	$(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$	$(C_6F_5)_3SiBr$
nach 20 Min.	88,5 %	11,5 %
nach 25 Min.	30,2 %	69,8 %
nach 35 Min.	5,6 %	94,4 %
nach 40 Min.	-	100,0 %

Annahme: Σ C_6F_5 = konstant = 100 %

^{19}F-NMR (470,59 MHz, $CDCl_3$, 27 °C):

$(C_6F_5)_3SiBr$: δ = -126,88 (m, 6F, *o*-C_6F_5), -145,80 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 20,3 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 5,9 Hz, 3F, *p*-C_6F_5), -160,03 (m, 6F, *m*-C_6F_5);

Spuren von Verunreinigungen:

δ = -129,35 (m, 2aF, *o*-C_6F_5), -147,00 (m, aF, *p*-C_6F_5), -160,38 (m, 2aF, *m*-C_6F_5);

(a = Anzahl chemisch äquivalenter Fluoratome)

^{13}C-NMR (125,58 MHz, $CDCl_3$, 27 °C, ^{1}H-entkoppelt):

$(C_6F_5)_3SiBr$: δ = 149,21 (d, m, $^1J_{(C,F)}$ = 248,8 Hz, C(2,6)-C_6F_5), 144,53 (d, t, t, $^1J_{(C,F)}$ = 261,3 Hz, $^2J_{(C,F)}$ = 13,3 Hz, $^3J_{(C,F)}$ = 5,8 Hz, C(4)-C_6F_5), 137,65 (d, m, $^1J_{(C,F)}$ = 255,3 Hz, C(3,5)-C_6F_5), 103,77 (t, $^2J_{(C,F)}$ = 24,2 Hz, C(1)-C_6F_5)

^{29}Si-NMR (99,36 MHz, $CDCl_3$, 27 °C, ^{19}F-entkoppelt, INEPTRD J = 28 Hz):

$(C_6F_5)_3SiBr$: δ = -33,39 (m)

IR (KBr-Preßling): $\tilde{\nu}$ = 1648 (s), 1524 (vs), 1469 (vs), 1381 (s), 1298 (s), 1264 (vw), 1143 (m), 1099 (vs), 1027 (w), 972 (vs), 874 (m), 846 (w), 812 (m), 757 (m), 730 (m), 634 (m), 589 (m), 525 (s), 450 (m), 439 (s), 396 (w), 338 (m), 321 (m).

Raman: $\tilde{\nu}$ = 1645 (61,6), 1393 (22,2), 1383 (22,2), 1146 (6,6), 855 (7,1), 830 (32,8), 630 (5,6), 589 (100,0), 525 (16,2), 510 (45,0), 471 (80,3), 447 (88,9), 429 (31,3), 395 (82,8), 383 (23,2), 349 (7,6), 333 (7,6), 281 (11,1), 233 (21,7), 189 (47,0), 172 (18,2), 135 (30,3), 97 (20,2), 78 (4,0).

IR (Sublimationsrückstand, KBr-Preßling): $\tilde{\nu}$ = 1626 (br, w), 1604 (sh), 1471 (br, vw).

IR (Rückstand nach Hydrolyse, KBr-Preßling): $\tilde{\nu}$ = 2962 (w), 2924 (w), 1626 (br, w), 1461 (vw).

4.2.3.3. Umsetzung von $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ mit $AlBr_3$ in 1,2-Dibromethan (Stöch. 1,0 : 4,1)

Eine Lösung von 37,9 mg $AlBr_3$ (0,142 mmol) in 150 µl 1,2-Dibromethan wurde langsam zu einer Lösung von 20,9 mg $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ (0,035 mmol) in 150 µl 1,2-Dibromethan hinzugegeben. Direkt nach Zugabe der $AlBr_3$-Lösung färbte sich der Reaktionsansatz braun und es bildete sich ein feiner, voluminöser, rotbrauner Niederschlag. ^{19}F-NMR-spektrometrisch ergab sich nach 10 Minuten ein quantitativer Umsatz zu $(C_6F_5)_3SiBr$. Eine Abtrennung des gebildeten Feststoffes war nicht möglich.

^{19}F-NMR (75,39 MHz, 1,2-DBE, Susp. nach 10 Min., C_6F_6 als quant. Standard, 35 °C):
$(C_6F_5)_3SiBr$: δ = -127,19 (m, 6F, *o*-C_6F_5), -146,00 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 21,4 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 5,6 Hz, 3F, *p*-C_6F_5), -160,10 (m, 6F, *m*-C_6F_5)

4.3. Umsetzungen von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ mit Elektrophilen

4.3.1. Darstellung von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_nF_{2-n}$ (n = 0, 1)

4.3.1.1. Umsetzung von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ in Dichlormethan mit aHF

1,25 g $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ (3,4 mmol) wurden in 4 ml eines 3 : 1 Gemisches aus Dichlormethan und Dichlormethan-d_2 gelöst und bei -78 °C mit 2 ml aHF versetzt. Nachdem der Reaktionsansatz auf Raumtemperatur erwärmt worden war, wurden die Dichlormethan- und die aHF-Phase durch intensives Rühren miteinander vermischt. Der Reaktionsverlauf wurde ^{19}F-NMR-spektrometrisch verfolgt, indem der Dichlormethanphase zu definierten Zeitpunkten Proben entnommen wurden. Nach den jeweiligen Messungen wurden die Proben wieder mit dem Hauptansatz vereinigt.

Nach einem Tag wurde der Reaktionsansatz im Vakuum (0,04 hPa) bei -30 °C eingeengt. Anschließend wurde bei Normaldruck eine fraktionierte Destillation durchgeführt. Dabei ergab sich eine Gesamtausbeute an $C_6F_5Si(CH_3)F_2$ von 531,0 mg (2,1 mmol, 62,5 %).
Der Siedepunkt von $C_6F_5Si(CH_3)F_2$ wurde in einer Glaskapillare bestimmt: 150 °C bei 1013 hPa.

Reaktionsverlauf:

	$C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$	$C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)F$	$C_6F_5Si(CH_3)F_2$
nach 35 Min.	78,2 %	21,8 %	-
nach 2 h 15 Min.	2,1 %	70,2 %	27,7 %
nach 3 h 55 Min.	-	51,1 %	48,9 %
nach 6 h 10 Min.	-	30,4 %	69,6 %
nach 8 h 5 Min.	-	19,6 %	81,4 %
nach 9 h 50 Min.	-	14,6 %	85,1 %
nach 23 h 35 Min.	-	-	100,0 %

Annahme: Σ C_6F_5 = konstant = 100 %

^{19}F-NMR (75,39 MHz, CH_2Cl_2/CD_2Cl_2, nach 3 h 55 Min., C_6F_6 als int. Standard, 35 °C):

$C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)F$: δ = -127,80 (ü, 2F, *o*-C_6F_5), -149,75 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 19,7 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 4,3 Hz, 1F, *p*-C_6F_5), -161,31 (m, 2F, *m*-C_6F_5), -162,25 (m, 1F, SiF);

$C_6F_5Si(CH_3)F_2$: δ = -127,80 (ü, 2F, *o*-C_6F_5), -130,47 (m, 2F, SiF), -147,04 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 19,6 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 5,1 Hz, 1F, *p*-C_6F_5), -160,49 (m, 2F, *m*-C_6F_5);

HF: δ = -192,90 (s, 1F); rel. molare Verhältnisse: 1,1 : 1,0 : 1,6

^{19}F-NMR (470,59 MHz, $CDCl_3$, 27 °C):

$C_6F_5Si(CH_3)F_2$: δ = -128,67 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -131,17 (m mit ^{29}Si-Satelliten, $^1J_{(F,Si)}$ = 288,2 Hz, 2F, SiF_2), -147,30 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 19,9 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 5,2 Hz, 1F, *p*-C_6F_5), -160,82 (m, 2F, *m*-C_6F_5);
Spuren von Verunreinigungen:

C_6F_5H: δ = -139,73 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -154,72 (t, $^3J_{(F,F)}$ = 19,9 Hz, 1F, *p*-C_6F_5), -163,12 (m, 2F, *m*-C_6F_5);

δ = -129,49 (m, 2aF, *o*-C_6F_5), -148,69 (m, 1aF, *p*-C_6F_5), -161,24 (m, 2aF, *m*-C_6F_5);

δ = -134,99 (m, bF, ?); (a, b = Anzahl chemisch äquivalenter Fluoratome)

^{1}H-NMR (500,13 MHz, $CDCl_3$, 27 °C):

$C_6F_5Si(CH_3)F_2$: δ = 0,75 (t, t, $^{3}J_{(H,F)}$ = 6,1 Hz, $^{5}J_{(H,F)}$ = 1,5 Hz, 3H, CH_3);

Spuren von Verunreinigungen:

C_6F_5H: δ = 6,96 bis 6,79 (m, 1H);

$(CH_3)_2O$: δ = 2,16 (s, 6H, CH_3);

δ = 0,70 bis 0,40 (m, aH, ?); (a = Anzahl chemisch äquivalenter Wasserstoffatome)

^{13}C-NMR (125,58 MHz, $CDCl_3$, 27 °C, ^{1}H-entkoppelt):

$C_6F_5Si(CH_3)F_2$: δ = 149,34 (d, m, $^{1}J_{(C,F)}$ = 247,8 Hz, C(2,6)), 144,23 (d, t, t, $^{1}J_{(C,F)}$ = 259,3 Hz, $^{2}J_{(C,F)}$ = 13,2 Hz, $^{3}J_{(C,F)}$ = 5,9 Hz, C(4)), 137,47 (d, m, $^{1}J_{(C,F)}$ = 254,8 Hz, C(3,5)), 102,59 (m, C(1)), -2,49 (t, $^{2}J_{(C,F)}$ = 15,7 Hz, CH_3);

Spuren von Verunreinigungen:

δ = 129,64 bis 115,22 (?);

δ = 100,76 (m, ?);

δ = 44,88 bis 13,58 (?)

^{29}Si-NMR (99,36 MHz, $CDCl_3$, 27 °C, ^{1}H-entkoppelt):

$C_6F_5Si(CH_3)F_2$: δ = -17,01 (t, t, d, $^{1}J_{(Si,F)}$ = 288,2 Hz, $^{3}J_{(Si,F)}$ = 6,4 Hz, $^{4}J_{(Si,F)}$ = 3,4 Hz, $^{5}J_{(Si,F)}$ = 1,0 Hz)

IR (Flüssigkeitsfilm zwischen KBr-Fenstern): $\tilde{\nu}$ = 2924 (vw), 2363 (vw), 1649 (s), 1603 (vw), 1586 (vw), 1522 (vs), 1472 (vs), 1407 (w), 1390 (m), 1300 (m), 1276 (m), 1183 (vw), 1125 (w), 1100 (vs), 1073 (w), 1056 (vw), 1024 (w), 977 (vs), 944 (s), 900 (s), 859 (m), 785 (m), 755 (m), 732 (m), 715 (m), 628 (w), 585 (vw), 505 (w), 413 (m), 394 (m), 336 (s).

Raman: $\tilde{\nu}$ = 2988 (26,2), 2918 (91,0), 2795 (4,5), 2540 (3,7), 1649 (18,4), 1411 (5,7), 1389 (10,2), 1277 (3,3), 1144 (4,5), 895 (4,9), 860 (13,9), 716 (3,9), 586 (4,3), 506 (100,0), 445 (35,2), 396 (35,7), 337 (8,2), 280 (5,7), 216 (23,8), 157 (4,1).

4.3.2. Darstellung von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_nCl_{2-n}$ (n = 0, 1)

4.3.2.1. Umsetzung von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Dichlormethan (Stöch. 1,0 : 0,7)

Eine Suspension von 297,0 mg $AlCl_3$ (2,2 mmol) in 1 ml Dichlormethan-d_2 wurde mit einer Lösung von 1,18 g $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ (3,2 mmol) in 3 ml Dichlormethan versetzt. Während der Reaktion verfärbte sich der Reaktionsansatz von gelb nach dunkelrot und die Feststoffmenge nahm ab. Nach 45 Minuten lag eine Lösung vor. Nach einem Tag wurde das Lösemittel abdestilliert. Der verbleibende Rückstand wurde durch eine fraktionierte Destillation im Vakuum bei 10 hPa aufgetrennt. Es ergab sich eine Gesamtausbeute an $C_6F_5Si(CH_3)Cl_2$ von 603,0 mg (2,2 mmol, 66,2 %).
Der Siedepunkt von $C_6F_5Si(CH_3)Cl_2$ wurde in einer Glaskapillare bestimmt: 171 °C bei 1013 hPa (Lit.[90]: 71 °C bei 10 hPh).

Reaktionsverlauf:

	$C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$	$C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)Cl$	$C_6F_5Si(CH_3)Cl_2$
nach 20 Min. (orange Susp.)	34,9 %	63,5 %	1,6 %
nach 30 Min. (rote Susp.)	-	84,0 %	16,0 %
nach 45 Min. (rote Lsg.)	-	-	100,0 %

Annahme: Σ C_6F_5 = konstant = 100 %

^{19}F-NMR (470,59 MHz, $CDCl_3$, 27 °C):

$C_6F_5Si(CH_3)Cl_2$: δ = -127,28 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -147,50 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 20,1 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 5,6 Hz, 1F, *p*-C_6F_5), -160,73 (m, 2F, *m*-C_6F_5);
Spuren von Verunreinigungen:
δ = -128,63 (m, 2aF, *o*-C_6F_5), -148,40 (m, 1aF, *p*-C_6F_5), -161,03 (m, 2aF, *m*-C_6F_5);
(a = Anzahl chemisch äquivalenter Fluoratome)

^{1}H-NMR (500,13 MHz, $CDCl_3$, 27 °C):

$C_6F_5Si(CH_3)Cl_2$: δ = 1,19 (t, $^{5}J_{(H,F)}$ = 2,41 Hz, 3H, CH_3);

Spuren von Verunreinigungen:

δ = 7,41 bis 6,82 (m, aH, ?);

δ = 2,31 bis 2,26 (m, bH, ?);

δ = 0,95 bis 0,76 (m, cH, ?); (a, b, c = Anzahl chemisch äquivalenter Wasserstoffatome)

^{13}C-NMR (125,58 MHz, $CDCl_3$, 27 °C, ^{1}H-entkoppelt):

$C_6F_5Si(CH_3)Cl_2$: δ = 148,78 (d, m, $^{1}J_{(C,F)}$ = 249,1 Hz, C(2,6)), 144,03 (d, t, t, $^{1}J_{(C,F)}$ = 259,3 Hz, $^{2}J_{(C,F)}$ = 13,3 Hz, $^{3}J_{(C,F)}$ = 6,6 Hz, C(4)), 137,54 (d, m, $^{1}J_{(C,F)}$ = 254,3 Hz, C(3,5)), 106,47 (t, t, d, $^{2}J_{(C,F)}$ = 26,6 Hz, $^{3}J_{(C,F)}$ = 3,1 Hz, $^{4}J_{(C,F)}$ = 3,1 Hz , C(1)), 7,92 (t mit ^{29}Si-Satelliten, $^{1}J_{(C,Si)}$ = 75,8 Hz, $^{4}J_{(C,F)}$ = 3,5 Hz, CH_3);

Spuren von Verunreinigungen:

δ = 130,42 bis 125,76 (?);

δ = 24,42 bis 4,84 (?)

^{29}Si-NMR (99,36 MHz, $CDCl_3$, 27 °C, ^{1}H-entkoppelt):

$C_6F_5Si(CH_3)Cl_2$: δ = 10,34 (m)

IR (Flüssigkeitsfilm zwischen KBr-Fenstern): $\tilde{\nu}$ = 1645 (s), 1521 (s), 1473 (vs), 1407 (w), 1386 (m), 1297 (m), 1269 (m), 1143 (vw), 1114 (m), 1096 (vs), 1023 (vw), 977 (s), 857 (vw), 801 (s), 758 (m), 738 (w), 628 (w), 587 (w), 564 (s), 527 (s), 482 (m).

Raman: $\tilde{\nu}$ = 2981 (7,0), 2916 (46,5), 1645 (14,0), 1384 (7,0), 857 (9,3), 587 (37,2), 482 (100,0), 444 (19,8), 394 (18,6), 369 (18,6), 314 (9,3), 234 (16,3), 214 (16,3), 146 (10,5).

4.3.2.2. Umsetzung von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Dichlormethan (Stöch. 1,0 : 1,0)

Eine Suspension von 429,0 mg $AlCl_3$ (3,2 mmol) in 1 ml Dichlormethan-d_2 wurde mit einer Lösung von 1,21 g $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ (3,3 mmol) in 3 ml Dichlormethan versetzt. Während der Reaktion verfärbte sich der Reaktionsansatz von gelb nach dunkelrot. Nach einer Stunde lag eine dunkelrote Lösung vor. ^{19}F-NMR-spektrometrisch wurde eine quantitative Umsetzung zu $C_6F_5Si(CH_3)Cl_2$ beobachtet.

Reaktionsverlauf:

	$C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$	$C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)Cl$	$C_6F_5Si(CH_3)Cl_2$
nach 15 Min. (orange Susp.)	51,9 %	48,1 %	-
nach 25 Min.	3,8 %	80,8 %	15,4 %
nach 30 Min.	-	50,0 %	50,0 %
nach 45 Min. (rote Susp.)	-	-	100,0 %

Annahme: Σ C_6F_5 = konstant = 100 %; Bestätigung durch Zugabe einer definierten Menge an C_6F_6 (quantitiver ^{19}F-NMR-Standard)

^{19}F-NMR (75,39 MHz, Susp. nach 30 Min., CH_2Cl_2/CD_2Cl_2, C_6F_6 als quant. Standard, 35 °C):
$C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)Cl$: δ = -125,97 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -149,58 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 19,9 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 4,7 Hz, 1F, *p*-C_6F_5), -161,38 (m, 2F, *m*-C_6F_5);
$C_6F_5Si(CH_3)Cl_2$: δ = -126,89 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -147,46 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 20,0 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 5,9 Hz, 1F, *p*-C_6F_5), -160,66 (m, 2F, *m*-C_6F_5); Molprozent: 50,0 : 50,0

^{19}F-NMR (75,39 MHz, Lsg. nach 60 Min., CH_2Cl_2/CD_2Cl_2, C_6F_6 als quant. Standard, 35 °C):
$C_6F_5Si(CH_3)Cl_2$: δ = -126,89 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -147,45 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 20,0 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 5,6 Hz, 1F, *p*-C_6F_5), -160,65 (m, 2F, *m*-C_6F_5)

4.3.2.3. Umsetzung von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Chloroform (Stöch. 1,0 : 0,6)

56,1 mg $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ (0,154 mmol) wurden in 200 µl Chloroform-d_1 gelöst und zu einer Suspension von 12,3 mg $AlCl_3$ (0,093 mmol) in 50 µl Chloroform-d_1 zugegeben. Während der Reaktion verfärbte sich der Reaktionsansatz von gelb über rot nach braun. Es fiel ein schwarzer Niederschlag aus. Nach einem Tag wurde der Feststoff abgetrennt, mit Chloroform gewaschen, im Vakuum (0,04 hPa) vom restlichen Lösemittel befreit (Feststoffmenge: 42,6 mg) und mit konzentrierter KOH-Lösung versetzt. Im ^{19}F-NMR-Spektrum der resultierenden Suspension wurden keine Signale detektiert.

Reaktionsverlauf:

	$C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$	$C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)Cl$	$C_6F_5Si(CH_3)Cl_2$
nach 5 Min. (orange Susp.)	30,8 %	38,4 %	30,8 %
nach 1 h 10 Min.	8,5 %	38,0 %	53,5 %
nach 1 Tag (braune Susp.)	-	-	100,0 %

Annahme: Σ C_6F_5 = konstant = 100 %

^{19}F-NMR (75,39 MHz, $CDCl_3$, Susp. nach 1 Tag, C_6F_6 als int. Standard, 35 °C):

$C_6F_5Si(CH_3)Cl_2$: δ = -127,08 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -147,41 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 20,0 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 5,6 Hz, 1F, *p*-C_6F_5), -160,64 (m, 2F, *m*-C_6F_5)

^{1}H-NMR (80,13 MHz, $CDCl_3$, Susp. nach 1 Tag, 35 °C):

$C_6F_5Si(CH_3)Cl_2$: δ = 1,22 (t, $^5J_{(H,F)}$ = 2,4 Hz, 3H, CH_3);

C_6H_6: δ = 7,37 (s, 6H);

Verunreinigung:

δ = 0,80 bis 0,56 (br, aH); rel. molare Verhältnisse: 4,6 : 3,3 : 1,0/a (a = Anzahl chemisch äquivalenter Wasserstoffatome)

4.3.2.4. Umsetzung von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Chloroform (Stöch. 1,0 : 1,5)

Eine Suspension von 18,0 mg $AlCl_3$ (0,135 mmol) in 50 µl Chloroform-d_1 wurde mit einer Lösung von 33,8 mg $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ (0,093 mmol) in 200 µl Chloroform-d_1 versetzt. Während der Reaktion verfärbte sich der Reaktionsansatz von gelb über rot nach dunkelbraun (nach 10 Minuten: rote Suspension, nach einem Tag: dunkelbraune Suspension). Zudem fiel ein schwarzer Niederschlag aus. Nach einem Tag wurde der Feststoff abgetrennt, mit Chloroform gewaschen, im Vakuum (0,04 hPa) vom Lösemittel befreit (Feststoffmenge: 47,4 mg) und mit einer wäßrigen 10%igen H_2O_2-Lösung versetzt. Es fand eine exotherme Reaktion statt. Bei der ^{19}F-NMR-spektrometrischen Untersuchung dieser Suspension wurden keine Signale detektiert.

^{19}F-NMR (75,39 MHz, $CDCl_3$, Susp. nach 1 Tag, C_6F_6 als int. Standard, 35 °C):

$C_6F_5Si(CH_3)Cl_2$: δ = -127,14 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -147,45 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 20,0 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 5,6 Hz, 1F, *p*-C_6F_5), -160,66 (m, 2F, *m*-C_6F_5);

C_6F_5H: δ = -139,41 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -154,40 (t, $^3J_{(F,F)}$ = 19,9 Hz, 1F, *p*-C_6F_5), -162,9 (ü, 2F, *m*-C_6F_5); rel. molare Verhältnisse: 19,0 : 1,0

^{1}H-NMR (80,13 MHz, $CDCl_3$, Susp. nach 1 Tag, 35 °C):

δ = 8,40 bis 7,52 (m, aH, ?);

C_6H_6: δ = 7,34 (s, 6H);

δ = 2,89 (s, bH, ?);

$C_6F_5Si(CH_3)Cl_2$: δ = 1,19 (m, , 3H, CH_3);

δ = 1,00 bis 0,30 (br, cH, ?); rel. molare Verhältnisse: 2/a : 1,3 : 1,0/b : 6,4 : 4,0/c

(a bis c = Anzahl chemisch äquivalenter Wasserstoffatome)

4.3.2.5. Umsetzung von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ mit HCl in *n*-Hexan

253,7 mg $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ (0,696 mmol) wurden in 10 ml *n*-Hexan gelöst. In die Reaktionslösung wurde HCl-Gas eingeleitet. Nach einer Gaseinleitungszeit von zwei Stunden konnte ^{19}F-NMR-spektrometrisch keine Reaktion festgestellt werden.

4.3.2.6. Umsetzung von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2/AlCl_3$ (Stöch. 1,0 : 0,5) mit HCl in *n*-Hexan

524,7 mg $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ (1,440 mmol) wurden in 10 ml *n*-Hexan gelöst und mit 100,0 mg $AlCl_3$ (0,750 mmol) versetzt. In die Reaktionssuspension wurde eine Stunde lang HCl-Gas eingeleitet. Dann wurde der Feststoff abgetrennt, gewaschen und getrocknet; Feststoffmenge: 99,7 mg.

^{19}F-NMR (75,39 MHz, *n*-Hexan, abgetr. Mutterlauge, C_6F_6 als int. Standard, 35 °C):

$C_6F_5Si(CH_3)Cl_2$: δ = -126,53 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -147,64 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 19,6 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 5,5 Hz, 1F, *p*-C_6F_5), -160,53 (m, 2F, *m*-C_6F_5)

4.3.2.7. Umsetzung von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2/AlCl_3$ (Stöch. 1,0 : 2,5) mit HCl in *n*-Hexan

56,9 mg $AlCl_3$ (0,427 mmol) wurden mit einer Lösung von 62,8 mg $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ (0,173 mmol) in 400 µl *n*-Hexan versetzt. In die Reaktionssuspension wurde 15 Minuten lang HCl-Gas eingeleitet.

^{19}F-NMR (75,39 MHz, *n*-Hexan, Susp., C_6F_6 als int. Standard, 35 °C):

$C_6F_5Si(CH_3)Cl_2$: δ = -126,51 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -147,56 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 19,6 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 5,5 Hz, 1F, *p*-C_6F_5), -160,47 (m, 2F, *m*-C_6F_5)

4.3.2.8. Umsetzung von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Acetylchlorid (Stöch. 1,0 : 4,6)

18,8 mg $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ (0,052 mmol) wurden in 200 µl Acetylchlorid (frisch destilliert) gelöst und mit einer Lösung von 31,7 mg $AlCl_3$ (0,238 mmol) in 200 µl Acetylchlorid (frisch destilliert) versetzt. Während der Reaktion verfärbte sich die Reaktionslösung langsam von gelb über braun nach schwarz (nach einer Stunde: braune Lösung, nach drei Tagen: schwarze Lösung).

^{19}F-NMR (75,39 MHz, CH_3COCl, nach 3 Tagen, C_6F_6 als int. Standard, 35 °C):
$C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)Cl$: δ = -125,59 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -149,55 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 19,8 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 6,0 Hz, 1F, *p*-C_6F_5), -161,24 (m, 2F, *m*-C_6F_5);
$C_6F_5Si(CH_3)Cl_2$: δ = -126,65 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -147,55 (t, $^3J_{(F,F)}$ = 19,6 Hz, 1F, *p*-C_6F_5), -160,64 (m, 2F, *m*-C_6F_5);
Verunreinigung:
δ = -151,18 (s, aF, ?);
rel. molare Verhältnisse: 6,5 : 4,0 : 1,0/a (a = Anzahl chemisch äquivalenter Fluoratome)

4.3.2.9. Umsetzung von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Acetylchlorid (Stöch. 1,0 : 7,7)

Eine Lösung von 73,2 mg $AlCl_3$ (0,546 mmol) in 150 µl Acetylchlorid wurde mit einer Lösung von 25,9 mg $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ (0,071 mmol) in 100 µl Acetylchlorid versetzt. Während der Reaktion verfärbte sich die Reaktionslösung langsam von gelb über braun nach schwarz.

Reaktionsverlauf:

	$C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$	$C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)Cl$	$C_6F_5Si(CH_3)Cl_2$
nach 5 Min. (gelbe Lsg.)	-	42,9 %	57,1 %
nach 10 Min.	-	28,6 %	71,4 %
nach 15 Min.	-	13,3 %	86,7 %
nach 20 Min. (braune Lsg.)	-	-	100,0 %

Annahme: Σ C_6F_5 = konstant = 100 %

^{19}F-NMR (75,39 MHz, CH_3COCl, nach 2 Tagen, C_6F_6 als int. Standard, 35 °C):

$C_6F_5Si(CH_3)Cl_2$: δ = -126,76 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -147,54 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 19,7 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 5,6 Hz, 1F, *p*-C_6F_5), -160,66 (m, 2F, *m*-C_6F_5);

Verunreinigung:

δ = -125,33 (br, Hwbr = 37,7 Hz, aF, ?);

rel. molare Verhältnisse: 6,7 : 1,0/a (a = Anzahl chemisch äquivalenter Fluoratome)

4.3.3. Darstellung von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_nBr_{2-n}$ (n = 0, 1)

4.3.3.1. Umsetzung von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ mit $AlBr_3$ in 1,2-Dibromethan (Stöch. 1,0 : 0,5)

1,36 g $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ (3,7 mmol) wurden in 15 ml 1,2-Dibromethan gelöst und mit einer Lösung von 498,0 mg $AlBr_3$ (1,9 mmol) in 10 ml 1,2-Dibromethan versetzt. Es bildete sich sofort ein feiner, schwarz-brauner Niederschlag. Die Reaktion verlief exotherm. Nach 10 Minuten wurde die Reaktionssuspension ^{19}F-NMR-spektrometrisch untersucht, wobei eine vollständige Umsetzung zu $C_6F_5Si(CH_3)Br_2$ beobachtet wurde. Das Lösemittel wurde destillativ aus dem Reaktionsansatz entfernt. $C_6F_5Si(CH_3)Br_2$ wurde durch eine fraktionierte Destillation des Rückstandes bei Normaldruck isoliert. Die Gesamtausbeute an $C_6F_5Si(CH_3)Br_2$ betrug 897,0 mg (2,4 mmol, 65,2 %).

Der Siedepunkt von $C_6F_5Si(CH_3)Br_2$ wurde in einer Glaskapillare bestimmt: 199 °C bei 1013 hPa.

^{19}F-NMR (470,59 MHz, $CDCl_3$, 27 °C):

$C_6F_5Si(CH_3)Br_2$: δ = -126,72 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -147,43 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 20,1 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 5,7 Hz, 1F, *p*-C_6F_5), -160,67 (m, 2F, *m*-C_6F_5)

^{1}H-NMR (500,13 MHz, $CDCl_3$, 27 °C):

$C_6F_5Si(CH_3)Br_2$: δ = 1,51 (t, $^5J_{(H,F)}$ = 3,41 Hz, 3H, CH_3);

Spuren von Verunreinigungen:

δ = 7,11 bis 6,82 (m, aH, ?);

δ = 2,68 bis 2,54 (m, bH, ?);

δ = 1,21 (m, cH, ?); (a bis c = Anzahl chemisch äquivalenter Wasserstoffatome)

^{13}C-NMR (125,58 MHz, $CDCl_3$, 27 °C, ^{1}H-entkoppelt):

$C_6F_5Si(CH_3)Br_2$: δ = 148,63 (d, m, $^1J_{(C,F)}$ = 249,3 Hz, C(2,6)), 144,08 (d, t, t, $^1J_{(C,F)}$ = 259,8 Hz, $^2J_{(C,F)}$ = 13,2 Hz, $^3J_{(C,F)}$ = 5,9 Hz, C(4)), 137,51 (d, m, $^1J_{(C,F)}$ = 254,8 Hz, C(3,5)), 106,90 (t, t, d, $^2J_{(C,F)}$ = 26,2 Hz, $^3J_{(C,F)}$ = 3,2 Hz, $^4J_{(C,F)}$ = 3,2 Hz, C(1)), 10,77 (t, $^4J_{(C,F)}$ = 3,7 Hz, CH_3);
Spuren von Verunreinigungen:
δ = 144,24 (s, ?);
δ = 129,98 bis 124,78 (?);
δ = 28,84 (s, ?);
δ = 15,62 (s, ?)

^{29}Si-NMR (99,36 MHz, Produkt in $CDCl_3$, 27 °C, ^{1}H-entkoppelt, INEPTRD):

$C_6F_5Si(CH_3)Br_2$: δ = -6,71 (t, t, ,d , $^3J_{(Si,F)}$ = 6,5 Hz, $^4J_{(Si,F)}$ = 3,2 Hz, $^5J_{(Si,F)}$ = 1,2 Hz)

IR (Flüssigkeitsfilm zwischen KBr-Fenstern): $\tilde{\nu}$ = 2969 (vw), 2932 (vw, sh), 2916 (vw), 1644 (s), 1611 (vw), 1588 (vw), 1521 (vs), 1468 (vs), 1403 (w), 1384 (m), 1296 (m), 1264 (m), 1143 (w), 1092 (vs), 1033 (vw), 1020 (w), 976 (vs), 854 (w), 805 (s), 796 (s), 754 (m), 732 (m), 626 (vw), 586 (w), 508 (m), 464 (s), 444 (w), 421 (s).

Raman: $\tilde{\nu}$ = 2980 (25,0), 2913 (100,0), 1644 (25,0), 1383 (25,0), 853 (35,7), 732 (21,4), 586 (67,9), 508 (58,9), 445 (35,7), 421 (85,7), 393 (35,7), 350 (76,8), 294 (64,3), 278 (23,2), 209 (14,3), 199 (17,9), 170 (57,1).

4.4. Umsetzungen von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ mit Elektrophilen

4.4.1. Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2/AlCl_3$ mit HCl in Chloroform

156,5 mg $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ (0,399 mmol) wurden in 2 ml Chloroform-d_1 gelöst und mit 29,5 mg $AlCl_3$ (0,221 mmol) versetzt. In die Reaktionssuspension wurde eine Stunde lang HCl-Gas eingeleitet. Dann wurde die Mutterlauge vom Feststoff abgetrennt und ^{19}F-NMR-spektrometrisch untersucht. Der Feststoff wurde mit Chloroform gewaschen und im Vakuum vom Lösemittel befreit (0,04 hPa); Feststoffmenge: 29,1 mg.

^{19}F-NMR (75,39 MHz, $CDCl_3$, Mutterlauge nach HCl-Einleitung, 35 °C):

$(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$: δ = -128,35 (m, 4F, *o*-C_6F_5), -151,05 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 19,8 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 4,0 Hz 2F, *p*-C_6F_5), -161,91 (ü, 4F, *m*-C_6F_5);

$C_6F_5Si(CH_3)_2Cl$: δ = -127,80 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -150,40 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 19,8 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 4,5 Hz 1F, *p*-C_6F_5), -161,91 (ü, 2F, *m*-C_6F_5);

C_6F_5H: δ = -139,69 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -154,69 (t, $^3J_{(F,F)}$ = 20,6 Hz, 1F, *p*-C_6F_5), -163,11 (m, 2F, *m*-C_6F_5); rel. molare Verhältnisse: 1,0 : 1,2 : 1,9

^{1}H-NMR (80,13 MHz, $CDCl_3$, Mutterlauge nach HCl-Einleitung, 35 °C):

$(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$: δ = 0,80 (ü, 6H, CH_3)*;

$C_6F_5Si(CH_3)_2Cl$: δ = 0,80 (ü, 6H, CH_3);

$Cl_2Si(CH_3)_2$: δ = 0,80 (ü, 6H, CH_3)**;

C_6F_5H: δ = 6,91 (m, 1H)

* Lit.: δ = 0,82 ppm in CCl_4[8]

** Lit.: δ = 0,78 ppm in CCl_4[8]

4.4.2. Umsetzungen von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ mit $AlCl_3$ in Chloroform

4.4.2.1. Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ mit $AlCl_3$ in Chloroform (Stöch. 1,0 : 0,3)

98,7 mg $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ (0,252 mmol) wurden in 400 µl Chloroform-d_1 gelöst und mit 11,2 mg $AlCl_3$ (0,084 mmol) versetzt. Dabei entstand eine Suspension. Während der Reaktion verfärbte sich die Mutterlauge langsam von farblos nach braun. Der Feststoff nahm eine dunkelbraune Färbung an. Nach 13 Tagen wurde die Mutterlauge vom Feststoff abgetrennt und GC-MS-analytisch untersucht. Der abgetrennnte Feststoff wurde mit Chloroform gewaschen und im Vakuum (0,04 hPa) getrocknet. Es ergab sich eine Feststoffmenge von 19,4 mg. Der Feststoff wurde mit 200 µl Wasser versetzt. Dabei war eine exotherme Reaktion zu beobachten, und ein Teil des Feststoffes ging in Lösung. Der restliche feine, hellbraune Feststoff konnte auch durch Zugabe von 100 µl konzentrierter HCl-Lösung nicht gelöst werden. Bei einer ^{19}F-NMR-spektrometrischen Untersuchung dieser Suspension konnten keine Signale detektiert werden. Der Feststoff wurde daraufhin von der Mutterlauge abgetrennt, mit Wasser gewaschen, im Vakuum (0,04 hPa) getrocknet und IR-spektrometrisch untersucht.

<u>^{19}F-NMR (75,39 MHz, $CDCl_3$-Susp. nach 13 Tagen, 35 °C):</u>

$(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$: δ = -128,45 (m, 4F, *o*-C_6F_5), -151,11 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 19,7 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 4,0 Hz 2F, *p*-C_6F_5), -162,00 (ü, 4F, *m*-C_6F_5);

$C_6F_5Si(CH_3)_2Cl$: δ = -127,84 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -150,47 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 19,8 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 4,5 Hz 1F, *p*-C_6F_5), -162,00 (ü, 2F, *m*-C_6F_5);

C_6F_5H: δ = -139,72 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -154,74 (t, $^3J_{(F,F)}$ = 20,0 Hz, 1F, *p*-C_6F_5), -163,17 (m, 2F, *m*-C_6F_5);

$C_6F_5CDCl_2$: δ = -141,34 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -151,87 (ü, 1F, *p*-C_6F_5), -162,00 (ü, 2F, *m*-C_6F_5);

rel. molare Verhältnisse: 30,0 : 9,0 : 9,0 : 1,0

^{1}H-NMR (80,13 MHz, $CDCl_3$-Susp. nach 13 Tagen, 35 °C):

$(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$: δ = 0,80 (ü, 6H, CH_3)*;

$C_6F_5Si(CH_3)_2Cl$: δ = 0,80 (ü, 6H, CH_3);

$Cl_2Si(CH_3)_2$: δ = 0,80 (ü, 6H, CH_3)**;

C_6F_5H: δ = 6,90 (m, 1H)

* Lit.: δ = 0,82 ppm in CCl_4[8]

** Lit.: δ = 0,78 ppm in CCl_4[8]

GC-MS-Analyse, m/z [M^+] (Elutionszeit in Min.):

128	[$Cl_2Si(CH_3)_2$]	(1,59)
168	[C_6F_5H]	(1,67)
251	[$C_6F_5CDCl_2$]	(4,40)
260	[$C_6F_5Si(CH_3)_2Cl$]	(4,92)
392	[$(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$]	(9,73)
466	[$(C_6F_5Si(CH_3)_2)_2O$]	(11,37)
424	?	(13,32)
333	?	(15,80)

IR (Feststoff nach Hydrolyse, KBr-Preßling):

$\tilde{\nu}$ = 2490 (br, vw), 1633 (br, w), 838 (br, vw), 597 (br, w).

4.4.2.2. Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ mit $AlCl_3$ in Chloroform (Stöch. 1,0 : 1,9)

35,6 mg $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ (0,091 mmol) wurden in 400 µl Chloroform-d_1 gelöst und mit 22,4 mg $AlCl_3$ (0,168 mmol) versetzt. Dabei entstand eine Suspension. Während der Reaktion verfärbte sich die Mutterlauge langsam von farblos nach braun. Der Feststoff verfärbte sich von hellgelb nach dunkelbraun. Nach 13 Tagen wurde die Mutterlauge vom Feststoff abgetrennt und GC-MS-analytisch untersucht. Der abgetrennnte Feststoff wurde mit Chloroform

gewaschen und im Vakuum (0,04 hPa) getrocknet. Es ergab sich eine Feststoffmenge von 27,8 mg. Beim Versetzen des Feststoffes mit 200 µl Wasser war eine exotherme Reaktion zu beobachten, und ein Teil des Feststoffes ging in Lösung. Zurück blieb ein feiner, hellbrauner Feststoff, der auch durch Zugabe von 100 µl konzentrierter HCl-Lösung nicht gelöst werden konnte. Bei einer ^{19}F-NMR-spektrometrischen Untersuchung der Suspension konnten keine Signale detektiert werden. Daraufhin wurde der Feststoff von der überstehenden Mutterlauge abgetrennt, mit Wasser gewaschen, im Vakuum (0,04 hPa) getrocknet und IR-spektrometrisch untersucht.

^{19}F-NMR (75,39 MHz, $CDCl_3$-Susp. nach 13 Tagen, 35 °C):

$(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$: δ = -128,33 (m, 4F, *o*-C_6F_5), -150,84 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 19,8 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 3,9 Hz 2F, *p*-C_6F_5), -161,76 (ü, 4F, *m*-C_6F_5);

$C_6F_5Si(CH_3)_2Cl$: δ = -127,70 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -150,21 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 19,9 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 4,5 Hz 1F, *p*-C_6F_5), -161,76 (ü, 2F, *m*-C_6F_5);

C_6F_5H: δ = -139,54 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -154,50 (t, $^3J_{(F,F)}$ = 20,0 Hz, 1F, *p*-C_6F_5), -162,93 (m, 2F, *m*-C_6F_5);

$C_6F_5CDCl_2$: δ = -141,22 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -151,63 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 20,8 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 3,6 Hz, 1F, *p*-C_6F_5), -161,76 (ü, 2F, *m*-C_6F_5);

$(C_6F_5Si(CH_3)_2)_2O$: δ = -140,43 (m, 4F, *o*-C_6F_5), -152,41 (t, $^3J_{(F,F)}$ = 20,9 Hz, 2F, *p*-C_6F_5), -161,76 (ü, 4F, *m*-C_6F_5); rel. molare Verhältnisse: 14,0 : 14,0 : 14,0 : 6,0 : 1,0

^{1}H-NMR (80,13 MHz, $CDCl_3$-Susp. nach 13 Tagen, 35 °C):

$(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$: δ = 0,79 (ü, 6H, CH_3)*;

$C_6F_5Si(CH_3)_2Cl$: δ = 0,79 (ü, 6H, CH_3);

$Cl_2Si(CH_3)_2$: δ = 0,79 (ü, 6H, CH_3)**;

$(C_6F_5Si(CH_3)_2)_2O$: δ = 0,79 (ü, 6H, CH_3);

C_6F_5H: δ = 6,90 (m, 1H)

* Lit.: δ = 0,82 ppm in CCl_4[8]

** Lit.: δ = 0,78 ppm in CCl_4[8]

GC-MS-Analyse, m/z [M^+] (Elutionszeit in Min.):

128	[$Cl_2Si(CH_3)_2$]	(1,60)
168	[C_6F_5H]	(1,70)
251	[$C_6F_5CDCl_2$]	(4,41)
260	[$C_6F_5Si(CH_3)_2Cl$]	(4,92)
285	?	(9,04)
383	[$(C_6F_5)_2CDCl$]	(9,50)
392	[$(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$]	(9,74)
466	[$(C_6F_5Si(CH_3)_2)_2O$]	(11,43)
515	?	(11,68)
424	?	(13,39)
333	?	(15,87)

IR (Feststoff nach Hydrolyse, KBr-Preßling):
$\tilde{\nu}$ = 2489 (br, vw), 1633 (br, w), 837 (br, vw), 597 (br, w).

4.4.3. Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ mit $AlBr_3$ in Brom (Stöch. 1,0 : 0,6)

56,8 mg $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ (0,145 mmol) wurden in 300 µl Brom gelöst und mit 23,3 mg $AlBr_3$ (0,087 mmol) versetzt. Die resultierende Reaktionslösung wurde ^{19}F- und ^{1}H-NMR-spektrometrisch untersucht. Für die ^{1}H-NMR-Messung wurden der Lösung zusätzlich 50 µl Chloroform-d_1 als interner NMR-Standard zugesetzt.

^{19}F-NMR (75,39 MHz, Br_2, nach 15 Min., C_6F_6 als int. Standard, 35 °C):
C_6F_5Br: δ = -133,11 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -154,77 (t, $^3J_{(F,F)}$ = 21,3 Hz, 1F, *p*-C_6F_5), -160,81 (m, 2F, *m*-C_6F_5)

^{1}H-NMR (80,13 MHz, Br_2, nach 15 Min., $CDCl_3$ als int. Standard, 35 °C):
$Br_2Si(CH_3)_2$: δ = 0,85 (s, 6H, CH_3)

4.4.4. Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ mit Br_2

34,0 mg $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ (0,087 mmol) wurden in 300 µl Brom gelöst. Der Reaktionsverlauf wurde ^{19}F-NMR-spektrometrisch verfolgt.

^{19}F-NMR (75,39 MHz, Br_2, nach 8 Tagen, C_6F_6 als int. Standard, 35 °C):
$(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$: δ = -128,91 (m, 4F, *o*-C_6F_5), -150,67 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 20,6 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 3,8 Hz, 2F, *p*-C_6F_5), -161,52 (m, 4F, *m*-C_6F_5);
C_6F_5Br: δ = -133,16 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -154,70 (ü, 1F, *p*-C_6F_5), -160,75 (m, 2F, *m*-C_6F_5);
C_6F_5H: δ = -139,24 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -154,70 (ü, 1F, *p*-C_6F_5), -162,90 (ü, 2F, *m*-C_6F_5);
Molprozent: 78,6 : 17,1 : 4,3

4.4.5. Umsetzungen von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ mit $AlBr_3/Br_2$ in 1,2-Dibromethan

4.4.5.1. Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ mit $AlBr_3/Br_2$ in 1,2-Dibromethan (Stöch. 1,0 : 0,6 : 0,9)

Eine Lösung von 32,3 mg $AlBr_3$ (0,121 mmol) in 200 µl 1,2-Dibromethan wurde mit 28,8 mg Br_2 (0,180 mmol) versetzt. Diese Lösung wurde mit einer Lösung von 74,7 mg $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ (0,191 mmol) in 200 µl 1,2-Dibromethan versetzt. Der Reaktionsverlauf wurde ^{19}F-NMR-spektrometrisch verfolgt.

^{19}F-NMR (56,45 MHz, 1,2-DBE, nach 4 h 30 Min., C_6F_6 als int. Standard, 35 °C):
C_6F_5Br: δ = -133,4 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -154,9 (ü, 1F, *p*-C_6F_5), -161,1 (m, 2F, *m*-C_6F_5);
C_6F_5H: δ = -139,6 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -154,9 (ü, 1F, *p*-C_6F_5), -162,9 (ü, 2F, *m*-C_6F_5);
Molprozent: 77,1 : 22,9

4.4.5.2. Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ mit $AlBr_3/Br_2$ in 1,2-Dibromethan (Stöch. 1,0 : 0,6 : 3,1)

Eine Lösung von 51,6 mg $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ (0,132 mmol) in 200 µl 1,2-Dibromethan wurde zu 19,5 mg $AlBr_3$ (0,073 mmol) gegeben. Die Reaktionslösung verfärbte sich innerhalb einer Stunde von farblos nach braun. Der Reaktionsverlauf wurde ^{19}F-NMR-spektrometrisch verfolgt.
Nach einer Stunde wurde die Reaktionslösung mit 65,2 mg Br_2 (0,408 mmol) versetzt. Der Reaktionsverlauf wurde weiter ^{19}F-NMR-spektrometrisch verfolgt.

^{19}F-NMR (75,39 MHz, 1,2-DBE, vor Br_2-Zugabe, C_6F_6 als quant. Standard, 35 °C):
$(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$: δ = -128,36 (m, 4F, *o*-C_6F_5), -151,03 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 20,6 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 3,8 Hz 2F, *p*-C_6F_5), -161,86 (ü, 4F, *m*-C_6F_5);
$C_6F_5Si(CH_3)_2Br$: δ = -127,65 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -150,04 (t, $^3J_{(F,F)}$ = 20,7 Hz, 1F, *p*-C_6F_5), -161,86 (m, 2F, *m*-C_6F_5);
C_6F_5H: δ = -139,52 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -154,52 (t, $^3J_{(F,F)}$ = 21,7 Hz, 1F, *p*-C_6F_5), -162,90 (ü, 2F, *m*-C_6F_5); Molprozent: 90,0 : 5,0 : 5,0

^{19}F-NMR (75,39 MHz, 1,2-DBE, 30 Min. nach Br_2-Zugabe, C_6F_6 als quant. Standard, 35 °C):
C_6F_5Br: δ = -133,37 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -155,03 (t, $^3J_{(F,F)}$ = 21,6 Hz, 1F, *p*-C_6F_5), -161,03 (m, 2F, *m*-C_6F_5);
C_6F_5H: δ = -139,53 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -154,52 (t, $^3J_{(F,F)}$ = 20,8 Hz, 1F, *p*-C_6F_5), -162,90 (ü, 2F, *m*-C_6F_5); Molprozent: 93,0 : 7,0

4.4.5.3. Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ mit $AlBr_3/Br_2$ in 1,2-Dibromethan (Stöch. 1,0 : 1,8 : 0,5)

Zu einer Lösung von 65,5 mg $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ (0,167 mmol) in 200 µl 1,2-Dibromethan wurde eine Lösung von 82,1 mg $AlBr_3$ (0,308 mmol) und 12,7 mg Br_2 (0,080 mmol) in 300 µl 1,2-Dibromethan zugesetzt.

^{19}F-NMR (56,45 MHz, 1,2-DBE, nach 3 Tagen, C_6F_6 als quant./int. Standard, 35 °C):

$(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$: δ = -128,2 (m, 4F, *o*-C_6F_5), -150,9 (m, 2F, *p*-C_6F_5), -161,6 (ü, 4F, *m*-C_6F_5);

$C_6F_5Si(CH_3)_2Br$: δ = -127,6 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -149,9 (ü, 1F, *p*-C_6F_5), -161,6 (m, 2F, *m*-C_6F_5);

C_6F_5Br: δ = -133,2 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -154,6 (ü, 1F, *p*-C_6F_5), -161,6 (ü, 2F, *m*-C_6F_5);

C_6F_5H: δ = -139,4 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -154,6 (ü, 1F, *p*-C_6F_5), -162,9 (ü, 2F, *m*-C_6F_5);

Molprozent: 23,4 : 12,8 : 38,3 : 15,5

4.5. Darstellung und Stabilität von $C_6F_5SiF_3$

4.5.1. Umsetzung von $C_6F_5SiCl_3$ mit aHF in Dichlormethan bei -40 °C

251,3 mg $C_6F_5SiCl_3$ (0,834 mmol) wurden in 200 µl Dichlormethan gelöst und bei -40 °C mit 350 µl aHF versetzt. Dabei bildeten sich zwei Phasen aus. Die beiden Phasen wurden drei Stunden bei -40 °C miteinander vermischt, wobei ständig ein Schutzgasstrom über das offene Reaktionsgefäß geleitet wurde, um das sich bildende HCl-Gas abzutransportieren. Nach drei Stunden wurden die beiden Phasen voneinander getrennt und ^{19}F-NMR-spektrometrisch untersucht. Beide Phasen wurden bei -78 °C gelagert und nach fünf Tagen erneut ^{19}F-NMR-spektrometrisch vermessen. Dabei zeigte sich keine Veränderung.

Aus den ^{19}F-NMR-Spektren ergab sich eine Ausbeute an $C_6F_5SiF_3$ von 90,8 % in der Dichlormethan-Phase und von 10,3 % in der aHF-Phase (die Berechnung erfolgte jeweils über die Zugabe eines quantitativen NMR-Standards: F113 in der Dichlormethan-Phase, $Na[CF_3CO_2]$ in der aHF-Phase).

^{19}F-NMR (75,39 MHz, CH_2Cl_2, F113/F11 als quant./int. Standard, -40 °C):

$C_6F_5SiF_3$: δ = -125,02 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -133,67 (t mit ^{29}Si-Satelliten, $^1J_{(F,Si)}$ = 248,2 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 10,2 Hz, 3F, SiF_3), -142,42 (t, $^3J_{(F,F)}$ = 19,8 Hz, 1F, *p*-C_6F_5), -158,58 (m, 2F, *m*-C_6F_5)

^{19}F-NMR (75,39 MHz, aHF, $Na[CF_3CO_2]/C_6F_6$ als quant./int. Standard, -40 °C):

$C_6F_5SiF_3$: δ = -124,79 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -142,96 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 18,6 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 6,1 Hz, 1F, *p*-C_6F_5), -158,98 (m, 2F, *m*-C_6F_5), kein SiF_3-Signal

4.5.2. Umsetzungen von $C_6F_5Si(OCH_2CH_3)_3$

4.5.2.1. Umsetzung von $C_6F_5Si(OCH_2CH_3)_3$ mit aHF bei -50 °C

169,7 mg $C_6F_5Si(OCH_2CH_3)_3$ (0,514 mmol) wurden bei -50 °C mit 250 µl aHF versetzt. Dabei bildeten sich zwei Phasen. Nach drei Stunden bei -50 °C war eine deutliche Abnahme des Volumens der unteren, organischen Phase zu erkennen. Der Reaktionsansatz wurde drei Tage bei -78 °C gelagert. Dann wurde die aHF-Phase bei -50 °C von der unteren Phase abgetrennt und ^{19}F-NMR-spektrometrisch untersucht. Die untere Phase wurde in 150 µl Dichlormethan aufgenommen und ebenfalls ^{19}F-NMR-spektrometrisch vermessen. Aus den ^{19}F-NMR-Spektren ergaben sich folgende Ausbeuten (die Berechnung erfolgte jeweils über die Zugabe eines quantitativen NMR-Standards: F113 in der Dichlormethan-Phase, $Na[CF_3CO_2]$ in der aHF-Phase):

Ausbeute an $C_6F_5SiF_3$: 7,8 % in der Dichlormethan-Phase, 26,3 % in der aHF-Phase;

Ausbeute an C_6F_5H : 22,1 % in der Dichlormethan-Phase, 40,9 % in der aHF-Phase.

Die separierten Proben wurden 13 Tage bei -78 °C gelagert und dann erneut ^{19}F-NMR-spektrometrisch vermessen:

Ausbeute an $C_6F_5SiF_3$: 7,2 % in der Dichlormethan-Phase, 23,3 % in der aHF-Phase;

Ausbeute an C_6F_5H : 20,4 % in der Dichlormethan-Phase, 46,7 % in der aHF-Phase.

^{19}F-NMR (56,45 MHz, CH_2Cl_2, F113 als quant. Standard, -50 °C):

$C_6F_5SiF_3$: δ = -124,0 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -134,5 (br, nur 2F, „SiF_3"), -142,8 (t, 1F, *p*-C_6F_5), -159,1 (m, 2F, *m*-C_6F_5);

C_6F_5H: δ = -139,5 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -154,8 (t, 1F, *p*-C_6F_5), -163,1 (m, 2F, *m*-C_6F_5);

HF: δ = -186,9 (br, 1F); rel. molare Verhältnisse: 1,0 : 3,3 : 2,0

^{19}F-NMR (56,45 MHz, aHF, $Na[CF_3CO_2]$ als quant. Standard, -50 °C):

$C_6F_5SiF_3$: δ = -123,4 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -141,5 (t, 1F, *p*-C_6F_5), -157,7 (m, 2F, *m*-C_6F_5), kein SiF_3-Signal;

C_6F_5H: δ = -137,2 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -153,2 (t, 1F, *p*-C_6F_5), -161,4 (m, 2F, *m*-C_6F_5); rel. molare Verhältnisse: 1,3 : 1,0

^{19}F-NMR (75,39 MHz, CH_2Cl_2, nach 13 Tagen, F113/F11 als quant./int. Standard, -50 °C):

$C_6F_5SiF_3$: δ = -124,87 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -133,09 (m, 3F, SiF_3), -141,79 (t, $^3J_{(F,F)}$ = 20,2 Hz, 1F, *p*-C_6F_5), -158,08 (m, 2F, *m*-C_6F_5);

C_6F_5H: δ = -138,72 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -153,85 (t, $^3J_{(F,F)}$ = 20,2 Hz, 1F, *p*-C_6F_5), -162,03 (m, 2F, *m*-C_6F_5);

HF: δ = -187,62 (br, 1F);

Verunreinigung:

δ = -138,45 (ü, 2aF, *o*-C_6F_5), -150,05 (m, 1aF, *p*-C_6F_5), -160,82 (ü, 2aF, *m*-C_6F_5);

rel. molare Verhältnisse: 3,0 : 8,5: 15,0 : 1,0/a (a = Anzahl chemisch äquivalenter Fluoratome)

^{19}F-NMR (75,39 MHz, aHF, nach 13 Tagen, $Na[CF_3CO_2]$ als quant. Standard, -50 °C):

$C_6F_5SiF_3$: δ = -124,54 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -129,32 (br, Hwbr = 199,6 Hz, 6F, „SiF_3 + xF"), -142,61 (t, $^3J_{(F,F)}$ = 18,8 Hz, 1F, *p*-C_6F_5), -158,42 (m, 2F, *m*-C_6F_5);

C_6F_5H: δ = -138,16 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -154,04 (t, $^3J_{(F,F)}$ = 19,3 Hz, 1F, *p*-C_6F_5), -162,06 (m, 2F, *m*-C_6F_5); rel. molare Verhältnisse: 1,0 : 2,0

4.5.2.2. Umsetzung von $C_6F_5Si(OCH_2CH_3)_3$ in Dichlormethan mit aHF bei -50 °C

91,5 mg $C_6F_5Si(OCH_2CH_3)_3$ (0,277 mmol) wurden in 100 µl Dichlormethan gelöst und bei -50 °C mit 300 µl aHF versetzt. Dabei bildeten sich zwei Phasen, die bei -50 °C drei Stunden intensiv vermischt wurden. Anschließend wurde der Reaktionsansatz bei -78 °C gelagert. Nach vier Tagen wurde der Reaktionsansatz auf -50 °C erwärmt, die beiden Phasen wurden voneinander getrennt und ^{19}F-NMR-spektrometrisch untersucht. Dabei ergaben sich aus den ^{19}F-NMR-Spektren folgende Ausbeuten (die Berechnung erfolgte durch Zugabe eines quantitativen NMR-Standards: F113 in der Dichlormethan-Phase, NH_4BF_4 in der aHF-Phase):

Ausbeute an $C_6F_5SiF_3$: 48,5 % in der Dichlormethan-Phase, 30,1 % in der aHF-Phase;

Ausbeute an C_6F_5H : 9,1 % in der Dichlormethan-Phase, 15,1 % in der aHF-Phase.

Nach den Messungen wurden die Proben 21 Tage bei -78 °C gelagert und dann erneut ^{19}F-NMR-spektrometrisch untersucht:

Ausbeute an $C_6F_5SiF_3$: 43,6 % in der Dichlormethan-Phase, 16,9 % in der aHF-Phase;

Ausbeute an C_6F_5H : 11,4 % in der Dichlormethan-Phase, 24,1 % in der aHF-Phase.

^{19}F-NMR (75,39 MHz, CH_2Cl_2, F113 als quant. Standard, -50 °C):

$C_6F_5SiF_3$: δ = -124,93 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -133,29 (m, 3F, SiF_3), -142,03 (t, $^3J_{(F,F)}$ = 19,6 Hz, 1F, *p*-C_6F_5), -158,30 (m, 2F, *m*-C_6F_5);

C_6F_5H: δ = -138,68 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -154,02 (t, $^3J_{(F,F)}$ = 19,6 Hz, 1F, *p*-C_6F_5), -162,22 (m, 2F, *m*-C_6F_5);

HF: δ = -191,36 (br, Hwbr = 199,6 Hz, 1F); rel. molare Verhältnisse: 5,3 : 1,0 : 13,2

^{19}F-NMR (75,39 MHz, aHF, NH_4BF_4 als quant. Standard, -50 °C):

$C_6F_5SiF_3$: δ = -124,86 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -128,97 (br, Hwbr = 228,6 Hz, 3F, SiF_3), -141,94 (t, $^3J_{(F,F)}$ = 18,7 Hz, 1F, *p*-C_6F_5), -157,81 (m, 2F, *m*-C_6F_5);

C_6F_5H: δ = -137,67 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -153,33 (t, $^3J_{(F,F)}$ = 18,5 Hz, 1F, *p*-C_6F_5), -161,50 (m, 2F, *m*-C_6F_5); rel. molare Verhältnisse: 2,0 : 1,0

^{19}F-NMR (75,39 MHz, CH_2Cl_2, nach 21 Tagen, F113/F11 als quant./int. Standard, -50 °C):

$C_6F_5SiF_3$: δ = -124,87 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -133,31 (t mit ^{29}Si-Satelliten, $^1J_{(F,Si)}$ = 248,5 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 10,1 Hz, 3F, SiF_3), -142,04 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 20,5 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 6,3 Hz, 1F, *p*-C_6F_5), -158,28 (m, 2F, *m*-C_6F_5);

C_6F_5H: δ = -138,70 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -153,97 (t, $^3J_{(F,F)}$ = 19,9 Hz, 1F, *p*-C_6F_5), -162,18 (m, 2F, *m*-C_6F_5);

HF: δ = -188,36 (br); rel. molare Verhältnisse: 11,0 : 3,0 : 1,0

^{19}F-NMR (75,39 MHz, aHF, nach 21 Tagen, NH_4BF_4 als quant. Standard, -50 °C):

$C_6F_5SiF_3$: δ = -124,54 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -129,48 (br, Hwbr = 189,6 Hz, 6F, „SiF_3 + xF“), -142,61 (t, t, $^3J_{(F,F)}$ = 18,8 Hz, $^4J_{(F,F)}$ = 6,7 Hz, 1F, *p*-C_6F_5), -158,52 (m, 2F, *m*-C_6F_5);

C_6F_5H: δ = -138,34 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -154,13 (t, $^3J_{(F,F)}$ = 19,0 Hz, 1F, *p*-C_6F_5), -162,17 (m, 2F, *m*-C_6F_5); rel. molare Verhältnisse: 1,0 : 1,4

4.5.2.3. Umsetzung von $C_6F_5Si(OCH_2CH_3)_3$ mit Ethanol in aHF bei -40 °C

210,0 mg $C_6F_5Si(OCH_2CH_3)_3$ (0,636 mmol) wurden bei -40 °C mit einer Lösung von 58,5 mg Ethanol (1,3 mmol) in 200 µl aHF versetzt. Beim Schütteln der Probe bildete sich eine Lösung, die ^{19}F-NMR-spektrometrisch vermessen wurde. Nachdem die Reaktionslösung 60 Minuten bei -40 °C gerührt worden war, wurde sie erneut ^{19}F-NMR-spektrometrisch untersucht.

^{19}F-NMR (56,45 MHz, aHF, nach 10 Minuten, -40 °C):

$C_6F_5SiF_3$: δ = -124,3 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -142,8 (t, 1F, *p*-C_6F_5), -158,6 (m, 2F, *m*-C_6F_5), kein SiF_3-Signal;

C_6F_5H: δ = -137,8 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -154,0 (t, 1F, *p*-C_6F_5), -162,1 (m, 2F, *m*-C_6F_5); rel. molare Verhältnisse: 1,0 : 4,0

^{19}F-NMR (56,45 MHz, aHF, nach 60 Minuten, -40 °C):

$C_6F_5SiF_3$: δ = -124,5 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -142,7 (t, 1F, *p*-C_6F_5), -158,7 (m, 2F, *m*-C_6F_5), kein SiF_3-Signal;

C_6F_5H: δ = -138,0 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -154,0 (t, 1F, *p*-C_6F_5), -162,0 (m, 2F, *m*-C_6F_5); rel. molare Verhältnisse: 1,0 : 35,0

4.5.3. Stabilität von $C_6F_5SiF_3$

4.5.3.1. Umsetzung von $C_6F_5SiF_3$ mit Ethanol in aHF

25,0 mg $C_6F_5SiF_3$ (0,099 mmol) wurden bei -40 °C mit einer Lösung von 110 µl Ethanol (1,9 mmol) in 300 µl aHF versetzt. Danach wurde die Probe drei Tage bei -78 °C gelagert und dann sechs Stunden bei -10 °C gerührt. Aus den ^{19}F-NMR-Spektren ergaben sich folgende Ausbeuten (die Berechnung erfolgte nach Zugabe von $Na[CF_3CO_2]$ als quantitativem NMR-Standard):

Ausbeute an $C_6F_5SiF_3$: 14,2 % , Ausbeute an C_6F_5H: 85,6 %.

^{19}F-NMR (75,39 MHz, aHF, $Na[CF_3CO_2]$ als quant. Standard, -40 °C):

$C_6F_5SiF_3$: δ = -123,78 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -129,90 (br, Hwbr = 226,2 Hz, 6F, „SiF_3 + xF"), -142,02 (t, $^3J_{(F,F)}$ = 18,9 Hz, 1F, *p*-C_6F_5), -157,86 (m, 2F, *m*-C_6F_5);

C_6F_5H: δ = -137,44 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -153,30 (t, $^3J_{(F,F)}$ = 18,9 Hz, 1F, *p*-C_6F_5), -161,30 (m, 2F, *m*-C_6F_5); rel. molare Verhältnisse: 1,0 : 6,0

4.5.3.2. Stabilität von $C_6F_5SiF_3$ in aHF

36,4 mg $C_6F_5SiF_3$ (0,144 mmol) wurden bei -40 °C mit 300 µl aHF versetzt. Anschließend wurde die Probe drei Tage bei -78 °C gelagert, sechs Stunden bei -10 °C gerührt und dann ^{19}F-NMR-spektrometrisch vermessen. Es konnte keine Solvolyse von $C_6F_5SiF_3$ festgestellt werden.

4.6. Weitere Untersuchungen zur Chemie fluorierter Arylsilane

4.6.1. Versuche zur Fluor-Aryl-Substitution an und mit $C_6F_5SiF_3$

4.6.1.1. Versuch zur Fluor-Aryl-Substitution an $C_6F_5SiF_3$ mit $(C_6F_5)_2Cd$

99,1 mg $(C_6F_5)_2Cd$ (0,222 mmol) wurden in 300 µl Dichlormethan gelöst und mit einer Lösung von 28,4 mg $C_6F_5SiF_3$ (0,113 mmol) in 50 µl Dichlormethan versetzt. Nach einer Reaktionszeit von vier Tagen konnte ^{19}F-NMR-spektrometrisch keine Umsetzung detektiert werden.

4.6.1.2. Umsetzung von $C_6F_5SiF_3$ mit $BF_3{\cdot}CH_3CN$ in Acetonitril

17,3 mg $C_6F_5SiF_3$ (0,069 mmol) wurden in 50 µl Acetonitril gelöst und mit einer Lösung von 19,4 mg $BF_3{\cdot}CH_3CN$ (0,178 mmol) in 100 µl Acetonitril versetzt. Nach drei Stunden und 30 Minuten war ^{19}F-NMR-spektrometrisch keine Reaktion zwischen $C_6F_5SiF_3$ und $BF_3{\cdot}CH_3CN$ zu beobachten.

4.6.1.3. Umsetzung von $C_6F_5SiF_3$ mit $AsF_5{\cdot}CH_3CN$ in Acetonitril

Eine Lösung von 42,9 mg $AsF_5{\cdot}CH_3CN$ (0,203 mmol) in 100 µl Acetonitril wurde mit einer Lösung von 54,4 mg $C_6F_5SiF_3$ (0,216 mmol) in 100 µl Acetonitril versetzt. ^{19}F-NMR-spektrometrisch konnte über einen Zeitraum von vier Tagen keine Reaktion beobachtet werden.

4.6.1.4. Umsetzung von $C_6F_5SiF_3$ mit $AsF_5{\cdot}CH_3CN$ in aHF bei -30 °C

44,2 mg $C_6F_5SiF_3$ (0,175 mmol) wurden bei -30 °C in 200 µl aHF gelöst und mit 28,3 mg $AsF_5{\cdot}CH_3CN$ (0,134 mmol) versetzt.

<u>^{19}F-NMR (56,45 MHz, aHF, vor $AsF_5{\cdot}CH_3CN$-Zugabe, -30 °C):</u>

$C_6F_5SiF_3$: δ = -124,2 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -132,9 (br, Hwbr = 394,8 Hz, nur 2F, „SiF_3“), -142,9 (t, 1F, *p*-C_6F_5), -158,9 (m, 2F, *m*-C_6F_5)

<u>^{19}F-NMR (56,45 MHz, aHF, nach $AsF_5{\cdot}CH_3CN$-Zugabe, -30 °C):</u>

$C_6F_5SiF_3$: δ = -124,6 (m, 2F, *o*-C_6F_5), -133,2 (m, 3F, SiF_3), -142,9 (t, 1F, *p*-C_6F_5), -159,1 (m, 2F, *m*-C_6F_5);
es ist kein AsF_5 oder $[AsF_6]^-$-Signal zu erkennen.

4.6.2. Darstellung von (*o*-$CF_3C_6H_4)_2Cd$

13,59 g *o*-$CF_3C_6H_4Br$ (60,4 mmol) wurden mit 70 ml Diethylether versetzt, auf 0 °C abgekühlt und langsam mit 29 ml (62,4 mmol) einer 1,6 molaren Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan umgesetzt. Nach zwei Stunden bei 0 °C und 30 Minuten bei Raumtemperatur wurden dem Reaktionsansatz 5,55 g $CdCl_2$ (30,3 mmol) zugesetzt. Der Ansatz wurde weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann zwei Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde der Reaktionsansatz im Vakuum (0,04 hPa) bis zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wurde sublimiert (0,04 hPa, 120 °C). Zur weiteren Reinigung wurde das Sublimat mit *n*-Hexan gewaschen und nochmals sublimiert (0,04 hPa, 90 °C). Die Ausbeute an (*o*-$CF_3C_6H_4)_2Cd$ betrug 5,31 g (0,132 mol, 43,7 %).
Schmelzpunkt (*o*-$CF_3C_6H_4)_2Cd$.: 174 - 175 °C (Lit.: 168 °C[73])
C-Gehalt : 41,73 % (41,76 %)
H-Gehalt : 2,04 % (2,00 %)
Cd-Gehalt: 28,70 % (27,92 %)

^{19}F-NMR (470,59 MHz, CD_2Cl_2, 27 °C):
(*o*-$CF_3C_6H_4)_2Cd$: δ = -62,07 (s mit $^{111\text{ und }113}$Cd-Satelliten*), $J_{(F,Cd)}$ = 37,1 Hz, 6F, CF_3);
δ = -62,47 (s mit $^{111\text{ und }113}$Cd-Satelliten*), $J_{(F,Cd)}$ = 50,1 Hz, 2F, „eingerastete“ CF_3-Gruppe), -63,22 (s, 4F, „eingerastete“ CF_3-Gruppe); rel. molare Verhältnisse: 6,7 : 1,0

*) die Satellitensignale von ^{111}Cd und ^{113}Cd sind überlagert

^{19}F-NMR (470,59 MHz, CD_3CN, 27 °C):
(*o*-$CF_3C_6H_4)_2Cd$: δ = -60,64 (s, 6F, CF_3)

^{1}H-NMR (500,13 MHz, CD_2Cl_2,27 °C):
(*o*-$CF_3C_6H_4)_2Cd$: δ = 7,82 (m, 2H, *m*-H), 7,76 (m, 2H, *o′*-H), 7,59 (t, $^3J_{(H,H)}$ = 7,0 Hz, 2H, *p*-H), 7,48 (t, m, $^3J_{(H,H)}$ = 7,7 Hz, 2H, *m′*-H)

^{1}H-NMR (500,13 MHz, CD_3CN, 27 °C):

(*o*-$CF_3C_6H_4)_2Cd$: δ = 7,93 (m, verbreiterter Signalfuß, 2H, *m*-H), 7,65 (m, 2H, *o′*-H), 7,50 (t, $^{3}J_{(H,H)}$ = 7,3 Hz, 2H, *p*-H), 7,35 (t, m, $^{3}J_{(H,H)}$ = 7,6 Hz, 2H, *m′*-H)

^{13}C-NMR (125,58 MHz, CD_2Cl_2, 27 °C, ^{1}H-entkoppelt):

(*o*-$CF_3C_6H_4)_2Cd$: δ = 151,46 (qu, $^{3}J_{(C,F)}$ = 8,7 Hz, C(1)), 139,44 (s, verbreiteter Signalfuß, C(6)), 137,91 (qu, $^{2}J_{(C,F)}$ = 28,0 Hz, C(2)), 131,19 (s mit $^{111\text{ und }113}$Cd-Satelliten*), $^{3}J_{(C,Cd)}$ = 49,0 Hz, C(5)), 128,16 (s, C(4)), 126,02 (qu, $^{1}J_{CF}$ = 271,6 Hz, CF_3), 125,34 (s mit $^{111\text{ und }113}$Cd-Satelliten*), $^{3}J_{(C,Cd)}$ = 35,4 Hz, C(3))

*) die Satellitensignale von ^{111}Cd und ^{113}Cd sind überlagert

^{13}C-NMR (125,58 MHz, CD_3CN, 27 °C, ^{1}H-entkoppelt):

(*o*-$CF_3C_6H_4)_2Cd$: δ = 157,63 (br, C(1)), 140,80 (s, C(6)), 138,53 (qu, $^{2}J_{(C,F)}$ = 27,1 Hz, C(2)), 130,96 (s, C(5)), 127,22 (s, C(4)), 127,03 (qu, $^{1}J_{CF}$ = 271,1 Hz, CF_3), 124,88 (s, C(3))

^{113}Cd-NMR (110,94 MHz, 0,2 M-Lösung in CD_2Cl_2/CH_2Cl_2, 27 °C):

(*o*-$CF_3C_6H_4)_2Cd$: δ = 333,27 (m)

^{113}Cd-NMR (110,94 MHz, 0,5 M-Lösung in CD_3CN/CH_3CN, 27 °C):

(*o*-$CF_3C_6H_4)_2Cd$: δ = 338,97 (br, Hwbr = 724,3 Hz)

IR (KBr-Preßling): $\tilde{\nu}$ = 3070 (w), 3060 (w), 1982 (vw), 1947 (vw), 1875 (vw), 1839 (vw), 1736 (vw), 1667 (vw), 1610 (vw), 1583 (w), 1562 (vw), 1471 (w), 1438 (w), 1430 (w), 1417 (w), 1318 (s), 1307 (s), 1256 (m), 1169 (m), 1145 (vs), 1112 (vs), 1095 (vs), 1085 (vs), 1031 (m), 1023 (m), 993 (w), 956 (w), 887 (w), 780 (s), 729 (m), 676 (m), 642 (w), 595 (w), 489 (w), 437 (m), 371 (w), 326 (w), 302 (w).

Raman: $\tilde{\nu}$ = 3120 (5,1), 3092 (8,9), 3068 (38,0), 1583 (17,7), 1540 (7,9), 1306 (10,1), 1250 (4,8), 1185 (5,1), 1025 (59,5), 771 (19,9), 673 (13,3), 638 (16,8), 413 (10,8), 359 (32,6), 738 (8,9), 176 (100,0), 160 (54,4), 135 (66,5), 90 (44,3).

MS (70 eV, 80 °C), m/z (%): 406 / 404 / 403 / 402 / 401 / 400 [5,9 / 24,6 / 12,4 / 21,1 / 11,7 / 9,9 M^+], 261 / 259 / 258 / 257 / 256 [7,8 / 32,0 / 15,2 / 28,0 / 14,6 $C_7H_4CdF_3^+$], 145 [82,0 $C_7H_4F_3^+$], 126 [81,1 $C_7H_4F_2^+$], 114 / 112 [4,8 / 3,8 Cd^+], 107 [100,0 $C_7H_4F^+$], 96 [15,5 $C_6H_5F^+$], 75 [21,3 $C_6H_3^+$], 69 [17,5 CF_3^+], 50 [13,2 CF_2^+], 44 [5,5 C_2HF^+], 39 [3,6 $C_3H_3^+$].

4.6.3. ^{19}F-NMR-spektrometrisches Verhalten von (*o*-$CF_3C_6H_4)_2Cd$ bei verschiedenen Temperaturen

4.6.3.1. (*o*-$CF_3C_6H_4)_2Cd$ in Dichlormethan

24,2 mg (*o*-$CF_3C_6H_4)_2Cd$ (0,050 mmol) wurden in 600 µl eines Gemisches aus Dichlormethan und Dichlormethan-d_2 (1 : 1) gelöst, auf -78 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur gelagert. Beim Abkühlen der Probe auf -78 °C entstand eine Suspension. Nach einem Tag Lagerung bei -78 °C wurde die Probe bei verschiedenen Temperaturen ^{19}F-NMR-spektrometrisch untersucht. Die erste Messung wurde bei -80 °C durchgeführt, dann wurde die Probe stündlich um 10 °C erwärmt.

^{19}F-NMR (75,4 MHz, CH_2Cl_2/CD_2Cl_2, C_6F_6 als int. Standard)

Temperatur	δ/ppm (CF_3)	rel. molare Verh.	
-80 °C	-62,66 (s mit $^{111\text{ und }113}$Cd-Satelliten$^{*)}$, $J_{(Cd,F)}$ = 33,9 Hz, 6F);	1,5	Susp.
	-63,03 (s, 2F), -63,47 (s, 4F), eingerastete „CF_3-Gruppe“	1,0	
-70 °C	-62,59 (s mit $^{111\text{ und }113}$Cd-Satelliten$^{*)}$, $J_{(Cd,F)}$ = 36,0 Hz, 6F);	3,1	Susp.
	-63,00 (s, 2F), -63,44 (s, 4F), eingerastete „CF_3-Gruppe“	1,0	
-60 °C	-62,53 (s mit $^{111\text{ und }113}$Cd-Satelliten$^{*)}$, $J_{(Cd,F)}$ = 34,5 Hz, 6F);	3,7	Susp.
	-62,92 (s, 2F), -63,41 (s, 4F), eingerastete „CF_3-Gruppe“	1,0	
-50 °C	-62,47 (s mit $^{111\text{ und }113}$Cd-Satelliten$^{*)}$, $J_{(Cd,F)}$ = 35,1 Hz, 6F);	7,8	Susp.
	-62,84 (s, 2F), -63,39 (s, 4F), eingerastete „CF_3-Gruppe“	1,0	
-40 °C	-62,44 (s mit $^{111\text{ und }113}$Cd-Satelliten$^{*)}$, $J_{(Cd,F)}$ = 35,8 Hz, 6F);	8,9	Susp.
	-62,81 (s, 2F), -63,39 (s, 4F), eingerastete „CF_3-Gruppe“	1,0	

$^{*)}$ die Satellitensignale von ^{111}Cd und ^{113}Cd sind überlagert

^{19}F-NMR (75,4 MHz, CH_2Cl_2/CD_2Cl_2, C_6F_6 als int. Standard, Fortsetzung)

Temperatur	δ/ppm (CF_3)	rel. molare Verh.	
-30 °C	-62,38 (s mit $^{111\text{ und }113}$Cd-Satelliten*), $J_{(Cd,F)}$ = 36,1 Hz, 6F);	9,9	Susp.
	-62,73 (s, 2F), -63,36 (s, 4F), eingerastete „CF_3-Gruppe“	1,0	
-20 °C	-62,33 (s mit $^{111\text{ und }113}$Cd-Satelliten*), $J_{(Cd,F)}$ = 36,4 Hz, 6F);	10,9	Susp.
	-62,68 (s, 2F), -63,34 (s, 4F), eingerastete „CF_3-Gruppe“	1,0	
-10 °C	-62,28 (s mit $^{111\text{ und }113}$Cd-Satelliten*), $J_{(Cd,F)}$ = 36,7 Hz, 6F);	14,2	Susp.
	-62,63 (s, 2F), -63,32 (s, 4F), eingerastete „CF_3-Gruppe“	1,0	
- 1 °C	-62,23 (s mit $^{111\text{ und }113}$Cd-Satelliten*), $J_{(Cd,F)}$ = 36,9 Hz, 6F);	15,1	Lsg.
	-62,59 (s, 2F), -63,31 (s, 4F), eingerastete „CF_3-Gruppe“	1,0	
35 °C	-62,08 (s mit $^{111\text{ und }113}$Cd-Satelliten*), $J_{(Cd,F)}$ = 37,9 Hz, 6F);	16,7	Lsg.
	-62,40 (s, 2F), -63,25 (s, 4F), eingerastete „CF_3-Gruppe“	1,0	

*) die Satellitensignale von ^{111}Cd und ^{113}Cd sind überlagert

4.6.3.2. (*o*-$CF_3C_6H_4)_2$Cd in Acetonitril

167,9 mg (*o*-$CF_3C_6H_4)_2$Cd (0,417 mmol) wurden in 900 µl eines Gemisches aus Acetonitril und Acteonitril-d_3 (1 : 1) gelöst und auf -78 °C abgekühlt (Probe wurde fest). Nach einen Tag bei -78 °C wurde die Probe auf -40 °C erwärmt. Die Lösung wurde ^{19}F-NMR-spektrometrisch untersucht. Danach wurde die Lösung stündlich um 10 °C bis auf Raumtemperatur erwärmt

^{19}F-NMR (75,4 MHz, CH_3CN/CD_3CN):

Temperatur	δ/ppm (CF_3)
-40 °C	-60,82 (s mit $^{111\text{ und }113}$Cd-Satelliten*), $J_{(Cd,F)}$ = 25,3 Hz)
-30 °C	-60,79 (s mit $^{111\text{ und }113}$Cd-Satelliten*), $J_{(Cd,F)}$ = 25,1 Hz)
-20 °C	-60,67 (s mit $^{111\text{ und }113}$Cd-Satelliten*), $J_{(Cd,F)}$ = 24,7 Hz)
-10 °C	-60,65 (s mit verbreitertem Signalfuß)
35 °C	-60,64 (s)

*) die Satellitensignale von ^{111}Cd und ^{113}Cd sind überlagert

4.6.4. Umsetzung von (*o*-$CF_3C_6H_4)_2Cd$ mit $SiCl_4$ in Dichlormethan

14,1 mg $SiCl_4$ (0,083 mmol) wurden mit einer Lösung von 67,0 mg (*o*-$CF_3C_6H_4)_2Cd$ (0,166 mmol) in 900 µl Dichlormethan versetzt. Nach einem Tag waren Spuren eines farblosen Feststoffes im Reaktionsgefäß zu erkennen. Diese Suspension wurde ^{19}F-NMR-spektrometrisch untersucht.

^{19}F-NMR (56,45 MHz, CH_2Cl_2, 35 °C)

(*o*-$CF_3C_6H_4)_2Cd$: δ = -62,4 (s, 6F, CF_3);

$CF_3C_6H_5$: -63,5 (s, 3F, CF_3); rel. molare Verhältnisse: 5,3 : 1,0

4.6.5. Darstellung von (*o*-$CF_3C_6H_4)_3SiH$

9,02 g *o*-$CF_3C_6H_4Br$ (40,1 mmol) wurden in 40 ml Diethylether gelöst und bei 0 °C mit 26 ml (41,6 mmol) einer 1,6 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt. Nach 30 Minuten wurde der Reaktionsansatz kurz auf Raumtemperatur erwärmt und danach unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach einer Stunde wurde die Reaktionslösung wieder auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 2,16 g $HSiCl_3$ (16,0 mmol) versetzt, wobei sofort ein weißer Niederschlag ausfiel. Die Reaktionssuspension wurde zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde der gebildete Feststoff von der Mutterlauge abgetrennt und verworfen. Die Mutterlauge wurde im Vakuum (0,04 hPa, 40 °C) bis zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wurde bei 120 °C sublimiert. Das erhaltene Rohprodukt wurde aus *n*-Hexan umkristallisiert und nochmals sublimiert (0,04 hPa, 82 °C). Die Ausbeute an (*o*-$CF_3C_6H_4)_3SiH$ betrug 4,18 g (9,0 mmol, 74,8 %).

Schmelzpunkt (*o*-$CF_3C_6H_4)_3SiH$: 114 - 116 °C

C-Gehalt: 54,50 % (54,31 %)

H-Gehalt: 2,88 % (2,82 %)

^{19}F-NMR (470,59 MHz, CD_2Cl_2, 27 °C):

(*o*-$CF_3C_6H_4)_3SiH$: δ = -58,57 (d, $^5J_{(F,H)}$ = 7,4 Hz, 9F, CF_3)

^{1}H-NMR (500,13 MHz, CD_2Cl_2, 27 °C):

(*o*-$CF_3C_6H_4$)$_3$SiH: δ = 7,86 (d, $^{3}J_{(H,H)}$ = 7,9 Hz, 3H, *m*-H), 7,65 (t, $^{3}J_{(H,H)}$ = 7,5 Hz, 3H, *p*-H), 7,54 (t, $^{3}J_{(H,H)}$ = 7,5 Hz, 3H, *m′*-H), 7,33 (d, $^{3}J_{(H,H)}$ = 7,5 Hz, 3H, *o′*-H), 6,10 (dez mit ^{29}Si-Satelliten, $^{1}J_{(H,Si)}$ = 240,1 Hz, $^{5}J_{(H,F)}$ = 7,4 Hz, 1H, SiH)

^{13}C-NMR (125,58 MHz, CD_2Cl_2, 27 °C, ^{1}H-entkoppelt):

(*o*-$CF_3C_6H_4$)$_3$SiH: δ = 138,62 (s, C(6)), 135,94 (qu, $^{2}J_{(C,F)}$ = 31,1 Hz, C(2)), 131,52 (m, C(1)), 131,40 (s, C(5)), 130,72 (s, C(4)), 126,70 (qu, $^{3}J_{(C,F)}$ = 5,2 Hz, C(3)), 125,20 (qu, $^{1}J_{(C,F)}$ = 274,3 Hz, CF_3)

^{29}Si-NMR (99,36 MHz, CD_2Cl_2, 27 °C, ^{1}H-entkoppelt):

(*o*-$CF_3C_6H_4$)$_3$SiH: δ = -22,78 (dez, $J_{(Si,F)}$ = 236,6 Hz)[*)]

[*)] vermutlich „through-space“-Kopplung

^{29}Si-NMR (99,36 MHz, CD_2Cl_2, 27 °C, ^{19}F-entkoppelt):

(*o*-$CF_3C_6H_4$)$_3$SiH: δ = -22,71 (d, $^{1}J_{(Si,H)}$ = 4,3 Hz)

IR (KBr-Preßling): $\tilde{\nu}$ = 3067 (vw), 2241 (w), 1570 (vw), 1476 (vw), 1440 (w), 1318 (vs), 1297 (m), 1259 (m), 1170 (s), 1131 (vs), 1117 (vs), 1098 (s), 1048 (s), 1035 (s), 998 (vw), 964 (vw), 890 (w), 834 (m), 776 (s), 736 (m), 703 (w), 690 (m), 649 (w), 597 (w), 506 (m), 477 (m), 401 (w), 342 (w), 329 (w), 308 (w).

Raman: $\tilde{\nu}$ = 3100 (6,7), 3067 (58,0), 3013 (7,3), 2989 (4,7), 2241 (14,0), 1594 (41,3), 1570 (13,3), 1316 (20,7), 1259 (6,0), 1170 (15,0), 1046 (8,0), 1031 (31,7), 1034 (58,7), 778 (27,0), 690 (19,0), 648 (14,0), 507 (5,0), 487 (5,0), 460 (5,7), 411 (25,0), 344 (9,3), 303 (7,3), 290 (5,3), 243 (8,3), 194 (39,7), 138 (100,0), 133 (93,3), 85 (61,7).

MS (70 eV, 100 °C), m/z (%): 317 [13,2 $C_{14}H_7F_6Si^+$], 298 [11,6 $C_{14}H_7F_5Si^+$], 267 [7,1 $C_{13}H_7F_4Si^+$], 249 [77,1 $C_{13}H_8F_3Si^+$], 233 [100,0 $C_{13}H_{11}F_2Si^+$], 214 [60,3 $C_{13}H_{11}FSi^+$], 193 [10,9 $C_{13}H_9Si^+$], 183 [49,3 $C_7H_4F_5^+$], 165 [45,5 $C_7H_5F_4^+$], 127 [9,1 $C_7H_5F_2^+$], 107 [9,2 $C_7H_4F^+$].

4.6.6. ^{19}F-NMR-spektrometrisches Verhalten von (*o*-$CF_3C_6H_4)_3SiH$ bei -80 °C

30,0 mg (*o*-$CF_3C_6H_4)_3SiH$ (0,065 mmol) wurden in 500 µl Dichlormethan-d_2 gelöst. Die Lösung wurde auf -78 °C abgekühlt. Nach drei Stunden wurde die Lösung bei -80 °C ^{19}F-NMR-spektrometrisch untersucht.

^{19}F-NMR (75,39 MHz, CD_2Cl_2, T = -80 °C)
(*o*-$CF_3C_6H_4)_3SiH$: -59,60 (d mit ^{29}Si-Satelliten, $^5J_{(F,H)}$ = 7,3 Hz, $^4J_{(F,Si)}$ = 77,9 Hz)

4.6.7. Versuch einer Silylkation-Synthese: Umsetzungen von (*o*-$CF_3C_6H_4)_3SiH$ mit $AgC(SO_2CF_3)_3$

4.6.7.1. Umsetzung von (*o*-$CF_3C_6H_4)_3SiH$ mit $AgC(SO_2CF_3)_3$ in Dichlormethan

Eine Suspension von 51,0 mg $AgC(SO_2CF_3)_3$ (0,098 mmol) in 100 µl Dichlormethan-d_2 wurde mit einer Lösung von 40,6 mg (*o*-$CF_3C_6H_4)_3SiH$ (0,088 mmol) in 500 µl Dichlormethan-d_2 versetzt. Nach fünf Stunden wurde die Reaktionslösung ^{19}F-NMR-spektrometrisch untersucht.

^{19}F-NMR (75,4 MHz, CD_2Cl_2, Susp. nach 5 Stunden, 35 °C):
(*o*-$CF_3C_6H_4)_3SiH$: δ = -58,80 (d, $^4J_{(F,H)}$ = 7,1 Hz, 9F, CF_3);
$AgC(SO_2CF_3)_3$: δ = -76,38 (s, 9F, CF_3); rel. molare Verh.: 1,9 : 1,0

4.6.7.2. Umsetzung von (*o*-$CF_3C_6H_4)_3SiH$ mit $AgC(SO_2CF_3)_3$ in Acetonitril

32,2 mg (*o*-$CF_3C_6H_4)_3SiH$ (0,069 mmol) wurden in 200 µl Acetonitril-d_3 gelöst und mit einer Lösung von 40,0 mg $AgC(SO_2CF_3)_3$ (0,077 mmol) in 200 µl Acetonitril-d_3 versetzt. Nach fünf Stunden wurde die Reaktionslösung ^{19}F-NMR-spektrometrisch untersucht.

^{19}F-NMR (75,4 MHz, CD_3CN, nach 5 Stunden, 35 °C):
(*o*-$CF_3C_6H_4)_3SiH$: δ = -57,13 (d, $^4J_{(F,H)}$ = 7,4 Hz, 9F, CF_3);
$AgC(SO_2CF_3)_3$: δ = -75,90 (s, 9F, CF_3); rel. molare Verh.: 1,0 : 1,0

5. Zusammenfassung

Zielsetzung der vorliegenden Arbeit war die methodische Entwicklung von spezifischen Syntheseverfahren für Pentafluorphenylsilane des Typs $(C_6F_5)_2SiHal_2$ und $C_6F_5Si(CH_3)Hal_2$. Bei dem dabei eingeschlagenen Weg wurde die Phenylgruppe als Schutzgruppe verwendet.

E^+ = Elektrophil

Folgende Aspekte waren zu klären:

a) Wie spezifisch bzw. selektiv lassen sich Phenylgruppen in Gegenwart von Pentafluorphenyl- und Methylgruppen abspalten?
b) Welche Elektrophile eignen sich für diese Reaktionen?
c) Wie lassen sich nach diesem Konzept Silicium-Halogen-Bindungen realisieren?
d) Wie gut (schnell) erfolgt die Spaltung der Silicium-Phenyl-Bindung?

Bei den Umsetzungen von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$, $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ und $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ mit aHF in Dichlormethan bei Raumtemperatur konnte nur im Fall von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ eine schnelle, vollständige Umsetzung zum entsprechenden Fluorsilan beobachtet werden. $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ reagierte langsam zu $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)F$ und noch langsamer zu $(C_6F_5)_2SiF_2$. Nach einer Reaktionszeit von acht Tagen hatte nur ein 14,6%iger Umsatz zu $(C_6F_5)_2SiF_2$ stattgefunden. Im Falle von $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ konnte auch nach einer Reaktionszeit von vier Tagen keine Bildung von $(C_6F_5)_3SiF$ beobachtet werden.

Für die Reaktivität der eingesetzten (Pentafluorphenyl)phenylsilane gegenüber aHF läßt sich folgende Geschwindigkeitsabstufung ableiten:

$C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2 > (C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2 > (C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$.

Die Darstellung der Pentafluorphenylchlorsilane $(C_6F_5)_2SiCl_2$, $(C_6F_5)_3SiCl$ und $C_6F_5Si(CH_3)Cl_2$ ist durch die Umsetzungen der entsprechenden (Pentafluorphenyl)phenylsilane mit Dichlormethan oder Chloroform in Gegenwart von $AlCl_3$ möglich. Die Reaktionen mit Chloroform verlaufen langsamer als die mit Dichlormethan. Bei diesen Reaktionen entstehen neben den jeweiligen Chlorsilanen komplexe Gemische verschiedener Nebenprodukte (nicht nur $C_6H_5CH_2Cl$ bzw. $C_6H_5CHCl_2$), die sich von den Chlorsilanen abtrennen lassen.

Die Umsetzung der Phenylsilane zu den entsprechenden Chlorsilanen ist auch in *n*-Hexan mit HCl-Gas in Gegenwart von $AlCl_3$ möglich. Allerdings wurde nur bei $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ eine rasche Umsetzung zu $C_6F_5Si(CH_3)Cl_2$ beobachtet. Die weniger reaktiven Silane $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ und $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ reagierten nur langsam zu den entsprechenden Chlorsilanen. Zudem war bei diesen Umsetzungen der Einsatz großer überstöchiometrischer Mengen an $AlCl_3$ notwendig, da $AlCl_3$ während der Reaktion langsam „verklumpte“ und danach nur noch eine relativ kleine Katalysatoroberfläche zur Verfügung stand.

$C_6F_5Si(CH_3)Cl_2$ ist auch durch die Umsetzung von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Acetylchlorid darstellbar. Setzt man hingegen $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Acetylchlorid um, so bildet sich hauptsächlich $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)Cl$.

Die Pentafluorphenylbromsilane $(C_6F_5)_2SiBr_2$, $(C_6F_5)_3SiBr$ und $C_6F_5Si(CH_3)Br_2$ lassen sich durch Umsetzungen der Phenylsilane $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$, $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ und $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ mit $AlBr_3$ in 1,2-Dibromethan darstellen.

Die Stabilität der Silicium-Pentafluorphenyl- und der Silicium-Methyl-Bindung gegenüber Elektrophilen wurde gezielt getestet. Durch elektrophile Angriffe auf $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ konnte bei Verwendung von $AlBr_3/Br_2$ die Spaltung der Silicium-Pentafluorphenyl-Bindung beobachtet werden. Diese Bindungsspaltung trat auch bei der Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ mit $AlCl_3$/HCl in Chloroform auf.

Bei der Reaktion von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ mit $AlCl_3$ in Chloroform konnte sehr langsam die Bildung von C_6F_5H beobachtet werden. Die Protonen, die bei elektrophilen Angriffen auf die Methylgruppe gebildet werden, sind in der Lage, die Silicium-Pentafluorphenyl-Bindung unter Bildung von C_6F_5H und $Cl_2Si(CH_3)_2$ zu spalten. Zusätzlich fand ein sehr langsamer Angriff von $CDCl_2^+$ auf die Pentafluorphenylgruppe unter Bildung von $C_6F_5CDCl_2$ statt.

Mit Brom reagierte $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ in Gegenwart von $AlBr_3$ zu C_6F_5Br und $Br_2Si(CH_3)_2$. Bei der Reaktion von $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$ mit $AlBr_3$ in 1,2-Dibromethan war in den ^{19}F-NMR-Spektren neben der Bildung von C_6F_5Br die Bildung von C_6F_5H zu erkennen. Die Bildung von C_6F_5H läßt auf Protonen aus einem elektrophilen Angriff auf die Methylgruppen schließen. Die Protonen können die nukleophilen *ipso*-Kohlenstoffpositionen der Pentafluorphenylringe angreifen und die Spaltung der Silicium-Pentafluorphenyl-Bindung bewirken.

Für die Spaltung der Silicium-Kohlenstoff-Bindung durch Elektrophile läßt sich folgende Prioritätenfolge aufstellen: $Si\text{-}C_6H_5$ >> $Si\text{-}C_6F_5$ > $Si\text{-}CH_3$.

Mit anderen Zielsetzungen wurden weitere Untersuchungen zur Chemie fluorierter Arylsilane durchgeführt. $C_6F_5SiF_3$ kann durch die Umsetzung von $C_6F_5SiCl_3$ bzw. $C_6F_5Si(OCH_2CH_3)_3$ mit aHF in Dichlormethan dargestellt werden. Das Arbeiten im Zwei-Phasen-System Dichlormethan/aHF ist bei der Umsetzung von $C_6F_5Si(OCH_2CH_3)_3$ mit aHF unbedingt notwendig, da sonst in einer Folgereaktion C_6F_5H gebildet wird. Sowohl das Edukt als auch $C_6F_5SiF_3$ sind in Dichlormethan besser löslich ist als in aHF. Das bei der Reaktion entstehende Ethanol zeigt ein genau umgekehrtes Lösungsverhalten. Durch Extrahieren der aHF-Phase mit Dichlormethan (Anreicherung von $C_6F_5SiF_3$ im Dichlormethan) und eine schnelle Aufarbeitung der Dichlormethanphase ist es möglich, gute Ausbeuten an $C_6F_5SiF_3$ zu erzielen.

Es war nicht möglich, fluorierte Arylsilane $(C_6F_5)_nSiF_{4-n}$ $(n \geq 2)$ durch Fluor-Aryl-Substitutionsreaktionen an $C_6F_5SiF_3$ mit $(C_6F_5)_2Cd$ zu erhalten. Auch die Darstellung von $(o\text{-}CF_3C_6H_4)_4Si$ durch die Umsetzung von $(o\text{-}CF_3C_6H_4)_2Cd$ mit $SiCl_4$ war nicht erfolgreich. Die Synthese von $(o\text{-}CF_3C_6H_4)_2Cd$ und $(o\text{-}CF_3C_6H_4)_3SiH$ gelang durch die Umsetzungen von $CdCl_2$ bzw. Cl_3SiH mit $o\text{-}CF_3C_6H_4Li$. Bei $(o\text{-}CF_3C_6H_4)_2Cd$ wurde sowohl im Feststoff als auch in einer Dichlormethanlösung eine agostische Wechselwirkung von je einem Fluoratom jeder CF_3-Gruppe zum Cadmiumatom festgestellt. Bei $(o\text{-}CF_3C_6H_4)_3SiH$ konnte im Feststoff ebenfalls eine agostische Wechselwirkung der CF_3-Gruppen mit dem Siliciumzentrum beobachtet werden: von einer CF_3-Gruppe koordinieren zwei Fluoratome mit dem Siliciumatom, während die beiden anderen CF_3-Gruppen nur jeweils mit einem Fluoratom an das Siliciumzentrum koordinieren.

6. Literaturverzeichnis

[1] General Electric, *U.S. 2 380 995*, **1941**

[2] R. Müller, *Wiss. Z. Tech. Univ. Dresden* **1963**, *12*, 1633

[3] W. Dilthey, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1904**, *37*, 319 (Fußnote 2)

[4] F. S. Kipping, *Proc. Chem. Soc. (London)* **1904**, *20*, 15

[5] L. A. Wall, R. E. Donadio, W. J. Pummer, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4846

[6] C. Tamborski, E. J. Soloski, J. P. Ward, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 4230

[7] F. W. G. Fearon, H. Gilman, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *10*, 409

[8] M. Schmeißer, N. Wessal, M. Weidenbruch, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 1897

[9] J. M. Birchall, W. M. Daniewski, R. N. Haszeldine, L. S. Holden, *J. Chem. Soc.* **1965**, 6702

[10] A. V. Zimin, B. I. Vainshtein, Y. J. Sil´chenko, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1969**, *184*, 1139

[11] A. V. Zimin, B. I. Vainshtein, Y. J. Sil´chenko, *Kim. Vys. Energ*. **1970**, *4*, 419

[12] E. A. Vaks, B. I. Vainshtein, *Zh. Obshch. Khim*. **1975**, *45*, 1315

[13] P. L. Timms, D. D. Stump, R. A. Kent, J. L. Margrave, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 940

[14] P. L. Timms, J. L. Margrave, *U. S. 3,485,862*, **1969**

[15] A. Whittingham, A. W. P. Jarvie, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *13*, 125

[16] E. Hengge, E. Starz, W. Strubert, *Mh. Chem*. **1968**, *99*, 1787

[17] A. L. Klebanskii, J. A. Yuzhelevskii, E. G. Kagan, O. N. Larionova, *Zh. Obshch. Kim.* **1969**, *39*, 2309

[18] R. R. Schrieke, B. O. West, *Aust. J. Chem*. **1969,** *22*, 49

[19] *Dtsch. Pat. Anm. C57* **1942**, 411

[20] E. G. Rochow, *J. Am. Chem. Soc*. **1945**, *67*, 963

[21] *US Pat. 2 380*, **1945**, 995

[22] M. Weidenbruch, N. Wessal, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 483

[23] M. Weidenbruch, N. Wessal, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 467

[24] M. Weidenbruch, N. Wessal, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 173

[25] M. Weidenbruch, N. Wessal (Th. Goldschmidt, A.-G.), *Ger. Offen. 2,061,939*, **1972**

[26] H. J. Frohn, M. Giesen, A. Klose, A. Lewin, V. V. Bardin, *J. Organomet. Chem*. **1996**, *506*, 155

[27] S. G. Bratsch, *J. Chem. Educ.* **1985**, *62*, 101

[28] H. J. Frohn und F. Bailly, unveröffentlichte HF-Rechnung

[29] W. A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc*. **1970**, *92*, 5419

[30] C. Giori, G. A. Zerlaut, *J. Polym. Science* **1973**, *11*, 509

[31] A. Watanabe, O. Ito, T. Miwa, *Jpn. J. Appl. Phys*. **1995**, *34*, L1164

[32] M. Giesen, Dissertation **1986**

[33] C. Eaborn, J. A. Treverton, D. R. M. Walton, *J. Organomet. Chem*. **1970**, *21*, P61

[34] C. Tamborski, E. J. Soloski, S. M. Dec, *J. Organomet. Chem.* **1965**, *4*, 446

[35] G. Fritz, D. Kummer, *Z. anorg. allg. Chem.* **1961**, *308*, 105

[36] M. Schmeißer, P. Sartori, B. Lippsmeier, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 868

[37] C. Eaborn, R. W. Bott, „The Bond to Carbon“, Teil I, S. 409,
Marcel Decker Verlag, New York **1968**

[38] A. Ladenburg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1907**, *40*, 2274

[39] H. J. Frohn, *Chem. Ztg*. **1984**, *108*, 146

[40] W. Breuer, H. J. Frohn, *J. Fluorine Chem*. **1990**, *47*, 301

[41] W. Breuer, H. J. Frohn, *J. Fluorine Chem*. **1987**, *34*, 443

[42] Handbook of Chemistry and Physics, 1^{sr} Student Edition **1988**,
CRC Press, Inc., Florida

[43] G. G. Gustavson, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **1878**, *11*, 1841

[44] G. G. Gustavson, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **1878,** *11***,** 2151

[45] G. G. Gustavson, *J. Prakt. Chem.* **1890**, *42*, 250

[46] G. G. Gustavson, *J. Prakt. Chem.* **1903**, 68, 209

[47] G. G. Gustavson, *J. Prakt. Chem.* **1905**, 72, 57

[48] V. Gold, F. L. Tye, *J. Chem. Soc.* **1952**, 2173

[49] V. Gold, F. L. Tye, *J. Chem. Soc.* **1952**, 2181

[50] V. Gold, F. L. Tye, *J. Chem. Soc.* **1952**, 2184

[51] C. Friedel, J. M. Crafts, *Ann. Chim. Phys.* **1887**, *11*, 263

[52] G. A. Olah, „Friedel-Crafts Chemistry“, John Wiley & Sons, Inc. **1973**

[53] R. D. Silva, *Bull. Soc. Chim. France* **1881**, *36*, 24

[54] R. D. Silva, *Compt. Rend.* **1879**, *89*, 606

[55] G. A. Olah, G. Rasul, L. Heiliger, G. K. S. Prakash,
J. Am. Chem. Soc. **1996**, *118*, 3580

[56] P. D. Bartlett, F. E. Condon, A. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1531

[57] C. D. Nenitzescu, M. Avram, E. Sliam, *Bull. Soc. Chim. France* **1966**, 1266

[58] G. A. Olah, J. Shen, R. H. Schlosberg, *J. Am. Chem. Soc*. **1970**, *92*, 3831

[59] „Solubilities of Inorganic and Organic Compounds“, Vol. I, Part I,
Pergamon Press **1979**

[60] P. Sykes, „Reaktionsmechanismen der organischen Chemie“, 9. Auflage,
Verlag Chemie, **1988**

[61] G. Hägele, M. Weidenbruch, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 460

[62] J. E. Huheey, *„Anorganische Chemie“*, Walter de Gruyter, Berlin, **1988**

[63] A. Karipides, B. Foerst, *Acta Cryst*. **1978**, *B34*, 3494

[64] T. M. Klapötke, I. C. Tornieporth-Oetting, *„Nichtmetallchemie“*,
Verlag Chemie, **1994**

[65] M. Vol´pin, I. Akhrem, A. Orlinkov, *New. J. Chem*.**1989**, *13*, 771

[66] G. A. Olah, J. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1256

[67] V. V. Bardin, persönliche Mitteilung

[68] H. G. O. Becker, „Einführung in die Elektronentheorie organisch-chemischer Reaktionen“, 3. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, **1974**

[69] L. M. Yagupolskii, I. I. Maletina, unveröffentliche Ergebnisse

[70] V. V. Bardin, L. N. Rogoza, I. V. Stennikova, G. G. Furin, *J. Fluorine Chem*. **1992**, *59*, 165

[71] A. Klose, Diplomarbeit **1991**

[72] H. J. Frohn, M. Giesen, *J. Fluorine Chem.* **1984**, *24*, 9

[73] W. Breuer, Dissertation **1989**

[74] C.-T. Rossbach, Dissertation **1992**

[75] H. Strasdeit, I. Büsching, A.-K- Duhme, S. Pohl, *Acta Cryst.* **1993**, *C49*, 576

[76] S. Brooker, N. Bertel, D. Stalke, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, G. M. Sheldrick, F. T. Edelmann, *Organometallics* **1992**, *11*, 192

[77] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski „NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen“, Thieme Verlag **1994**

[78] J.-K. Buijink, M. Noltemeyer, F. T. Edelmann, *J. Fluorine Chem*. **1993**, *61*, 51

[79] J. Braddock-Wilking, M. Schieser, L. Brammer, J. Huhmann, R. Shaltout, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *499*, 89

[80] F. Klanberg, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem*. **1968**, *7*, 155

[81] J. Goubeau, *Chem. Ztg.* **1973**, *97*, 123

[82] L. Smith, N. Angelotti, *Spectrochim. Acta* **1959**, *14*, 412

[83] E. Hengge, E. Starz, W. Strubert, *Mh. Chem.* **1968**, *99*, 340

[84] A. D. Cardin, P. D. Ellis, J. D. Odom, J. W. Howard, Jr.,
J. Am. Chem. Soc. **1975**, *97*, 1672

[85] D. D. Perrin, W. L. F. Amarego, D. R. Perrin,
Purification of Laboratory Chemicals, Pergamon Press, Oxford **1980**

[86] M. Schmeißer, N. Wessal, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 173

[87] M. Schmeißer, M. Weidenbruch, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2306

[88] M. F. Lappert, J. Lynch, *Chem. Commun.* **1968**, 750

[89] G. S. Kahinina, B. J. Petrov, O. A. Kruglaya, N. S. Vyazanhin,
Zh. Obshch. Khim. **1972**, *42*, 148

[90] A. L. Klebanskii, Y. A. Yuzhelevskii, E. G. Kagan, O. N. Larionova,
Zh. Obshch. Khim. **1969**, *39*, 1309

[91] Landolt-Börnstein, „Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik“, 6. Auflage, II. Band, Springer-Verlag **1962**

Anhang

Tabelle 27: Löslichkeiten von $AlCl_3$ und $AlBr_3$ bei 20 °C (g/100 g Lösemittel)

	$AlCl_3$	$AlBr_3$	Literaturquelle
$CHCl_3$	0,8		[52]
CCl_4	0,15		[52]
C_6H_6	0,1	46,5	[52]
CH_3COCl	150		[52]
C_6H_{14}	0,005		[59]
$C_2H_4Br_2$		42,1	[52]

Tabelle 28: Dielektrizitätskonstanten von verschiedenen Lösemitteln

	$\varepsilon/\varepsilon_0$		Literaturquelle
CCl_4	2,23	(bei 20 °C)	[42]
$CHCl_3$	4,806	(bei 20 °C)	[42]
$CHBr_3$	4,39	(bei 20 °C)	[42]
CH_2Cl_2	9,08	(bei 20 °C)	[42]
CH_2Br_2	7,77	(bei 10 °C)	[42]
$C_2H_2Br_4$	7,0	(bei 22 °C)	[42]
$C_2H_4Br_2$	4,76	(bei 25 °C)	[42]
$C_2H_4Cl_2$	10,22	(bei 25 °C)	[91]
C_6H_{14}	1,890	(bei 20 °C)	[42]
Br_2	3,09	(bei 20 °C)	[42]
HF	84	(bei 0 °C)	[42]

Tabelle 29: Löslichkeiten von aHF in verschiedenen Lösemitteln bei 1 °C

Lösemittel		
Chloroform-d_1	3,97 mg ml^{-1}	0,190 mmol ml^{-1}
Dichlormethan-d_2	14,40 mg ml^{-1}	0,720 mmol ml^{-1}
1,2-Dichlorethan	38,47 mg ml^{-1}	1,922 mmol ml^{-1}

Je 200 µl Lösemittel wurden mit 2 µl C_6F_6 und 100 µl aHF versetzt, wobei Zwei-Phasen-Systeme resultierten, Die Löslichkeiten von aHF in den jeweiligen Lösemitteln wurden ^{19}F-NMR-spektrometrisch ermittelt,

Abbildungsverzeichnis[*)]

Abbildung 1: Reaktion von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit aHF in Dichlormethan 9

Abbildung 2: Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Dichlormethan (Stöch. 1,0 : 0,5) 10

Abbildung 3: Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Chloroform (Stöch. 1,0 : 0,5) 17

Abbildung 4: Reaktionsverläufe bei den Umsetzungen von $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ und $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Dichlormethan (Stöch. 1,0 : 0,5) 28

Abbildung 5: Struktur von $(C_6F_5)_3SiCl$ 31

Abbildung 6: Elementarzelle von $(C_6F_5)_3SiCl$, Ansicht entlang der x-Achse 31

Abbildung 7: Elementarzelle von $(C_6F_5)_3SiCl$, Ansicht entlang der y-Achse 32

Abbildung 8: Reaktion von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ mit aHF in Dichlormethan 38

Abbildung 9: Umgebung des Borzentrums in $(o\text{-}CF_3C_6H_4)_3B$ 65

Abbildung 10: Molekülstruktur von $(o\text{-}CF_3C_6H_4)_2Cd$ 66

Abbildung 11: Ausschnitt aus der Elementarzelle, Ansicht entlang der y-Achse 67

Abbildung 12: Verhältnis der rotierenden CF_3-Gruppen zu den „eingerasteten“ CF_3-Gruppen in Abhängigkeit von der Temperatur (CH_2Cl_2/CD_2Cl_2) 70

Abbildung 13: Molekülstruktur von $(o\text{-}CF_3C_6H_4)_3SiH$ 73

Abbildung 14: Ausschnitt aus der Elementarzelle, Ansicht entlang der x-Achse 74

[*)] Bei den graphisch dargestellten Reaktionsverläufen wurden die Meßpunkte nur miteinander verbunden. Mathematische Optimierungen der Kurven wurden nicht durchgeführt.

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Reaktionsverlauf von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ (Stöch. 1,0 : 0,5)	18
Tabelle 2:	^{19}F-NMR-Verschiebungswerte von $(C_6F_5)_2SiCl_2$	20
Tabelle 3:	Umsetzung von $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlCl_3$ in Acetylchlorid (Stöch. 1,0 : 6,0)	22
Tabelle 4:	Reaktionszeiten, $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$: AlX_3 = 1,0 : 0,5 (X = Cl, Br)	23
Tabelle 5:	Dissoziationsenergien von Al_2Hal_6	24
Tabelle 7:	^{19}F-NMR-Verschiebungswerte von $(C_6F_5)_3SiCl$ in ppm	30
Tabelle 8:	Daten zur Strukturanalyse von $(C_6F_5)_3SiCl$	30
Tabelle 9:	Abstände zu den *o*-Fluoratomen von $(C_6F_5)_3SiCl$	33
Tabelle 10:	^{1}H-NMR-Verschiebungen bei der Umsetzung von $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ mit $AlCl_3$ in Chloroform, Stöchiometrie 1,0 : 9,0	35
Tabelle 11:	^{19}F-NMR-Verschiebungswerte von $(C_6F_5)_3SiCl$	36
Tabelle 12:	Reaktionszeiten bei den Umsetzungen von $(C_6F_5)_3Si(C_6H_5)$ und $(C_6F_5)_2Si(C_6H_5)_2$ mit $AlBr_3$ in 1,2-Dibromethan, Stöchiometrie 1,0 : 0,5	37
Tabelle 13:	Umsetzungen von $(C_6F_5)_a(C_6H_5)_bSiX_c$ mit aHF in Dichlormethan	39
Tabelle 14:	Umsetzungen von $(C_6F_5)_a(C_6H_5)_bSiX_c$ mit $AlCl_3$ in Dichlormethan	41
Tabelle 15:	Umsetzungen von $(C_6F_5)_a(C_6H_5)_bSiX_c$ mit $HCl/AlCl_3$ in *n*-Hexan	43
Tabelle 16:	^{19}F-NMR-Verschiebungswerte von $C_6F_5Si(CH_3)(C_6H_5)_nCl_{2-n}$ in ppm	45
Tabelle 17:	Umsetzungszeiten von $(C_6F_5)_a(C_6H_5)_bSiX_c$ mit $AlBr_3$ in 1,2-Dibromethan (Stöchiometrie 1,0 : 0,5)	47
Tabelle 18:	NMR-Verschiebungswerte von verschiedenen Pentafluorphenylsilanen	49
Tabelle 19:	Produktverteilung	61
Tabelle 20:	Kristallstrukturdaten von $(o\text{-}CF_3C_6H_4)_2Cd$	65
Tabelle 21:	Kristallstrukturdaten von $(o\text{-}CF_3C_6H_4)_3SiH$	72
Tabelle 22:	ausgewählte Si-C-Bindungslängen	72
Tabelle 23:	Si-F- und F-H(1)-Abstände in Å	73
Tabelle 24:	ausgewählte $^1J_{(Si,F)}$-Kopplungswerte	75
Tabelle 25:	^{29}Si-NMR-Verschiebungswerte in X_3SiH-Verbindungen	75
Tabelle 26:	Valenzschwingungen von Si-H in X_3SiH-Verbindungen	78
Tabelle 27:	Löslichkeiten von $AlCl_3$ und $AlBr_3$ bei 20 °C (g/100 g Lösemittel)	
Tabelle 28:	Dielektrizitätskonstanten von verschiedenen Lösemitteln	162
Tabelle 29:	Löslichkeiten von aHF in verschiedenen Lösemitteln bei 1 °C	163

Kristallstrukturdaten von $(C_6F_5)_3SiCl$

Daten zur Kristallstrukturanalyse:

Summenformel	$C_{18}ClF_{15}Si$
Formelgewicht	564,72
Kristallgröße [mm]	ca, 0,69 × 0,28 × 0,24
Meßtemperatur [K]	150
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
a [Å]	9,692(1)
b [Å]	10,363(1)
c [Å]	19,070(4)
β [°]	98,53(1)
V [Å^3]	1894,17
Z	4
μ(MoKα) [mm^{-1}]	0,42
D_x [g cm^{-3}]	1,980
Meßgerät	Siemens P4RA-Vierkreisdiffraktometer, (Drehanodengenerator,Graphitmonochromator, Szintillationszähler, λ = 0,71073 Å (MoKα))
Meßmethode	ω-Scan
Absorptionskorrektur	empirisch (ψ-Scan)
Transmissionsbereich	0,935 - 0,860
Meßbereich	4° < 2H < 54° (+h,+k,±l)
Meßgeschwindigkeit	intensitätsabhängig (6 bis 29° min^{-1})
Strukturlösung	SHELXTL PLUS (direkte Methoden)
Verfeinerung	Kleinste Quadrate (volle Matrix), alle Atome anisotrop, ein Skalierungsfaktor, ein isotroper Extinktionsparameter
Gewichtsschema	$w = [\sigma^2(F_0)+(0{,}01F_0)^2]^{-1}$
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	4140, davon 3158 beobachtet ($I>2\sigma(I)$)
Zahl der Variablen	317
$R = (\Sigma\|\|F_0\|-\|F_c\|\|) / \Sigma\|F_0\|$	0,0383
$R_W = [\Sigma w(\|F_0\|-\|F_c\|)^2 / \Sigma wF_0^2]^{½}$	0,0391

Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren[a]:

Atom	x	y	z	U
Si	0,25258(7)	0,13146(6)	0,44324(3)	0,0231(2)
Cl	0,25591(8)	-0,04452(6)	0,49102(4)	0,0411(2)
C(1)	0,0659(2)	0,1783(2)	0,4136(1)	0,024(1)
C(2)	0,0075(3)	0,2971(2)	0,4253(1)	0,027(1)
C(3)	-0,1288(3)	0,3284(2)	0,3985(1)	0,031(1)
C(4)	-0,2113(3)	0,2386(3)	0,3588(1)	0,032(1)
C(5)	-0,1588(3)	0,1185(3)	0,3472(1)	0,030(1)
C(6)	-0,0226(3)	0,0914(2)	0,3735(1)	0,027(1)
C(7)	0,3359(2)	0,1202(2)	0,3605(1)	0,022(1)
C(8)	0,3083(2)	0,2172(2)	0,3101(1)	0,027(1)
C(9)	0,3442(3)	0,2090(3)	0,2433(1)	0,033(1)
C(10)	0,4149(3)	0,1019(3)	0,2244(1)	0,032(1)
C(11)	0,4480(2)	0,0048(2)	0,2732(1)	0,029(1)
C(12)	0,4094(2)	0,0157(2)	0,3397(1)	0,027(1)
C(13)	0,3426(2)	0,2437(2)	0,5123(1)	0,025(1)
C(14)	0,4683(3)	0,3058(2)	0,5103(1)	0,030(1)
C(15)	0,5357(3)	0,3757(3)	0,5669(1)	0,039(1)
C(16)	0,4766(3)	0,3850(3)	0,6278(1)	0,045(1)
C(17)	0,3521(3)	0,3260(3)	0,6323(1)	0,041(1)
C(18)	0,2868(3)	0,2571(3)	0,5749(1)	0,032(1)
F(1)	0,0850(2)	0,3891(1)	0,4621(1)	0,038(1)
F(2)	-0,1802(2)	0,4454(2)	0,4100(1)	0,046(1)
F(3)	-0,3429(2)	0,2689(2)	0,3314(1)	0,046(1)
F(4)	-0,2409(2)	0,0297(2)	0,3104(1)	0,043(1)
F(5)	0,0271(2)	-0,0254(1)	0,3586(1)	0,040(1)
F(6)	0,2423(2)	0,3249(1)	0,3273(1)	0,039(1)
F(7)	0,3100(2)	0,3034(2)	0,1958(1)	0,056(1)
F(8)	0,4515(2)	0,0916(2)	0,1599(1)	0,052(1)
F(9)	0,5175(2)	-0,1000(2)	0,2558(1)	0,042(1)
F(10)	0,4462(2)	-0,0827(1)	0,3848(1)	0,041(1)
F(11)	0,5303(2)	0,2995(1)	0,4515(1)	0,038(1)

Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren[a]:

Atom	x	y	z	U
F(12)	0,6588(2)	0,4332(2)	0,5627(1)	0,057(1)
F(13)	0,5418(2)	0,4513(2)	0,6837(1)	0,067(1)
F(14)	0,2932(2)	0,3345(2)	0,6918(1)	0,062(1)
F(15)	0,1640(2)	0,1994(2)	0,5808(1)	0,042(1)

[a] Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors

Abstände [Å] und Winkel [°]:

Abstände:		**Winkel**:			
Si - Cl	2,037(1)	Cl	- Si	- C(1)	108,5(1)
Si - C(1)	1,877(2)	Cl	- Si	- C(7)	109,8(1)
Si - C(7)	1,879(2)	Cl	- Si	- C(13)	105,5(1)
Si - C(13)	1,873(2)	C(1)	- Si	- C(7)	106,2(1)
		C(1)	- Si	- C(13)	112,3(1)
		C(7)	- Si	- C(13)	114,5(1)
C(1) - C(2)	1,388(3)	Si	- C(1)	- C(2)	125,4(2)
C(1) - C(6)	1,392(3)	Si	- C(1)	- C(6)	119,1(2)
		C(2)	- C(1)	- C(6)	115,4(2)
C(2) - C(3)	1,382(3)	C(1)	- C(2)	- C(3)	122,7(2)
C(2) - F(1)	1,345(3)	C(1)	- C(2)	- F(1)	120,2(2)
		C(3)	- C(2)	- F(1)	117,1(2)
C(3) - C(4)	1,378(3)	C(2)	- C(3)	- C(4)	119,3(2)
C(3) - F(2)	1,340(3)	C(2)	- C(3)	- F(2)	120,7(2)
		C(4)	- C(3)	- F(2)	120,1(2)
C(4) - C(5)	1,375(4)	C(3)	- C(4)	- C(5)	120,1(2)
C(4) - F(3)	1,342(3)	C(3)	- C(4)	- F(3)	119,7(2)
		C(5)	- C(4)	- F(3)	120,1(2)
C(5) - C(6)	1,370(3)	C(4)	- C(5)	- C(6)	119,1(2)

Abstände [Å] und Winkel [°]:

Abstände:		**Winkel**:	
C(5) - F(4)	1,344(3)	C(4) - C(5) - F(4)	120,0(2)
		C(6) - C(5) - F(4)	121,0(2)
C(6) - F(5)	1,348(3)	C(1) - C(6) - C(5)	123,4(2)
		C(1) - C(6) - F(5)	119,1(2)
		C(5) - C(6) - F(5)	117,5(2)
C(7) - C(8)	1,390(3)	Si - C(7) - C(8)	118,3(2)
C(7) - C(12)	1,386(3)	Si - C(7) - C(12)	126,3(2)
		C(8) - C(7) - C(12)	114,9(2)
C(8) - C(9)	1,370(4)	C(7) - C(8) - C(9)	123,3(2)
C(8) - F(6)	1,351(3)	C(7) - C(8) - F(6)	118,5(2)
		C(9) - C(8) - F(6)	118,2(2)
C(9) - C(10)	1,381(4)	C(8) - C(9) - C(10)	119,8(2)
C(9) - F(7)	1,342(3)	C(8) - C(9) - F(7)	120,7(2)
		C(10) - C(9) - F(7)	119,4(2)
C(10) - C(11)	1,376(4)	C(9) - C(10) - C(11)	119,1(2)
C(10) - F(8)	1,334(3)	C(9) - C(10) - F(8)	121,1(2)
		C(11) - C(10) - F(8)	119,9(2)
C(11) - C(12)	1,380(4)	C(10) - C(11) - C(12)	119,6(2)
C(11) - F(9)	1,345(3)	C(10) - C(11) - F(9)	119,9(2)
		C(12) - C(11) - F(9)	120,5(2)
C(12) - F(10)	1,347(3)	C(7) - C(12) - C(11)	123,3(2)
		C(7) - C(12) - F(10)	120,4(2)
		C(11) - C(12) - F(10)	116,3(2)
C(13) - C(14)	1,384(3)	Si - C(13) - C(14)	126,1(2)
C(13) - C(18)	1,388(4)	Si - C(13) - C(18)	117,8(2)
		C(14) - C(13) - C(18)	115,8(2)
C(14) - C(15)	1,381(3)	C(13) - C(14) - C(15)	122,6(2)
C(14) - F(11)	1,349(3)	C(13) - C(14) - F(11)	120,2(2)
		C(15) - C(14) - F(11)	117,2(2)
C(15) - C(16)	1,373(4)	C(14) - C(15) - C(16)	119,4(3)
C(15) - F(12)	1,347(3)	C(14) - C(15) - F(12)	120,4(3)
		C(16) - C(15) - F(12)	120,2(2)
C(16) - C(17)	1,368(4)	C(15) - C(16) - C(17)	120,3(2)

Abstände [Å] und Winkel [°]:

Abstände:		**Winkel**:	
C(16) - F(13)	1,344(3)	C(15) - C(16) - F(13)	120,1(3)
		C(17) - C(16) - F(13)	119,6(3)
C(17) - C(18)	1,380(4)	C(16) - C(17) - C(18)	119,1(3)
C(17) - F(14)	1,346(3)	C(16) - C(17) - F(14)	120,8(2)
		C(18) - C(17) - F(14)	120,1(3)
C(18) - F(15)	1,352(3)	C(13) - C(18) - C(17)	122,9(3)
		C(13) - C(18) - F(15)	119,2(2)
		C(17) - C(18) - F(15)	117,9(2)

Abstände zu o-Fluoratomen [Å] und Diederwinkel [°]:

Abstände:		**Diederwinkel**:	
Si - F(1)	3,173	C(2) - C(1) - Si - Cl	132,3
Si - F(5)	2,997	C(6) - C(1) - Si - Cl	-51,2
Si - F(15)	2,963	C(8) - C(7) - Si - Cl	161,4
Si - F(11)	3,190	C(12) - C(7) - Si - Cl	-9,7
Si - F(10)	3,211	C(14) - C(13) - Si - Cl	114,0
Si - F(6)	2,974	C(18) - C(13) - Si - Cl	-59,2

Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren[a]:

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Si	0,0246(3)	0,0193(3)	0,0251(3)	0,0033(3)	0,0029(2)	0,0034(3)
Cl	0,0521(4)	0,0291(3)	0,0436(4)	0,0047(3)	0,0120(3)	0,0121(3)
C(1)	0,024(1)	0,024(1)	0,024(1)	0,001(1)	0,005(1)	0,004(1)
C(2)	0,027(1)	0,029(1)	0,025(1)	0,001(1)	0,002(1)	0,000(1)
C(3)	0,030(1)	0,034(1)	0,029(1)	0,010(1)	0,007(1)	0,004(1)

Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren[a]:

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C(4)	0,020(1)	0,051(2)	0,026(1)	0,002(1)	0,003(1)	0,008(1)
C(5)	0,028(1)	0,040(1)	0,024(1)	-0,008(1)	0,005(1)	0,001(1)
C(6)	0,029(1)	0,027(1)	0,027(1)	0,001(1)	0,010(1)	0,001(1)
C(7)	0,019(1)	0,020(1)	0,024(1)	0,000(1)	-0,001(1)	0,000(1)
C(8)	0,021(1)	0,023(1)	0,037(1)	0,002(1)	0,006(1)	0,004(1)
C(9)	0,028(1)	0,038(1)	0,033(1)	-0,002(1)	0,004(1)	0,013(1)
C(10)	0,024(1)	0,046(2)	0,026(1)	-0,003(1)	0,005(1)	-0,004(1)
C(11)	0,023(1)	0,030(1)	0,034(1)	0,000(1)	0,000(1)	-0,011(1)
C(12)	0,026(1)	0,023(1)	0,030(1)	0,003(1)	-0,003(1)	0,001(1)
C(13)	0,027(1)	0,023(1)	0,023(1)	0,008(1)	-0,003(1)	0,003(1)
C(14)	0,032(1)	0,024(1)	0,031(1)	0,006(1)	-0,003(1)	0,004(1)
C(15)	0,038(2)	0,027(1)	0,047(2)	0,002(1)	-0,013(1)	0,002(1)
C(16)	0,055(2)	0,033(1)	0,038(2)	0,014(1)	-0,019(1)	-0,010(1)
C(17)	0,055(2)	0,039(2)	0,027(1)	0,024(1)	-0,005(1)	-0,003(1)
C(18)	0,035(1)	0,032(1)	0,029(1)	0,013(1)	0,001(1)	0,003(1)
F(1)	0,036(1)	0,028(1)	0,046(1)	0,007(1)	-0,007(1)	-0,007(1)
F(2)	0,039(1)	0,041(1)	0,056(1)	0,020(1)	0,002(1)	-0,003(1)
F(3)	0,023(1)	0,069(1)	0,045(1)	0,006(1)	-0,001(1)	0,006(1)
F(4)	0,035(1)	0,050(1)	0,042(1)	-0,016(1)	-0,001(1)	-0,003(1)
F(5)	0,038(1)	0,029(1)	0,053(1)	-0,001(1)	0,005(1)	-0,010(1)
F(6)	0,044(1)	0,024(1)	0,054(1)	0,011(1)	0,020(1)	0,013(1)
F(7)	0,062(1)	0,061(1)	0,051(1)	0,015(1)	0,024(1)	0,034(1)
F(8)	0,047(1)	0,079(1)	0,032(1)	0,001(1)	0,015(1)	-0,003(1)
F(9)	0,040(1)	0,043(1)	0,044(1)	0,010(1)	0,006(1)	-0,018(1)
F(10)	0,053(1)	0,030(1)	0,039(1)	0,021(1)	0,003(1)	0,006(1)
F(11)	0,033(1)	0,040(1)	0,041(1)	-0,006(1)	0,004(1)	0,002(1)
F(12)	0,048(1)	0,044(1)	0,071(1)	-0,013(1)	-0,018(1)	-0,001(1)
F(13)	0,083(1)	0,056(1)	0,049(1)	0,010(1)	-0,030(1)	-0,023(1)
F(14)	0,082(1)	0,075(1)	0,027(1)	0,032(1)	0,005(1)	-0,006(1)
F(15)	0,041(1)	0,053(1)	0,034(1)	0,008(1)	0,012(1)	0,004(1)

[a] Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als:

$$\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)$$

Kristallstrukturdaten von (o-$CF_3C_6H_4)_3SiH$

Daten zur Kristallstrukturanalyse:

Summenformel	$C_{21}H_{13}F_9Si$
Formelgewicht	464,40
Kristallgröße [mm]	ca, 0,62 × 0,32 × 0,28
Meßtemperatur [K]	150
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
a [Å]	8,579(1)
b [Å]	7,641(1)
c [Å]	29,838(4)
β [°]	93,80(1)
V [Å^3]	1951,64
Z	4
μ(MoKα) [mm^{-1}]	0,21
D_x [g cm^{-3}]	1,581
Meßgerät	Siemens P4RA-Vierkreisdiffraktometer, (Drehanodengenerator,Graphitmonochromator, Szintillationszähler, λ = 0,71073 Å (MoKα))
Meßmethode	ω-Scan
Absorptionskorrektur	empirisch (ψ-Scan)
Transmissionsbereich	0,981 - 0,892
Meßbereich	4° < 2H < 54° (+h,+k,±l)
Meßgeschwindigkeit	intensitätsabhängig (6 bis 29° min^{-1})
Strukturlösung	SHELXTL PLUS (direkte Methoden), H-Atome berechnet
Verfeinerung	Kleinste Quadrate (volle Matrix), alle Schweratome anisotrop, H-Atome berechnet und gruppenweise mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert, ein Skalierungsfaktor, ein isotroper Extinktionsparameter
Gewichtsschema	$w = [\sigma^2(F_0)+(0{,}01F_0)^2]^{-1}$
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	3060, davon 2334 beobachtet (I>2σ(I))
Zahl der Variablen	288
$R = (\Sigma\|\|F_0\|-\|F_c\|\|) / \Sigma\|F_0\|$	0,0486
$R_W = [\Sigma w(\|F_0\|-\|F_c\|)^2 / \Sigma wF_0^2]^{½}$	00467

Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren (ohne H-Atome)[a]:

Atom	x	y	z	U
Si	0,2546(1)	0,3737(1)	0,1121(1)	0,020(1)
C(1)	0,1103(4)	0,3003(4)	0,0651(1)	0,022(1)
C(2)	0,1382(4)	0,2867(4)	0,0192(1)	0,027(1)
C(3)	0,0187(5)	0,2435(5)	-0,0124(1)	0,038(1)
C(4)	-0,1309(5)	0,2144(5)	0,0001(1)	0,042(1)
C(5)	-0,1616(4)	0,2242(5)	0,0446(1)	0,036(1)
C(6)	-0,0422(4)	0,2668(4)	0,0764(1)	0,027(1)
C(7)	0,2966(5)	0,3093(5)	0,0023(1)	0,039(1)
C(8)	0,1556(3)	0,3717(4)	0,1671(1)	0,019(1)
C(9)	0,0858(4)	0,5132(4)	0,1878(1)	0,021(1)
C(10)	0,0253(4)	0,4961(5)	0,2298(1)	0,026(1)
C(11)	0,0324(4)	0,3374(5)	0,2518(1)	0,031(1)
C(12)	0,0972(4)	0,1956(5)	0,2319(1)	0,031(1)
C(13)	0,1593(4)	0,2127(4)	0,1904(1)	0,026(1)
C(14)	0,0749(4)	0,6872(4)	0,1654(1)	0,026(1)
C(15)	0,4188(4)	0,2098(4)	0,1199(1)	0,021(1)
C(16)	0,5604(4)	0,2309(4)	0,1459(1)	0,025(1)
C(17)	0,6698(4)	0,0962(5)	0,1513(1)	0,034(1)
C(18)	0,6407(4)	-0,0632(5)	0,1306(1)	0,035(1)
C(19)	0,5035(4)	-0,0889(5)	0,1051(1)	0,031(1)
C(20)	0,3951(4)	0,0442(4)	0,1000(1)	0,025(1)
C(21)	0,6042(4)	0,3994(5)	0,1686(1)	0,033(1)
F(1)	0,2933(3)	0,3798(3)	-0,0387(1)	0,053(1)
F(2)	0,3746(3)	0,1568(3)	-0,0005(1)	0,055(1)
F(3)	0,3904(3)	0,4117(3)	0,0288(1)	0,052(1)
F(4)	0,0194(2)	0,6762(3)	0,1222(1)	0,037(1)
F(5)	0,2139(2)	0,7683(3)	0,1645(1)	0,037(1)
F(6)	-0,0195(3)	0,8001(3)	0,1850(1)	0,041(1)
F(7)	0,4861(2)	0,5085(3)	0,1734(1)	0,050(1)
F(8)	0,6664(3)	0,3760(3)	0,2107(1)	0,077(1)
F(9)	0,7083(3)	0,4892(3)	0,1475(1)	0,068(1)

[a] Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors

Abstände [Å] und Winkel [°]:

Abstände:			**Winkel**:			
Si	- C(1)	1,892(3)	C(1)	- Si	- C(8)	109,3(1)
Si	- C(8)	1,898(3)	C(1)	- Si	- C(15)	110,0(1)
Si	- C(15	1,888(3)	C(8)	- Si	- C(15)	105,1(1)
C(1)	- C(2)	1,409(4)	C(2)	- C(1)	- C(6)	116,3(3)
			C(2)	- C(1)	- Si	126,6(3)
			C(6)	- C(1)	- Si	116,9(2)
C(2)	- C(3)	1,387(5)	C(1)	- C(2)	- C(3)	120,9(3)
C(2)	- C(7)	1,491(6)	C(1)	- C(2)	- C(7)	122,6(3)
			C(3)	- C(2)	- C(7)	116,5(3)
C(3)	- C(4)	1,378(6)	C(2)	- C(3)	- C(4)	120,9(3)
C(4)	- C(5)	1,374(5)	C(3)	- C(4)	- C(5)	119,7(3)
C(5)	- C(6)	1,387(5)	C(4)	- C(5)	- C(6)	119,5(4)
C(6)	- C(1)	1,396(5)	C(1)	- C(6)	- C(5)	122,7(3)
C(7)	- F(1)	1,334(4)	C(2)	- C(7)	- F(1)	113,2(3)
C(7)	- F(2)	1,350(5)	C(2)	- C(7)	- F(2)	112,8(3)
C(7)	- F(3)	1,343(4)	F(1)	- C(7)	- F(2)	105,8(3)
			C(2)	- C(7)	- F(3)	113,0(3)
			F(1)	- C(7)	- F(3)	106,3(3)
			F(2)	- C(7)	- F(3)	105,0(3)
C(8)	- C(9)	1,400(5)	C(9)	- C(8)	- Si	127,3(2)
			C(13)	- C(8)	- Si	116,1(2)
			C(9)	- C(8)	- C(13)	116,5(3)
C(9)	- C(10)	1,393(4)	C(8)	- C(9)	- C(10)	121,4(3)
C(9)	- C(14)	1,488(5)	C(8)	- C(9)	- C(14)	120,5(3)
			C(10)	- C(9)	- C(14)	118,1(3)
C(10)	- C(11)	1,378(5)	C(9)	- C(10)	- C(11)	120,2(3)
C(11)	- C(12)	1,370(5)	C(10)	- C(11)	- C(12)	119,8(3)
C(12)	- C(13)	1,387(5)	C(11)	- C(12)	- C(13)	120,1(3)
C(13)	- C(8)	1,399(5)	C(8)	- C(13)	- C(12)	121,9(3)
C(14)	- F(4)	1,348(3)	C(9)	- C(14)	- F(4)	112,5(3)
C(14)	- F(5)	1,346(4)	C(9)	- C(14)	- F(5)	113,0(3)

Abstände [Å] und Winkel [°]:

Abstände:		**Winkel**:	
C(14) - F(6)	1,343(4)	F(4) - C(14) - F(5)	105,5(3)
		C(9) - C(14) - F(6)	113,6(3)
		F(4) - C(14) - F(6)	105,7(3)
		F(5) - C(14) - F(6)	105,9(3)
C(15) - C(16)	1,406(4)	C(16) - C(15) - Si	127,0(2)
		C(20) - C(15) - Si	117,3(2)
		C(16) - C(15) - C(20)	115,6(3)
C(16) - C(17)	1,395(5)	C(15) - C(16) - C(17)	121,9(3)
C(16) - C(21)	1,493(5)	C(15) - C(16) - C(21)	122,2(3)
		C(17) - C(16) - C(21)	115,9(3)
C(17) - C(18)	1,380(5)	C(16) - C(17) - C(18)	119,9(3)
C(18) - C(19)	1,373(5)	C(17) - C(18) - C(19)	119,8(3)
C(19) - C(20)	1,380(5)	C(18) - C(19) - C(20)	120,1(3)
C(20) - C(15)	1,406(5)	C(15) - C(20) - C(19)	122,6(3)
C(21) - F(7)	1,327(4)	C(16) - C(21) - F(7)	114,8(3)
C(21) - F(8)	1,343(4)	C(16) - C(21) - F(8)	112,5(3)
C(21) - F(9)	1,319(4)	F(7) - C(21) - F(8)	104,0(3)
		C(16) - C(21) - F(9)	112,9(3)
		F(7) - C(21) - F(9)	105,7(3)
		F(8) - C(21) - F(9)	106,0(3)

weitere Abstände [Å] und Diederwinkel [°]:

Abstände:		**Diederwinkel**:	
Si - F(1)	4,533	C(2) - C(1) - Si - H(1)	57,2
Si - F(2)	3,943	C(6) - C(1) - Si - H(1)	-118,4
Si - F(3)	2,827	C(9) - C(8) - Si - H(1)	24,8
Si - F(4)	3,096	C(13) - C(8) - Si - H(1)	-152,0
Si - F(5)	3,426	C(16) - C(15) - Si - H(1)	46,7
Si - F(6)	4,643	C(20) - C(15) - Si - H(1)	-137,5

weitere Abstände [Å]:

Abstände:	
Si - F(7)	2,806
Si - F(8)	4,446
Si - F(9)	4,063
Si - H(1)	1,357
F(3) - H(1)	2,547
F(4) - H(1)	2,791
F(5) - H(1)	2,717
F(7) - H(1)	2,528

Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren[a]:

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Si	0,020(1)	0,021(1)	0,019(1)	-0,001(1)	0,004(1)	-0,001(1)
C(1)	0,030(2)	0,018(2)	0,018(2)	0,006(2)	0,001(1)	0,001(1)
C(2)	0,040(2)	0,020(2)	0,022(2)	0,005(2)	0,002(2)	0,002(2)
C(3)	0,062(3)	0,030(2)	0,021(2)	0,012(2)	-0,005(2)	-0,003(2)
C(4)	0,051(3)	0,037(2)	0,035(2)	0,007(2)	-0,022(2)	-0,007(2)
C(5)	0,029(2)	0,035(2)	0,042(2)	0,001(2)	-0,005(2)	-0,004(2)
C(6)	0,026(2)	0,030(2)	0,023(2)	-0,001(2)	-0,001(1)	-0,004(2)
C(7)	0,056(3)	0,040(2)	0,023(2)	0,007(2)	0,010(2)	0,001(2)
C(8)	0,014(2)	0,024(2)	0,019(2)	-0,002(2)	-0,002(1)	-0,002(1)
C(9)	0,019(2)	0,026(2)	0,017(2)	0,001(2)	-0,005(1)	-0,002(1)
C(10)	0,024(2)	0,033(2)	0,022(2)	0,005(2)	0,000(1)	-0,006(2)
C(11)	0,027(2)	0,048(2)	0,019(2)	0,003(2)	0,005(1)	0,003(2)
C(12)	0,032(2)	0,036(2)	0,026(2)	0,001(2)	0,004(2)	0,007(2)
C(13)	0,028(2)	0,026(2)	0,024(2)	0,002(2)	0,004(1)	0,002(2)
C(14)	0,026(2)	0,028(2)	0,023(2)	0,002(2)	0,001(1)	-0,006(2)
C(15)	0,021(2)	0,024(2)	0,020(2)	-0,002(2)	0,009(1)	0,000(1)
C(16)	0,023(2)	0,032(2)	0,022(2)	-0,002(2)	0,007(1)	0,003(2)
C(17)	0,022(2)	0,042(3)	0,038(2)	0,001(2)	0,003(2)	0,008(2)
C(18)	0,028(2)	0,033(2)	0,044(2)	0,010(2)	0,011(2)	0,007(2)

Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren[a]:

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C(19)	0,036(2)	0,025(2)	0,033(2)	0,004(2)	0,012(2)	0,002(2)
C(20)	0,025(2)	0,026(2)	0,025(2)	0,001(2)	0,008(2)	0,001(2)
C(21)	0,023(2)	0,041(2)	0,035(2)	-0,001(2)	0,001(2)	-0,002(2)
F(1)	0,082(2)	0,052(1)	0,026(1)	0,012(1)	0,022(1)	0,013(1)
F(2)	0,067(2)	0,049(2)	0,051(1)	0,023(1)	0,027(1)	0,012(1)
F(3)	0,049(1)	0,072(2)	0,037(1)	-0,017(1)	0,021(1)	-0,005(1)
F(4)	0,050(1)	0,036(1)	0,023(1)	0,007(1)	-0,006(1)	0,005(1)
F(5)	0,036(1)	0,027(1)	0,048(1)	-0,005(1)	0,006(1)	0,000(1)
F(6)	0,047(1)	0,034(1)	0,044(1)	0,018(1)	0,010(1)	-0,002(1)
F(7)	0,026(1)	0,059(2)	0,065(2)	0,002(1)	0,001(1)	-0,036(1)
F(8)	0,096(2)	0,067(2)	0,060(2)	-0,005(2)	-0,043(2)	-0,010(1)
F(9)	0,063(2)	0,043(2)	0,105(2)	-0,023(1)	0,050(2)	-0,021(1)

[a] Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als:

$\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)$

Parameter der H-Atome:

Atom	x	y	z	U
H(3)	0,0407	0,2331	-0,0434	0,036(5)
H(4)	-0,2138	0,1896	-0,0222	0,036(5)
H(5)	-0,2647	0,2007	0,0538	0,036(5)
H(6)	-0,0644	0,2730	0,1075	0,036(5)
H(10)	-0,0214	0,5956	0,2433	0,037(5)
H(11)	-0,0084	0,3256	0,2808	0,037(5)
H(12)	0,1000	0,0844	0,2470	0,037(5)
H(13)	0,2063	0,1126	0,1773	0,037(5)
H(17)	0,7654	0,1159	0,1692	0,041(5)
H(18)	0,7156	-0,1563	0,1343	0,041(5)
H(19)	0,4833	-0,1993	0,0905	0,041(5)
H(20)	0,2989	0,0232	0,0825	0,041(5)
H(1)	0,3078(32)	0,5361(39)	0,1028(9)	0,21(8)

Kristallstrukturdaten von (o-$CF_3C_6H_4)_2Cd$

Daten zur Kristallstrukturanalyse:

Summenformel	$C_{14}H_8F_6Cd$
Formelgewicht	402,60
Kristallgröße [mm]	ca, 0,62 × 0,31 × 0,29
Meßtemperatur [K]	150
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
a [Å]	9,787(2)
b [Å]	5,698(1)
c [Å]	11,959(2)
β [°]	93,78(2)
V [$Å^3$]	665,46
Z	2
μ(MoKα) [mm^{-1}]	1,70
D_x [g cm^{-3}]	2,009
Meßgerät	Siemens P4RA-Vierkreisdiffraktometer, (Drehanodengenerator, Graphitmonochromator, Szintillationszähler, λ = 0,71073 Å (MoKα))
Meßmethode	ω-Scan
Absorptionskorrektur	empirisch (ψ-Scan)
Transmissionsbereich	0,381 - 0,312
Meßbereich	$4° < 2\theta < 54°$ (+ h,+ k,± l)
Meßgeschwindigkeit	intensitätsabhängig (4 bis 29° min^{-1})
Strukturlösung	SHELXTL PLUS (direkte Methoden), H-Atome berechnet
Verfeinerung	Kleinste Quadrate (volle Matrix), alle Schweratome anisotrop, H-Atome idealisiert (ein gemeinsamer isotroper Temperaturfaktor), ein Skalierungsfaktor, ein isotroper Extinktions-parameter
Gewichtsschema	$w = [\sigma^2(F_0)+(0{,}01F_0)^2]^{-1}$
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	1429, davon 1305 beobachtet ($I>2\sigma(I)$)
Zahl der Variablen	99
$R = (\Sigma\|\|F_0\|-\|F_c\|\|) / \Sigma\|F_0\|$	0,0189
$R_w = [\Sigma w(\|F_0\|-\|F_c\|)^2 / \Sigma w F_0^2]^{1/2}$	0,0282

Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren (ohne H-Atome)[a]:

Atom	x	y	z	U
Cd	0	0	0	0,0204(1)
C(1)	-0,0817(2)	-0,2967(3)	0,0787(2)	0,018(1)
C(2)	-0,2031(2)	-0,4116(4)	0,0418(2)	0,021(1)
C(3)	-0,2463(2)	-0,6187(4)	0,0905(2)	0,028(1)
C(4)	-0,1685(2)	-0,7153(4)	0,1793(2)	0,032(1)
C(5)	-0,0489(2)	-0,6041(4)	0,2200(2)	0,032(1)
C(6)	-0,0073(2)	-0,3999(4)	0,1697(2)	0,025(1)
C(7)	-0,2959(2)	-0,3106(4)	-0,0507(2)	0,029(1)
F(1)	-0,4018(2)	-0,1971(3)	-0,0120(1)	0,065(1)
F(2)	-0,2365(1)	-0,1557(3)	-0,1161(1)	0,052(1)
F(3)	-0,3494(3)	-0,4723(3)	-0,1211(2)	0,067(1)

[a] Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors

Abstände [Å] und Winkel [°][a]:

Abstände:		**Winkel**:	
Cd - C(1)	2,117(2) (2x)	C(1) - Cd - C(1)'	180,0
C(1) - C(2)	1,402(3)	Cd - C(1) - C(2)	124,8(1)
		Cd - C(1) - C(6)	119,3(1)
		C(2) - C(1) - C(6)	115,8(2)
C(2) - C(3)	1,394(3)	C(1) - C(2) - C(3)	122,6(2)
C(2) - C(7)	1,500(3)	C(1) - C(2) - C(7)	120,8(2)
		C(3) - C(2) - C(7)	116,6(2)
C(3) - C(4)	1,380(3)	C(2) - C(3) - C(4)	119,5(2)
C(4) - C(5)	1,391(3)	C(3) - C(4) - C(5)	119,8(2)
C(5) - C(6)	1,384(3)	C(4) - C(5) - C(6)	119,7(2)
C(6) - C(1)	1,398(3)	C(1) - C(6) - C(5)	122,7(2)
C(7) - F(1)	1,330(3)	F(1) - C(7) - F(2)	105,2(2)

Abstände [Å] und Winkel [°][a]:

Abstände:		**Winkel**:	
C(7) - F(2)	1,337(3)	F(1) - C(7) - F(3)	105,9(2)
C(7) - F(3)	1,332(3)	F(2) - C(7) - F(3)	104,8(2)
		F(1) - C(7) - C(2)	112,2(2)
		F(2) - C(7) - C(2)	114,8(2)
		F(3) - C(7) - C(2)	113,2(2)

[a] Symmetrietransformation: -x, -y, -z (')

weitere Abstände [Å] und Diederwinkel [°]:

Abstände:		**Diederwinkel**:	
Cd - F(1)	4,083	C(7) - C(2) - C(1) - Cd	-8,1
Cd - F(2)	2,766	C(7) - C(2) - C(1) - F(2)	20,3
Cd - F(3)	4,514		

Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren[a]:

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Cd	0,0214(1)	0,0162(2)	0,0235(2)	-0,0048(1)	0,0002(1)	0,0017(1)
C(1)	0,021(1)	0,014(1)	0,019(1)	-0,001(1)	0,005(1)	-0,002(1)
C(2)	0,022(1)	0,018(1)	0,023(1)	-0,001(1)	0,006(1)	-0,003(1)
C(3)	0,028(1)	0,020(1)	0,037(1)	-0,006(1)	0,015(1)	-0,005(1)
C(4)	0,049(1)	0,016(1)	0,034(1)	0,001(1)	0,022(1)	0,004(1)
C(5)	0,043(1)	0,029(1)	0,023(1)	0,012(1)	0,010(1)	0,008(1)
C(6)	0,027(1)	0,024(1)	0,023(1)	0,002(1)	0,004(1)	-0,002(1)
C(7)	0,022(1)	0,030(1)	0,036(1)	-0,004(1)	0,000(1)	-0,002(1)

Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren[a]:

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
F(1)	0,037(1)	0,093(1)	0,063(1)	0,035(1)	0,004(1)	0,004(1)
F(2)	0,036(1)	0,067(1)	0,049(1)	-0,012(1)	-0,015(1)	0,032(1)
F(3)	0,086(2)	0,048(1)	0,061(1)	-0,013(1)	-0,044(1)	-0,008(1)

[a] Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als:

$\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2}+U_{22}k^2b^{*2}+U_{33}l^2c^{*2}+2U_{12}hka^*b^*+2U_{13}hla^*c^*+2U_{23}klb^*c^*)$

Parameter der H-Atome:

Atom	x	y	z	U
H(3)	-0,3296	-0,6930	0,0621	0,041(3)
H(4)	-0,1969	-0,8588	0,2129	0,041(3)
H(5)	0,0047	-0,6684	0,2828	0,041(3)
H(6)	0,0761	-0,3262	0,1980	0,041(3)

Lebenslauf

Name	Anke Lewin
Geburtsdatum/-ort	15.9.1969 in Kamp-Lintfort
Nationalität	deutsch
Schulbildung	
08/1976 - 06/1980	Städtische Grundschule Kamp-Lintfort
08/1980 - 05/1989	Städtisches Gymnasium Kamp-Lintfort Abschluß: Abitur
Studium	
10/1989 - 09/1994	Studium der Chemie an der Gerhard-Mercator-Universität - GH Duisburg Wahlpflichtfach im Hauptstudium: Wasserchemie Thema der Diplomarbeit: Lewis-saure Pentafluorphenyl- und *o*-Trifluormethylphenyl-Elementverbindungen
Studienabschluß	Diplom-Chemikerin
Promotion	
09/1994 - 04/1998	Promotion bei Prof. Dr. H. J. Frohn an der Gerhard-Mercator-Universität - GH Duisburg Promotionsthema: Pentafluorphenylsilane und deren Reaktivität gegenüber Elektrophilen: Synthesekonzepte zu Bis(pentafluorphenyl)silanen und verwandten Pentafluorphenylhalogensilanen
Promotionsabschluß	Dr. rer. nat.
Anstellungen	
12/1994 - 04/1998	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Synthesechemie an der Gerhard-Mercator-Universität - GH Duisburg