

Universität
Rostock



Traditio et Innovatio

Synthese und Charakterisierung von Trimethylsilyl-Derivaten anorganischer Säuren

Bachelorarbeit

zur

Erlangung des akademischen Grades

Bachelor of Science (B.Sc.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von Paul Felgenhauer, geb. am 07.08.1995 in Bremen

Rostock, 05.07.2016

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2016 bis Juli 2016 am Institut für Chemie der Universität Rostock am Lehrstuhl für Anorganische Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Axel Schulz angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Axel Schulz
2. Gutachter: M.Sc. René Labbow

ERKLÄRUNG

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Dazu habe ich keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

Rostock, 05.07.2016

.....

Paul Felgenhauer

Danksagung

Zuerst möchte ich Herrn **Professor Dr. Axel Schulz** für die Aufnahme in den Arbeitskreis, die Vergabe des interessanten Themas sowie für das in mich gesetzte Vertrauen danken. Zusätzlich bedanke ich mich für das zur Verfügung gestellte Labor und die mir eingeräumte wissenschaftliche Freiheit.

Mein besonderer Dank gilt **M.Sc. René Labbow** zum einen für die Übernahme des Zweitgutachtens, zum anderen für die gute Betreuung und die Einführung in die gängige Arbeitstechnik. Ebenso möchte ich mich für die Unterstützung bei der Auswertung der erhaltenen Ergebnisse, für die Hilfe bei der Ausarbeitung diverser Berechnungen sowie für die mir entgegengebrachte Geduld und die vielen hilfreichen Ratschläge bedanken.

Weiterhin möchte ich mich bei Herrn **Dr. Alexander Villinger** für die lehrreichen und interessanten Gespräche während meiner Zeit im Labor bedanken. Ebenso bedanke ich mich für die diversen Einkristallröntgenstrukturanalysen sowie für das Anfertigen der Strukturlösungen.

Ebenfalls möchte ich mich bei **Dr. Jonas Bresien** für die Ratschläge im Bezug auf die Phosphor-Chemie, das zur Verfügung gestellte Supermesitylphosphan sowie für die Anfertigung verschiedener Strukturlösungen bedanken.

Ich möchte mich auch, neben den bereits genannten Personen, bei **M.Sc. Max Thomas**, **M.Sc. Kati Rosenstengel**, **B.Sc. Kirill Faust** und **Tim Suhrbier** für das positive Arbeitsklima im Labor bedanken und dafür, dass sie mir bei Fragen immer zur Seite standen.

Zusätzlich bedanke ich mich bei der analytischen Abteilung, darunter Herrn **Dr. Dirk Michalik**, Frau **Alice Voß** und Frau **Heike Borgwaldt** für die Anfertigung der NMR-Spektren. Frau **Isabell Schicht** danke ich vielmals für die Durchführung der Einkristallröntgenstrukturanalysen.

Zu guter Letzt möchte ich mich herzlich bei meinen **Freunden** und **Kommilitonen** bedanken, für die bisherige sehr schöne Studienzeit. Für die Unterstützung meiner **Familie**, die immer zu mir gehalten, stets ein offenes Ohr für mich hat und die mir überhaupt erst dieses Studium ermöglichte, bin ich besonders dankbar.

Inhaltsverzeichnis

1 Ziele der Arbeit	1
2 Einleitung und Kenntnisstand	1
2.1 Das „freie“ Silyl-Kation	1
2.2 Silylierte Analoge der Mineralsäuren.....	3
2.3 Der PSO-Rest als Analogon zum NSO-Rest.....	5
3 Ergebnisse und Diskussion.....	6
3.1 Bis(Trimethylsilyl)hydronium-Tetrakis(Pentafluorophenyl)borat als Silylierungsreagenz.....	6
3.1.1 Synthese von $[\text{Me}_3\text{Si-H-Me}_3\text{Si}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	6
3.2. Silylierung von Trimethylsilylnitrat	7
3.2.1 Synthese von Me_3SiNO_3	7
3.2.2 Charakterisierung von Me_3SiNO_3	7
3.2.3 Versuchte Synthese von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NO}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	8
3.2.4 Charakterisierung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NO}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	9
3.3 Silylierung von Tris(trimethylsilyl)phosphat	10
3.3.1 Synthese von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{PO}_4$	10
3.3.2 Charakterisierung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{PO}_4$	11
3.3.3 Synthese von $[(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{PO}_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	13
3.3.4 Charakterisierung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{PO}_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	13
3.3.5 Versuchte Synthese des $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{PO}_4^-$	16
3.4 Silylierung von Carbonaten.....	20
3.4.1 Versuchte Synthese des $[(\text{Me}_3\text{Si})\text{Et}_2\text{CO}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	20
3.4.2 Charakterisierung des $[(\text{Me}_3\text{Si})\text{Et}_2\text{CO}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	20
3.4.3 Versuchte Synthese des $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{tBuCO}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	21
3.4.4 Charakterisierung des $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{tBuCO}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	22
3.5 Versuchte Synthese des Mes*-PSO.....	23
3.5.1 Synthese des ersten Ansatzes	23
3.5.2 Charakterisierung des ersten Ansatzes	24
3.5.3 Synthese des zweiten Ansatzes	26
3.5.4 Charakterisierung des zweiten Ansatzes	26
3.5.5 Synthese des dritten Ansatzes	29
3.6 Synthese von Pseudohalogeniden an Trimethylsilylspezies	32
4. Zusammenfassung und Ausblick.....	38
5. Synthese und Analytik.....	39

5.1 Arbeitstechnik	39
5.2 Analysenmethoden	40
5.3 Darstellung der Verbindungen	42
5.3.1 Darstellung von Me_3SiNO_3	42
5.3.2 Versuchte Darstellung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NO}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	42
5.3.3 Darstellung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{PO}_4$	43
5.3.4 Darstellung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{PO}_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	44
5.3.5 Versuchte Darstellung von $[(\text{Me}_3\text{Si})\text{OPMe}_3][(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{PO}_4]$	44
5.3.6 Versuchte Darstellung von $[\text{Me}_4\text{N}][(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{PO}_4]$	45
5.3.7 Versuchte Darstellung von $[(\text{Me}_3\text{Si})\text{Et}_2\text{CO}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	45
5.3.8 Versuchte Darstellung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{tBuCO}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	46
5.3.9 Versuchte Darstellung von Mes*-PSO (1)	46
5.3.10 Versuchte Darstellung von Mes*-PSO (2)	47
5.3.11 Versuchte Darstellung von Mes*-PSO (3)	48
5.3.12 Versuchte Darstellung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPOCl}$ mit AlCl_3	48
5.3.13 Versuchte Darstellung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPOCl}$ mit GaCl_3	49
5.3.14 Versuchte Darstellung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPOCl}_2$	49
5.3.15 Darstellung von $(\text{Me}_3\text{Si})\text{OPCl}_2$	50
6. Anhang	51
6.1 Daten zu den Röntgenstrukturanalysen	51
6.2 Abbildungs- und Spektrenverzeichnis	52
6.3 Schemataverzeichnis	52
6.4 Tabellenverzeichnis	53
6.5 Literaturverzeichnis	54

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung	Et	Ethyl-
ATR	<i>Attenuated Total Reflection</i> (abgeschwächte Totalreflexion)	NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> (Kernspinresonanzspektroskopie)
ber.	berechnet	<i>o</i>	<i>ortho</i>
theo.	theoretisch	d	Dublett (NMR)
δ	Chemische Verschiebung (NMR)	<i>p</i>	<i>para</i>
DCB	1,2-Dichlorbenzen	ppm	<i>parts per million</i>
Sdp.	Siedepunkt	RT	bei Raumtemperatur
Smp.	Schmelzpunkt	Tol	Toluol
DSC	<i>Differential Scanning Calometry</i> (Dynamische Differenzkalorimetrie)	q	Quartett (NMR)
EA	Elementaranalyse	tBu	<i>tert</i> -Butyl
gef.	gefunden	s	<i>strong</i> (IR), Singulett (NMR)
IR	Infrarot	Tab.	Tabelle
J	Kopplungskonstante	Thf	Tetrahydrofuran
m	<i>medium</i> (IR), <i>meta</i> (NMR), Multiplett (NMR)	w	<i>weak</i> (IR)
s	Singulett (NMR)	Mes*	Supermesityl- (2,4,6-tri- <i>tert</i> -butylphenyl)
t	Triplett (NMR)	iProp	<i>Iso</i> -Propanol
Me	Methyl-	TMS	Trimethylsilyl-
		Ph	Phenyl-

Vom SI-System abweichende Einheiten

Größe	Symbol	Bezeichnung	Umrechnung in SI-Einheit
Frequenz	MHz	Megahertz	1 MHz = 10^6 s ⁻¹
	Hz	Hertz	1 Hz = 1 s ⁻¹
Länge	Å	Ångström	1 Å = 10 ⁻¹⁰ m
Leistung	mW	Milliwatt	1 mW = 10 ⁻³ kg·m ² ·s ⁻³
Temperatur	°C	Grad Celsius	x°C = (x + 273.15) K
Volumen	ml	Milliliter	1 ml = 1 cm ³ = 10 ⁻⁶ m ³
Wärmemenge	kJ	Kilojoule	1 kJ = 10 ³ m ² ·kg·s ⁻²
Wellenzahl	cm ⁻¹	reziproke Zentimeter	1 cm ⁻¹ = 100 m ⁻¹
Zeit	h	Stunde	1 h = 3600 s
	min	Minute	1 min = 60 s

1 Ziele der Arbeit

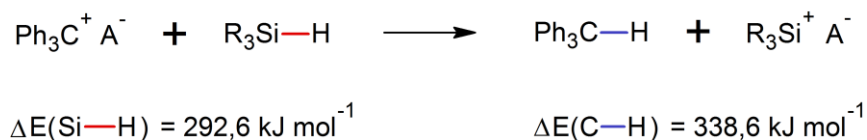
Im Verlauf dieser Arbeit sollen neue silylierte, kationische Spezies bekannter anorganischer Säuren synthetisiert und vollständig charakterisiert werden. Ebenso wird versucht andere Verbindungen wie etwa verschiedene Carbonate zu silylieren und die Reaktionsprodukte zu isolieren.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese neuer Pseudohalogen-artiger Verbindungen. Die kinetische Stabilisierung solcher Spezies soll mit sterisch anspruchsvollen Resten wie dem Supermesityl-Rest (2,4,6-tri(*tert*-butyl)-phenyl) gelingen.

2 Einleitung und Kenntnisstand

2.1 Das „freie“ Silyl-Kation

Die Existenz von trivalenten Silyl-Kationen wurde bereits Anfang der sechziger Jahre vermutet. Anhand analytischer Vermessungen von verschiedenen Silanen durch Elektronenstoß-Ionisation in einem Massenspektrometer wurde ihre Existenz postuliert.^[1] Die ersten Versuche, ein Silyl-Kation in Lösung zu stabilisieren, wurden von *Lambert* und *Schulz* im Jahr 1988, analog zur *Bartlett-Condon-Schneider*-Reaktion, durchgeführt.^[2] In dieser Reaktion wurde die Differenz in den Bindungsdissoziationsenergien von C-H und Si-H ausgenutzt. Hierbei erfolgt ein Hydridtransfer von Silizium zum Kohlenstoff (vgl. Schema 1).^[2,3]



Schema 1: Genereller Reaktionsverlauf des Bartlett-Condon-Schneider-Hydridtransfers mit dem Vergleich der gemittelten Bindungsdissoziationsenergien.^[3,4]

Die Stabilisierung von Silyl-Kationen in Lösung kann nur durch ein schwach koordinierendes Anion sowie ein möglichst unpolares, elektronenarmes Lösungsmittel realisiert werden.^[5] Die große Reaktivität sowie der Charakter einer sehr starken Lewis-Säure, im Vergleich zum Carbo-Kation, lässt sich auf zwei wesentliche Unterschiede zwischen R_3C^+ und R_3Si^+ zurückführen.^[4,5] Eine Möglichkeit der Stabilisierung in Carbo-Kationen ist das Verschieben von Elektronendichte elektronenreicherer σ -Bindungen der Substituenten (Alkyl-) in leere p-Orbitale des zentralen Atoms, um so die positive Ladung besser stabilisieren zu können.^[6] Da die Si-C-Bindung ungefähr 25% länger ist als eine C-C-Bindung und die Orbitalüberlappung dementsprechend weniger ausgeprägt ist, ist dieser Effekt für R_3Si^+ Ionen stark abgeschwächt.^[4,5] Das Gleiche gilt für die Bildung von dativen π -Bindungen, die durch die Größe und Diffusivität der Valenzorbitale des Siliziums erschwert werden.^[5] *Lambert* versuchte durch Einbringen von Substituenten mit besetzten 3p-Orbitalen das Silyl-Kation zu stabilisieren. Die Überlegung basierte auf der Annahme, dass die Überlappung von 2p-Orbitalen des Kohlenstoffs in die leeren 3p-Orbitale des Siliziums nicht ausreichend ist.^[7] Die freien 3p-Elektronenpaare von Thioalkyl-Substituenten sollten ein Silyl-Kation stabilisieren.^[7,8]

Die stark ausgeprägte Elektrophilie der Silyl-Kation ist auch ein Grund dafür, dass sie mit aromatischen Lösungsmitteln wie etwa Toluol sogenannte *Wheland*-Komplexe (vgl. Abbildung 1) bilden, eine Form von kationischen Intermediaten, die aus einer σ -Bindung des extrem Lewis-sauren Silyl-Kations an den elektronenreichen Phenylring resultieren.^[9] Diese Komplexe werden auch im Rahmen dieser Arbeit teilweise als ungewollte Reaktionsprodukte isoliert, da sie als kationische Spezies mit den verwendeten schwach koordinierenden Anionen auskristallisiert sind.

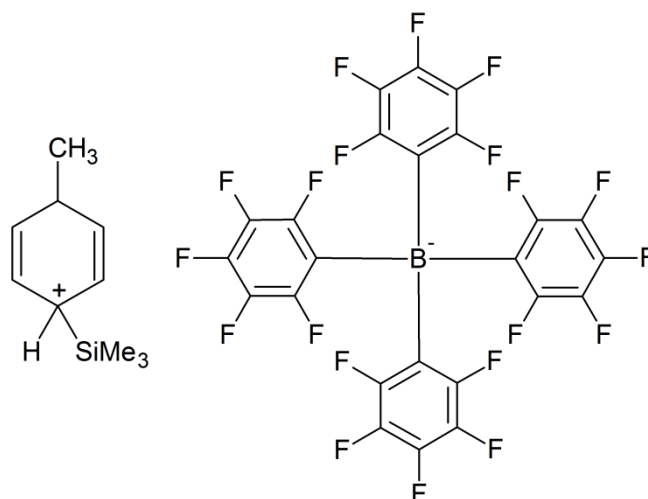


Abbildung 1: Lewisformel eines isolierten *Wheland*-Komplexes $[\text{Me}_3\text{Si-Tol}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$.

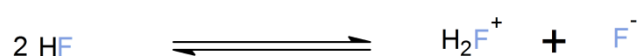
Anfänglich benutzte *Lambert* das Chlorat-Ion (ClO_4^-) als schwach koordinierendes Anion. Es stellte sich jedoch heraus, dass das Silyl-Kation keineswegs frei in Lösung vorlag, sondern kovalent gebunden ist ($\text{R}_3\text{Si-OCIO}_3$).^[5,7,10] Das stark Lewis-saure Silyl-Kation greift am Sauerstoff nucleophil an.^[7] Heutzutage werden hauptsächlich fluorierte Borate wie etwa das $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, aber auch Carborate, zum Beispiel $[\text{HCB}_{11}\text{H}_5\text{Cl}_6]^-$, als schwach koordinierende Anionen verwendet.^[4,7,11] Der Vorteil dieser Anionen liegt zum Teil in ihrer Größe, aber auch in der Ladungsverteilung über das gesamte Molekül, aus der eine sehr geringe Nucleophilie und Basizität resultiert.^[4,12]

Anwendungsbezogenen Nutzen haben Silyl-Kation als starke Lewis-Säuren in verschiedenen Reaktionen. So zum Beispiel als Katalysator in Reaktionen zur Hydrodefluorierung von Alkylgruppen oder in C-C-Kupplungsreaktionen.^[13,14]

2.2 Silylierte Analoge der Mineralsäuren

Die nasschemischen Reaktionen der bekannten Mineralsäuren (HNO_3 , H_3PO_4 , HF, H_2SO_4) sind schon seit langer Zeit bekannt und erforscht. Säuren, welche acider als 100 %ige Schwefelsäure sind, werden als Supersäuren bezeichnet.^[15] Die Acidität von bekannten Säuren (HF, H_2SO_4) lässt sich jedoch noch weiter steigern, wenn zum Beispiel starke Lewis-Säuren zu bereits sehr starken Säuren gegeben werden. Dieser Vorgang lässt sich gut am

Beispiel von HF erklären. Wasserfreie HF dissoziiert ähnlich wie Wasser im geringen Maße und es bilden sich H_2F^+ sowie das korrespondierende Anion F^- (vgl. Schema 2). Da das entstehende Kation H_2F^+ eine sehr große Acidität besitzt, ist das korrespondierende Anion F^- ein nur sehr schwach Lewis-basisches Anion.^[16] Durch Zugabe von sehr starken Lewis-Säuren (SbF_5) lässt sich ein Addukt aus Lewis-Säure und dem korrespondierenden Anion bilden. Dadurch wird die Konzentration der freien F^- Anionen verringert und im gleichem Maße steigt die Konzentration der freien H_2F^+ Teilchen, welche die Säurestärke maßgeblich erhöhen.^[15]



Schema 2: Dissoziationsgleichgewicht wasserfreier HF.

Die Mischung aus SbF_5 und wasserfreier HF wird „Magic Acid“ genannt und ist eine der stärksten bekanntesten Säuren. Sie ist mehrere Milliarden Mal acider als wasserfreie Schwefelsäure.^[15]

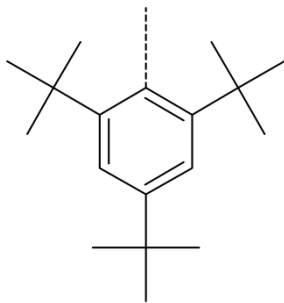
Das Silylium-Ion R_3Si^+ lässt sich als sterisch anspruchsvolles Homolog zum Proton auffassen.^[4] Dies lässt die Frage aufkommen, ob entsprechende supersaure Medien wie etwa HF/ SbF_5 auch mithilfe der sehr starken Lewis-Säure R_3Si^+ generiert werden können. Diese Idee wurde erstmals 2009 in unserem Arbeitskreis verfolgt, und es gelang mehrere bissilylierte Haloniumionen ($\text{R}_3\text{Si})_2\text{X}^+$ zu synthetisieren und zu charakterisieren.^[11]

Diese Hypothese soll im Rahmen dieser Arbeit weiter verfolgt werden. Es wird versucht, die silylierten Analoga der Mineralsäuren HNO_3 und H_3PO_4 zu synthetisieren. Danach sollen die erhaltenen Verbindungen weiter mit Silylium-Ionen umgesetzt werden, um so die kationischen Spezies von Me_3SiNO_3 und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{PO}_4$ zu generieren, welche bis dahin noch völlig unbekannt gewesen waren.

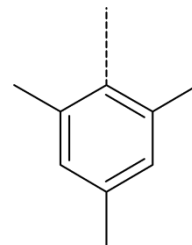
Im Rahmen dieser Arbeit gelang es erstmals das kationische $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{PO}_4^+$ erfolgreich herzustellen und erste analytische Untersuchungen zu dieser neuen Spezies durchzuführen. Es ließ sich zudem das erste Mal die Kristallstruktur der Verbindung mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ als schwach koordinierendem Gegen-Anion aufklären.

2.3 Der PSO-Rest als Analogon zum NSO-Rest

Sulfinylphosphine (-PSO) stellen ähnlich wie die Sulfinylamine (-NSO) eine sehr instabile Gruppe der Pseudohalogene dar.^[17] Da das Sulfinylamin zu Polymerisationsreaktionen neigt, lässt sich vermuten, dass das Sulfinylphosphin auf ähnliche Weise reagiert. Daher wird versucht, mögliche Nebenreaktionen durch den Austausch des Protons mit sterisch anspruchsvollen Resten zu unterdrücken. Als Rest mit sehr großen sterischen Ansprüchen sollte der Supermesityl-Rest in der Lage sein, womöglich instabile Gruppen wie den PSO-Rest kinetisch zu stabilisieren.



Mes* = 2,4,6-tri-tert-butylphenyl



Mes = 2,4,6-tri-methylphenyl

Abbildung 2: Supermesityl-Rest und Mesityl-Rest.

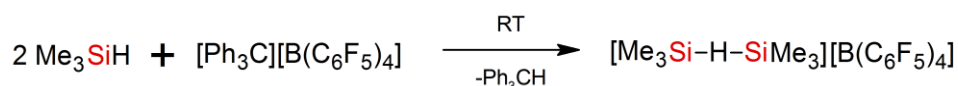
Der Supermesityl-Rest leitet sich von der Struktur des Mesitylens ab (vgl. Abbildung 2). Anstatt der Methylgruppen sind an beide *ortho*- und das *para*-Kohlenstoffatom *tert*-Butylgruppen gebunden, welche den sterischen Anspruch des Restes noch weiter vergrößern. Der *Tolman*-Winkel des Mes-Restes beträgt bei einem Abstand von 2.28 Å zum Substituenten 161°. Bei gleichem Abstand zum Substituenten liegt der *Tolman*-Winkel des Supermesityl-Restes bei 201°.^[18] Der *Tolman*-Winkel stellt ein Maß für den sterischen Anspruch eines Substituenten dar.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Bis(trimethylsilyl)hydronium-Tetrakis(pentafluorophenyl)borat als Silylierungsreagenz

3.1.1 Synthese von $[\text{Me}_3\text{Si-H-Me}_3\text{Si}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

Um einen Großteil der Reaktionen durchführen zu können, wird zuerst ein Silylium-Salz benötigt, das als Überträger des Silylium-Ions dient. Die Synthese wird nach einer bekannten Vorschrift durchgeführt. Das Aufkondensieren von Trimethylsilan auf Triphenylcarbenium tetrakis(pentafluorophenyl)borat stellt jedoch einen leicht abgewandelten Syntheseweg dar.^[19]



Schema 3: Synthese des Silylium-Salzes Bis(trimethylsilyl)hydronium-Tetrakis(pentafluorophenyl)borat.

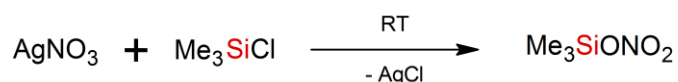
Trimethylsilan wird auf das im Kolben befindliche Carbenium-Salz aus einem Schlenkrohr im großen Überschuss im Hochvakuum aufkondensiert. Der Reaktionskolben wird mit flüssigem N_2 gekühlt. Das Reaktionsgemisch wird danach langsam aufgetaut und solange gerührt, bis sich die anfängliche gelblich bis orangene Farbe des eingesetzten Trityl-Salzes verflüchtigt hat und eine farblose Lösung zurückbleibt. Überschüssiges Trimethylsilan wird abkondensiert und das farblose Salz in *n*-Hexan suspendiert. Die Lösung wird über eine Fritte (G4) filtriert, das *n*-Hexan danach zurückkondensiert. Dieser Vorgang wird neun Mal wiederholt. Nach dem Entfernen des Lösemittels bleibt das Silylium-Salz in nahezu stöchiometrischer Ausbeute zurück (92 %). Es wird unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluss in einer Glovebox für weitere Reaktionen aufbewahrt.

Aufgrund der enormen Reaktivität, hinsichtlich der chemischen Zersetzung (Oxidation und Hydrolyse) ist es mit standardanalytischen Methoden unseres Instituts nicht möglich, das $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ weiter zu charakterisieren. Der Syntheseweg ist bekannt und bewährt; es kann davon ausgegangen werden, dass das erhaltene Salz analytisch rein ist.^[19,20]

3.2. Silylierung von Trimethylsilylnitrat

3.2.1 Synthese von Me_3SiNO_3

Es lassen sich relativ einfach Salze vieler verschiedener anorganischer Säuren mit halogenierten Silanen umsetzen und so silylierte Analoga dieser Säuren synthetisieren.^[21] So kann zum Beispiel Silbernitrat sehr gut mit dem Me_3SiCl zur Reaktion gebracht werden. Die Triebkraft ist in diesem Beispiel die Bildung des Silberchlorids, welches eine sehr geringe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln besitzt und sofort beginnt auszufallen.

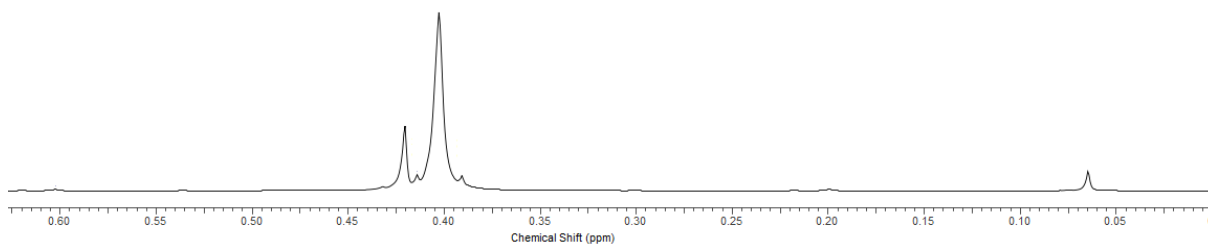


Schema 4: Syntheseweg von Trimethylsilylnitrat mit Silberchloridbildung als Triebkraft.

Das AgNO_3 wird in einem Kolben mit Me_3SiCl versetzt, letzteres dient gleichzeitig auch als Lösungsmittel. Die hellbraune Lösung wird eine halbe Stunde lang gerührt und danach wird ausgefallenes Silberchlorid abfiltriert. Das Produkt wird durch Destillation (1 atm, 50 °C) von überschüssigem Me_3SiCl befreit und über ein Krümmrohr umkondensiert. Das Produkt ist eine farblose Flüssigkeit.

3.2.2 Charakterisierung von Me_3SiNO_3

Im ^1H -NMR-Spektrum sind drei Singulett-Signale zu beobachten. Alle drei besitzen die für TMS-Gruppen charakteristischen $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$ Satelliten mit einer Kopplungskonstante von 120 Hz sowie $^2J(^1\text{H}-^{29}\text{Si})$ Satelliten mit einer Kopplungskonstante von 7 Hz. Vor allem die Satelliten des größten Signals sind sehr gut zu erkennen.

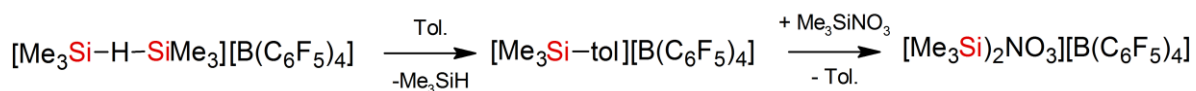


Spektrum 1: ^1H -NMR-Spektrum von Me_3SiNO_3 in CD_2Cl_2 , zwei erkennbare Verunreinigungen.

Es scheint, dass im Produkt noch immer Me_3SiCl enthalten ist. Das Singulett, welches dem Me_3SiCl zuzuordnen ist, wird bei einer Verschiebung von 0.43 ppm beobachtet. Im Spektrum ist zusätzlich noch ein Signal bei 0.07 ppm zu erkennen, welches sich Siloxan $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ zuordnen lässt (vgl. Spektrum 1).^[22] Durch eine Reduktion des Ag^+ zu elementarem Silber durch das Nitrat könnten eventuell nitrose Gase entstanden sein (N_2O , NO_2 , NO_x). Diese Reaktion würde die hellbraune Farbe der Lösung vor der Aufreinigung erklären. Das größte der Signale bei einer Verschiebung von 0.41 ppm lässt sich dem Produkt zuordnen. Für alle erwähnten Spezies ist jeweils nur ein einziges Signal zu erwarten, das der einzelnen Trimethylsilylgruppen. Die Signalintensitäten der Verunreinigungen sind deutlich geringer als die des Produktes. Weitere Destillationen könnten zu einer besseren Isolierung und Aufreinigung des Produktes beitragen.

3.2.3 Versuchte Synthese von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NO}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

Um die kationische Spezies des bereits einfach silylierten Nitrats zu synthetisieren, wird ein Silylium-Ion als starke Lewis-Säure eingesetzt. Silylium-Ionen sind sehr empfindlich gegenüber Hydrolyse und Oxidation. Aus diesem Grund ist in allen Ansätzen, in denen mit „freien“ Silylium-Ionen gearbeitet wird, sehr große Sorgfalt auf schnelles und sauberes Arbeiten zu legen, um ein Eindringen von z.B. Sauerstoff zu verhindern. Um die Übertragung des Silylium-Ions auf das als Lewis-Base fungierende Säurederivat zu erleichtern, wird zuerst durch Zugabe von Toluol zum Hydroniumsalz ein *Wheland*-Komplex als Intermediat gebildet. Dieser soll nach der Zugabe der stärkeren Lewis-Base das Silylium-Ion auf diese übertragen.



Schema 5: Reaktionsschema von Me_3SiNO_3 mit $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{H}]^+$ in Toluol.

Das Silylium-Salz wird in einem Kolben mit Toluol versetzt und die farblose Lösung mehrfach eingefroren und entgast. Nach dem vollständigen Auftauen wird durch ein Septum das Me_3SiNO_3 hinzugegeben. Die Lösung verfärbt sich schlagartig und nimmt eine tiefrote, fast violette Farbe an. Anhand der intensiven Farbe der Lösung lässt sich vermuten, dass eine radikalische Spezies entstanden ist. Nachdem der Ansatz eine halbe Stunde gerührt worden ist, setzt sich am Boden des Kolbens ein violettes Öl ab. Die Lösung selbst ist nur noch wenig farbig. Es werden viele Kristallisationsversuche unternommen, jedoch können keine Kristalle isoliert werden, da nur die Temperaturen (5 °C, -20 °C, -40 °C) variiert werden können. Ein Tauschen des Lösemittels ist nicht möglich, da der Ansatz zu oxidations- und hydrolyseempfindlich ist.

3.2.4 Charakterisierung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NO}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

Da keine Kristalle isoliert werden können, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, dass die Verbindung erfolgreich synthetisiert worden ist. Jedoch spricht eine sichtbare Änderung der Farbe der Reaktionslösung von farblos nach tief violett dafür, dass in der Lösung eine Reaktion stattgefunden haben muss und die Edukte nicht unverändert vorliegen.

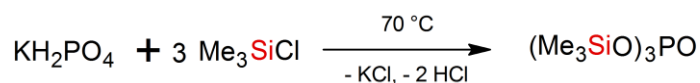
Im ^{11}B -NMR-Spektrum ist ein charakteristisches Singulett des Anions ($\delta = -21.12$ ppm) zu erkennen. Im ^{19}F -NMR-Spektrum lassen sich drei Singulett-Signale, die jeweils an den *ortho*-, *meta*- und *para*-Kohlenstoffatomen gebundenen Fluoratomen zugeordnet werden können, beobachten. Anhand dieser Spektren ist anzunehmen, dass das Anion intakt vorliegt. Verwunderlich ist jedoch, dass das ^1H -NMR-Spektrum keinerlei Informationen des Produktes oder des Eduktes beinhaltet. Im ^1H -NMR-Spektrum fehlen sämtliche Lösemittelsignale des deuterierten Toluols. Es ist also nicht möglich, eine Referenz anzugeben. Die einzigen erkennbaren Signale sind extrem breit ($\Delta\nu_{1/2} = 90$ Hz) und lassen sich nicht zuordnen.

Da die Farbe der Lösung, dunkles Violett, auf eine eventuell vorliegende radikalische Spezies hindeutete, wird eine EPR-Messung durchgeführt. Aus dieser kann die Information bezogen werden, dass es sich bei der vermuteten Spezies um ein organisches Radikal handelt.

3.3 Silylierung von Tris(trimethylsilyl)phosphat

3.3.1 Synthese von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{PO}_4$

Als Syntheseroute wird eine abgewandelte Form der Synthese nach *Wessjohann* verwendet.^[23] Zu Beginn der Synthese wird Me_3SiCl fälschlicherweise, wie in der Vorschrift beschrieben, nicht im stöchiometrischen Maß zum Kalium(dihydrogen)phosphat hinzugegeben (2.5 : 1). Es wird zwei Mal erneut Me_3SiCl in den Reaktionsansatz gebracht, um eine vollständige Umsetzung zu gewährleisten.



Schema 6: Reaktionsschema von KH_2PO_4 mit Me_3SiCl .

Die Reaktion wird in einem 250 mL Schlenkkolben mit aufgestecktem Tropftrichter sowie einem Dimrothkühler durchgeführt. Entstehende HCl wird in ein Becherglas mit einer wässrigen Lösung aus NaOH/NaHCO₃ zur Neutralisation geleitet.

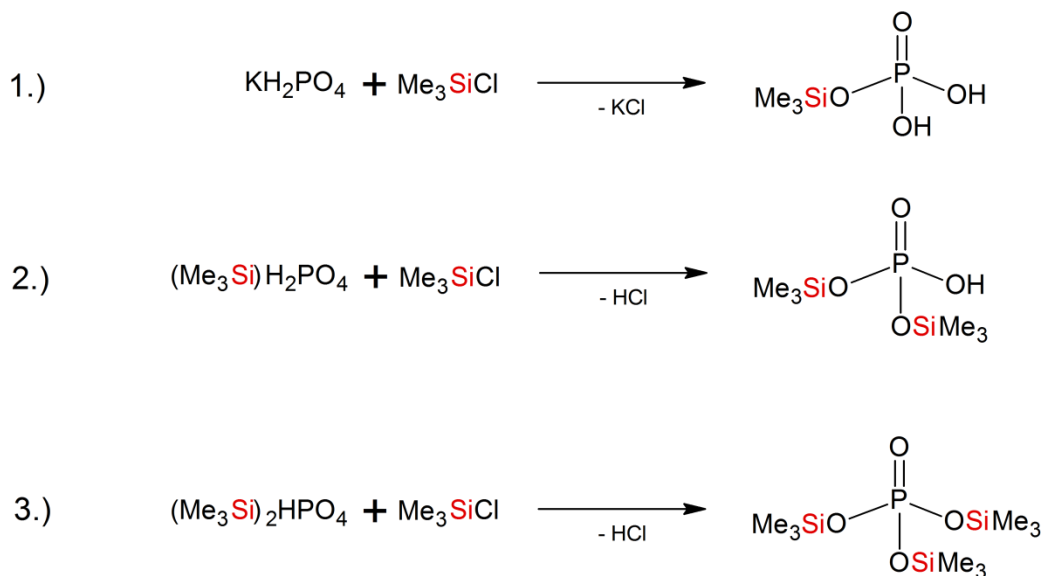
In das Reaktionsgemisch wird langsam der erste Teil des Me_3SiCl hinzugetropft. Zwar wird eine stark exotherme Reaktion erwartet, weswegen der Reaktionskolben gekühlt wird, jedoch kann keine Erwärmung der Reaktionslösung beobachtet werden. Ebenso bleiben Gasentwicklung oder das Ausfallen eines Feststoffes aus. Es wird erneut Me_3SiCl in die Lösung gegeben. Die Reaktionslösung wird anschließend für 8 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Erst nach dem Erwärmen der Lösung lässt sich der Niederschlag eines farblosen Feststoffes sowie Gasentwicklung beobachten. Es wird ein drittes Mal Me_3SiCl in die Lösung gegeben und erneut unter Rückfluss gekocht.

Es werden während der Reaktion regelmäßig NMR-Proben der Lösung entnommen, um den Reaktionsfortschritt verfolgen zu können. Sie läuft, wie vermutet, als Folgereaktion mit zwei Zwischenstufen ab. Die Änderungen in der Konzentration der einzelnen Spezies können sehr gut mithilfe von ^{31}P -NMR-Messungen nachverfolgt werden.

Die Lösung wird zunächst filtriert, um ausgefallenes KCl abzutrennen. Anschließend wird das Lösemittel abgezogen. Da der Siedepunkt der Substanz sehr hoch liegt, wird sie zweimal durch Vakuumdestillation (71/63 °C, 1.3/0.9 mbar) gereinigt.^[24] Die Ausbeute dieser Reaktion ist entgegen der Erwartung nicht quantitativ und beträgt nur 45 %.

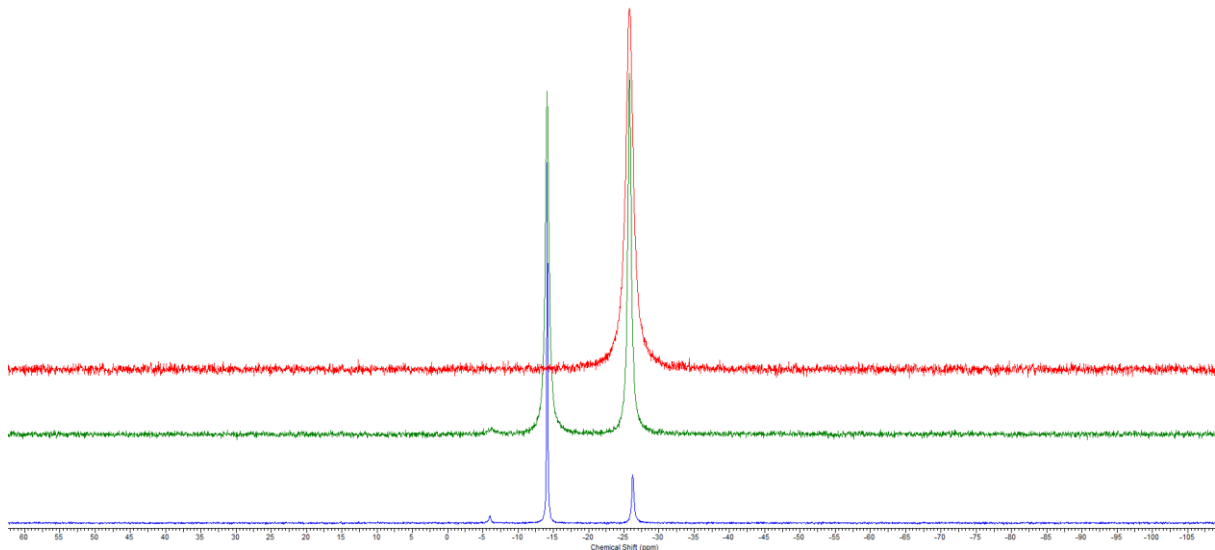
3.3.2 Charakterisierung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{PO}_4$

Wie bereits erwähnt handelt es sich bei der Reaktion von Me_3SiCl mit KH_2PO_4 um eine Folgereaktion mit zwei Zwischenstufen, bei der zuerst das $(\text{Me}_3\text{Si})\text{H}_2\text{PO}_4$ und danach das $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{HPO}_4$ gebildet werden. Im letzten Reaktionsschritt entsteht das eigentliche Produkt $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{PO}_4$.



Schema 7: Reaktionsschema einer Folgereaktion von KH_2PO_4 mit Me_3SiCl .

Nach jeder Zugabe von Me_3SiCl in die Reaktionslösung und anschließendem mehrstündigen Kochen wird eine ^{31}P -NMR Messung durchgeführt. Der Verlauf der Reaktion ist anhand der ^{31}P -NMR-Spektren sehr gut zu verfolgen.



Spektrum 2: Reaktionsverlauf nach der ersten (blau), zweiten (grün) und dritten (rot) Zugabe von TMSCl, (CD_2Cl_2 , ^{31}P -NMR-Spektrum).

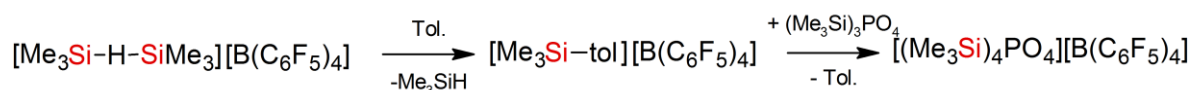
Das einfach silylierte Phosphat lässt sich dem sehr kleinen Signal bei einer Verschiebung von -6.00 ppm zuordnen. Zweifach silyliertes Phosphat mit einer verbleibenden Hydroxygruppe erscheint bei -14.07 ppm im Spektrum. Das vollständig silylierte Phosphat erscheint bei einer Verschiebung von $\delta = -25.84$ (vgl. Spektrum 2).

Im IR-Spektrum lässt sich die Bande bei 1249 cm^{-1} nicht eindeutig der Si-CH₃ Streckschwingung zuordnen, da in diesem Bereich ebenfalls P=O Streckschwingungen im Spektrum erscheinen. Die typischen Banden der C-H Streckschwingungen der Methylgruppen erscheinen bei einer Wellenzahl von ungefähr 3000 cm^{-1} . Eine starke Bande bei 1004 cm^{-1} kann auf P-O-Si Streckschwingungen zurückgeführt werden.^[25]

Das Raman-Spektrum zeigt wieder bei $3000 - 2900\text{ cm}^{-1}$ C-H Streckschwingungen. Eine weitere starke Bande ist bei 697 cm^{-1} zu erkennen. Die charakteristischen, starken P=O Streckschwingungen (1300 cm^{-1}) können nicht beobachtet werden, es sind jedoch einzelne Banden bei 1426 cm^{-1} und 1261 cm^{-1} zu finden, bei denen es sich womöglich um die Bande der O=P Streckschwingung handeln könnte.^[25]

3.3.3 Synthese von $[(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{PO}_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

Die Synthese der kationischen Spezies des $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{PO}_4$ verläuft exakt wie die Darstellung der kationischen Spezies des Me_3SiNO_3 . Das Hydroniumsalz wird in einem Kolben in Toluol suspendiert, um den *Wheland*-Komplex als Überträgerreagenz herzustellen. Die Lösung wird dreimal eingefroren und im Vakuum entgast. Danach wird durch ein Septum das Phosphat in die Lösung gegeben.



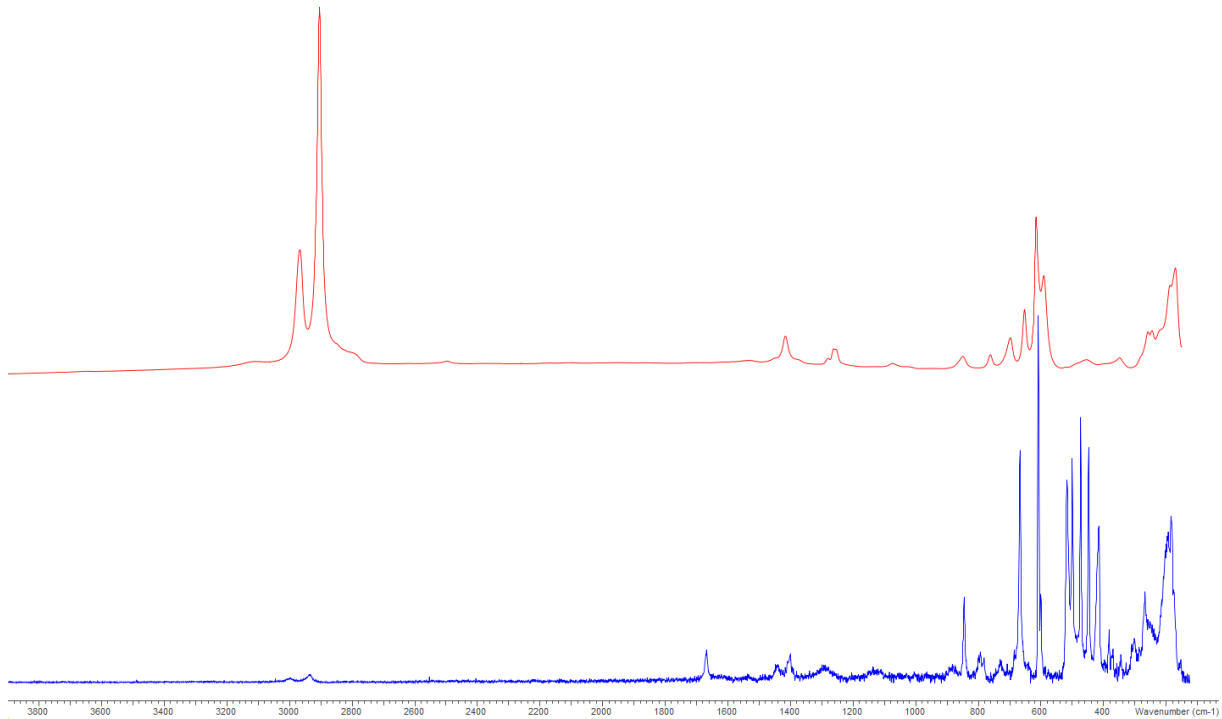
Schema 8: Reaktionsschema von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{PO}_4$ mit Me_3SiCl in Toluol.

Die Lösung wird dann bis zur einsetzenden Kristallisation eingengt. Es lässt sich wieder ein Öl am Boden des Kolbens erkennen, das etwas tiefer gelblich gefärbt ist als der Rest der Lösung. Zur Kristallisation wird der Ansatz bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ stehen gelassen; nach einem Tag sind in der Lösung erste Kristalle gewachsen. Von den isolierten Einkristallen wird eine Einkristallröntgendiffraktometrie durchgeführt. Nach mehrtägiger Lagerung bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ lässt sich erkennen, dass das Öl nun komplett kristallin ist. Das Lösemittel wird abgezogen und die erhaltenen Kristalle werden im Hochvakuum getrocknet. Die noch etwas feuchten Kristalle sind sehr klar und leicht gelblich, wohingegen die vollkommen getrockneten Kristalle matt und lichtundurchlässig erscheinen. Es lässt sich die Vermutung anstellen, dass recht viel Toluol im Kristall eingelagert sein muss, welches durch das Anlegen des Vakuums aus diesem entfernt wird.

3.3.4 Charakterisierung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{PO}_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

Im Raman-Spektrum, gemessen mit einem IR-Laser, sind die vornehmlich intensivsten Banden im Fingerprintbereich zu erkennen. Die stärkste Bande bei 584 cm^{-1} wird durch C-F Deformationsschwingungen verursacht. Es wird sich bei anderen gefundenen Banden wie bei etwa 642 cm^{-1} ebenfalls um Deformations- oder Drehschwingungen handeln. Es sind zusätzlich noch kleine Banden bei 2977 cm^{-1} sowie 2906 cm^{-1} zu erkennen. Diese Banden

können C-H Streckschwingungen der Methylgruppen zugeordnet werden. Die einzelne Bande bei 1643 cm^{-1} lässt sich den C-C Schwingungen der Kohlenstoffatome im Phenylring zuordnen. Weitere einzelne Banden erscheinen bei 1422 cm^{-1} und 1375 cm^{-1} .



Spektrum 3: Ramanspektren von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{PO}_4$ (rot, 633 nm, 10 s, 20 Akk.) und $[(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{PO}_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (blau, 784 nm, 60 s, 10 Akk.).

Im direkten Vergleich der Ramanspektren von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{PO}_4$ und $[(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{PO}_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (vgl. Spektrum 3) lassen sich Ähnlichkeiten bei vielen Banden feststellen. Die Form der breiten Bande bei 300 cm^{-1} ist in beiden Spektren ähnlich. In beiden Spektren lassen sich C-H Streckschwingungsbanden an gleichen Positionen erkennen. Die Reihe von Banden von 600 cm^{-1} bis 850 cm^{-1} findet sich ebenfalls in beiden Spektren wieder.

Die gut erkennbaren Banden, die zwischen 500 cm^{-1} und 400 cm^{-1} im Spektrum von $[(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{PO}_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ zu erkennen sind, lassen sich im Spektrum von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{PO}_4$ nicht beobachten. Ebenso lässt sich im Spektrum von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{PO}_4$ keine Bande bei 1650 cm^{-1} erkennen, welche jedoch gut im Spektrum $[(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{PO}_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ sichtbar ist, da sie dem Anion zuzuordnen ist.

Den endgültigen Beweis, dass die erwartete Spezies vorliegt, liefert die Einkristallröntgendiffraktometrie. Sie bestätigt auch, dass Toluol im Kristallgitter eingebaut ist.

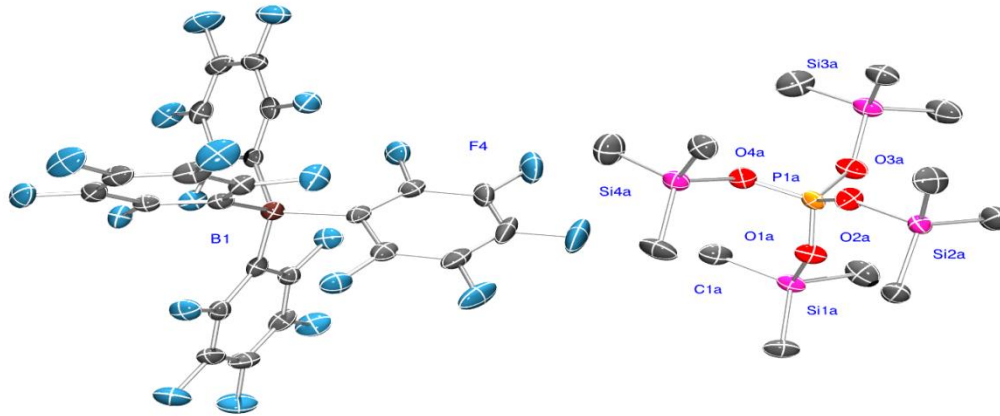


Abbildung 3: ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von $[(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{PO}_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ mit eingelagertem Toluol (Schwingungselipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit bei 123 K, H-Atome nicht dargestellt) Ausgesuchte Winkel ($^\circ$) und Bindungslängen (\AA): P1a-O1a (1.512(5)), P2a-O2a (1.513(5)), P3a-O3a (1.548(5)), P4a-O4a (1.512(5)), O1a-P1a-O2a (109.8(3)), O4a-P1a-O2a (109.3(3)), O2a-P1a-O3a (110.09(3)), P1a-Si1a-O1a (138.2(3)), O1a-Si1a-C1a (106.1(3)), O1a-Si1a-C2a (102.2(3)), C1a-Si1a-C2a (114.3(3)).

Die Bindungslängen der O-P Bindungen liegt bis auf eine Ausnahme im Bereich von 1.512(5) - 1.513(5) \AA . Eine O-P Bindung ist mit einer Länge von 1.548(5) \AA unwesentlich länger als die restlichen. Die röntgenografisch bestimmten Bindungslängen der O-P Bindungen liegen deutlich unter der Länge einer O-P Einfachbindung ($\Sigma r_{\text{kov.}}(\text{O-P}) = 1.74 \text{\AA}$). Die gefundenen O-P Bindungslängen befinden sich eher im Bereich einer O=P Doppelbindung ($\Sigma r_{\text{kov.}}(\text{O=P}) = 1.59 \text{\AA}$).^[26] Die Bindungslängen der Si-O Bindungen reichen von 1.721(4) \AA - 1.692(6) \AA und befinden sich im Bereich einer O-Si Einfachbindung ($\Sigma r_{\text{kov.}}(\text{O-Si}) = 1.79 \text{\AA}$).^[27]

Die Sauerstoffatome richten sich um das zentrale Phosphoratom nahezu tetraedrisch aus. Dies wird anhand der O-P-O Winkel (109.3(3) $^\circ$ - 110.1(3) $^\circ$) deutlich. Die Si-O-P Winkel sind nicht linear, sondern leicht abgewinkelt und reichen von 136.0(3) $^\circ$ - 140.9(3) $^\circ$. Die freien Elektronenpaare des Sauerstoffs führen zu einer Abwinklung der Me_3Si -Gruppe. Die O-Si-C Winkel sind etwas kleiner als die eines idealen Tetraeders, etwa 102.3(3) $^\circ$ - 106.1(3) $^\circ$. Die C-Si-C Winkel sind dementsprechend größer und nehmen Werte von 114.3(3) $^\circ$ - 113.3(3) $^\circ$ an.

3.3.5 Versuchte Synthese des $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{PO}_4^-$

Da es bereits erfolgreich gelungen war, das „protonierte“ $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{PO}_4$ zu synthetisieren, sollte im Hinblick auf die Chemie der Mineralsäuren nun versucht werden eine „deprotonierte“ Spezies zu synthetisieren. $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{PO}_4^-$ sollte mithilfe mittelstarker bis hin zu sehr starken Basen generiert werden.

Im Voraus sei gesagt, dass es im Rahmen der Arbeit nicht möglich war, Me_3Si^+ mit den eingesetzten Basen ($\text{KO}t\text{Bu}$, OPMe_3 , etc.) von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{PO}_4$ abzuspalten. Vornehmlich werden viele Reaktionen im NMR-Maßstab angesetzt. Vielversprechende Reaktionen werden dann im größeren Maßstab durchgeführt.

Tabelle 1: Ansätze zur Synthese von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{PO}_4^-$ im NMR-Röhrchen-Maßstab.

Reaktand	Lösemittel	Bemerkung
DMAP	CD_2Cl_2	Keine Reaktion
$\text{KO}t\text{Bu}$, 18-K-6	THF	Gelartiger NS
$[\text{Et}_4\text{N}]\text{Cl}$	CD_2Cl_2	Weißer Feststoff
$[\text{Me}_4\text{N}]\text{F}$	CD_2Cl_2	Weißer Feststoff
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SO}_4$	CD_2Cl_2	Keine Reaktion

In den Ansätzen des DMAP und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SO}_4$ findet keine Reaktion der Base mit dem eingesetzten $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{PO}_4$ statt, da in ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren nur die Signale der unverändert vorliegenden Edukte zu erkennen sind.

Zu den Reaktionen, in denen $\text{KO}t\text{Bu}$ verwendet wird, wird noch zusätzlich 18-Krone-6-Ether gegeben, um das Kaliumkation zu komplexieren und somit eine bessere Kristallisation des Produktes zu gewährleisten. Der entstehende gelartige Niederschlag lässt auf eine Polymerisationsreaktion schließen, bei der eventuell Silikone entstanden sein könnten.

Da in den Reaktionen mit $[\text{Et}_4\text{N}]\text{Cl}$ / $[\text{Me}_4\text{N}]\text{F}$ ein weißer feiner Feststoff ausfiel, wird hier auch ein Ansatz im größeren Maßstab durchgeführt. Zusätzlich wird versucht mithilfe von OPMe_3 eine TMS-Gruppe abzuspalten; aus dieser Reaktion können Teilerfolge verbucht werden.

3.3.5.1 [Me₄N]F als Base

Das [Me₄N]F wird in einem Kolben unter Rühren in DCM gelöst. Es liegt nach wenigen Minuten eine klare, farblose Lösung vor. Zu dieser wird nun das (Me₃Si)₃PO₄ mithilfe einer Spritze dazugegeben und die Lösung in einem Eisbad gekühlt. In der Kälte lässt sich keine Reaktion beobachten, die sich durch Bildung eines Niederschlages oder durch Gasentwicklung angedeutet hätte. Sobald der Kolben jedoch aus dem Eisbad genommen wird, beginnt ein farbloser, feiner Feststoff auszufallen, der sich in der Wärme nicht mehr lösen lässt.

Der Niederschlag ist extrem fein, sodass eine Filtration nur schwer durchzuführen ist. Da nach mehrfachem Filtrieren die Lösung noch immer nicht klar ist, wird Dichlorbenzen langsam hinzugegeben. Es lässt sich beobachten, dass sich der unbekannte Feststoff etwas in der Lösemittelmischung löst. Nach wenigen Stunden bei -40 °C sind Kristalle entstanden, deren Struktur mittels Einkristallröntgendiffraktometrie aufgeklärt werden kann.

Es handelt sich bei den isolierten Kristallen um [Me₄N]Cl. Wahrscheinlich sind diese durch eine Reaktion des [Me₄N]F mit einem der chlorierten Lösungsmittel entstanden.

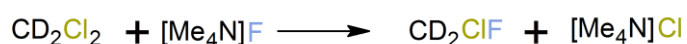
Im ¹H-NMR-Spektrum befinden sich mehrere Singulets, die alle verschieden gebundenen Methylgruppen zugeordnet werden können. Bei einer Verschiebung von 3.39 ppm erscheint das Signal der Me₄N-Gruppe. Da jedoch nur ein Singulett erscheint, ist es wahrscheinlich, dass nur eine Ammoniumspezies vorliegt. Im ¹H-NMR-Spektrum lässt sich auch ein recht großes Signal bei 0.05 ppm erkennen, welches charakteristisch für (Me₃Si)₂O ist. Dies ist ein weiteres Zeichen dafür, dass unerwünschte Nebenreaktionen stattgefunden haben müssen. Das größte Signal lässt sich den TMS-Gruppen am, noch immer intakten, Phosphat zuordnen, bei einer chemischen Verschiebung von 0.24 ppm. Nicht einzuordnen sind zwei Signale in der Nähe des Phosphates, jeweils bei einer Verschiebung von 0.21 ppm und 0.19 ppm, die eine ähnliche Intensität zueinander besitzen, also eventuell ein Dublett bilden.

Im ³¹P-NMR-Spektrum erscheinen zwei Signale. Das Signal des noch immer intakten Phosphates (-24.8 ppm) und ein unbekanntes Signal bei einer Verschiebung von 8.28 ppm.

Es ist möglich, dass es sich um das Signal des (Me₃Si)₂PO₄⁻ handelt. Die durch quantenchemische Berechnungen ermittelte Verschiebung liegt in einem Bereich von 3.55 ppm.

Im ^{29}Si -INEPT-NMR-Spektrum lassen sich vier Signale erkennen. Neben den Signalen des $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{PO}_4$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ lassen sich noch zwei weitere Signale identifizieren, bei denen es sich um Trimethylsilylhalogen-Verbindungen handeln kann.^[11]

$[\text{Me}_4\text{N}]\text{F}$ tendiert dazu, mit halogenierten Lösemitteln in einer Halogenaustausch-Reaktion zu reagieren.^[28]

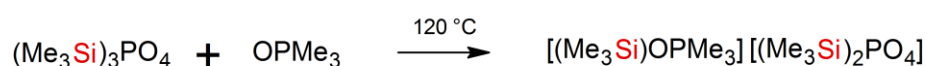


Schema 9: Reaktionsschema einer Halogenaustauschreaktion.

Es bilden sich in deuteriertem Dichlormethan langsam $[\text{Me}_4\text{N}]\text{Cl}$ und CD_2ClF . In anderen Lösemitteln wie etwa CHCl_3 kann diese Austauschreaktion auch bedeutend schneller ablaufen.^[29]

3.3.5.2 OPMe_3 als Base

Ein weiterer Versuch, eine TMS-Gruppe vom $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{PO}_4$ abzuspalten, wird mit OPMe_3 als Base unternommen. In einem Kolben wird zum kristallinen, nadelförmigen OPMe_3 Dichlorbenzen gegeben und die Base unter Rühren gelöst. Zu der klaren, farblosen Lösung wird dann mithilfe einer Spritze das Phosphat gegeben. Der Ansatz wird dreimal eingefroren und im Vakuum entgast, danach bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ für mehrere Tage gekocht.



Schema 10: Reaktionsschema von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{PO}_4$ mit OPMe_3 .

Im ^1H -NMR-Spektrum ist am einfachsten das Singulett der $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{PO}_4$ -Gruppe wiederzuerkennen, welches bei einer Verschiebung von 0.32 ppm und mit seinen charakteristischen $^2J(^1\text{H}-^{29}\text{Si})$ - und $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$ -Satelliten auftritt. Ein Signal einer weiteren

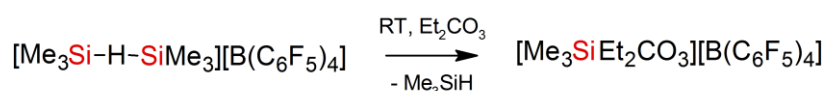
TMS-Gruppe lässt sich bei einer Verschiebung von 0.12 ppm beobachten. Es ist jedoch unklar, ob es sich hier um Siloxan handelt oder das Addukt der Base mit einer freigesetzten TMS-Gruppe. Des Weiteren erscheint bei einer Verschiebung von 1.48 ppm ein Dublett, welches dem nicht umgesetzten Edukt zugeordnet werden kann. Die erkennbaren Satelliten mit einer Kopplungskonstante von 140 Hz lassen sich einer $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$ -Kopplung zuweisen.^[30] Im ^{31}P -NMR-Spektrum sind mehrere Signale einzuordnen. Das größte lässt sich dem nicht umgesetzten $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{PO}_4$ mit der bekannten Verschiebung von -25.73 ppm zuordnen. Zusätzlich erscheint ein Signal bei 36.83 ppm, welches dem ebenfalls nicht umgesetzten OPMe_3 zuzuordnen ist.

3.4 Silylierung von Carbonaten

Da davon ausgegangen wird, dass der elektrophile Angriff des Silylium-Ions am nucleophilen Sauerstoffatom der Nitrosyl- oder Phosphorylgruppe stattfindet, lässt sich die Vermutung anstellen, dass diese Art von Reaktion auch mit Carbonaten funktionieren könnte. Als Nucleophile werden Diethylcarbonat sowie Trimethylsilyl(*tert*-Butyl)carbonat verwendet.

3.4.1 Versuchte Synthese des $[(\text{Me}_3\text{Si})\text{Et}_2\text{CO}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

Die Reaktion wird in Et_2CO_3 als Lösungsmittel durchgeführt, somit ist es Reaktant und Lösungsmittel in einem. Mögliche Nebenreaktionen des Silylium-Ions mit Lösemitteln können so vermieden werden.



Schema 11: Reaktionsschema von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ mit Et_2CO_3 .

Das Et_2CO_3 wird direkt auf das vorher in einen Kolben abgefüllte Silylium-Salz gegeben und solange gerührt, bis sich das Salz komplett gelöst hat. Der Kolben wird in einem Isopropanol-Bad bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ zur Kristallisation in einen Kühlschrank gestellt. Es bilden sich keine Kristalle. Da versucht werden soll, das Produkt selektiv zu kristallisieren, wird das überschüssige Diethylcarbonat im Vakuum abgezogen und DCB als Lösemittel auf den im Kolben verbliebenen Rest zu gegeben. Es wird mittels ^{11}B - und ^{19}F -NMR-Spektren überprüft, ob das Tetrakis(pentafluorophenyl)borat noch intakt ist, was sich anhand der Spektren bestätigen lässt. Selbst nach mehrfachen Versuchen kann es nicht erzielt werden, Kristalle zu isolieren, die für eine Einkristallröntgendiffraktometrie hätten verwendet werden können.

3.4.2 Charakterisierung des $[(\text{Me}_3\text{Si})\text{Et}_2\text{CO}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

Im ^1H -NMR-Spektrum bilden die Protonen der CH_2 -Funktion ein Quartett ab. Zu erkennen ist dies bei einer Verschiebung von 3.92 ppm. Die CH_3 -Gruppe zeigt ein Triplett bei einer

Verschiebung von 1.00 ppm. Das einzige Signal, das im ^1H -NMR-Spektrum einer $\text{H}_3\text{C-Si}$ -Gruppe zugeordnet werden kann, findet sich bei einer Verschiebung von 0.5 ppm und lässt sich eindeutig Siloxan zuordnen.

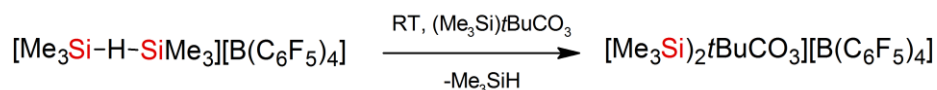
Aus den ^{11}B - und ^{19}F -NMR-Spektren lässt sich die Information gewinnen, dass das Anion noch intakt vorliegt. Es sind nur drei Signale im ^{19}F -NMR-Spektrum und ein einziges Signal im ^{11}B -NMR-Spektrum vorhanden.

Im ^{29}Si -INEPT-NMR-Spektrum lässt sich nur ein einziges Signal bei einer chemischen Verschiebung von 7.05 ppm beobachten. Dieser Wert stimmt gut mit dem Referenzwert der Verschiebung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ überein (7.00 ppm).

Da keine Signale weiterer Me_3Si -Gruppen im ^1H -NMR-Spektrum zu beobachten sind, lässt sich darauf schließen, dass sich keine Silylium-Ionen mehr in der Lösung befinden. Das ^{29}Si -INEPT-NMR-Spektrum deutet ebenfalls darauf hin, da außer dem Signal des Siloxans keine weiteren Signale mehr zu erkennen sind.

3.4.3 Versuchte Synthese des $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{tBuCO}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

Da die Synthese des silylierten Et_2CO_3 nicht erfolgreich gewesen ist, wird versucht ein anderes Carbonat zu silylieren. Die Wahl fällt auf $(\text{Me}_3\text{Si})\text{tBuCO}_3$, welches durch die sterisch anspruchsvolleren Reste die Stabilität der kationischen Spezies gewährleisten soll. Es ist jedoch auch in den Reaktionen mit diesem Carbonat nicht möglich, ein silyliertes Carbonat zu isolieren.



Schema 12: Reaktionsschema von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ mit $(\text{Me}_3\text{Si})\text{tBuCO}_3$.

Die Synthese wird ähnlich wie die des $[(\text{Me}_3\text{Si})\text{Et}_2\text{CO}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ durchgeführt. In diesem Ansatz wird jedoch versucht, die Übertragung des Silylium-Ions über einen *Wheland*-Komplex zu realisieren. Dazu wird Toluol auf das in einem Kolben befindliche

Hydroniumsalz gegeben und die Lösung danach mehrfach eingefroren und im Vakuum entgast. Zu dieser Suspension wird nun das Carbonat mithilfe einer Mikroliterspritze dazugegeben. Es wird versucht, das ungelöste Salz mithilfe eines Ultraschallbades zu lösen. Es ist zu beobachten, dass ein Gas aus der Lösung entweicht. Nach 24 Stunden in einem Kühlschrank bei 5 °C können kleine Kristalle an der Innenwand des Kolbens beobachtet werden. Durch Einkristallröntgendiffraktometrie kann bestimmt werden, dass es sich bei den Kristallen um den auskristallisierten *Wheland*-Komplex handelt. In der Lösung hat sich ein sehr öliger Bodensatz ausgebildet, der leicht gelblich verfärbt ist.

Die gelbe Farbe lässt auf eine Zerstörung des Anions oder des Lösemittels schließen. Da die gelbe Farbe nur bei Ansätzen auftritt, in denen DCB als Lösemittel verwendet wird, könnte es sich um diverse Chlorspezies handeln.

Diese Reaktion wird mehrfach wiederholt. Es ist in keinem der Ansätze möglich, Kristalle des gewünschten Produktes zu isolieren.

3.4.4 Charakterisierung des $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{tBuCO}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

Es ist möglich, dass die Reaktion zu stark kinetisch gehemmt ist. Eine mögliche Nebenreaktion ist der Zerfall des Carbonates in CO_2 . Die Gasbildung könnte in dieser Reaktion eine sehr große Triebkraft darstellen.

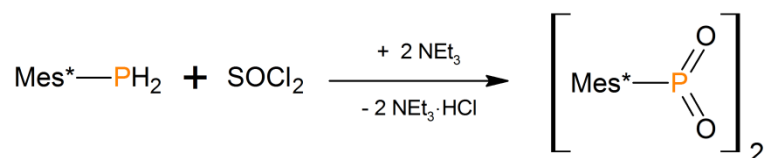
Durch Einkristallröntgendiffraktometrie kann nachgewiesen werden, dass es sich bei den isolierten Kristallen um den *Wheland*-Komplex aus Toluol und einem Silylium-Ion handelt. Diese Art von Aryl-TMS Addukten konnte bereits in unserem Arbeitskreis mit diversen Arylen synthetisiert und charakterisiert werden.^[12]

3.5 Versuchte Synthese des Mes*-PSO

Wie bereits erwähnt beschäftigt sich der zweite Teil dieser Arbeit mit der Synthese und Charakterisierung von Pseudohalogen-Gruppen gebunden an sterisch anspruchsvollen Resten. Durch Umsetzen von Phosphanen gebunden am Supermesitylrest mit Sulfurylchlorid sollte unter Abspaltung von HCl das Mes*-PSO gebildet werden.

3.5.1 Synthese des ersten Ansatzes

Der erste Ansatz der Synthese stellt die Umsetzung von Mes*-PH₂ mit Sulfurylchlorid dar. Da während der Reaktion HCl als Nebenprodukt entsteht, wird noch zusätzlich NEt₃ mit in die Reaktionslösung gegeben, um entstehende HCl zu binden.



Schema 13: Versuchte Darstellung von Mes*-PSO mit SOCl₂, [Mes*-PO₂]₂ als isoliertes Reaktionsprodukt.

Der blassgelbe Feststoff wird in *n*-Pentan gelöst. Nachdem NEt₃ zum Ansatz dazugegeben worden ist, wird SOCl₂ langsam durch ein Septum zur Reaktionslösung hinzugegossen. Es beginnt sofort ein sehr feiner, flockiger Niederschlag auszufallen. Es handelt sich um NEt₃·HCl, welches mithilfe einer Fritte (G4) von der Reaktionslösung abfiltriert wird. Das Lösemittel wird soweit abgezogen, bis die Lösung übersättigt und kurz vor der Kristallisation steht. Der Ansatz wird bei 5 °C gelagert und nach 24 Stunden haben sich keine Kristalle gebildet.

Das Lösemittel wird abgezogen und je weniger Lösemittel sich im Reaktionsansatz befindet, desto viskoser wird die Lösung. An einem bestimmten Punkt beginnt die Lösung plötzlich aufzuschäumen. Ein schaumartiger Feststoff bleibt im Kolben zurück, der jedoch rasch in sich zusammenfällt. Es wird versucht, das Produkt aus verschiedenen Lösemitteln umzukristallisieren (Et₂O, DCM, THF). Es ist jedoch nicht möglich, Kristalle zu isolieren.

Die ersten Kristalle können aus Fluorbenzol gewonnen werden. Die verbleibende Lösung wird mit einer Spritze aufgezogen, in einen weiteren Kolben überführt und erneut gekühlt gelagert (5 °C).

Die Struktur der Kristalle wird mithilfe der Einkristallröntgendiffraktometrie bestimmt und anschließend werden die erhaltenen Kristalle im Hochvakuum getrocknet.

3.5.2 Charakterisierung des ersten Ansatzes

Im ^{31}P -NMR-Spektrum erscheinen zunächst sehr viele Signale. Es liegen wahrscheinlich viele verschiedene Phosphorspezies vor. Das Signal bei einer Verschiebung von 297.52 ppm kann eindeutig $\text{Mes}^*\text{-PS}_2$ zugeordnet werden. Die chemische Verschiebung stimmt gut mit den Literaturdaten von *Appel* überein.^[31] Das berechnete Signal des $\text{Mes}^*\text{-PSO}$ (643 ppm) ist nicht im Spektrum zu finden. Ebenso lässt sich keines der Signale des Dimers $[\text{Mes}^*\text{-PSO}]_2$ beobachten (78 ppm, 111 ppm). Es ist davon auszugehen, dass dieses Produkt nicht entstanden ist. Das größte Signal (124.08 ppm) passt zu keiner der erwarteten Verschiebungen. Die berechnete Verschiebung der monomeren Spezies des isolierten $[\text{Mes}^*\text{-PO}_2]_2$ sollte bei 77 ppm erscheinen. Teile des Edukts sind zudem auch noch in der Reaktionslösung enthalten, zuzuordnen zu einem Signal bei einer Verschiebung von -131.52 ppm.^[32]

Die Struktur der isolierten Kristalle kann durch Einkristallröntgendiffraktometrie aufgeklärt werden.

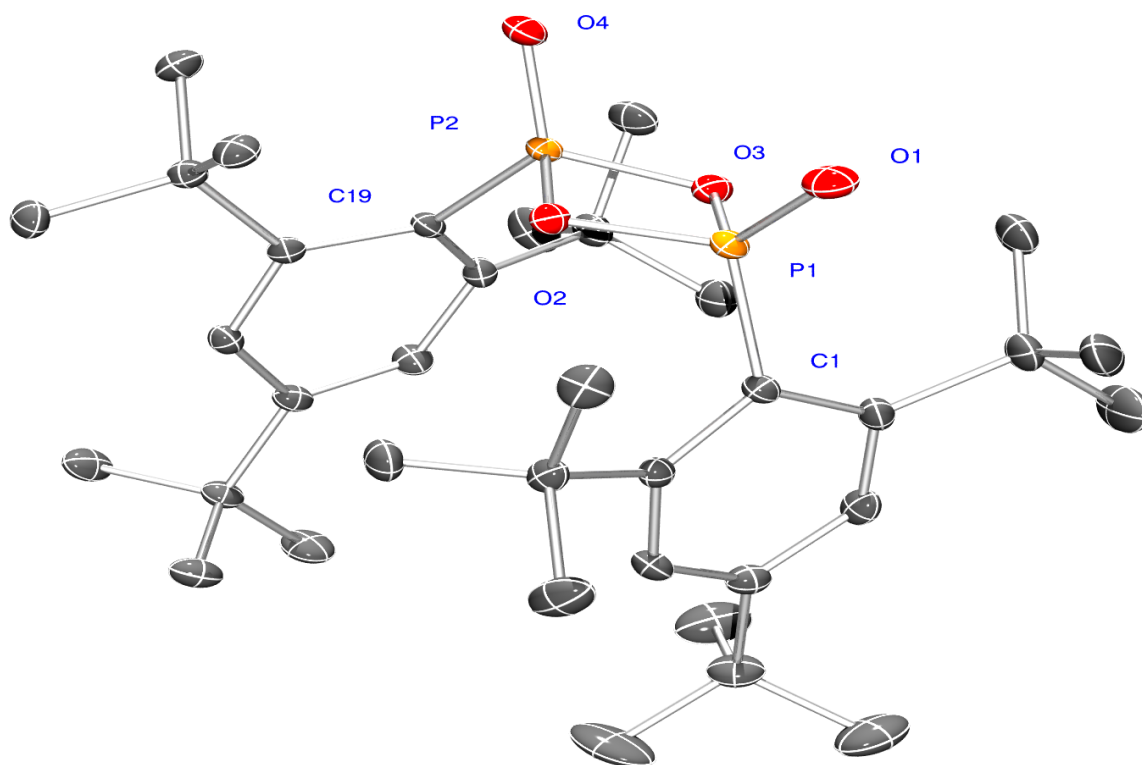


Abbildung 4: ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von $[\text{Mes}^*\text{-PO}_2]_2$ (Schwingungselipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit bei 123 K, H-Atome nicht dargestellt). Ausgesuchte Winkel ($^\circ$) und Bindungslängen (\AA): P1-O1 (1.4857(15)), P1-O2 (1.6347(14)), P1-O3 (1.6629(14)), P1-P2 (2.4182(7)), P1-C1 (1.7927(18)), O1-P1-O2 (115.45(8)), O1-P1-O2 (115.45(8)), O1-P1-O2 (115.45(8)), P1-O2-P2 (94.74(7)), O2-P1-O3 (84.87(7)).

Die Bindungslänge der O1-P1 Bindung beträgt 1.49(15) \AA und ist somit deutlich kürzer als beispielsweise die O2-P1 Bindung, deren Bindungslänge 1.63(14) \AA beträgt. Es fällt auf, dass die röntgenografisch bestimmten Bindungslängen der O1-P1 Bindung im Bereich einer O-P Dreifachbindung liegen ($\Sigma r_{\text{kov.}}(\text{O}=\text{P}) = 1.49 \text{ \AA}$). Sie sind deutlich kürzer als eine O-P Doppelbindung ($\Sigma r_{\text{kov.}}(\text{O}=\text{P}) = 1.59 \text{ \AA}$) oder Einfachbindung ($\Sigma r_{\text{kov.}}(\text{O}-\text{P}) = 1.74 \text{ \AA}$). Der röntgenografisch ermittelte Abstand der O2-P1 Bindung (1.63(14) \AA) liegt im Bereich einer Doppelbindung ($\Sigma r_{\text{kov.}}(\text{O}=\text{P}) = 1.59 \text{ \AA}$). Die Länge der P1-C1 Bindung beträgt 1.79(18) \AA und befindet sich im Bereich der Länge, die man für eine P-C Bindung erwartet ($\Sigma r_{\text{kov.}}(\text{P}-\text{C}) = 1.86 \text{ \AA}$).^[27]

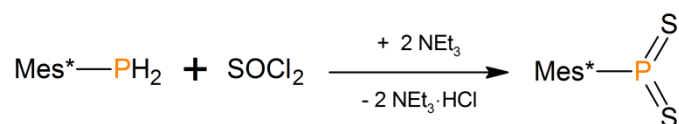
Die Bindungspartner des Phosphoratoms sind in grob tetraedaler Form angeordnet. Der O1-P1-O2 Winkel (115.45(8) $^\circ$) ist deutlich größer als der Winkel innerhalb des Vierrings, in dem die P1-O2-P2 Winkel (94.74(7) $^\circ$) und die O2-P1-O3 Winkel 84.87(7) $^\circ$ betragen. Die Atome

im planaren Ring stehen somit fast im 90° Winkel zueinander. Die Mes*-Gruppen sind stark abgewinkelt und stehen fast parallel zueinander im Raum. Die Position der Reste könnte durch die starke sterische Hinderung begründet sein, die sie aufeinander ausüben.

Zu bemerken ist, dass die Standartabweichung der einzelnen Abstände und Winkel recht groß ist, jedoch nicht so groß, als dass die Standartabweichung die unerwarteten Längen der P1-O2 und P1-O1 Bindung erklären könnte. Einen Grund könnte die Elektronenarmut des formal fünffach gebundenen Phosphors darstellen, welches Elektronendichte aus den stark polarisierten P-O Bindungen zieht und diese somit verkürzt.

3.5.3 Synthese des zweiten Ansatzes

Die Synthese wird fast identisch zu der des ersten Ansatzes durchgeführt. Das Mes*-PH₂ wird in *n*-Pentan gelöst, danach mit Triethylamin versetzt. Anschließend wird langsam SOCl₂ zur Lösung getropft. Es fällt flockiger, weißer Niederschlag aus, der abfiltriert wird (G4). Nach der Filtration wird die Lösung eingeeengt und erneut filtriert, um eventuell gelöstes Hydrochlorid aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen.



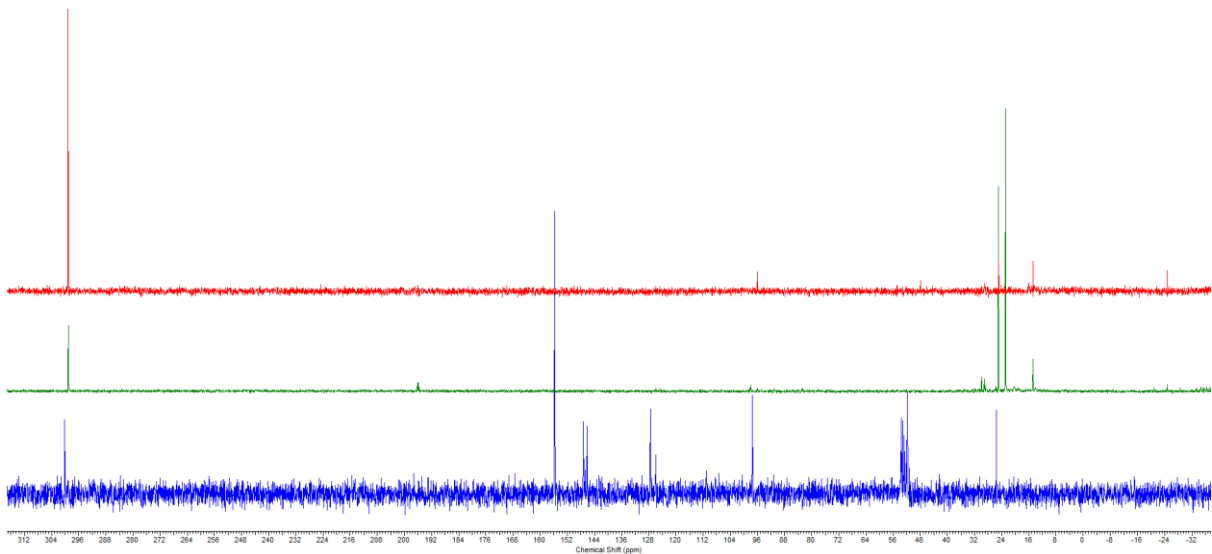
Schema 14: Versuchte Darstellung von Mes*-PSO mit SOCl₂, Mes*-PS₂ als isoliertes Reaktionsprodukt.

Es wird versucht, das Produkt aus *n*-Pentan zu kristallisieren. Die Kristallisation setzt bei Raumtemperatur ein. Die so erhaltenen Kristalle werden von der Lösung getrennt und getrocknet. Die restliche Lösung wird eingeeengt, der Schmelzbereich des Feststoffes wird bestimmt (64,9-205,1 °C) sowie ein Raman-Spektrum angefertigt.

3.5.4 Charakterisierung des zweiten Ansatzes

Die Daten und Ergebnisse der NMR-Analytik sind sehr inkonsistent (vgl Spektrum 4). Das einzige Signal, welches mit Sicherheit zugewiesen werden kann, ist das des Mes*-PS₂ (δ= 299.2 ppm). Das erste abgebildete Spektrum (blau) wird direkt nach der Zugabe von SOCl₂ aufgenommen, die anderen beiden erst jeweils nach 5 Tagen und nach einer Filtration.

Das zweite Spektrum (grün) wird aus dem Rückstand einer Filtration aufgenommen, das dritte (rot) aus dem Filtrat und somit aus der Lösung, aus der die Kristalle isoliert worden sind.



Spektrum 4: ^{31}P -Spektrum in CD_2Cl_2 direkt nach der Reaktion (blau), aus dem Rückstand (grün) und dem Filtrat (rot).

Es ist möglich, dass zu Beginn viele verschiedene Konstitutions- oder Konformationsisomere vorliegen beziehungsweise thermodynamische Produkte, die langsam zu kinetischen Produkten weiterreagieren.

Die sehr breiten Signale des Raman-Spektrums im Bereich um 3000 cm^{-1} deuten auf viele C-H-Bindungen hin. Die aromatischen C-H Deformationsschwingungen erscheinen bei 821 cm^{-1} , die aromatischen C=C Deformationsschwingungen im Bereich von 1500 cm^{-1} .^[25]

Im IR-Spektrum lassen sich ebenfalls hauptsächlich die Banden, die durch die aromatischen Resten verursacht werden, erkennen.

Da Kristalle isoliert werden können, wird eine Einkristallröntgendiffraktometrie angefertigt. Diese bestätigt, dass nicht etwa das gewünschte Produkt, sondern ein unerwünschtes Nebenprodukt auskristallisiert ist.

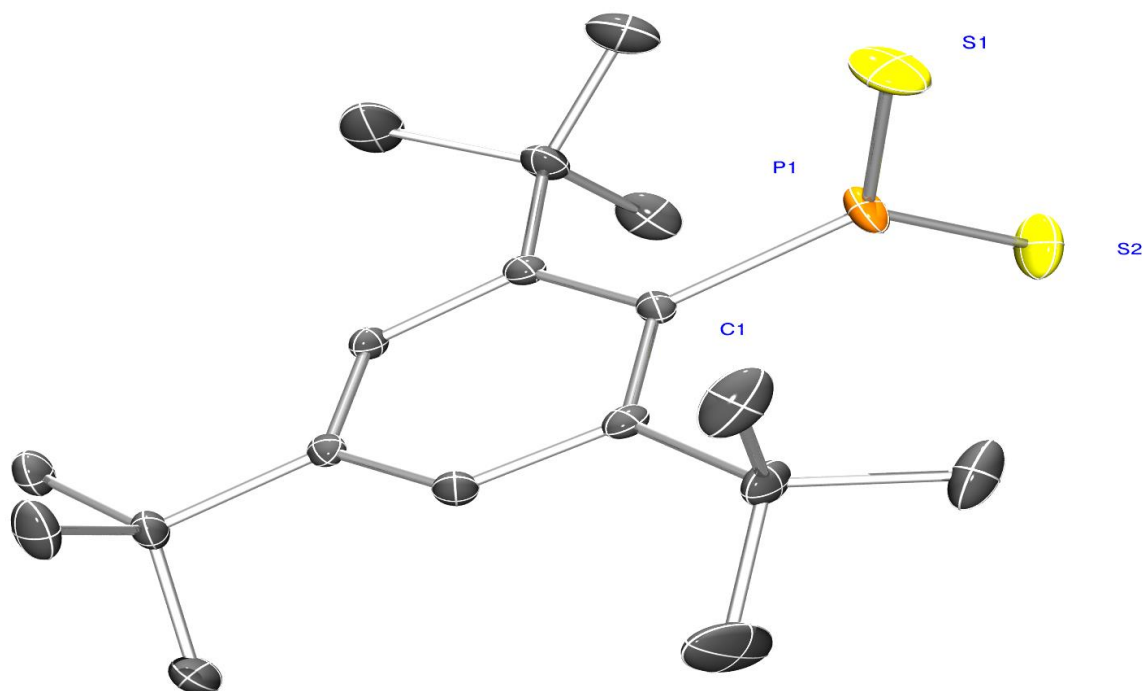
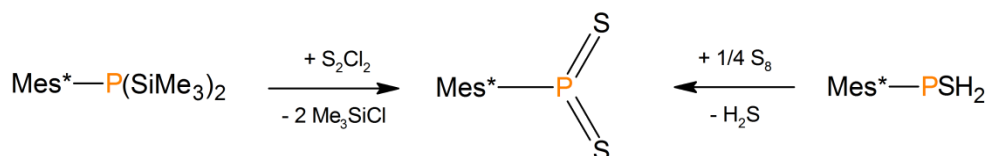


Abbildung 5: ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von Mes^{*}-PS₂ (Schwingungselipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit bei 123 K, H-Atome nicht dargestellt). Ausgesuchte Winkel (°) und Bindungslängen (Å): P1-C1 (1.812(2)), P1-S2 (1.9073(8)), P1-S1 (1.9078(8)), C1-P1-S2 (118.18(7)), C1-P1-S1 (115.91(7)), S2-P1-S1 (125.74(18)).

Die Länge der C1-P1 Bindung beträgt 1.81(2) Å und lässt sich somit als Einfachbindung charakterisieren ($\Sigma r_{\text{kov.}}(\text{P-C}) = 1.86 \text{ Å}$).^[26] Beide Schwefelatome besitzen annähernd den gleichen Abstand zum zentralen Phosphoratom. Der röntgenografisch ermittelte Wert der P1-S1 Bindung (1.91(8) Å) lässt darauf schließen, dass eine P-S Doppelbindung vorliegt ($\Sigma r_{\text{kov.}}(\text{P=S}) = 1.96 \text{ Å}$).^[27]

Der S2-P1-S1 Winkel beträgt 125.9(18)°, während der C1-P1-S1 Winkel 115.9(7)° und der C1-P1-S2 Winkel 118,2(7)° betragen. Die trigonal-planar angeordneten Substituenten des Phosphoratoms spannen eine Ebene orthogonal zum Phenylring auf.

Das Dithioxo(tri-tert-butylphenyl)phosphoran ist seit 1983 bekannt und wurde von Appel et al. zum ersten Mal synthetisiert.^[31] Die Synthese kann auf verschiedene Arten realisiert werden. Die Synthese ist entweder durch Umsetzen des Mes^{*}-P(SiMe₃)₂ mit S₂Cl₂ oder durch das Kochen von Mes^{*}-P(S)H₂ in Gegenwart von elementarem Schwefel möglich.^[31,33]

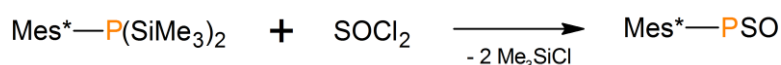


Schema 15: Reaktionsschema zur gezielten Darstellung von Mes^{*}-PS₂.

Durch das Umsetzen mit SOCl₂ ist möglicherweise einer neuer und unbekannter Syntheseweg entdeckt worden.

3.5.5 Synthese des dritten Ansatzes

In diesem Ansatz wird eine andere Herangehensweise für die Synthese des PSO-Rests gewählt, da vorherige Versuche erfolglos waren. Es wird anstelle des Mes^{*}-PH₂ das Mes^{*}-P(SiMe₃)₂ als Ausgangsstoff gewählt. Die Triebkraft dieser Reaktion sollte die Bildung von Me₃SiCl darstellen. Dies hätte den Vorteil, dass eventuell säurekatalysierte Nebenreaktionen unterdrückt wären.



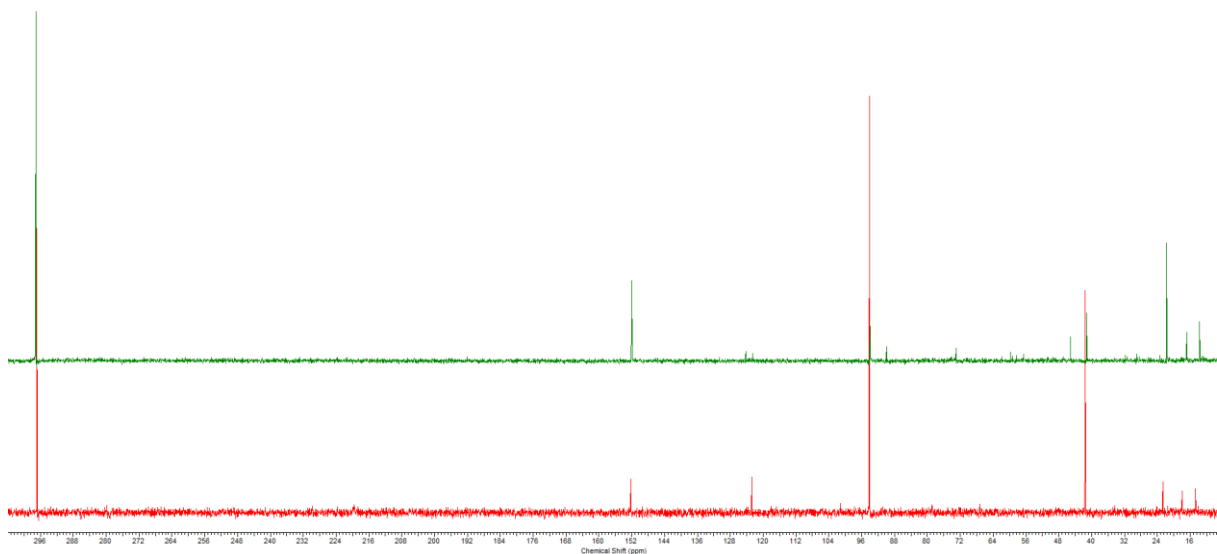
Schema 16: Reaktionsschema zur versuchten Darstellung von Mes^{*}-PSO.

In *n*-Hexan wird Mes^{*}-P(SiMe₃)₂ unter Rühren gelöst und durch ein Septum mit SOCl₂ versetzt. Die Lösung färbte sich gelb. Es wird direkt eine NMR-Probe abgefüllt, um den Reaktionsverlauf verfolgen zu können. Nachdem die Reaktionsmischung 2 Stunden gerührt worden ist, wird erneut eine NMR-Probe abgefüllt und der Verlauf der Reaktion ermittelt. Es ist keine Veränderung festzustellen. Die Probe wird dreimal eingefroren und im Vakuum entgast, danach über Nacht bei 70 °C gekocht. Das Lösemittel wird über ein Krümmrohr im Vakuum abgezogen und der gelbliche Rückstand in Fluorbenzen aufgenommen. Es folgen mehrere Versuche, das Produkt zu kristallisieren. Zwar fällt nach einer Zeit Niederschlag aus der Lösung aus. Dieser ist jedoch nicht kristallin. Hinzu kommt, dass sich der Niederschlag nicht mehr in der Wärme lösen lässt, die Lösung also filtriert werden muss. Es wird das Lösemittel Fluorbenzen gegen Benzol getauscht. Aus Benzol lässt sich das Produkt jedoch auch nicht kristallisieren.

Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass es ein einziges Mal gelungen ist, Kristalle aus der Lösung zu isolieren. Jedoch sind diese extrem klein, nadelförmig und amorph, somit unbrauchbar für die Einkristallröntgendiffraktometrie.

3.5.6 Charakterisierung des dritten Ansatzes

In den ^{31}P -NMR-Spektren sind erneut sehr viele einzelne Signale zu erkennen. Es werden rechnerisch die NMR-Verschiebungen einiger vermuteter Reaktionsprodukte bestimmt und mit den erhaltenen Spektren verglichen. Zunächst lässt sich eindeutig das Signal des Mes*-PS₂ bei einer Verschiebung 296.84 ppm beobachten. Auch lässt sich in diesen Spektren bei einer Verschiebung von 152.21 ppm das Signal des Mes*-PCl₂ erkennen. Das Nebenprodukt Mes*-(SiMe₃)Cl lässt sich einem Signal bei 41.58 ppm zuordnen. Zusätzlich zu den bereits erwähnten Nebenprodukten lassen sich noch weitere Signale im ^{31}P -Spektrum erkennen, die sich jedoch keinen bekannten Reaktionsprodukten zuordnen lassen.



Spektrum 5: ^{31}P -NMR-Spektren in CD₂Cl₂, aufgenommen direkt nach der Zugabe von SOCl₂ (rot), sowie nach mehreren Aufreinigungsschritten (grün).

Es lässt sich im abgebildeten Spektrum erkennen, dass sich die Intensitäten der Signale nach zunehmender Zeit weiter verändern (vgl. Spektrum 5). Zum einen sinkt die Intensität des Signals bei einer Verschiebung von 94.07 ppm stark ab. Auf der anderen Seite lässt sich erkennen, dass die Intensität des Signals von Mes*-PS₂ steigt. Zudem verringert sich die

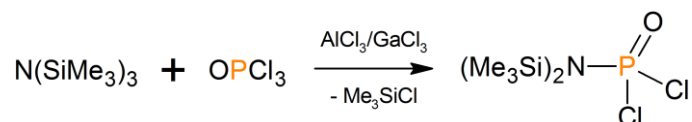
Intensität des Signals des $\text{Mes}^*(\text{SiMe}_3)\text{Cl}$ stark, was darauf schließen lässt, dass dieses Reaktionsprodukt noch weiter zu anderen Spezies abreagiert.

Es ist in allen Ansätzen nicht möglich, das $\text{Mes}^*\text{-PSO}$ zu isolieren, geschweige denn auch nur in Lösung herzustellen. In allen Reaktionen kann hauptsächlich das $\text{Mes}^*\text{-PS}_2$ als Hauptnebenprodukt detektiert werden.

3.6 Synthese von Pseudohalogeniden an Trimethylsilylspezies

3.6.1 Versuchte Synthese von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPOCl}_2$

Die Darstellung der Verbindung $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPOCl}_2$ soll über die Reaktion von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$ mit OPCl_3 realisiert werden. Die Triebkraft dieser Reaktion stellt die Abspaltung von Me_3SiCl dar. Da auch nach mehrstündigem Kochen der Ansätze keine Reaktion stattfindet, soll die Reaktion mithilfe starker Lewis-Säuren als Katalysatoren gestartet werden. Als Lewis-Säuren sollten zunächst AlCl_3 sowie GaCl_3 zum Einsatz kommen.



Schema 17: Reaktionsschema zur versuchten Darstellung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPOCl}_2$ mithilfe von Lewis-Säuren als Katalysatoren.

3.6.1.1 Synthese von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPOCl}_2$ mithilfe von AlCl_3

In einem Kolben wird das harzartige $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$ in Dichlormethan gelöst und durch ein Septum wird langsam OPCl_3 hinzutropft. Die klare Lösung wird 24 Stunden lang gerührt. Durch Entnahme einer NMR-Probe lässt sich feststellen, dass keine Reaktion stattgefunden hat. Im ^{31}P -NMR-Spektrum lässt sich nur das Signal des nicht umgesetzten Edukts erkennen.

Man versucht durch Hinzugeben der starken Lewis-Säure AlCl_3 die Reaktion zu starten. Nach der Zugabe des Katalysators wird die Lösung erneut 12 Stunden lang gerührt. Es lässt sich durch erneutes Entnehmen einer NMR-Probe bestätigen, dass nicht das gewünschte Produkt entstanden ist.

3.6.1.2 Charakterisierung der Reaktionslösung

Im ^{29}Si -NMR-Spektrum erscheinen drei Signale, die sich alle bekannten Verbindungen zuordnen lassen. Bei einer Verschiebung von 2.36 ppm findet sich das Signal des nicht umgesetzten $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$. Bei einer Verschiebung von 7.37 ppm lässt sich ein sehr kleines

Signal des $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ erkennen. Zudem lässt sich ein kleines Signal bei einer Verschiebung von 31.57 ppm finden, welches sich entstandenem Me_3SiCl zuordnen lässt. Dies spricht im ersten Moment dafür, dass zumindest ein Teil des eingesetzten OPCl_3 reagiert haben muss.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum lässt sich jedoch nur ein einziges Signal erkennen, bei einer Verschiebung von 4.2 ppm, welches nahe im Bereich der Verschiebung des nicht umgesetzten OPCl_3 liegt (3.43 ppm).

Im ^1H -NMR-Spektrum sind zwei Singulett-Signale zu erkennen. Ein Signal bei einer Verschiebung von 0.07 ppm lässt auf $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ schließen, das in der Reaktionslösung entstanden sein kann. Zudem erscheint ein sehr großes Signal bei einer Verschiebung von 5.22 ppm. Es lassen sich zwei verschiedene Satelliten beobachten, die für an ein Heteroatom gebundene Methyl-Gruppen sprechen würden. Die größeren Satelliten besitzen eine Kopplungskonstante von 178 Hz.

Es besteht weiterhin die Möglichkeit, dass $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$ mit AlCl_3 reagiert hat und dadurch das beobachtete Me_3SiCl entstanden ist.

3.6.1.3 Synthese von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPOCl}_2$ mithilfe von GaCl_3

In einem Kolben wird das harzartige $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$ in Toluol gelöst und durch ein Septum wird langsam das OPCl_3 mithilfe einer Spritze dazugegeben. Die farblose, klare Lösung wird anschließend dreimal eingefroren und im Vakuum entgast, danach 3 Stunden lang bei 120 °C gekocht. Es wird ein ^{31}P -NMR-Spektrum der Lösung angefertigt, um feststellen zu können, ob die erhöhte Temperatur genügt hat, um die Reaktion zu initiieren.

Da immer noch nur das Signal des Eduktes vorhanden ist, wird etwas GaCl_3 als Katalysator zur Lösung dazugegeben. Der Ansatz wird anschließend dreimal eingefroren und im Vakuum entgast, danach erneut über Nacht bei 120 °C gekocht. Im ^{31}P -NMR-Spektrum lässt sich eine andere Phosphorspezies identifizieren. Der Ansatz wird durch Destillation aufgereinigt (1 atm, 115 °C). Es bleibt eine leicht viskose Flüssigkeit als Rückstand zurück.

3.6.1.4 Charakterisierung der Reaktionslösung

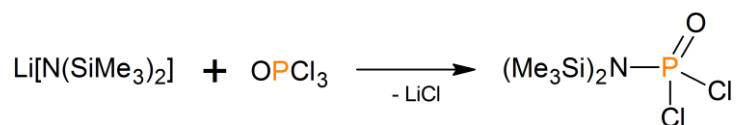
Im ^{29}Si -NMR-Spektrum sind mehrere Signale zu beobachten. Das größte Signal bei 2.28 ppm lässt sich dem nicht umgesetzten Edukt $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$ zuordnen. Das Signal des Reaktionsproduktes Me_3SiCl erscheint bei einer Verschiebung von 29.94 ppm. Es lässt sich anhand der Signalintensitäten deuten, dass mehr Me_3SiCl im Verhältnis zu $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$ vorliegt als in der Reaktion in der AlCl_3 als Katalysator verwendet wird. Es sind zudem noch geringe Spuren an $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ in der Reaktionsmischung enthalten, erkennbar am Signal bei einer Verschiebung von 7.06 ppm. Ein Signal, welches sich nicht zu den bekannten Nebenprodukten zuordnen lässt, findet sich bei einer Verschiebung von 4.61 ppm. Es ist jedoch nur sehr klein, vor allem im direkten Vergleich mit den Signalintensitäten des Me_3SiCl oder des $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum erscheint nur ein einziges Signal, bei einer Verschiebung von 1.34 ppm. Es ist möglich, dass es sich um das Addukt aus OPCl_3 und GaCl_3 handelt.

Im ^1H -NMR-Spektrum erscheinen ausschließlich Singulets. Ein Signal lässt sich bei einer Verschiebung von 0.21 ppm erkennen. Dieses Signal erscheint auch im Referenzspektrum des $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$. Beide Spektren werden in Toluol- d_8 aufgenommen, es handelt sich um das Signal der TMS-Gruppen am $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$. Das größte Signal bei einer Verschiebung von 2.11 ppm lässt sich keinem der bisher diskutierten Nebenprodukte zuweisen.

3.6.2.5 Versuchte Synthese von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPOCl}_2$ über $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$

Da es nicht gelungen ist, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPOCl}_2$ durch Umsetzen von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$ mit OPCl_3 zu synthetisieren, wird in einem neuen Ansatz $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ als Edukt eingesetzt. Die Triebkraft dieser Reaktion ist die Bildung des Salzes LiCl .



Schema 18: Reaktionsschema zur versuchten Darstellung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPOCl}_2$ ausgehend von $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$.

In *n*-Hexan wird $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ unter Rühren gelöst. Es wird langsam OPCl_3 durch ein Septum zu der Lösung getropft. Der Kolben wird währenddessen in einem Wasserbad gekühlt. Es beginnt sofort feiner, farbloser Feststoff auszufallen, bei dem es sich wahrscheinlich um LiCl handelt. Die Reaktionsmischung wird noch zwei weitere Stunden gerührt, anschließend wird sie filtriert (G4). Es wird versucht, die Lösung durch Destillation (1 atm, 46 °C) aufzureinigen. Es ist jedoch nur möglich, das Lösemittel abzudestillieren. Im Rückstand verbleiben zwei verschiedene Phosphorspezies. Es wird versucht, beide Komponenten des Rückstands über ein Krümmrohr im Hochvakuum zu trennen. Anhand von ^{31}P -NMR-Spektren lässt sich zeigen, dass es möglich ist, eine der Phosphorspezies zu isolieren. Von der isolierten Substanz wird ein Raman-Spektrum angefertigt. Die andere Spezies wird im Rahmen der Arbeit nicht weiter untersucht.

Da das Thermometer zu kurz ist, ist die abgelesene Temperatur nicht korrekt. *n*-Hexan besitzt einen Siedepunkt von 69 °C.

3.6.2.6 Charakterisierung des Produktes

Es ist zu erwähnen, dass beide Phosphorspezies, die im Rückstand enthalten sind, extrem empfindlich gegenüber Hydrolyse sind. Selbst bei nur kurzem Kontakt mit der Luftfeuchtigkeit, beispielsweise beim Aufsetzen einer Fritte im Argon-Gegenstrom, lässt sich das Entstehen von HCl beobachten.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum erscheint das Signal des isolierten Produktes bei einer Verschiebung von -41.46 ppm, das der anderen Spezies bei -19.42 ppm. Es handelt sich bei beiden Signalen um Singulets.

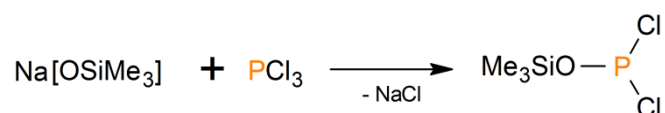
Im ^{29}Si -NMR-Spektrum lässt sich ein Signal bei einer Verschiebung von 29.43 ppm erkennen, welches sich Me_3SiCl zuordnen lässt. Weiterhin erscheint ein kleines Signal bei einer Verschiebung von 7.29 ppm, zugehörig zu entstandenem Siloxan. Das größte Signal erscheint bei einer Verschiebung von -5.77 ppm und stellt das Signal des isolierten Produktes dar.

Im ^1H -NMR-Spektrum ist das Signal des Produktes bei einer Verschiebung von 0.11 ppm zu erkennen. Die $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$ Kopplungskonstante beträgt 118 Hz, die $^3J(^1\text{H}-^{29}\text{Si})$ Konstante beträgt 6.8 Hz. Weiterhin ist noch deutlich das Signal des Me_3SiCl zu erkennen, bei einer Verschiebung von 0.4 ppm.

Am deutlichsten zu erkennen sind die Banden der aliphatischen der C-H Streckschwingungen bei 2961 cm^{-1} und 2902 cm^{-1} . Die Bande der P=O Streckschwingung des Phosphoratoms erscheint bei 1412 cm^{-1} . Die symmetrischen P-Cl Streckschwingungen erscheinen als eine starke Bande bei 652 cm^{-1} .^[34]

3.6.3.1 Synthese von $(\text{Me}_3\text{Si})\text{OPCl}_2$

$\text{Na}[\text{OSiMe}_3]$ wird mit PCl_3 umgesetzt. Die Triebkraft dieser Reaktion ist die Bildung von NaCl . Das synthetisierte $(\text{Me}_3\text{Si})\text{OPCl}_2$ soll in einer zweiten Reaktion weiter mit $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ umgesetzt werden. Diese Reaktion kann im Rahmen dieser Bachelorarbeit jedoch nicht mehr durchgeführt werden.



Schema 19: Reaktionsschema zur versuchten Darstellung von $\text{Me}_3\text{SiOPCl}_2$.

Nachdem das $\text{Na}[\text{OSiMe}_3]$ in Et_2O gelöst worden ist, wird durch ein Septum langsam PCl_3 zur Reaktionslösung getropft. Es fällt sofort farbloser Niederschlag aus, bei dem es sich wahrscheinlich um NaCl handelt. Um das restliche Salz aus der Lösung zu fällen, wird *n*-Pentan zum Reaktionsgemisch gegeben. Die Lösung wird zweimal filtriert (G4), jedoch bleibt noch immer eine leichte Trübung in der Lösung zurück. Das Reaktionsgemisch wird über ein Krümmrohr umkondensiert, danach wird das Lösemittel im Vakuum entfernt.

3.6.3.1 Charakterisierung von $(\text{Me}_3\text{Si})\text{OPCl}_2$

Im ^{31}P -NMR-Spektrum lässt sich das Signal des Produktes bei einer Verschiebung von 219.56 ppm erkennen. Es lässt sich grob im Bereich der berechneten Verschiebung von 233 ppm identifizieren. Das gleiche trifft auf das Signal des Produktes im ^{29}Si -NMR-Spektrum zu, welches bei 30.28 ppm zu beobachten ist. Die berechnete Verschiebung des Produktsignals in einem ^{29}Si -NMR-Spektrum liegt bei 34 ppm . Das Signal des Produktes im ^1H -NMR-Spektrum lässt sich bei 0.4 ppm identifizieren.

In allen Spektren sind nicht geringe Mengen an Me_3SiCl zu erkennen. Es lässt sich also vermuten, dass es nicht möglich ist, Me_3SiCl und $(\text{Me}_3\text{Si})\text{OPCl}_2$ durch eine Umkondensation im Vakuum zu trennen. Die erwünschte Trennleistung könnte durch fraktionierte thermische Destillation erzielt werden.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Im Zuge dieser Arbeit gelang es, das erste bekannte Tetrakis(trimethylsiloxy)phosphonium-Ion zu synthetisieren. Die Verbindung konnte charakterisiert und die Kristallstruktur bestimmt werden.

Es war nicht möglich, das Kation des Trimethylsilylnitrats zu isolieren, beziehungsweise zu beweisen, dass es gelungen ist, diese Verbindung in Lösung herzustellen. Es ist jedoch sehr interessant, dass im Verlauf der Reaktion radikalische Spezies entstanden zu sein schienen. Dieser Ansatz könnte in der Zukunft erneut aufgegriffen werden, um erneut zu versuchen, das Bis(trimethylsiloxy)nitronium so zu isolieren, dass die Struktur der Verbindung aufgeklärt werden kann. Dies könnte zum Beispiel durch den Einsatz eines anderen schwachkoordinierenden Anions z.B. $\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}$ gelingen. Ebenso kann versucht werden, die vorliegende radikalische Spezies genau zu identifizieren.

Die versuchte Darstellung der verschiedenen silylierten Carbonate war leider nicht erfolgreich. Es wäre jedoch interessant herauszufinden, woran die Ansätze scheiterten, um dann neue Versuche zur Synthese der silylierten Carbonate zu starten. Auch hier könnte eine Variation des Anions bessere Ergebnisse erzielen.

Ebenfalls war es nicht möglich, die angestrebten Mes*-PSO Verbindungen zu synthetisieren. Es scheint, dass diese Spezies nicht bevorzugt gebildet wird, da in allen durchgeführten Ansätzen sehr viele verschiedene Nebenprodukte zu identifizieren sind. Eventuell lässt sich die Bildung -PSO Restes an anderen sterisch anspruchsvollen Gruppen realisieren. Es kann auch versucht werden, die Reaktionen bei tiefen Temperaturen durchzuführen, um dem Zerfall möglicherweise entstehender PSO-Spezies entgegenzuwirken.

5. Synthese und Analytik

5.1 Arbeitstechnik

Sofern nicht anders angegeben, werden alle Experimente, bei denen absolute Lösungsmittel verwendet werden, unter Argon-Atmosphäre mit Hilfe der Schlenk-Technik durchgeführt. Alle Glasgeräte werden dafür dreimal mit einem Heißluftgebläse im Hochvakuum ausgeheizt und unter Argon-Atmosphäre abgekühlt. Das Ab- und Umfüllen hydrolyse-empfindlicher Substanzen wird in einer Drybox unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Lösungsmittel werden unter Argon-Atmosphäre destilliert und für die Versuche mit Einwegspritzen umgefüllt. Die Einwegspritzen werden zuvor dreimal mit Argon gespült.

Die verwendeten Lösungsmittel werden über den Chemikalienhandel bezogen und wenn nötig nach literaturbekannten Methoden gereinigt und getrocknet (Tabelle 2).^[35] Dichlormethan CH_2Cl_2 wird analog zu einer Literaturvorschrift^[36] gereinigt und erst über P_4O_{10} , dann über CaH_2 getrocknet und frisch destilliert. Tetrahydrofuran (Thf), Benzol (C_6H_6) und Toluol (C_7H_8) werden über Na/Benzophenon getrocknet und frisch destilliert, *n*-Hexan und *n*-Pentan werden über Na/Benzophenon/Tetraglyme getrocknet und frisch destilliert. Ausgangsverbindungen werden entweder über den Chemikalienhandel erworben oder nach bekannten Vorschriften aus der Literatur hergestellt.

Tabelle 2: Eingesetzte Chemikalien, deren Herkunft und Reinigung.

Substanz	Herkunft	Reinigung
$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	Synthetisiert ^[19]	
Me_3SiH	Synthetisiert ^[19]	Über CaH_2 gelagert
Me_3SiCl	Merck	Über CaH_2 destilliert
AgNO_3	Altbestand	
1,2-Dichlorbenzol	Merck	Über P_4O_{10} destilliert Anschließend über CaH_2 destilliert
Et_2CO_3	Acros	Über MgSO_4 destilliert
$\text{Mes}^*\text{-PH}_2$	Synthetisiert ^[37]	
SOCl_2	Acros	destilliert
$(\text{Me}_3\text{Si})_t\text{BuCO}_3$	Modifizierte Synthese ^[38]	
Fluorbenzen	Fluka AG	
OPCl_3	Merck	Über CaH_2 destilliert
PCl_3	Altbestand	Über CaH_2 destilliert
$\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$	Synthetisiert ^[39]	

AlCl ₃	Riedel-de-Haën	Subl. 120 °C (HV)
GaCl ₃	Acros	Subl. 60 °C
Na[OSiMe ₃]	Merck	
OPMe ₃	Riedel-de-Haën	
DMAP	Merck	
Mes*-P(SiMe ₃) ₂	Modifizierte Synthese ^[40]	
[Me ₄ N]F	Merck	
Li[N(SiMe ₃) ₂]	Synthetisiert ^[41]	Feststoffdestillation
18-Krone-6	Fluka	Zweimal aus THF umkristallisiert
K[OtBu]	Merck	
[Et ₄ N]Cl	Merck	
d ₈ -Toluol	Euriso-Top	Über Natrium destilliert
d ₈ -THF	Euriso-Top	Über Natrium destilliert
CD ₃ CN	Euriso-Top	Über CaH ₂ destilliert
CD ₂ Cl ₂	Euriso-top	Über P ₄ O ₁₀ destilliert, anschließend über CaH ₂ destilliert

5.2 Analysenmethoden

Einkristallstrukturanalyse

Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse werden in Fomblin YR-1800 (Alfa Aesar) bei Raumtemperatur selektiert. Alle Proben werden während der Messung auf 123(2) K gekühlt. Die Daten wurden auf einem Bruker-Nonius Apex X8 CCD Diffraktometer oder einem Bruker Apex Kappa-II Diffraktometer mit monochromatischer (Graphit) Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) aufgenommen. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden (*SHELXS-97*)^[42] gelöst und durch *full-matrix least squares* Prozeduren (*SHELXL-97*)^[43] verfeinert. Semiempirische Absorptionskorrekturen werden angewendet (*SADABS*).^[44] Alle Nicht-Wasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoff-Atome wurden rechnerisch eingefügt.

NMR-Spektroskopie

NMR: ^{13}C -, ^1H -, und ^{29}Si -INEPT-NMR-Spektren werden auf einem Bruker AVANCE 250 Spektrometer, auf einem Bruker AVANCE 300 Spektrometer oder auf einem Bruker AVANCE 500 Spektrometer aufgenommen. Die NMR-Spektren werden intern auf die verwendeten deuterierten Lösungsmittel oder protischen Verunreinigungen kalibriert. ^{13}C -NMR: d_6 -DMSO: 39.5 ppm, CD_2Cl_2 : 54.0 ppm; ^1H -NMR: CD_2Cl_2 : 5.32 ppm, d_6 -DMSO: 2.5 ppm.

IR-Spektroskopie

Für die Aufnahmen der Spektren wird ein Nicolet 380 FT-IR-Spektrometer mit einer Smart Orbit ATR-Einheit verwendet.

Raman-Spektroskopie

Für die Aufnahme der Spektren wird entweder ein a) Bruker VERTEX 70 FT-IR mit RAM II FT-Raman-Modul ausgerüstet mit einem Nd:YAG-Laser (1064 nm) verwendet oder ein b) LabRAM HR 800 Horiba Jobin YVON, ausgestattet mit einem BX40 Mikroskop (Fokus 1 μm) oder einer Olympus Mplan 50xNA 0.70 Linse. Zur Anregung wird ein Infrarotlaser (785 nm, 100 mW, luftgekühlter Diodenlaser), ein roter Laser (633 nm, 17 mW, HeNe-Laser), ein grüner Laser (532 nm, 50 mW, luftgekühlter, frequenzverdoppelter Nd:YAG-Festkörperlaser) oder ein blauer Laser (473 nm, 20 mW, luftgekühlter Solid State Laser) benutzt.

Elementaranalyse

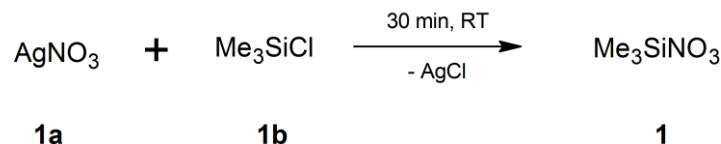
Verwendet wird ein Flash EA 1112 Analysator von Thermo Quest oder C/H/N/SMikroanalysator TruSpec-932 von Leco.

Schmelzpunkte/DSC

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert (EZ-Melt, Stanford Research Systems). Heizrate 20°C/min (Klärpunkte werden angegeben). DSC: 823e von Mettler-Toledo (Heizrate 5°C/min) wird verwendet.

5.3 Darstellung der Verbindungen

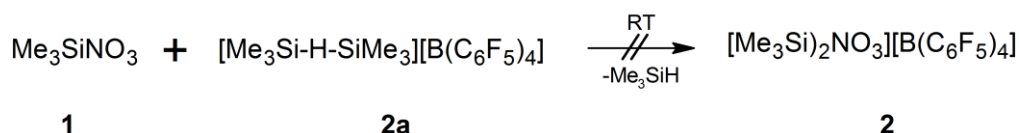
5.3.1 Darstellung von Me_3SiNO_3 (**1**)



In einen Kolben mit 10.1 g (59.4 mmol) von **1a** werden mithilfe einer Spritze 6.4 g (59.3 mmol) von **1b** gegeben. Die Reaktionslösung wird 30 min gerührt, danach filtriert (G4). Nach dreimaligem Einfrieren und Entgasen im Hochvakuum wird die Lösung bei 50 °C ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) destilliert. Man erhält eine farblose Flüssigkeit.

Sdp. 50 °C ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) **$^1\text{H-NMR}$** (298.2 K, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): $\delta = 0.41$ (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$, $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 120$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{29}\text{Si}) = 7$ Hz). **$^{29}\text{Si-INEPT-NMR}$** (298.2 K, CD_2Cl_2 , 59.63 MHz): $\delta = 35.92$ (m, $(\text{CH}_3)_3\text{Si-}$).

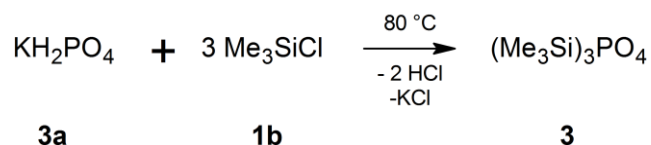
5.3.2 Versuchte Darstellung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NO}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**2**)



In 4 mL Tol werden 174 mg (0.21 mmol) von **2a** suspendiert. Der Ansatz wird viermal eingefroren und im Vakuum entgast. Es werden durch ein Septum 30 mg (0.22 mmol) von **1** zur Lösung dazugetropt. Der Ansatz verfärbt sich langsam violett. Der Kolben wird über Nacht bei -40 °C zur Kristallisation stehen gelassen. Es fallen keine Kristalle aus, die Lösung verdunkelt sich jedoch. Das LM wird abgezogen und gegen eine Mischung aus 2 mL DCB und 2 mL *n*-Pentan getauscht. Die Lösung wird erneut zur Kristallisation bei -40 °C über Nacht stehen gelassen. Es gelingt nicht Kristalle zu isolieren.

$^{11}\text{B-NMR}$ (298.2 K, Tol- d_8 , 96.29 MHz): $\delta = -21.13$ (s, *B-Ph*^f). **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (298.2 K, Tol- d_8 , 282.37 MHz): $\delta = -171.27$ (m, *m-CF*), -167.24 (m, *p-CF*), -137.02 (m, *o-CF*). **$^{29}\text{Si-INEPT-NMR}$** (298.2 K, Tol- d_8 , 59.63 MHz): $\delta = -5.33$ (m).

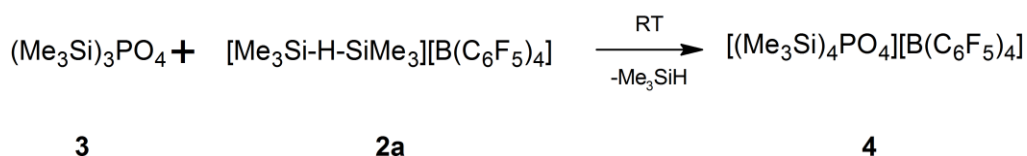
5.3.3 Darstellung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{PO}_4$ (**3**)



In einem 250 mL Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler und Tropftrichter werden 7.7 g (59.2 mmol) von **3a** in 100 mL *n*-Hexan gelöst. Mittels Tropftrichter werden nun 16 g (148 mmol) von **1b** über einen Zeitraum von einer Stunde hinzugegossen. Nachdem der Ansatz über eine Nacht lang bei 80 °C im Rückfluss gekocht worden ist, werden erneut 4.4 g (40.7 mmol) von **1b** hinzugegeben. Die Lösung wird 2 h lang refluxiert. Nachdem ein drittes Mal 7 g (64.8 mmol) von **1b** dazugegeben worden ist, wird die Lösung wieder über Nacht unter Rückfluss gekocht. Der farblose NS wird abfiltriert (G4) und das LM im Vakuum abgezogen. Die Lösung wird im Vakuum destilliert (1.3 mbar, 71 °C). Der Rückstand und der Vorlauf der ersten Destillation werden zusammengeführt und erneut destilliert (0.9 mbar, 63 °C). Die reinen Produkte der ersten und zweiten Destillation werden in einen Kolben überführt. Die Ausbeute beträgt 8.4 g (26.6 mmol, 45 %).

Sdp. 63 °C (0.9 mbar) **¹H-NMR** (298.2 K, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): δ = 0.4 (s, 27H, (CH₃)₃Si, ¹J(¹H-¹³C) = 119 Hz, ²J(¹H-²⁹Si) = 7 Hz). **³¹P{¹H}-NMR** (298.2 K, CD₂Cl₂, 121.5 MHz): δ = -25.84 (s, PO₄). **IR** (ATR, 25 °C, 8 scans, cm⁻¹): 2962 (w), 2902 (w), 1457 (w), 1419 (w), 1276 (w), 1249 (s), 1004 (s), 835 (s), 757 (s), 696 (w), 607 (m). **Raman** (633 nm, 20 Akk., 10 s, cm⁻¹): 3112 (1), 2967 (4), 2904 (10), 2497 (1), 1530 (1), 1416 (1), 1262 (1), 1076 (1), 850 (1), 763 (1), 697 (10), 653 (2), 616 (5), 592 (3), 453 (1), 349 (1), 259 (1), 187 (2), 171 (3).

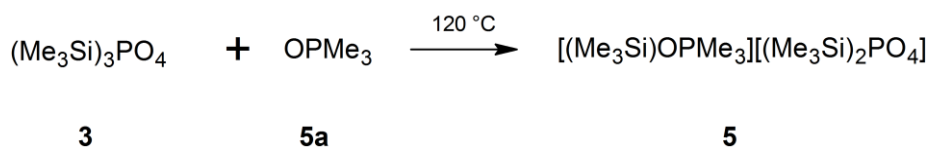
5.3.4 Darstellung von [(Me₃Si)₄PO₄][B(C₆F₅)₄] (**4**)



In 4 mL Tol werden 110 mg (0.13 mmol) von **1** suspendiert. Die klare Lösung wird dreimal eingefroren und entgast. Über ein Septum werden mit einer Mikroliterspritze 44 mg (0.14 mmol) von **4** in den Ansatz gegeben. Es setzt sich auf dem Boden des Kolbens ein blassgelbes Öl ab. Der Kolben wird wenige Minuten in ein Ultraschallbad gehalten, bis keine Gasentwicklung mehr zu erkennen ist. Es wird etwa 1 mL an Lösemittel im Vakuum abgezogen, die Lösung danach bei -40 °C zum Kristallisieren stehen gelassen. Nach 24 h sind große, hellgelbliche Kristalle aus dem Öl gewachsen.

Raman (784 nm, 10 Akk., 60 s, cm⁻¹): 2977 (1), 2906 (1), 1643 (1), 1375 (1), 1263 (1), 820 (3), 769 (1), 705 (1), 642 (7), 584 (10), 576 (3), 492 (6), 475 (6), 449 (7), 423 (6), 390 (4), 359 (1), 239 (2), 172 (4), 159 (4), 153 (2).

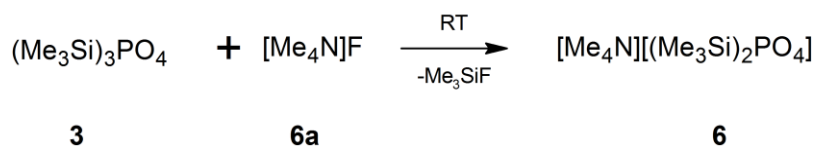
5.3.5 Versuchte Darstellung von [(Me₃Si)OPMe₃][(Me₃Si)₂PO₄] (**5**)



In einem Kolben werden 100 mg (1.09 mmol) von **5a** vorgelegt und in 5 mL DCB unter Rühren gelöst. Zu der klaren Lösung werden 34 mg (0.11 mmol) von **3** gegeben und der Ansatz über 3 Tage bei 120 °C gekocht. Nachträglich werden erneut 331 mg (1.05 mmol) von **3** hinzugegeben und die Lösung einen weiteren Tag gerührt. Es gelingt nicht Kristalle zu isolieren.

³¹P{¹H}-NMR der Reaktionslösung (298.2 K, CD₂Cl₂, 121.5 MHz): δ = -14.60 (s, PO₄).

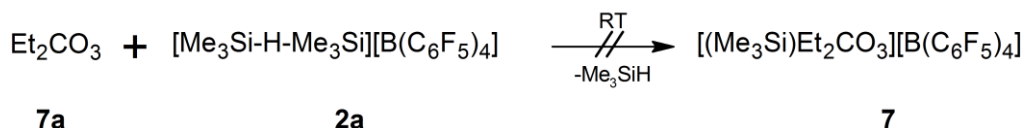
5.3.6 Versuchte Darstellung von $[\text{Me}_4\text{N}][(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{PO}_4]$ (**6**)



In 10 mL DCM werden 145 mg (1.56 mmol) von **7a** gelöst. Unter Kühlung (-20 °C) werden 520 mg (1.66 mmol) von **4** hinzugegeben. Es fällt sofort unter Gasentwicklung ein sehr feiner, farbloser Feststoff aus. Die Lösung wird zweimal filtriert (G4). Eine geringe Trübung bleibt jedoch noch immer erhalten. Zum Lösen des restlichen Feststoffes werden 4 mL DCB zum Ansatz hinzugegeben. Es gelingt nicht Kristalle zu isolieren.

$^1\text{H-NMR}$ (298.2 K, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): $\delta = 3.39$ (s, 12H, $(\text{H}_3\text{C})_4\text{N}$), 0.24 (s, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}$, $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 119\text{Hz}$, $^2J(^1\text{H}-^{29}\text{Si}) = 6.8$ Hz). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (298.2 K, CD_2Cl_2 , 121.5 MHz): $\delta = 8.28$ (s).

5.3.7 Versuchte Darstellung von $[(\text{Me}_3\text{Si})\text{Et}_2\text{CO}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**7**)

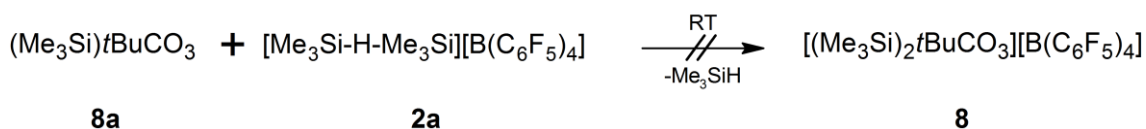


Es werden 150 mg (0.18 mmol) von **1** in einem Kolben vorgelegt und anschließend mit 3 mL von **7a** versetzt. Die Lösung wird bei Raumtemperatur 24 Stunden lang gerührt. Zur Kristallisation wird der Ansatz über Nacht bei -40 °C stehen gelassen. Es fallen farblose, kleine Kristalle aus. Die gebildeten Kristalle lösen sich bei RT wieder. Das als LM fungierende **7a** wird im Vakuum entfernt und DCB als LM hinzugegeben (4 mL). Die Temperatur wird weiter bis auf -80 °C verringert. Es gelingt nicht Kristalle zu isolieren.

$^1\text{H-NMR}$ (298.2 K, Tol- d_8 , 300.13 MHz): $\delta = 1.00$ (t, 2H, H_2C , $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$ Hz), 3.92 (q, 3H, H_3C , $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$ Hz). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (298.2 K, Tol- d_8 , 75.47 MHz): $\delta = 14.36$ (s, H_3C), 63.67 (s, H_2C) 155.7 (s, CO_3). **$^{11}\text{B-NMR}$** (298.2 K, Tol- d_8 , 96.29 MHz): $\delta = -21.3$ (s, B-

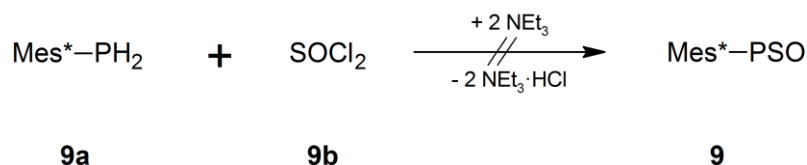
Ph^f). ¹⁹F{¹H}-NMR (298.2 K, Tol-d₈, 282.37 MHz): δ = -173.09 (t, *m*-CF, ³J(¹⁹F-¹⁹F) = 17 Hz), -169.1 (t, *p*-CF, ³J(¹⁹F-¹⁹F) = 20 Hz), -137.82 (d, *o*-CF, ³J(¹⁹F-¹⁹F) = 18 Hz).

5.3.8 Versuchte Darstellung von [(Me₃Si)₂tBuCO₃][B(C₆F₅)₄](**8**)



Es werden 160 mg (0.19 mmol) von **2a** in Tol (3 mL) gelöst und die Lösung anschließend viermal eingefroren und entgast. Zur Lösung werden 39 mg (0.21 mmol) von **8a** durch ein Septum hinzugegeben und anschließend noch 1 mL DCB hinzugefügt. Der Kolben wird für 10 min in ein Ultraschallbad gehalten und die Lösung anschließend zur Kristallisation bei -20 °C stehen gelassen. Nach 24 h sind an der Innenwand des Kolbens kleine, farblose Kristalle zu erkennen.

5.3.9 Versuchte Darstellung von Mes*-PSO (1) (**9**)

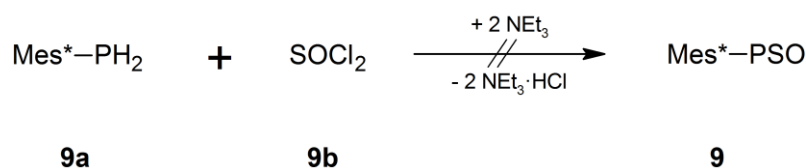


In 65 mL *n*-Pentan werden 800 mg (2.88 mmol) von **9a** unter Rühren gelöst. Nach der Zugabe von 631 mg (6.25 mmol) von NEt₃ werden unter starkem Rühren und ohne Kühlung 346 mg (2.9 mmol) von **9b** durch ein Septum langsam hinzugegeben. Die Lösung verfärbt sich tiefgelb und es fällt feiner, farbloser Feststoff aus. Die Reaktionslösung wird anschließend filtriert (G4). Der Kolben wird für 24 h zur Kristallisation stehen gelassen. Es wachsen keine Kristalle. Das Lösemittel wird gegen Thf getauscht. Nach 24 h bilden sich Mikrokristalle. Die Lösung wird mit einer Spritze vom Feststoff getrennt und in einen anderen Kolben überführt. Der Feststoff wird getrocknet und danach in 8 mL Fluorbenzol aufgenommen. Durch

selektive Kristallisation können Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalytik gewonnen werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR der Reaktionslösung (298.2 K, CD_2Cl_2 , 121.5 MHz): $\delta = -34.8$ (s), -32.41 (s), 94.54 (s), 124.51 (s), 297.53 (s).

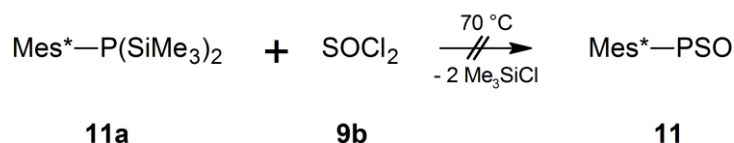
5.3.10 Versuchte Darstellung von Mes*-PSO (2) (**10**)



In 65 mL *n*-Pentan werden 785 mg (2.82 mmol) von **9a** unter Rühren gelöst. Nach der Zugabe von 813 mg (8.04 mmol) NEt_3 werden unter starkem Rühren 341 mg (2.86 mmol) von **9b** durch ein Septum langsam hinzugegossen. Es beginnt sofort ein feiner, farbloser Feststoff auszufallen. Der Ansatz verfärbt sich tiefgelb. Die Lösung wird filtriert (G4) und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Es bleibt ein schaumartiger, tiefgelber Feststoff zurück, der wieder in 10 mL *n*-Pentan aufgenommen wird. Die etwas trübe Lösung wird erneut filtriert (G4) und bis kurz vor die Kristallisation eingeeengt. Die Lösung wird bei 5 °C gelagert. Nach 24 h bilden sich kleine, gelbliche Kristalle.

Smp. 64.9–205.1 °C ^1H -NMR (298.2 K, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): $\delta = 1.33$ (s), 1.755 (d, $J = 1.13$ Hz), 7.55 (d, $J = 6.61$ Hz). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (298.2 K, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): $\delta = -24.83$ (s), 14.73 (s), 24.92 (s), 95.95 (s), 299.11 (s). **IR** (ATR, 25°C, 32 scans, cm^{-1}): 2954 (m), 2906 (w), 2865 (w), 1747 (w), 1592 (w), 1527 (w), 1461 (w), 1394 (w), 1361 (m), 1236 (s), 1211 (m), 1124 (w), 979 (w), 877 (m), 786 (s), 651 (s), 613 (m), 584 (m). **Raman** (633 nm, 10 Akk., 20 s, cm^{-1}): 2997 (4), 2974 (9), 2953 (9), 2907 (10), 2787 (2), 2710 (1), 2499 (1), 1594 (5), 1465 (4), 1447 (3), 1290 (2), 1202 (2), 1128 (3), 1062 (2), 1036 (3), 921 (2), 904 (2), 821 (8), 762 (2), 569 (3), 461 (5), 260 (1).

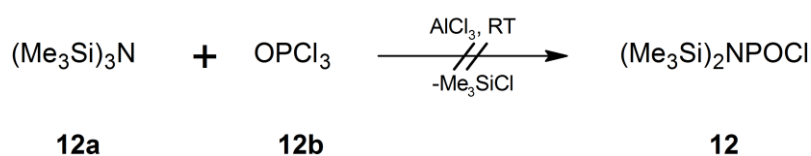
5.3.11 Versuchte Darstellung von Mes*-PSO (3) (**11**)



Es werden 233 mg (0.55 mmol) von **11a** in 10 mL *n*-Hexan gelöst. Unter Rühren werden anschließend 71 mg (0.6 mmol) von **9b** durch ein Septum langsam zur Lösung getropft. Der tiefgelb gefärbte Ansatz wird dreimal eingefroren und entgast, danach über Nacht bei 70 °C gekocht. Das *n*-Hexan wird über ein Krümmrohr im HV abgezogen. Der Rückstand wird im HV bei 25 °C getrocknet. Es verbleibt ein tiefgelber Schaum. Dieser wird anschließend in 7 mL Fluorbenzol gelöst und die Lösung bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Nach mehreren Kristallisationsversuchen wird das LM gegen Benzol getauscht (5 mL) und die Lösung wieder eingengt. Es gelingt nicht Kristalle zu isolieren.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR der Reaktionslösung (298.2 K, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): $\delta = 14.65$ (s), 17.99 (s), 22.65 (s), 41.58 (s), 94.07 (s), 122.71 (s), 152.21 (s), 296.84 (s).

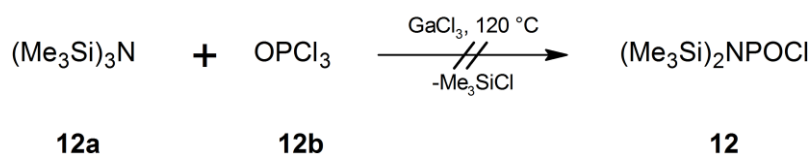
5.3.12 Versuchte Darstellung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPOCl}$ mit AlCl_3 (**12**)



In 20 mL DCM werden 245 mg (1.05 mmol) von **12a** unter Rühren gelöst. Anschließend werden 163 mg (1.07 mmol) von **12b** durch ein Septum langsam hinzugegeben. Die klare Lösung wird nach 24 h mit 45 mg (0.33 mmol) AlCl_3 versetzt. Nach der Zugabe ist eine kurze Zeit eine Gasentwicklung zu beobachten. Die Lösung wird weitere 12 h gerührt. Es gelingt nicht Kristalle zu isolieren.

¹H-NMR (298.2 K, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): δ = 5.22 (s), 0.21 (s, 27H, ((CH₃)₃Si)₃N, ¹J(¹H-¹³C) = 118 Hz, ²J(¹H-²⁹Si) = 6 Hz). **³¹P{¹H}-NMR** (298.2 K, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): δ = 4.23 (s)

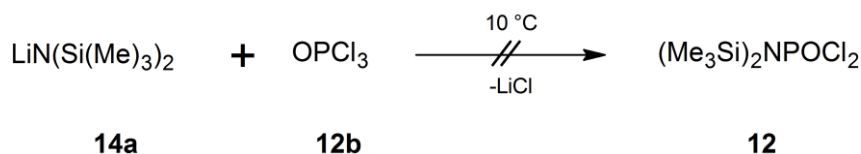
5.3.13 Versuchte Darstellung von (Me₃Si)₂NPOCl mit GaCl₃ (**13**)



Es werden 237 mg (1.02 mmol) von **12a** in 7 mL Tol unter Rühren gelöst, die Lösung bleibt klar. Nun werden mit einer Spritze langsam 173 mg (1.13 mmol) von **12b** hinzugetropft. Es lässt sich keine Veränderung der Reaktionslösung beobachten. Die Lösung wird dreimal eingefroren und entgast, danach bei 120 °C für 3 h gekocht. Nachträglich werden 40 mg GaCl₃ zur Lösung hinzugegeben. Die Lösung wird erneut dreimal eingefroren und entgast. Man lässt den Ansatz über Nacht kochen. Der Ansatz wird durch Destillation gereinigt (1 atm, 115 °C). Ein flüssiger Rückstand bleibt zurück.

¹H-NMR (298.2 K, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): δ = 2.12 (s), 0.21 (s, 27H, ((CH₃)₃Si)₃N, ¹J(¹H-¹³C) = 118.22 Hz, ²J(¹H-²⁹Si) = 6.42Hz). **²⁹Si-INEPT-NMR** (298.2 K, CD₂Cl₂, 59.63 MHz): δ = 2.27 (m, ((CH₃)₃Si)₃N), 7.07 (m, ((CH₃)₃Si)₂O), 29.25 (m, (CH₃)₃SiCl), 4.6 (m). **³¹P{¹H}-NMR** (298.2 K, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): δ = 1.31 (s).

5.3.14 Versuchte Darstellung von (Me₃Si)₂NPOCl₂ (**14**)

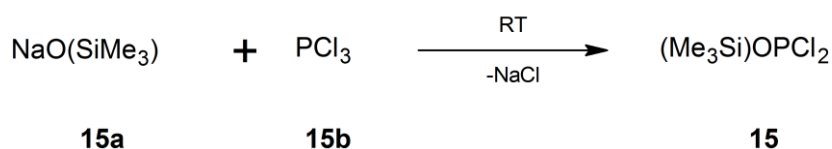


In 50 mL *n*-Hexan werden 975 mg (5.83 mmol) von **15a** unter Rühren gelöst, die Lösung bleibt klar. Es werden 930 mg (6.08 mmol) von **13b** unter Kühlung (7 °C) langsam zur Lösung hinzugetropft. Gleichzeitig beginnt ein feiner, farbloser Feststoff auszufallen. Der

Ansatz wird 2 h lang gerührt. Der NS wird abfiltriert (G4) und das LM abdestilliert (1 atm, 43 °C). Der verbleibende Rest wird über ein Krümmrohr umkondensiert.

¹H-NMR (298.2 K, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): δ = 0.11 (s, (CH₃)₃Si, ¹J(¹H-¹³C) = 118 Hz, ²J(¹H-²⁹Si) = 6 Hz). **²⁹Si-INEPT-NMR** (298.2 K, CD₂Cl₂, 59.63 MHz): δ = -5.77 (m, (CH₃)₃Si). **³¹P{¹H}-NMR** (298.2 K, CD₂Cl₂, 121.5 MHz): δ = -41.46 (s). **Raman** (633 nm, 10 Akk., 5 s, cm⁻¹): 2961 (4), 2902 (10), 1412 (1), 1351 (1), 1252 (1), 832 (1), 760 (1), 680 (2), 652 (7), 573 (2), 463 (1), 416 (1), 378 (2), 302 (1), 255 (1), 174 (3).

5.3.15 Darstellung von (Me₃Si)OPCl₂ (**15**)



Es werden 364 mg von **15a** unter Rühren in 25 mL Et₂O gelöst. Anschließend werden durch ein Septum langsam 322 mg von **15b** hinzugegeben. Die Lösung wird 1 h gerührt, danach werden 10 mL *n*-Pentan zum Ansatz dazugegeben. Die Lösung wird zweimal filtriert (G4) und das Produkt anschließend über ein Krümmrohr in einen zweiten Kolben überkondensiert.

¹H-NMR (298.2 K, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): δ = 0.4 (s, (CH₃)₃Si, ¹J(¹H-¹³C) = 120 Hz, ²J(¹H-²⁹Si) = 6 Hz). **²⁹Si-INEPT-NMR** (298.2 K, CD₂Cl₂, 59.63 MHz): δ = 30.28 (m, (CH₃)₃Si). **³¹P{¹H}-NMR** (298.2 K, CD₂Cl₂, 121.5 MHz): δ = -219.56 (s, PCl₂).

6. Anhang

6.1 Daten zu den Röntgenstrukturanalysen

Tabelle 3: Strukturdaten zu den Verbindungen **4**, **9** und **10**.

	4	9	10
Chem. Formel	C ₃₆ H ₃₆ O ₄ PSi ₄ BF ₂₀ ·2.5(C ₇ H ₈)	C ₃₆ H ₅₈ O ₄ P ₂	C ₁₈ H ₂₉ PS ₂
M [g mol ⁻¹]	1297.12	616.76	340.5
Farbe	farblos	gelb	gelb
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> ₁	<i>P</i> ₁	P2 ₁ /n
<i>a</i> [Å]	13.2811(6)	10.8280(3)	10.1626(8)
<i>b</i> [Å]	14.1949(6)	10.8397(4)	10.1084(7)
<i>c</i> [Å]	17.3040(6)	15.6693(6)	18.9236(15)
α [°]	91.548(2)	84.525(2)	90
β [°]	104.559(2)	79.758(2)	98.478(3)
γ [°]	104.040(2)	83.849(2)	90
<i>V</i> [Å ³]	3049.7(2)	1793.93(11)	1922.7(3)
<i>Z</i>	2	2	4
$\rho_{\text{kalk.}}$ [g cm ⁻³]	1.413	1.142	1.176
μ [mm ⁻¹]	0.23	0.16	0.35
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	123	123	123
Gesammelte Reflexe	91757	52132	32939
Unabhängige Reflexe	10727	9529	3784
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6771	6869	2798
<i>R</i> _{int.}	0.163	0.075	0.097
<i>F</i> (000)	1330	672	736
<i>R</i> ₁ (R [$F^2 > 2\sigma(F^2)$])	0.061	0.055	0.039
w <i>R</i> ₂ (F^2)	0.149	0.130	0.094
GooF	1.08	1.05	1.01
Parameter	1355	397	199

6.2 Abbildungs- und Spektrenverzeichnis

Abbildung 1: Lewisformel eines isolierten Wheland-Komplexes $[\text{Me}_3\text{Si-Tol}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	3
Abbildung 2: Supermesityl-Rest und Mesityl-Rest.....	5
Spektrum 1: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Me_3SiNO_3	8
Spektrum 2: $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren der Synthese von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{PO}_4$	12
Spektrum 3: Ramanspektren von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{PO}_4$ und $[(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{PO}_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	14
Abbildung 3: ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von $[(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{PO}_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	15
Spektrum 4: $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren des zweiten Ansatzes zur Synthese von $\text{Mes}^*\text{-PSO}$	27
Abbildung 4: ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von $[\text{Mes}^*\text{-PO}_2]_2$	25
Abbildung 5: ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von $\text{Mes}^*\text{-PS}_2$	28
Spektrum 5: $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren des dritten Ansatzes zur Synthese von $\text{Mes}^*\text{-PSO}$	30

6.3 Schemataverzeichnis

Schema 1: Genereller Reaktionsverlauf des Bartlett-Condon-Schneider-Hydridtransfers.....	1
Schema 2: Dissoziationsgleichgewicht wasserfreier HF.....	4
Schema 3: Synthese des Silylium-Salzes Bis(Trimethylsilyl)hydronium-Tetrakis(Pentafluorophenyl)borat.....	6
Schema 4: Syntheseweg von Trimethylsilylnitrat mit Silberchloridbildung als Triebkraft.....	7
Schema 5: Reaktionsschema von Me_3SiNO_3 mit $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{H}]^+$ in Toluol.....	9
Schema 6: Reaktionsschema von KH_2PO_4 mit Me_3SiCl	10
Schema 7: Reaktionsschema einer Folgereaktion von KH_2PO_4 mit Me_3SiCl	11
Schema 8: Reaktionsschema von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{PO}_4$ mit Me_3SiCl in Toluol.....	13
Schema 9: Reaktionsschema einer Halogenaustauschreaktion.....	18
Schema 10: Reaktionsschema von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{PO}_4$ mit OPMe_3	18
Schema 11: Reaktionsschema von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ mit Et_2CO_3	20
Schema 12: Reaktionsschema von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ mit $(\text{Me}_3\text{Si})\text{tBuCO}_3$	21
Schema 13: Reaktionsschema zur versuchten Darstellung von $\text{Mes}^*\text{-PSO}$, $[\text{Mes}^*\text{-PO}_2]_2$ als isoliertes Reaktionsprodukt.....	23
Schema 14: Reaktionsschema zur versuchten Darstellung von $\text{Mes}^*\text{-PSO}$, $\text{Mes}^*\text{-PS}_2$ als isoliertes Reaktionsprodukt.....	26
Schema 15: Reaktionsschema zur gezielten Darstellung von $\text{Mes}^*\text{-PS}_2$	29
Schema 16: Reaktionsschema zur versuchten Darstellung von $\text{Mes}^*\text{-PSO}$ ausgehend von $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$	29
Schema 17: Reaktionsschema zur versuchten Darstellung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPOCl}_2$ mithilfe von Lewis-Säuren als Katalysatoren.....	32
Schema 18: Reaktionsschema zur versuchten Darstellung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPOCl}_2$ ausgehend von $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$	34
Schema 19: Reaktionsschema zur versuchten Darstellung von $\text{Me}_3\text{SiOPCl}_2$	36

6.4 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Ansätze zur Synthese von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{PO}_4^-$ im NMR-Röhrchen-Maßstab.	16
Tabelle 2: Eingesetzte Chemikalien, deren Herkunft und Reinigung.....	39
Tabelle 3: Strukturdaten zu den Verbindungen 4, 9 und 10	51

6.5 Literaturverzeichnis

- [1] G. G. Hess, F. W. Lampe, L. H. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3174–3175.
- [2] W. J. Schulz, W. Schilfld, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2201–2210.
- [3] R. Walsh, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *1537*, 246–252.
- [4] A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. - Int. Ed.* **2012**, *51*, 4526–4528.
- [5] C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 325–332.
- [6] K. T. Greenway, A. G. Bischoff, B. M. Pinto, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 9221–9226.
- [7] J. B. Lambert, Y. Zhao, S. M. Zhang, *J. Phys. Org. Chem.* **2001**, *14*, 370–379.
- [8] J. B. Lambert, L. Kania, S. Zhang, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1191–1201.
- [9] C. Boga, E. Del Vecchio, S. Tozzi, L. Forlani, M. Monari, G. Micheletti, N. Zanna, *Arkivoc* **2014**, *2014*, 51–66.
- [10] J. B. Lambert, J. A. Mcconnell, W. Schilf, W. J. Schulz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 455–456.
- [11] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7580–7583.
- [12] M. F. Ibad, P. Langer, A. Schulz, A. Villinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 21016–21027.
- [13] A. Schäfer, M. Reißmann, A. Schäfer, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *Angew. Chem. - Int. Ed.* **2011**, *50*, 12636–12638.
- [14] C. Douvris, O. V Ozerov, *Science* **2008**, *321*, 1188–1190.
- [15] N. Wiberg, *Holleman, Wiberg; Lehrb. Der Anorg. Chemie*, Walter De Gruyter, Berlin, New York, **2007**.
- [16] J. Olah, G. A.; Prakash, G. K. S.; Molnar, Á.; Sommar, *Superacid Chemistry*, **2009**.
- [17] R. Labbow, D. Michalik, F. Reiß, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. - Int. Ed.* **2016**, *55*, 7680–7684.
- [18] A. Schulz, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chem.* **2014**, *1970*, 2183–2192.
- [19] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7580–7583.
- [20] R. Labbow, F. Reiß, A. Schulz, A. Villinger, *Organometallics* **2014**, *33*, 3223–3226.
- [21] A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4602–4604.
- [22] M. Rohde, L. O. Müller, D. Himmel, H. Scherer, I. Krossing, *Chem. - A Eur. J.* **2014**, *20*, 1218–1222.
- [23] L. A. Wessjohann, M. A. Dessoy, *Polyhedron* **2014**, *70*, 133–137.
- [24] O. A. Varnavskaya-Samarina, È. A. Ishmaeva, G. V. Romanov, R. Y. Nazmutdinov, A. B. Remizov, A. N. Pudovik, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* **1978**, *27*, 313–318.

- [25] J. B. Lambert, H. F. Shurvell, R. G. Cooks, in *Introd. to Org. Spectrosc.*, **1987**, 174–177.
- [26] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. - A Eur. J.* **2009**, *15*, 186–197.
- [27] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. - A Eur. J.* **2009**, *15*, 12770–12779.
- [28] K. O. Christe, W. W. Wilson, R. D. Wilson, R. Bau, J. A. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7619–7625.
- [29] K. O. Christe, W. W. Wilson, *J. Fluor. Chem.* **1990**, *47*, 117–120.
- [30] A. P. M. Robertson, S. S. Chitnis, H. A. Jenkins, R. McDonald, M. J. Ferguson, N. Burford, *Chem. - A Eur. J.* **2015**, *21*, 7902–7913.
- [31] R. Appel, F. Knoch, H. Kunze, *Angew. Chem. - Int. Ed.* **2006**, *95*, 1008–1009.
- [32] J. Bresien, K. Faust, C. Hering-junghans, J. Rothe, A. Schulz, A. Villinger, *Dalt. Trans.* **2015**, *45*, 1–78.
- [33] M. Yoshifuji, K. Toyota, K. Ando, *J. Chem. Inf. Model.* **2013**, *53*, 1689–1699.
- [34] T. Shimanouchi, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1977**, *6*, 993–1102.
- [35] H. S. K. Schwetlick, H. Becker, G. Domschke, E. Fanghänel, M. Fischer, K. Gewalt, R. Mayer, D. Pavel, *Organikum-Organisch-Chemisches Grundpraktikum*, Johann Ambrosius Barth Verlag, **1994**.
- [36] C. B. Fischer, S. Xu, H. Zipse, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5779 – 5784.
- [37] K. Karaghiosoff, H.-W. Lerner, A. Wörner, N. Wiberg, *Z. Naturforsch.* **2002**, *57b*, 1027–1035.
- [38] R. Minkwitz, S. Schneider, *Zeitschrift für Naturforsch. - Sect. B J. Chem. Sci.* **1998**, *53*, 849–852.
- [39] R. Labbow, F. Reiß, A. Schulz, A. Villinger, *Organometallics* **2014**, *33*, 3223–3226.
- [40] A. H. Cowley, N. C. Norman, M. Pakulski, G. Becker, M. Layh, E. Kirchner, M. Schmidt, *Inorganic Syntheses, Volume 27*, John Wiley & Sons, **1990**, 235-240.
- [41] E. H. Amonoo-Neizer, R. A. Shaw, D. O. Skovlin, B. C. Smith, J. W. Rosenthal, W. L. Jolly, in *Inorg. Synth.*, **1966**, 19–22.
- [42] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97 Progr. Solut. Cryst. Struct.* **1997**, University of Göttingen, Germany.
- [43] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97 Progr. Refinement Cryst. Struct.* **1997**, University of Göttingen, Germany.
- [44] G. M. Sheldrick, *SADABS. Version 2.* **2004**, University of Göttingen, Germany.