

Universität
Rostock



Traditio et Innovatio

Die Reaktivität von Pseudohalogenwasserstoffsäuren mit LEWIS-Säuren

Masterarbeit

zur

Erlangung des akademischen Grades

Master of Science (M.Sc.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von Steffen Heinrich Maurer, geb. am 14.02.1990 in Herbolzheim

Rostock, 01.10.2018

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2018 bis Oktober 2018 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: Dr. Jonas Bresien

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, 01.10.2018

.....

Steffen Heinrich Maurer

Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei Herrn **Prof. Dr. Axel Schulz** für die Bereitstellung des Arbeitsplatzes, die Vergabe des interessanten Themas und das in mich gesetzte Vertrauen bedanken. Für das Interesse an meiner Arbeit und den daraus entstandenen Gesprächen möchte ich mich ebenso bedanken.

Bei **Dr. Jonas Bresien** möchte ich mich ebenfalls bedanken für die Organisation und den Platz in seinem Labor, dem Interesse an meiner Arbeit und den daraus resultierenden produktiven Gesprächen sowie der Hilfsbereitschaft bei allen Fragen. Zudem bedanke ich mich für die Übernahme der Zweitgutachtertätigkeit.

Bei **M.Sc. Kevin Bläsing** möchte ich mich herzlich für die Zeit und Geduld bedanken die er für die Betreuung meiner Arbeit aufgebracht hat. Besonders danke ich für die vielen Hilfestellungen bei der Organisation, Tipps und Tricks im Laboralltag und Rechnungen am PC, sowie dem wissenschaftlichen Austausch. Ebenso möchte ich mich für die Korrekturen und Hilfen bezüglich meiner Masterarbeit danken.

Ein weiterer großer Dank geht an **Dr. Alexander Villinger** für das Lösen meiner Einkristallstrukturanalysen, die Tipps und Tricks für die Laborarbeit und den vielen wissenschaftlichen und lehrreichen Gesprächen.

Für die angenehme, oft lustige, Laboratmosphäre, die Hilfsbereitschaft und die Gespräche, auch am Rande der Chemie, möchte ich mich bei **Dr. Max Thomas, B.Sc. Nico Grotkopp, B.Sc. Tim Suhrbier, Dr. Alexander Villinger, Dr. René Labbow** und **M.Sc. Kevin Bläsing** bedanken.

Für die gute Zeit in den Pausen und beim Mittagessen möchte ich mich bei **M.Sc. Lukas Chojetzki, M.Sc. Philip Stoer, Dr. Alrik Stoffers** und **M.Sc. Christopher Timmermann** bedanken.

Ein weiterer Dank geht an die technischen Assistenten und Mitarbeiter des Analysenlabors und der Werkstätten des Instituts für die gute Zusammenarbeit. Vor allem danke ich Herrn **Dr. Dirk Michalik** und Frau **Heike Borgwaldt** für das Messen zahlreicher NMR-Experimente, sowie Frau **Isabel Schicht** für das Bearbeiten meiner Kristallstrukturanalysen.

Der gesamten Arbeitsgruppe möchte ich besonders für die freundliche Aufnahme, die informativen Gespräche, die Hilfsbereitschaft und das angenehme Arbeitsklima danken.

Zu guter Letzt geht ein riesiges Dankeschön an meine Freunde, Familie und meine Freundin, welche mich immer wenn ich sie brauche unterstützen und mir hiermit mein Studium erst ermöglichen.

Es ist gut, alles selbst zu kosten, was man zu wissen nötig hat.

- Hermann Hesse, Siddhartha

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Darstellung unbekannter heteroleptischer Pseudohalonium-Ionen, ausgehend von Silylierungsreaktionen mit $[\text{H}(\text{SiMe}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ an HCN und HN_3 bzw. Protonierungsreaktionen mit $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ an Me_3SiCN , untersucht. Dabei konnte die Bildung der Verbindung $[\text{HCN-SiMe}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ durch Kernspin-Resonanz-Spektroskopie nachgewiesen werden. Die erst kürzlich veröffentlichte Synthese des Cyanoforms $\text{HC}(\text{CN})_3$ konnte reproduziert und erste Reaktionen mit der LEWIS-Säure Tris(pentafluorophenyl)boran $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und aromatischen Kohlenwasserstoffen untersucht werden. Durch eine $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$ -Aktivierung konnten Benzol, Toluol, Xylole und Mesitylen als Reaktant aktiviert werden und 2-Amino-2-aryl-1,1-dicyanoethendi(tris(pentafluorophenyl)boran)-Addukte isoliert und charakterisiert werden. Das silylierte Dicyanamid $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{CN})_2$ konnte durch Kernspin-Resonanz-Spektroskopie nachgewiesen und dessen Reaktivität mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ untersucht werden. Des Weiteren konnte die bisher unbekannte Triphenylmethylium-Verbindung, $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{C}(\text{CN-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)_3]$, synthetisiert werden. Die Ergebnisse wurden durch umfangreiche quantenchemische Rechnungen bekräftigt.

Summary

Within the scope of this work, the syntheses of unknown heteroleptic pseudohalonium-ions were investigated. Starting from silylation reactions of HCN and HN_3 with $[\text{H}(\text{SiMe}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ or protonation reactions of Me_3SiCN with $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$. In the process, the generation of $[\text{HCN-SiMe}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, was verified by nuclear magnetic resonance spectroscopy. The recently released synthesis of Cyanohydrin $\text{HC}(\text{CN})_3$ was reproduced and the first products of reactions with the LEWIS-acid tris(pentafluorophenyl)borane $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ and aromatic hydrocarbons were investigated. In a $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$ -activation benzene, toluene, xylenes and mesitylene were used as a reactant and 2-Aryl-2-amino-1,1-dicyanoethene-di(tris(pentafluorophenyl)borane)-adducts were isolated and characterized. The silylated dicyanamide $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{CN})_2$ was verified by nuclear magnetic resonance spectroscopy and the reactivity with $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ was investigated. Further the unknown triphenylmethylium compound $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{C}(\text{CN-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)_3]$ was synthesized. The results were circumstantiated by extensive quantum chemical calculations.

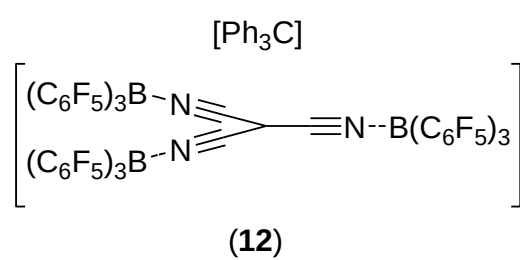
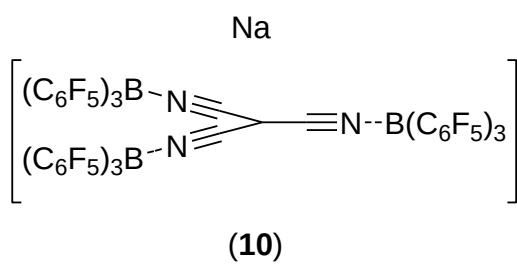
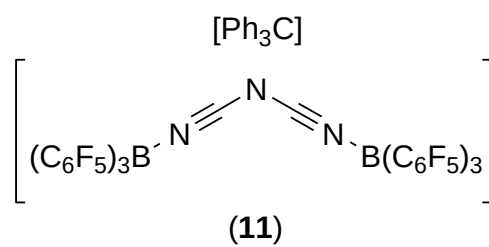
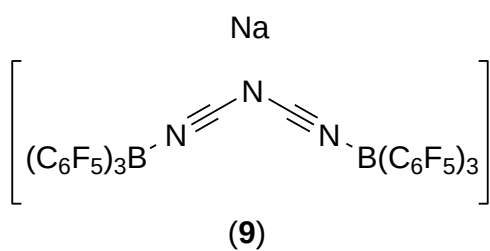
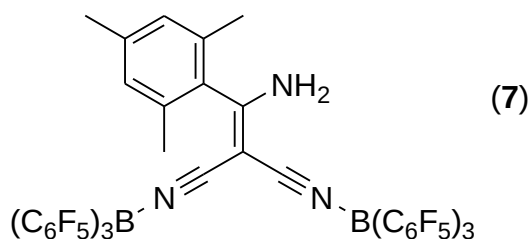
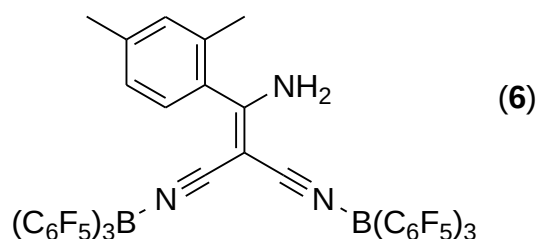
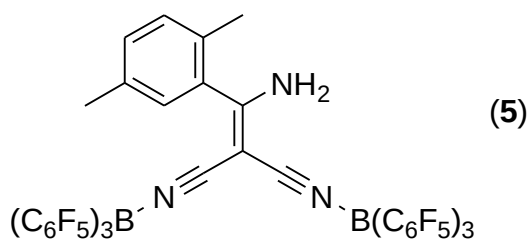
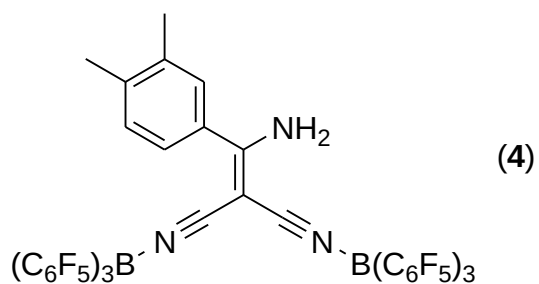
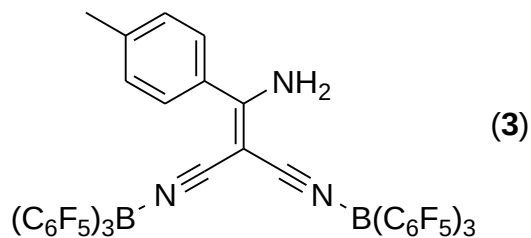
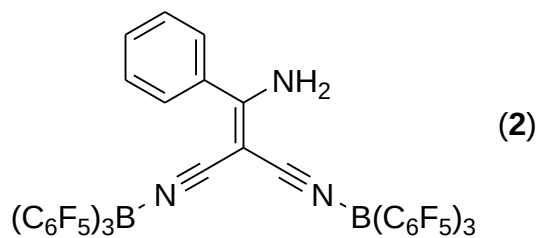
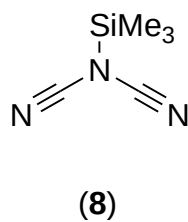
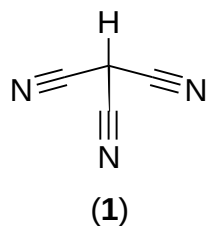
Inhalt

Verbindungsverzeichnis	XI
Abkürzungsverzeichnis	XII
Vom SI-System abweichende Einheiten	XIII
1. Zielsetzung	1
2. Einleitung.....	2
2.1 Die Chemie des Trimethylsilylium-Kations $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ - „großes Proton“ ?.....	2
2.2 Silylium-Kationen und ihre Protonenanaloga.....	4
2.3 Protonen- und Trimethylsilylium-Affinitäten.....	8
2.4 Protonierte und silylierte Derivate der Pseudohalogene Dicyanamid und Tricyanmethanid	9
3. Ergebnisse und Diskussion	11
3.1 Silylierungsreaktionen mit $[\text{H}(\text{SiMe}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ an HCN und HN_3	11
3.1.1 Silylierungsreaktionen mit $[\text{H}(\text{SiMe}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ an HCN.....	11
3.1.2 Silylierungsreaktionen mit $[\text{H}(\text{SiMe}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ an HN_3	18
3.2 Protonierungsreaktionen mit $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ an Me_3SiCN	20
3.3 Die Reaktivität von Cyanoform $\text{HC}(\text{CN})_3$ mit Tris(pentafluorophenyl)boran $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	22
3.3.1 Darstellung von $\text{HC}(\text{CN})_3$ (1).....	22
3.3.2 Aktivierung aromatischer Verbindungen mit Tris(pentafluorophenyl)boran-Addukten des $\text{HC}(\text{CN})_3$	24
3.3.2.1 Synthese und Charakterisierung von 2-(amino-phenyl-methylen)-malononitrill-di-tris(pentafluorophenyl)boran-Addukt (2)	27
3.3.2.2 Synthese und Charakterisierung von 2-(amino-1-(4-methylphenyl)-methylen)-malononitrill-di-tris(pentafluorophenyl)boran-Addukt (3).....	29
3.3.2.3 Synthese und Charakterisierung von 2-(amino-1-(dimethylphenyl)-methylen)-malononitrill-di-tris(pentafluorophenyl)boran-Addukten (4 - 6)	31
3.3.2.4 Synthese und Charakterisierung von Synthese und Charakterisierung von 2-(amino-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-methylen)-malononitrill-di-tris(pentafluorophenyl)boran-Addukt (7)	36
3.3.2.5 Entfernung von koordinierendem Tris(pentafluorophenyl)boran mit D_2O	38
3.4 Das silylierte Dicyanamide $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{CN})_2$	39
3.4.1 Darstellung von $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{CN})_2$ (8).....	39

3.4.2	Reaktion von $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{CN})_2$ mit Tris(pentafluorophenyl)boran $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	42
3.5	Salze der Tris(pentafluorophenyl)boran-Addukte der resonanz-stabilisierten Pseudohalogenide Dicyanamid und Tricyanmethanid	45
3.5.1	Darstellung von $\text{Na}[\text{N}(\text{CN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)_2]$ (9) und $\text{Na}[\text{C}(\text{CN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)_3]$ (10)...	45
3.5.2	Darstellung von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{N}(\text{CN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)_2]$ (11)	47
3.5.3	Darstellung von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{C}(\text{CN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)_3]$ (12).....	48
4.	Zusammenfassung und Ausblick	50
5.	Anhang.....	52
5.1	Arbeitstechnik	52
5.2	Analysemethoden.....	54
5.3	Quantenmechanische Rechnungen.....	56
5.3.1	Evaluation verschiedener Basissätze	61
5.3.2	Quantenchemische Berechnung der pK_s Werte ausgesuchter Verbindungen...	62
5.3.3	Exkurs zu der Berechnung eines möglichen Übergangszustands für die Reaktionen in Kapitel 3.3.....	65
5.4	Darstellung der Verbindungen	68
5.4.1	NMR-Versuch $[\text{H}(\text{SiMe}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4] + \text{HCN}$	68
5.4.2	Darstellungsversuche von $[\text{HCN}-\text{SiMe}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ mit $[\text{H}(\text{SiMe}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 70	
5.4.3	Darstellungsversuche von $[\text{H}-\text{N}(\text{N}_2)-\text{SiMe}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ mit $[\text{H}(\text{SiMe}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	72
5.4.4	Darstellungsversuche von $[\text{H}-\text{NCSiMe}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ mit $[\text{H}(\text{OEt})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 72	
5.4.5	Synthese und Charakterisierung von $\text{HC}(\text{CN})_3$ (1).....	74
5.4.6	Synthese und Charakterisierung von 2-(amino-phenyl-methylen)-malononitrill-di-tris(pentafluorophenyl)boran-Addukt (2)	74
5.4.7	Synthese und Charakterisierung von 2-(amino-1-(4-methylphenyl)-methylen)-malononitrill-di-tris(pentafluorophenyl)boran-Addukt (3).....	75
5.4.8	Synthese und Charakterisierung von 2-(amino-1-(3,4-dimethylphenyl)-methylen)-malononitrill-di-tris(pentafluorophenyl)boran-Addukt (4).....	77
5.4.9	Synthese und Charakterisierung von 2-(amino-1-(2,5-dimethylphenyl)-methylen)-malononitrill-di-tris(pentafluorophenyl)boran-Addukt (5).....	78
5.4.10	Synthese und Charakterisierung von 2-(amino-1-(2,4-dimethylphenyl)-methylen)-malononitrill-di-tris(pentafluorophenyl)boran-Addukt (6).....	79
5.4.11	Synthese und Charakterisierung von 2-(amino-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-methylen)-malononitrill-di-tris(pentafluorophenyl)boran-Addukt (7).....	80

5.4.12	Entfernung der koordinierenden $B(C_6F_5)_3$ mit D_2O	81
5.4.13	Synthese und Charakterisierung von $Me_3SiN(CN)_2$ (8)	82
5.4.14	Reaktion von $Me_3Si(CN)_2$ mit $B(C_6F_5)_3$	83
5.4.15	Synthese von $Na[N(CN-B(C_6F_5)_3)_2]$ (9)	84
5.4.16	Synthese von $Na[C(CN-B(C_6F_5)_3)_3]$ (10).....	85
5.4.17	Synthese und Charakterisierung von $[Ph_3C][N(CN-B(C_6F_5)_3)_2]$ (11)	85
5.4.18	Synthese und Charakterisierung von $[Ph_3C][C(CN-B(C_6F_5)_3)_3]$ (12)	86
5.5	Daten zu den Röntgenstrukturanalysen	88
5.6	Ausgewählte Abstände und Winkel	90
6.	Abbildungsverzeichnis.....	XIII
7.	Schemataverzeichnis.....	XV
8.	Tabellenverzeichnis	XVII
9.	Gleichungsverzeichnis	XIX
10.	Literaturverzeichnis	XX

Verbindungsverzeichnis



Abkürzungsverzeichnis

$\tilde{\nu}$	Wellenzahl	Eq.	<i>Equivalents</i> (Äquivalente)
Abb.	Abbildung	HOMO	<i>Highest occupied molecular orbital</i> (Höchstes besetztes Molekülorbital)
ATR	<i>Attenuated total reflection</i> (abgeschwächte Totalreflexion)	p	<i>para</i>
ber.	berechnet	LB	LEWIS base (LEWIS-Base)
br	breit (NMR)	et al.	<i>Und andere (lat. Et alii)</i>
DFT	Dichtefunktionaltheorie	NMR	<i>Nuclear magnetic resonance</i> (Kernspin-Resonanz-Spektroskopie)
DSC	<i>Differential scanning calometry</i> (Dynamische Differenzkalorimetrie)	o	<i>ortho</i>
EA	Elementaranalyse	a.u.	<i>Atomic units</i> (Atomare Einheiten)
ex.	<i>Excess</i> (Überschuss)	LA	LEWIS acid (LEWIS-Säure)
gef.	gefunden	d	Dublett (NMR)
IR	Infrarot	s	<i>strong</i> (IR), Singulett (NMR)
J	Kopplungskonstante	IG	<i>Inverse gated</i> (Invers detektiert)
LUMO	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i> (Niedrigstes besetztes Molekülorbital)	Tab.	Tabelle
m	<i>medium</i> (IR), <i>meta</i> (NMR), Multiplett (NMR)	THF	Tetrahydrofuran
MHz	Megahertz	w	<i>weak</i> (IR)
Ps	Pseudohalogen	MO	molecular orbital (Molekülorbital)
Sdp.	Siedepunkt	INEPT	Insensitive nuclear enhancement by polarization transfer (Verstärkung unempfindlicher Kerne durch Polarisationstransfer)
Smp.	Schmelzpunkt	HV	Hochvakuum
THF	Tetrahydrofuran	Ref	Referenz
TMS	Trimethylsilyl, Me ₃ Si	RT	Raumtemperatur
vs	<i>very strong</i> (IR)	ppm	<i>parts per million</i>
WCA	Weakly coordinating anion (Schwach koordinierendes Anion)	δ	Chemische Verschiebung (NMR)

Vom SI-System abweichende Einheiten

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

1. Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit sollte, in Analogie zu den bereits bekannten homoleptischen Pseudohalonium-Ionen $[\text{Me}_3\text{Si}-\text{Ps}-\text{SiMe}_3]^{+[1]}$, $[\text{H}-\text{Ps}-\text{H}]^{+[2,3]}$ (Ps = Pseudohalogen) und dem LEWIS-Säure stabilisierten Blausäure-Addukt $\text{HCN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$,^[4] die Synthese neuer heteroleptischer Verbindungen $[\text{H}-\text{Ps}-\text{SiMe}_3]^+$ untersucht werden. Im Fokus dazu stehen die Pseudohalogensäuren Cyanwasserstoff HCN, die Stickstoff-wasserstoffsäure HN_3 sowie deren silylierten Derivate, Trimethylsilylcyanid Me_3SiCN und Trimethylsilylazid Me_3SiN_3 . Dabei sollte das Reaktionsverhalten mit dem Trimethylsilyliumsalz des Tetakis(pentafluorophenyl)borats, $[\text{H}(\text{SiMe}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, sowie dem Protonen donierenden Pendant, $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, untersucht werden.

Weiter sollten die Synthese protonierter sowie silylierter Verbindungen der Pseudohalogene Tricyanmethanid $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ und Dicyanamid $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ untersucht werden. Mögliche Produkte sollten mit der starken LEWIS-Säure Tris(pentafluorophenyl)boran $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ als deren Addukte stabilisiert werden.

Die Charakterisierung der Verbindungen sowie deren chemisches Verhalten erfolgte durch multinukleare Kernresonanzspektroskopie (^{29}Si -, ^{19}F -, ^{14}N -, ^{13}C -, ^{11}B -, ^1H -NMR) in Lösung (gegebenenfalls bei tiefen Temperaturen), schwingungsspektroskopischen Methoden (IR- und Raman-Spektroskopie) und mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie. DFT-Analysen wurden genutzt, um Reaktionsführungen auf deren Möglichkeit zu prüfen und einen tieferen Einblick bezüglich der Eigenschaften (chemische Verschiebungen, Säurestärken und Strukturdaten) der Systeme zu gewinnen.

2. Einleitung

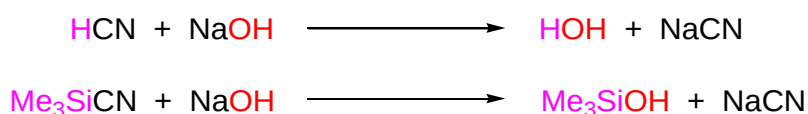
2.1 Die Chemie des Trimethylsilylium-Kations $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ - „großes Proton“ ?

Betrachtet man die physikalischen Eigenschaften von einfachen Verbindungen der Protonen H^+ und des Trimethylsilylium-Kation $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ mit Halogenen- bzw. Pseudohalogen-gegenionen, findet man wenige Gemeinsamkeiten (Tabelle 1).^[5] Unterscheiden sich doch die Dichten sowie Schmelz- und Siedepunkte der Verbindungen teils erheblich. Die silylierten Verbindungen liegen mit ihren Schmelz- sowie Siedepunkten generell weit über denen ihrer Wasserstoffanaloga. So siedet beispielsweise Cyanwasserstoff (HCN) schon bei 26 °C, während Trimethylsilylcyanid (Me_3SiCN) bis 118 °C in flüssiger Phase verbleibt. Weiter gehen mit der sterisch anspruchsvollen Trimethylsilyl-Gruppe eine Abnahme der Dichte und eine Erhöhung des Molgewichts einher. Diese Eigenschaften machen unter der Annahme eines ähnlichen chemischen Verhaltens, die Silyl-Derivate im präparativen Umgang den Protonenanaloga überlegen. Tatsächlich zeigt das chemische Verhalten der Protonen H^+ und

Tabelle 1: Vergleich der Dichten, Schmelz- sowie Siedepunkte von HX und Me_3SiX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{CN}, \text{N}_3$).

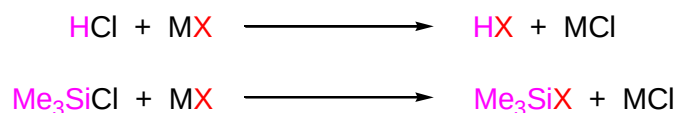
Eigenschaft	HCl	Me_3SiCl	HCN	Me_3SiCN	HN_3	Me_3SiN_3
Smp. [°C]	-115	-58	-13	11	-80	-95
Sdp. [°C]	-85	58	26	118	36	53
ρ [g cm^{-3}]	1.20 ^[6]	0.85 ^[7]	0.69 ^[8]	0.79 ^[7]	1.09 ^[9]	0.88 ^[10]

des Trimethylsilyl-Kations $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ viele Gemeinsamkeiten. Die Neutralisationsreaktion von Säuren mit Basen stellt eine klassische Reaktion für einen Protonenübertrag dar. Neutralisiert man beispielsweise die schwache Säure HCN mit der gleichen Menge an Natriumhydroxid (NaOH), bildet sich Natriumcyanid (NaCN) und Wasser (Schema 1). Wird die gleiche Reaktion mit dem Trimethylsilylanaloga Me_3SiCN durchgeführt, so erhält man Trimethylsilanol (Me_3SiOH) und NaCN. Trimethylsilanol kondensiert bei dieser Reaktion weiter zu Hexamethyldisiloxan ($(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$), da es nur in einem kleinen pH-Bereich stabil



Schema 1: Neutralisationsreaktion von HCN bzw. Metathesereaktion von Me_3SiCN mit NaOH.

ist.^[11] H^+ - und $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ -Kationen, als stark elektrophile Teilchen, reagieren dabei stets mit dem stärkeren Nukleophil. Dabei können durch Salzmetathesereaktionen der Alkalimetall- oder Silberhalogenide bzw. Pseudohalogenide mit zB. Trimethylsilylchlorid (Me_3SiCl) entsprechende Silyl-Derivate gewonnen werden (Schema 2).^[12,13]



Schema 2: Salzmetathesereaktionen von Säuren und Trimethylsilylderivaten (M = Metall, X = Halogenid bzw. Pseudohalogenid).

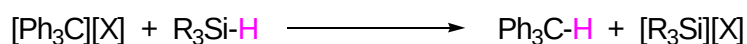
Wiederum ähnlich sind sich die Reduktionsreaktionen mit den Alkalimetallen oder Alkalimetallhydriden. Setzt man Wasserstoffhalogenide HX bzw. Trimethylsilylhalogenide Me_3SiX mit Alkali- oder Erdalkali-metallen um, entstehen als Produkte die Neutralverbindungen Wasserstoff (H_2) bzw. Disilan ($(\text{Me}_3\text{Si})_2$).^[14] Mit Alkalimetallhydriden können auch anionische Silyl-Spezies synthetisiert werden.^[15]

Auch in Lösung kommt es, aufgrund der stark LEWIS-sauren Eigenschaften der beiden Kationenspezies, zu Ähnlichkeiten. So solvatisieren beide Kationenspezies an Lösungsmittelmolekülen, auch wenn diese nur sehr schwache Donor-Eigenschaften besitzen. H^+ solvatisiert beispielsweise in super-sauren Medien, wie HF/SbF_5 als $[\text{H-F-H}]^+$ -Ion^[16]. Für das $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ -Kationen gilt Ähnliches: in Medien wie $\text{Me}_3\text{SiX}/[\text{Me}_3\text{Si}][\text{WCA}]$ (WCA = *weakly coordination anion*^[17-19]; X = Halogen^[20], Pseudohalogen^[1]) bildet sich mit dem Donoratom X am Lösungsmittel ein LEWIS-Säure-Base-Addukt. Somit kann das Medium als super-LEWIS-sauer bezeichnet werden. Im Festkörper zeigt sich ein analoges Verhalten: beide in Lösung vorkommende Ionen konnten ebenfalls im Festkörper nachgewiesen werden.

Durch die Vielzahl an Gemeinsamkeiten der Chemie zwischen H^+ und $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ -Kationen zeigt sich, trotz einiger physikalischer Unterschiede, eine gewisse Verwandtschaft beider Teilchen. In vielerlei Hinsicht kann man, auch wenn stark vereinfacht, das $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ -Kation als „großes Proton“ bezeichnen.

2.2 Silylium-Kationen und ihre Protonenanaloga

Das Konzept von Silylium-Kationen als Intermediate in Reaktionsmechanismen geht zurück bis in die 1950er Jahre.^[21-23] Trotz der theoretisch erhöhten Stabilität im Vergleich zu den isoelektronischen Carbenium-Kationen,^[24-26] welche bereits mit dem Trityl-Kation (Triphenylmethylium) $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ 1901 entdeckt wurden,^[27] konnten diese Intermediate nicht extrahiert werden. Ein erster Ansatz zur direkten Synthese dieser Spezies unternahmen COREY *et al.* 1975, in Analogie zur BARLETT-CONDON-SCHNEIDER-Reaktion^[28], bei der ein Hydrid-Transfer von Silizium auf das Trityl-Kation stattfindet.^[29] Die Versuche scheiterten jedoch aufgrund des zu stark koordinierenden Perchlorat-Anions $[\text{ClO}_4]^-$. Auf Grundlage



Schema 3: BARLETT-CONDON-SCHNEIDER-Hydridtransfer (R = organisch; X = Anion).

dieser Synthesestrategie und mit der fortschreitenden Entwicklung von schwächer koordinierender Anionen,^[17-19] gelang es 1993 der Arbeitsgruppe um LAMBERT die ersten Silylium-Kationen zu synthetisieren und das $[\text{Et}_3\text{Si}]^+$ -Kation kristallographisch zu untersuchen.^[30-32] Der Syntheserfolg gelang mit aromatischen Lösungsmitteln und dem perfluorierten *tetra*-Phenylboratanion $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, welches keine $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-F}$ -Bindungen besitzt und daher gegen Fluoridabstraktion durch das Silylium-Kationen geschützt ist.^[33] Im selben Jahr gelang es der Gruppe um REED mit halogenierten Carborat-Anionen, $[\text{CHB}_9\text{H}_4\text{Br}_5]^-$ bzw. $[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{X}_6]^-$ (X = Cl, Br, I),^[34,35] Silylium-Kationen zu stabilisieren und das $[\text{iPr}_3\text{Si}]^+$ -Kation strukturell zu untersuchen.^[36] Die kristallographischen Daten, wie die Abweichung der Planarität der Si-C-Bindungen und die ^{29}Si -NMR-Verschiebungen der gewonnenen Silylium-Kationen beider Gruppen, weichen jedoch von den berechneten Werten und der Definition (Abbildung 1) eines „freien“ Silylium-Kations ab.^[37] LAMBERT's $[\text{Et}_3\text{Si}]^+$ -Kation

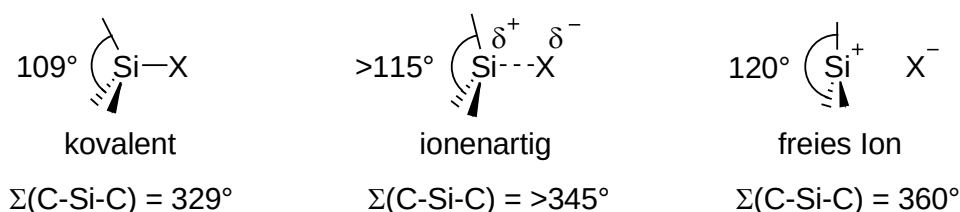


Abbildung 1: Gegenüberstellung von kovalenten und ionischen Verbindungen und deren Bindungswinkel am Beispiel von Me_3SiX . Ionenartige Verbindungen sind in schwacher Wechselwirkung mit einem Donor.^[19]

koordinierte an das Lösungsmittel Toluol und bildete ein Wheland-Komplex-Analoga. REED's $[\text{iPr}_3\text{Si}]^+$ -Kation koordinierte an einen Halogenliganden des Carborat-Anions. Somit stand der Fund eines „freies“ Silylium-Kation noch aus.^[38] Durch den Zusammenschluss beider Gruppen gelang 2002 die Synthese des ersten solvat- bzw. donorfreien Silylium-Kations, $[\text{Mes}_3\text{Si}][\text{CHB}_{11}\text{Me}_5\text{Cl}_6] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$.^[39] LAMBERT führte dazu die sterisch anspruchsvollen Mesityl-Reste ein und konnte so das Silizium vor nukleophilen Angriffen oder Koordination durch Lösungsmittel schützen,^[40] während REED's Carborat-Anionen, durch ihre guten Eigenschaften hin zu einer Kristallisation, die strukturelle Aufklärung ermöglichen. Die Röntgenstrukturanalyse (Abbildung 2) zeigt planare Si–C-Bindungen ($\angle \text{C–Si–C} = 120^\circ$) und ein stark tieffeldverschobenes ^{29}Si -Signal im NMR-Spektrum ($\delta(^{29}\text{Si}) = 225 \text{ ppm}$). Die große Schwierigkeit der Synthese von Silylium-Kationen

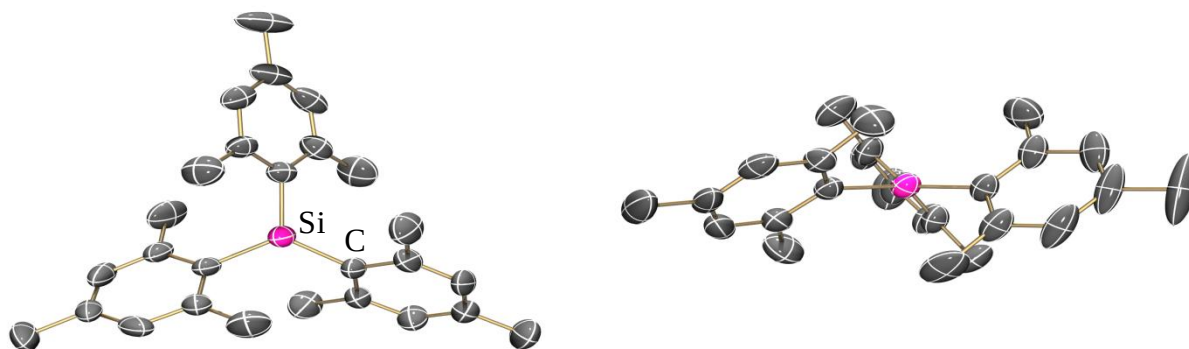


Abbildung 2: ORTEP-Darstellung des $[\text{Mes}_3\text{Si}]^+$ -Kations als „freies“ Silylium-Kation im Festkörper. Thermische Ellipsoide bei 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K.^[39]

geht vor allem auf ihre große Elektrophilie und die Größe des Silizium-Atoms zurück. Während schon tetravalente Siliziumverbindungen mit LEWIS-Basen hypervalente Verbindungen^[41–42] bilden könnten, ist die LEWIS-Azidität der Silylium-Kationen noch größer. So zeigt das leere p_z -Orbital eine äußerst starke Tendenz (Komplex-)Bindungen mit σ -^[20] oder π -Elektronendonoren^[43] einzugehen. Dabei kommt es selbst zu Wechselwirkungen mit Lösungsmitteln oder gar den als „inert“ geltenden Edelgasen.^[44] Durch die langen C–Si-Bindungen und das resultierende schlechtere Überlappen der jeweiligen Orbitale entfällt die Stabilisierung durch π -Konjugation und Hyperkonjugation, welche Carbo-Kationen stabilisieren.^[45] Diese Eigenschaften machen Silylium-Kationen zu starken LEWIS-Säuren und hoch reaktiven Teilchen.

Aufgrund dessen ist es nicht verwunderlich, dass noch kein „freies“ $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ -Kation gefunden werden konnte. Jedoch gelang es REED *et al.* 2006 mit dem sehr schwachen Donor Trimethylsilan Me_3SiH $[\text{H}(\text{SiMe}_3)_2][\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}]$ zu synthetisieren. Somit wurde ein

präparativer Zugang zu diesem hochreaktiven Kation ohne größeren Verlust des ionischen Charakters, auch im Vergleich zu an Carborat-Anionen koordinierende Kationen, ermöglicht.^[46] Analog zu der Hydrid-Brücke in $[\text{H}(\text{SiMe}_3)_2]^+$ konnte nachträglich ebenfalls festgestellt werden, dass auch LAMBERT's $[\text{Et}_3\text{Si}]^+$ an ein Triethylsilan zu $[\text{H}(\text{SiEt}_3)_2]^+$ koordiniert.^[47]

Betrachtet man H^+ in kondensierten Phasen, so zeigt sich, durch die ebenso große Elektrophilie, dass es stets solvatisiert bzw. mit Donoren in koordinativen Verbindungen vorliegt. So bildet sich in wässrigen Lösungen mit dem starken Donor Wasser das Oxonium-Ion $[\text{H}_3\text{O}]^+$. Formale Verbindungen wie $\text{H}[\text{PF}_6]$ oder $\text{H}[\text{BF}_4]$ sind als deren Solvate $[\text{H}_3\text{O}][\text{PF}_6]$ ^[48] bzw. $[\text{H}_3\text{O}][\text{BF}_4]$ ^[49] stabil, konnten strukturell charakterisiert werden und sind käuflich zu erwerben. In ätherischen oder aromatischen Lösungsmitteln solvatisiert das Proton unter der Bildung von Verbindungen wie dem Diethyletheroxonium-Ion $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+$ ^[50,51] oder den Arenium-Ionen $[\text{H}\cdot\text{Aren}]^+$.^[52] Verbindungen mit solvatreien Protonen wurden 2000 von REED erstmals publiziert.^[53] Dabei wurden halogenierte Carborate als die konjugierten Basen verwendet, welche das Proton über Halogen-Wasserstoff-Brücken stabilisieren.^[54] Durch die wenig basisch oder gar nukleophilen Eigenschaften der Carborate stellen diese Verbindungen, nach derzeitigem Stand der Forschung, die stärksten Protonendonatoren dar.^[55]

Abbildung 3 zeigt eine Übersicht kleiner, nicht zyklischer Trimethylsilylium-Ionen und deren Konnektivitäten. Alle aufgeführten Verbindungen konnten strukturell durch Einkristallstrukturanalysen und weitere spektroskopische Methoden charakterisiert werden. Für viele dieser Verbindungen gibt es analoge homoleptisch protonierte Ionen, dargestellt in Abbildung 4, jedoch ist die Zahl dieser deutlich geringer. Durch die deutlich geringe Stabilisierung und die weniger kompakte Sterik der Protonen sind viele kleine protonierte Moleküle bisher nur aus quantenchemischen Rechnungen, der Gasphase oder aus massenspektroskopischen Versuchen bekannt. Beispiele dazu sind Halonium-Ionen $[\text{H}-\text{X}-\text{H}]^+$ ($\text{X} = \text{Cl}$,^[56] Br , I ^[57]) oder Pseudohalonium-Ionen wie $[\text{H}_2\text{NCO}]^+$ ^[58].

Von den beiden Pseudohalogenen^[5] Cyanid CN^- und Azid N_3^- existieren jeweils homoleptisch protonierte^[2,3] und silylierte^[1] Spezies mit gleicher Bindungsmodifikation. Betrachtet man die Kristallstrukturen beider protonierter Pseudohalogenverbindungen, genauer den kürzesten Abstand von Anion zu Kation, so fällt auf, dass diese jeweils im Bereich der Summe der Van-der-Waals-Radii der Atome liegen ($r_{\text{vdW}}(\text{H}-\text{F}) = 2.67 \text{ \AA}$). Bei $[\text{H}_2\text{N}_3]^+$ ist dieser Abstand sogar kürzer und lässt auf starke Wechselwirkungen, damit starke Wasserstoffbrücken, schließen. Diese Annahme wird vom Vergleich der berechneten Raman-

Banden mit den experimentellen Werten gestützt. Die Wasserstoffbrückenbindungen wirken stabilisierend auf die Struktur und sind daher essentiell. Im Kontrast dazu gibt es die Möglichkeit, stabilisierende Wasserstoffbrücken auszubilden, bei den silylierten Spezies hingegen nicht. Diese Kationen werden vor allem durch das WCA und den damit im Kristall vorzufindenden Bedingungen stabilisiert.^[59]

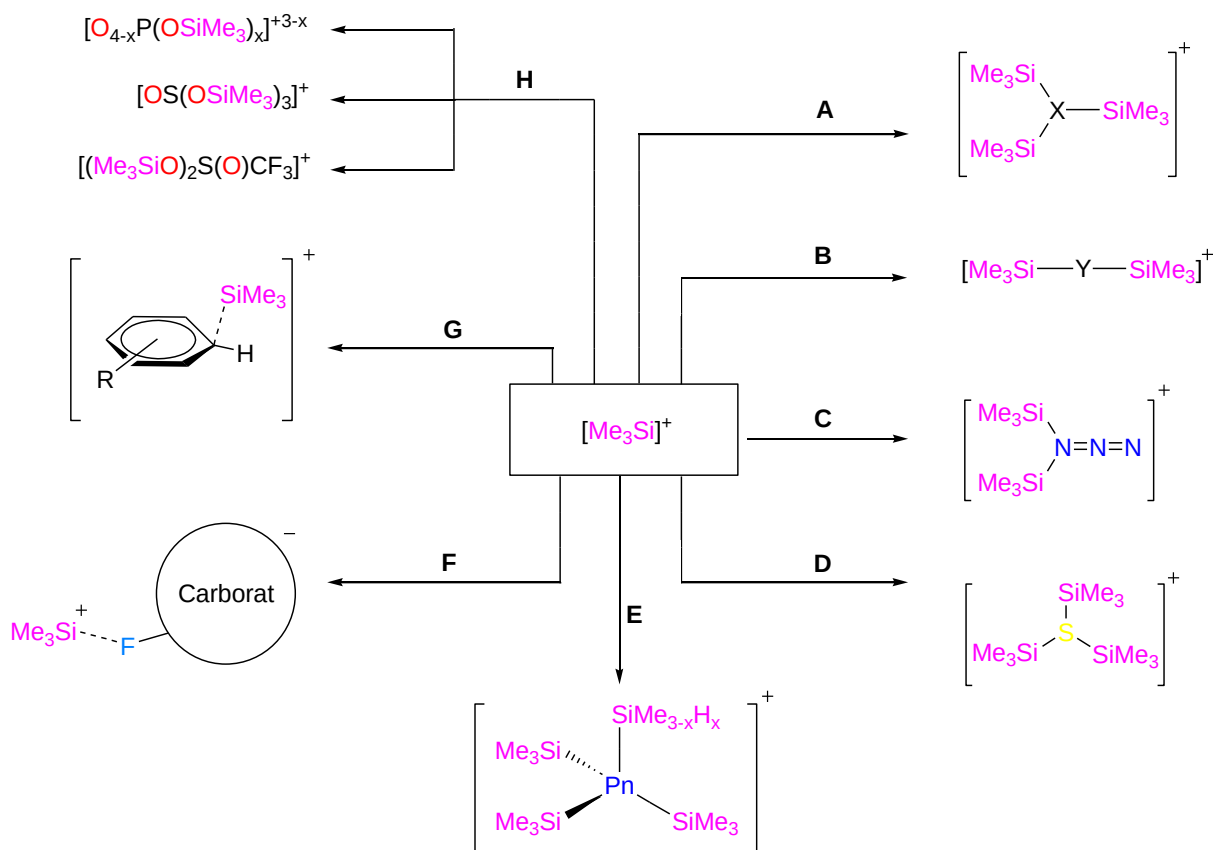


Abbildung 3: Übersicht kleiner, nicht zyklischer Trimethylsilylium-Ionen und deren Bindungsmodifikationen. **A:** X = N=N,^[60] C=N=N, N=C=N^[61], **B:** Y = H^[46], F, Cl, Br, I^[20], CN, NCO, NCS^[1], NSO^[62], **C:** ^[1], **D:** ^[63,64], **E:** Pn = N (x = 1)^[65], P, As (x = 0)^[66], **F:** [HCB₁₁F₁₁], [EtCB₁₁F₁₁]^[67], **G:** R = H, Alkyl^[43], **H:** OP(OSiMe₃)₃^[68], (Me₃SiO)₂SO₂^[64], CF₃SO₂(OSiMe₃)^[69].

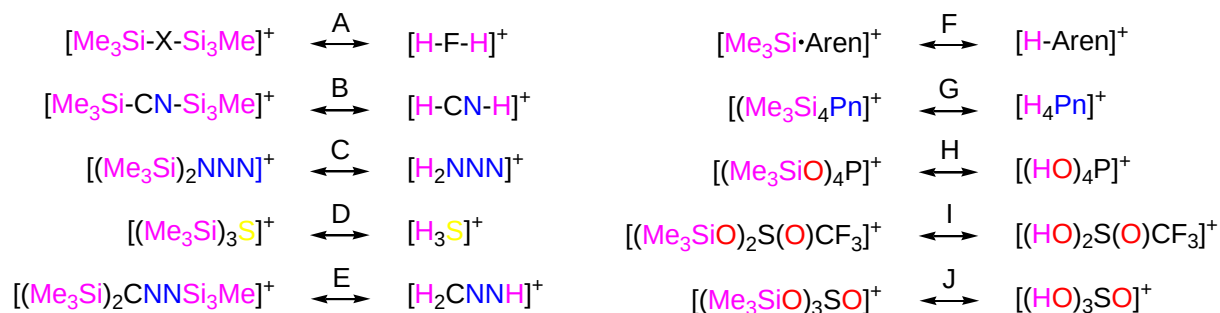


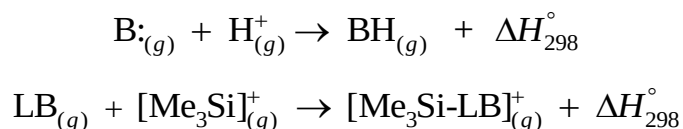
Abbildung 4: Gegenüberstellung silylierter Kationen aus Abbildung 3 mit deren Protonenanaloga. **A**^[16], **B**^[2], **C**^[3], **D**^[70], **E**^[71], **F**^[52,72], **G:** N^[73], P^[74], As^[75], Sb^[75], **H**^[76], **I**^[77], **J**^[78].

Auch in kondensierten Phasen zeichnet sich somit eine Verwandtschaft zwischen Proton H^+ und Trimethylsilylium-Kation $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ ab.

Es stellt sich die Frage, ob auch beide Teilchen zusammen heteroleptische Kationen mit ähnlichen kleinen Molekülen bilden können. Bisher sind keine Kationen dieser Art bekannt, jedoch gibt es Verbindungen mit großer Ähnlichkeit. Dazu zählen die neutralen LEWIS-Säure-Addukte $\text{HCN-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^{[4]}$, $\text{HCN-BF}_3^{[79]}$, $\text{HCN-NbCl}_5^{[80]}$ und die kationischen Edelgasverbindungen $[\text{HCN-NgF}]^+$ ($\text{Ng} = \text{Kr}^{[81]}$, $\text{Xe}^{[82]}$). Alle Verbindungen haben gemein, dass die Protonen mit Lösungsmitteln oder Halogenatomen starke elektronische Wechselwirkungen, wie Wasserstoffbrückenbindungen, aufbauen. Diese stabilisieren das durch die Koordination der LEWIS-Säure nun deutlich azidere Proton. $\text{HCN-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ist quantenchemischen Rechnungen zufolge in Wasser schon ähnlich sauer wie HCl . Es ist davon auszugehen, dass eine Steigerung der Azidität mit noch stärkeren LEWIS-Säuren einhergeht.^[83]

2.3 Protonen- und Trimethylsilylium-Affinitäten

Für die Einordnung der Reaktivitäten beider Spezies bedarf es einer thermodynamischen Größe. Für das Proton ist die Protonen-Affinität (PA) eine in der Literatur bereits bekannte geeignete Größe.^[84,85] Diese berechnet sich aus einer Reaktion in der Gasphase, wobei die Änderung der Enthalpie ΔH_{298}° als Maß für die Affinität gilt (Gleichung 1, oben). In analoger Art und Weise ist die Trimethylsilylium-Affinität (TMSA) definiert (Gleichung 1, unten). Die Änderung der Enthalpie bei der Bildung eines LEWIS-Säure-LEWIS-Base-Addukts ergibt



(Gleichung 1.)

somit die TMSA-Werte. Das Trimethylsilylium-Ion bildet als super LEWIS-saures Molekül mit sämtlichen Donoren Addukte. Mit Hilfe der TMSA ist es möglich, abzuschätzen, ob die Bildung eines solchen Addukts durch Übertrag des $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ -Ions von einem auf das andere Molekül thermodynamisch bevorzugt ist oder nicht. Eine Übersicht ausgewählter berechneter Affinitäten bietet Tabelle 2. Dabei folgen beide Werte ähnlichen Trends. Bessere

Delokalisierung, geringe Anzahl der Donoratome und Ladung führen zu kleineren Affinitäten. Dabei sind die TMSA-Werte im Vergleich zu den entsprechenden PA-Werten deutlich kleiner. Dieser Umstand resultiert aus der intermolekularen Delokalisierung der Ladung über die Methylgruppen im Silylium-Ion.^[64]

Tabelle 2: Berechnete* Trimethylsilyl-Affinitäten (TMSA) und Protonen-Affinitäten (PA) in kcal·mol⁻¹.

Molekül	$-\Delta H_{298}^{\circ}$ TMSA	$-\Delta H_{298}^{\circ}$ PA
Wasserstoff	2.4	100.0
Me ₃ SiH	34.1	-
Me ₃ SiF	37.8	166.1
Me ₃ SiCl	33.8	170.8
Me ₃ SiBr	41.1	174.9
Benzol	30.3	183.3
Toluol	35.4	192.1
HCN	39.5	170.4
HN ₃	38.5	201.7
Me ₃ SiCN	57.2	199.5
Me ₃ SiN ₃	50.1	201.7
[N(CN) ₂] ⁻	144.4	304.5
[C(CN) ₃] ⁻	127.7	295.0

* Siehe Kapitel 5.3.

2.4 Protonierte und silylierte Derivate der Pseudohalogene Dicyanamid und Tricyanmethanid

Die beiden nicht-linearen resonanzstabilisierten Pseudohalogene^[86] Dicyanamid N(CN)₂ ([N(CN)₂]⁻) und Tricyanmethanid^[87] C(CN)₃ ([C(CN)₃]⁻) sind vor allem bekannt als Anionen in ionischen Flüssigkeiten^[88,89] oder als Reaktionspartner in organischen Reaktionen.^[90] Als Anionen sind beide Spezies, durch die Fähigkeit das freie Elektronenpaar über das Molekül zu delokalisieren, äußerst stabile Verbindungen und können mit einfach geladenen Gegenionen käuflich erworben werden. Die eben genannte Stabilisierung, durch Delokalisierung über die elektronenziehenden Cyanid-Substituenten, macht die neutralen protonierten Verbindungen zu starken Protonendonatoren. So ist Cyanoform HC(CN)₃ eine der stärksten Kohlenstoffsäuren mit einem pK_s-Wert von -5.1.^[91] Die äußerst hohe Tendenz, Anionen zu bilden, macht HC(CN)₃ und HN(CN)₂ zu sensiblen und schwer zu isolierenden

Verbindungen. So gelang es erst kürzlich, mehr als 100 Jahre nach ersten Beschreibungen, $\text{HC}(\text{CN})_3$ zu isolieren.^[92,93] Dabei wurde die Synthesemethodik leicht modifiziert und es gelang eine vollständige Charakterisierung der Verbindung anhand von Einkristallen. Entgegen Behauptungen anderer Autoren^[94] ist reines $\text{HC}(\text{CN})_3$ ein farbloser Feststoff, welcher bei Raumtemperatur unter Schutzgas wesentlich stabiler ist als in Lösung. Dieser Umstand kann durch die Wasserstoffbrückenbildung, welche sich in drei-dimensionalen Schichten im Festkörper ausbildet, begründet werden.

Protoniertes Dicyanamid $\text{HN}(\text{CN})_2$, ebenfalls vor fast 100 Jahren beschrieben,^[95-97] konnte seither weder isoliert noch charakterisiert werden. Zu diesen frühen Beschreibungen kam im Laufe der Zeit lediglich die Synthese von *in situ* generierten Additionsprodukten mit Halogenwasserstoffen im Laufe der Zeit hinzu.^[98]

Ebenfalls ist über die Organosiliziumverbindungen $\text{Me}_3\text{SiC}(\text{CN})_3$ und $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{CN})_2$ nur wenig bekannt. $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{CN})_2$ und $\text{Ph}_3\text{SiC}(\text{CN})_3$ konnten synthetisiert und deren CN-Schwingungsbanden untersucht werden.^[99] Es konnte anhand der Schwingungsspektren die Bindung von Silizium zum jeweils zentralen Kohlenstoff bzw. Stickstoffatom festgestellt werden, jedoch ist die genaue Konnektivität bis heute ungelöst.

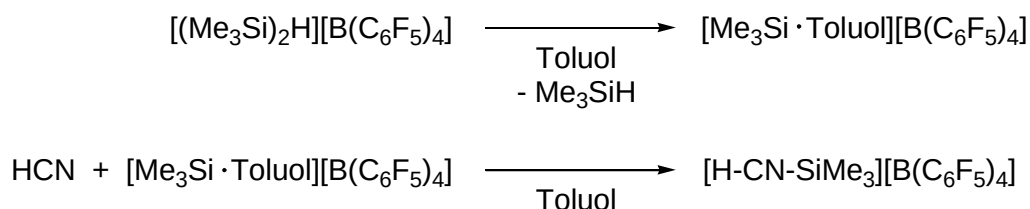
3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Silylierungsreaktionen mit $[\text{H}(\text{SiMe}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ an HCN und HN_3

Ausgehend von den bereits bekannten homoleptisch silylierten- und protonierten Pseudohalonium-Ionen $[\text{Me}_3\text{Si}-\text{Ps}-\text{SiMe}_3]^{+[1]}$ und $[\text{H}-\text{Ps}-\text{H}]^{+[2,3]}$ (Ps = Pseudohalogen) sollten mit $[\text{H}(\text{Me}_3\text{Si})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ und unter Verwendung von HCN und HN_3 , als protonierte Analoga der Pseudohalogenen CN^- und N_3^- , die unbekannten heteroleptischen Pseudohalonium-Kationen $[\text{H}-\text{Ps}-\text{SiMe}_3]^+$ synthetisiert werden.

3.1.1 Silylierungsreaktionen mit $[\text{H}(\text{SiMe}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ an HCN

Ausgehend von der Syntheseroute (Schema 4), über eine Lösung aus $[\text{H}(\text{SiMe}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in Toluol zur *in situ* Bildung von $[\text{Toluol} \cdot \text{SiMe}_3]^+$, und der Zugabe von einer äquivalenten Menge an HCN-Toluol-Lösung, erfolgten erste NMR-spektroskopische Untersuchungen. Durch die erwarteten physikalischen sowie chemischen Empfindlichkeiten der Verbindungen



Schema 4: Gewählte Syntheseroute für die Darstellung von $[\text{H}-\text{CN}-\text{SiMe}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$.

wurden Tieftemperaturmessungen mit einer geringeren Anzahl an Scans, von -60°C bis 20°C mit einer Steigerung von je 20°C pro Messung, durchgeführt. Anschließend erfolgte eine lange Messung mit doppelter Anzahl an Scans bei 25°C . Dabei wurden ^1H -, ^{11}B -, $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ - und ^{29}Si -INEPT-NMR-Spektren aufgenommen und deren Veränderung über den Temperaturbereich beobachtet. Abbildung 5 und Abbildung 6 zeigen die aufgezeichneten ^1H - bzw. ^{29}Si -INEPT-NMR-Spektren. Auf die Abbildungen der ^{11}B - und $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren kann verzichtet werden, da die Veränderungen über alle Messungen vor allem auf die Temperaturänderungen und somit auf physikalische Eigenschaften zurückzuführen sind. In den ^{11}B -NMR-Spektren wurde daher nur eine Verschiebung des Signals des Borat-Anions (-16.3 zu -16.1 ppm) über den gesamten Temperaturbereich ermittelt. Es bildeten

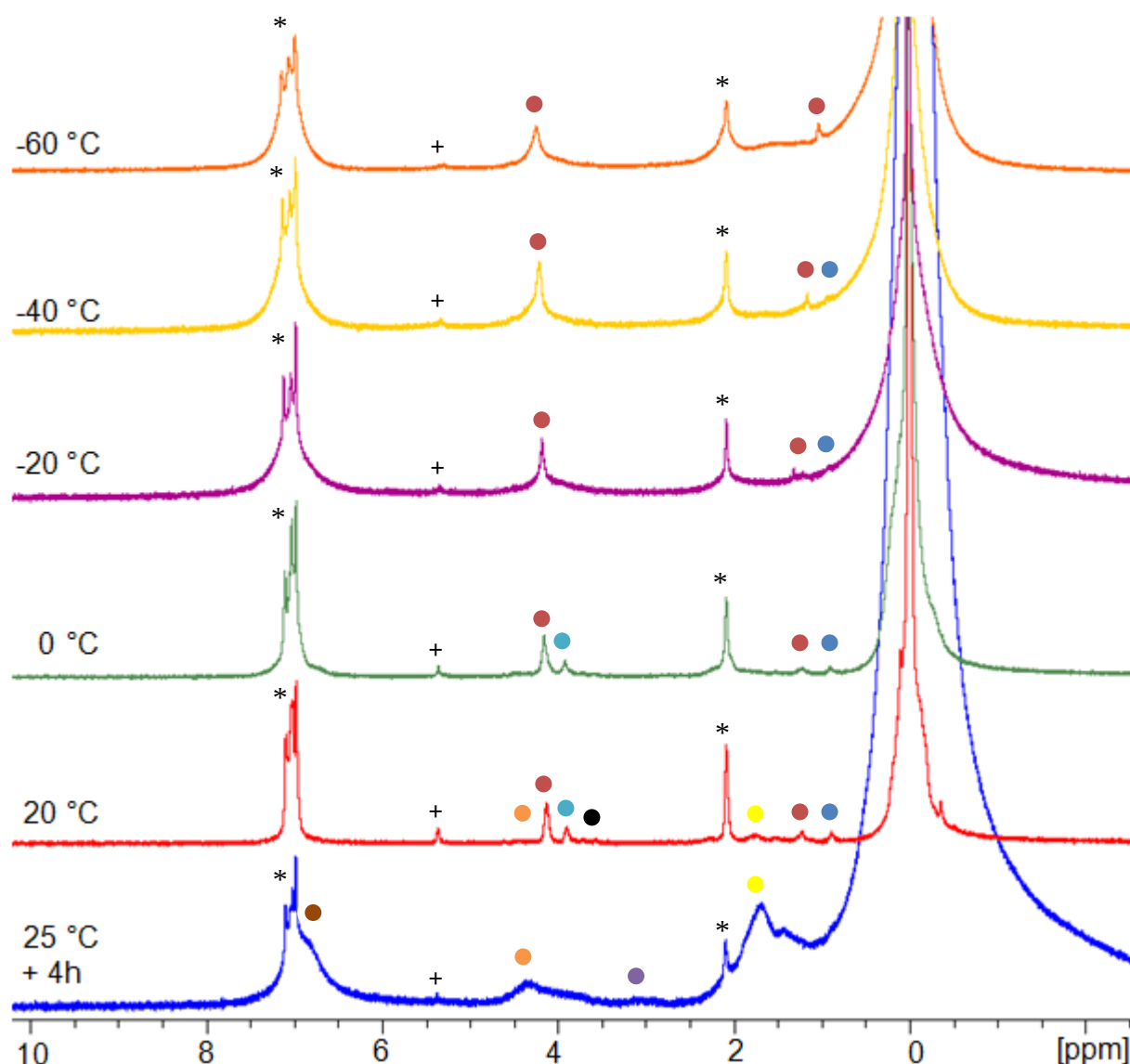


Abbildung 5: ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktion von HCN mit $[\text{H}(\text{SiMe}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in d_8 -Toluol von $-60\text{ }^\circ\text{C}$ bis $25\text{ }^\circ\text{C}$.

sich keine weiteren Signale, welche auf Zersetzung des Anions hinweisen. Die empfindlicheren $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen jedoch schon bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ neben den drei Fluorsignalen des Anions ein schwaches weiteres Signal, welches Me_3SiF zugeordnet werden kann und deutet daher auf Dekompositionsprozesse der Verbindung hin. Im Laufe der Messung, ab $0\text{ }^\circ\text{C}$, wurden ebenfalls Signale, welche $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ zugeordnet werden konnten, detektiert. Mit diesem Hintergrund wurden die ^1H - und ^{29}Si -INEPT-NMR-Spektren betrachtet und die Signale zugewiesen.

Das ^1H -NMR-Spektrum bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ zeigte die Signale, welche sich dem Lösungsmittel d_8 -Toluol (*), einer Verunreinigung des d_8 -Toluol (+) und Trimethylsilan Me_3SiH (●) zuordnen lassen konnten. Zwischen $-0.5 - 0.7\text{ ppm}$, mit einem Peak bei 0.04 ppm , zeigte sich ein sehr breites Protonensignal, welches Me_4Si zugeordnet werden konnte. Dieses Signal

nimmt mit steigender Temperatur und Messung an Intensität zu. Das ^{29}Si -NMR-Spektrum konnte das Me_4Si Signal mit einem Multiplet bei -0.1 ppm bestätigen. Weiter konnten noch ^{29}Si -Signale (●) gefunden werden, die dem $[\text{Me}_3\text{SiCNSiMe}_3]^+$ -Kation zugeteilt werden konnten. Im ^1H -NMR-Spektrum bei -40 °C wurde ein weiteres Signal bei 0.93 ppm (●) detektiert, welches einem Trimethylsilyl-Rest zugeordnet werden konnte. Jedoch konnte keine eindeutige Bestimmung des Substituenten erfolgen, da in diesem Bereich die Methyl-Protonenresonanzen von $[\text{Me}_3\text{SiCNSiMe}_3]^+$, Me_3SiF und Me_2SiH_2 zu finden sind. Von -40 °C bis -20 °C wurden, bis auf Temperaturabhängigkeiten, keine weiteren Veränderungen festgestellt. Beim Übergang auf 0 °C bildete sich bei 3.97 ppm (●) ein neues Signal aus, welches den Protonen von Me_2SiH_2 zugeordnet werden konnte. Bei 20 °C konnte das sich neu bildende Signal bei 3.57 ppm MeSiH_3 (●) zugeordnet werden, jedoch fehlt das dazugehörige Signal im ^{29}Si -NMR-Spektrum. Dies geht auf die geringe Konzentration der Verbindung in

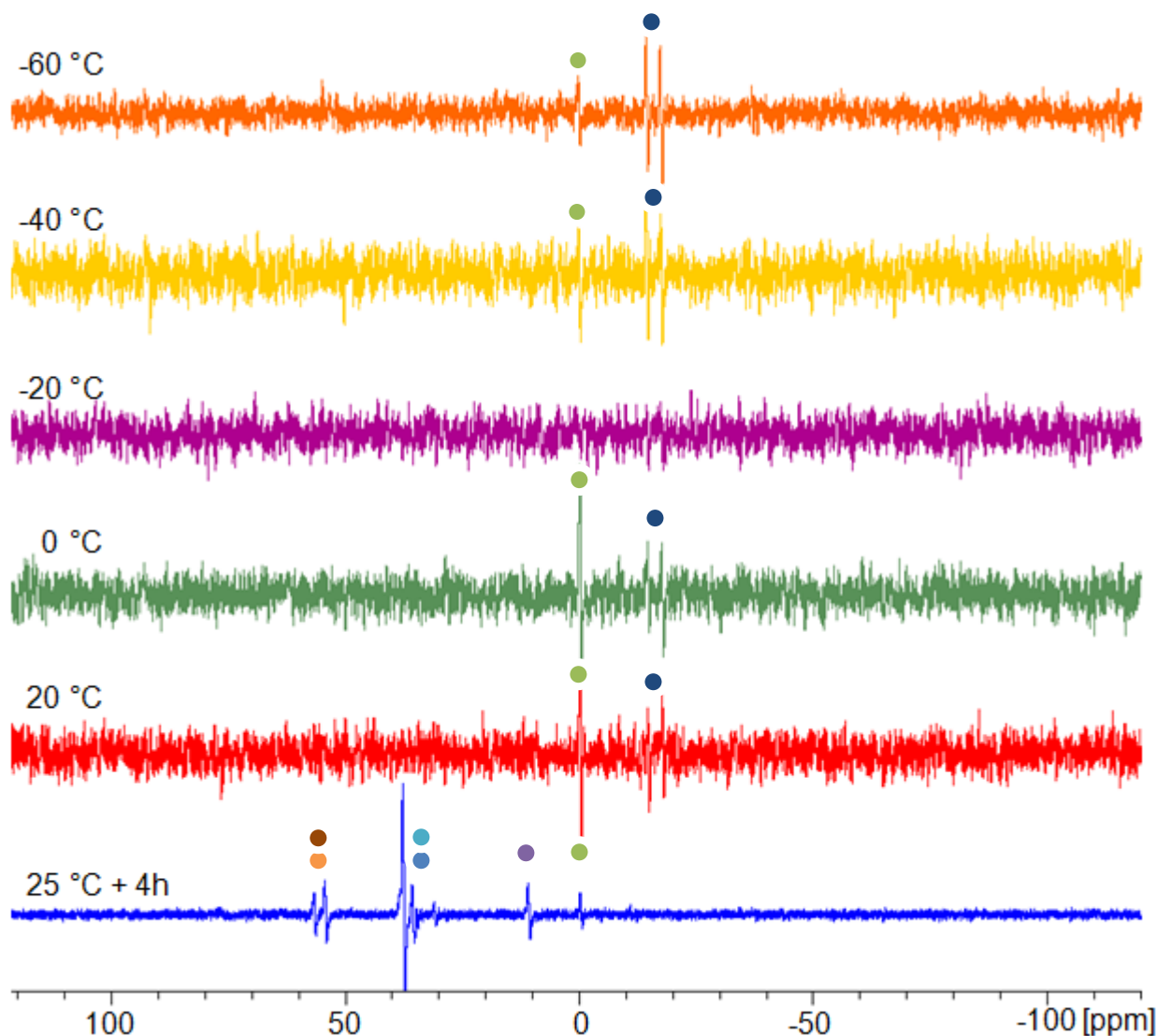
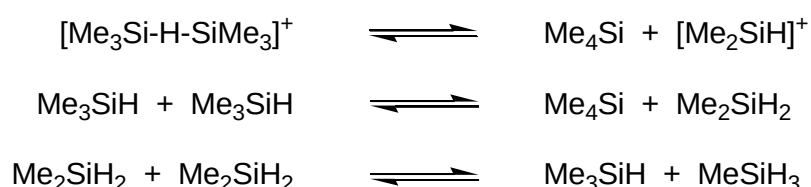


Abbildung 6: ^{29}Si -INEPT-NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktion von HCN mit $[\text{H}(\text{SiMe}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in d_8 -Toluol von -60 °C bis 20 °C.

der Lösung zurück. Die Bildung der Silanverbindungen $\text{Me}_{4-x}\text{SiH}_x$ kann durch den Umstand erklärt werden, dass eine Silylium-Ionen katalysierte Methyl-Protonen-Austauschreaktion am Silylierungsreagenz stattfand.^[65] Löst sich das $[\text{H}(\text{SiMe}_3)_2]^+$ -Kation in Toluol, so solvatisiert das Trimethylsilylium-Ion an Toluol unter Bildung eines $[\text{Toluol}\cdot\text{SiMe}_3]$ -Ions und der Freisetzung von Trimethylsilan. Diese Reaktion kann als Gleichgewichtsreaktion aufgefasst werden, womit es zur Rückreaktion kommen kann und das Trimethylsilylium-Ion wieder ein Addukt mit Trimethylsilan bildet. Dabei ist ein Austausch von Methylgruppen mit dem Hydrid des Trimethylsilans möglich. Diese Gleichgewichtsprozesse wurden in reinen Silanen $\text{R}_{4-x}\text{SiH}_x$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) beobachtet und sind in Schema 5 abgebildet. Die Steigerung der Intensität des Me_4Si Signals und die Ausbildung neuer Resonanzen von weiteren Silanen über die gesamte Messung, führen zu der Annahme, dass diese Austauschreaktion auch hier



Schema 5: Methyl-Protonen-Austauschreaktion am Beispiel des Trimethylsilyliumtrimethylsilans $[\text{H}(\text{Me}_3\text{Si})_2]^+$.^[65]

stattfindet. Beim Übergang auf 20 °C deuten sich zwei neue Signale im ^1H -NMR-Spektrum an. Die Resonanz bei 1.76 ppm konnte HCN (●) zugeordnet werden. Die Resonanz bei 4.46 ppm (●) konnte nur mit der Tieftemperaturmessung nicht zugeordnet werden.

Nach den Tieftemperaturmessungen wurde die Probe 4 h bei 0 °C gelagert. Es bildeten sich drei Phasen im NMR-Rohr (ungelöster Feststoff unter einem gelben hochviskosen Öl, darüber eine niederviskose farblose Phase) und die Bildung von Gasen konnte nun beobachtet werden. Für die Messung bei Raumtemperatur wurde das NMR-Rohr so im Spektrometer justiert, sodass die ölige Phase und der Detektor auf gleicher Höhe waren. Dies war bei den Tieftemperaturmessungen nicht der Fall. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt durch die hohe Viskosität der Phase dementsprechend breite Signale. Drei breite Signale sind zu erkennen, bei 1.68 (●), 4.34 (●) und 6.90 ppm (●). Letzteres liegt teilweise unter dem Signal des Lösungsmittels. Das erste Signal konnte über die Verschiebung wieder HCN (●) zugeordnet werden, wobei sich die Signalintensität im Vergleich zur Messung mit 20 °C deutlich verstärkte. Die beiden Signale bei 4.33 (●) und 6.90 ppm (●) konnten durch den Vergleich mit berechneten NMR-Verschiebungen und anhand ähnlicher literaturbekannter Verbindungen (Tabelle 3), ebenfalls interpretiert werden. Die beiden Signale lagen im Bereich der

Verschiebungen dimerer HCN-Verbindung $\text{HCN}\cdot\text{HCN}\text{-LS}$ und konnten den Protonen $\text{H}\text{-CN}\cdot\text{HCN}\text{-LS}$ (●) bzw. $\text{HCN}\cdot\text{H}\text{-CN}\text{-LS}$ (●) zugeteilt werden. Die Breite der Signale, zwischen 80 und 110 Hz, geht auf die diffusen bzw. dynamischen Bindungsumgebungen der Wasserstoffbrückenbindungen zurück. Mögliche Gründe hierfür sind Austauschprozesse von Protonen oder dem schwach gebundenen zweiten HCN Molekül. Es wird davon ausgegangen, dass vor allem das $[\text{HCN}\text{-SiMe}_3]^+$ entstand. Es besteht die Möglichkeit ein Gemisch aus Addukten von $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ erhalten zu haben, welches aus dem Zerfall des Anions hervorgeht und mit $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -, nicht aber mit ^{11}B -NMR-Spektroskopie, detektiert wurde. Dies kann ebenfalls zu einer Verbreiterung des Signals führen. Das ^{29}Si -INEPT-NMR-Spektrum zeigt ebenfalls Signale (●/●), welche sich im Bereich der berechneten Verschiebungen für die HCN-Trimethylsilium-Addukte befinden. Die Bildung des Trimethylsilylium-Addukts verursacht eine Tieffeldverschiebung des Signals für freies HCN um etwa 5 ppm. Dies ist auf

Tabelle 3: Experimentelle (berechnete*) ^1H - und ^{29}Si -NMR Verschiebungen von HCN und HCN-LEWIS-Säureaddukten (in ppm).

Verbindung	^1H	^{29}Si -INEPT	Ref.
$\text{H}\text{-C}\equiv\text{N}$	1.68 (3.22)	-	
$\text{H}\text{-C}\equiv\text{N}\cdot\text{H}\text{-C}\equiv\text{N}$	(3.34) (4.23)	-	
$[\text{H}\text{-N}\equiv\text{C}\text{-SiMe}_3]^+$	(6.10)	(20.5)	
$[\text{H}\text{-C}\equiv\text{N}\text{-SiMe}_3]^+$	7.02 (5.57)	56.4 (55.6)	
$[\text{H}\text{-C}\equiv\text{N}\cdot\text{H}\text{-C}\equiv\text{N}\text{-SiMe}_3]^{+[\text{a}]}$	4.33 (3.77) 6.90 (9.05)	54.1 (49.5)	
$\text{H}\text{-C}\equiv\text{N}\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	5.97 (5.12)	-	[4]
$\text{H}\text{-C}\equiv\text{N}\cdot\text{H}\text{-C}\equiv\text{N}\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^{[\text{a},\text{b}]}$	4.02 (3.54) 6.42 (7.61)	-	[4]

* scrf=toluene, Siehe Kapitel 5.3. [a] Sehr breite Signale. [b] in CH_2Cl_2 .

die Steigerung der Azidität zurückzuführen. Wie stark die Bildung von LEWIS-Säure-Addukten die BRØNSTED-Azidität steigert, wurde bereits in der Literatur beschrieben und mit quantenchemischen Berechnungen des pK_s -Werts unterlegt.^[4,83] Analog dazu wurden quantenchemische Berechnungen zur Bestimmung der Azidität für $[\text{HCN}\text{-SiMe}_3]^+$ durchgeführt (Kapitel 5.3.2). Die pK_s -Werte in der Gasphase, H_2O , MeCN, 1,2-DCE, Et_2O und in Toluol wurden berechnet und mit bereits bekannten Werten verglichen, wobei für 1,2-DCE, Et_2O und Toluol keine Vergleichswerte in der Literatur zu finden waren (Tabelle 4). Die BRØNSTED-Azidität von HCN als $[\text{HCN}\text{-SiMe}_3]^+$ steigt mehr als 18 pK_s -Einheiten in

H₂O und fast 20 pK_s-Einheiten in MeCN. Diese Steigerung macht das Addukt azider als HCl und zeigt somit supersaure Eigenschaften.^[48]

Tabelle 4: Berechnete pK_s-Werte in verschiedenen Lösungsmitteln.

Säure	pK _s H ₂ O	pK _s MeCN	pK _s 1,2-DCE	pK _s Et ₂ O	pK _s MeC ₆ H ₅
H–Cl	–3.8	7.3	–1.3	24.0	48.7
H–C≡N	10.9	21.4	15.9	37.8	62.6
[H–C≡N–SiMe ₃] ⁺	–7.5	1.7	–8.4	1.2	9.8
H–C≡N–B(C ₆ F ₅) ₃ ^[4]	–3.2	6.9	–	–	–

Quantenchemische Berechnungen thermodynamischer Parameter in der Gasphase stützen die gewonnenen Daten der NMR-Auswertung. Die höhere Trimethylsilylium-Affinität von HCN im Vergleich zu Toluol bedingt die Reaktion zu [HCN–SiMe₃]⁺ ($\Delta H_{298} = -4.05 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta G_{298} = -7.01 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Die Dimerisierungsreaktion von HCN in der Gasphase ist exotherm ($\Delta H_{298} = -4.13 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), jedoch durch die Entropieänderung ein endergonischer Prozess ($\Delta G_{298} = 2.16 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Durch das stark LEWIS-saure Trimethylsilylium-Ion wird die Dimerisierungsreaktion allerdings thermodynamisch bevorzugt und stellt nun eine exotherme ($\Delta H_{298} = -16.33 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) sowie exergonische ($\Delta G_{298} = -8.07 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) Reaktion dar. Diese thermodynamischen Veränderungen wurden auch bei Zugabe der LEWIS-Säure B(C₆F₅)₃ beobachtet.^[4] Dabei konnten ebenfalls Aren-stabilisierte HCN-Boran-Addukte gewonnen werden und thermodynamisch analysiert werden. Die Bildung von C₆H₅CH₃·HCN–B(C₆F₅)₃ steht dabei in Konkurrenz mit der Bildung von HCN·HCN–B(C₆F₅)₃. Dabei ist die Toluol stabilisierte Verbindung thermodynamisch stabiler ($\Delta H_{298} = -5.03 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta G_{298} = -0.56 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, HCN·HCN–B(C₆F₅)₃ = 0 kcal·mol^{–1}) und wird daher bevorzugt gebildet. Gleiche Berechnungen für [Toluol·HCN–SiMe₃]⁺ und [HCN·HCN–SiMe₃]⁺ ergeben ähnliche, hingegen deutlich geringere Energieunterschiede ($\Delta H_{298} = -1.27 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta G_{298} = -0.30 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, [HCN·HCN–SiMe₃]⁺ = 0 kcal·mol^{–1}). Berechnungen der Reaktionen, bei denen die Lösungsmittelleffekte des Toluols quantenchemisch berücksichtigt werden, ergeben allerdings, dass die Verbindung [HCN·HCN–SiMe₃]⁺ bevorzugt gebildet werden müsste ($\Delta H_{298} = 1.32 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta G_{298} = -4.09 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, [Toluol·HCN–SiMe₃]⁺ = 0 kcal·mol^{–1}). Diese Berechnungen stützen die NMR-Auswertung und den Nachweis von [HCN·HCN–SiMe₃]⁺ in Toluol.

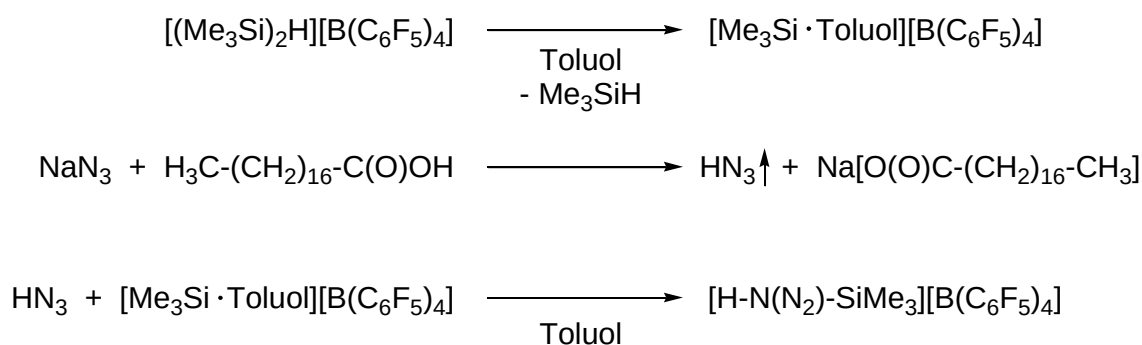
Ausgehend von den Ergebnissen der quantenchemischen Berechnungen und NMR-spektroskopischen Untersuchung erfolgten weitere Untersuchungen mit dem Ziel, die Verbindung kristallin zu isolieren und strukturell zu charakterisieren.

Es wurden mehrere Syntheseveruche analog zu den Syntheserouten aus Schema 4 durchgeführt. Dabei unterschieden sich die Reaktionsführungen bei der Quelle des HCN, dem Lösungsmittel und des eingesetzten Trimethylsilylium-Überträgers (Kapitel 5.4.2). Hierbei wurden, ähnlich wie im NMR-Versuch, vor allem Produkte beobachtet, welche vermutlich aus der Methyl-Protonen-Austauschreaktion hervorgehen. So wurden bei jeder Reaktion Gasentwicklungen beobachtet, auch beim Einsatz von reinem $[\text{Toluol}\cdot\text{SiMe}_3]^+$. Dies lässt den Schluss zu, dass nach der Bildung von $[\text{HCN}\text{--}\text{SiMe}_3]^+$, das nun stark azide Proton ebenfalls an einer Austauschreaktion teilgenommen hat. Dieser Austausch ermöglichte die Bildung von $[\text{Me}_3\text{SiCNSiMe}_3]^+$ als das anfallende Endprodukt. Durch die Kristallisation bei niedrigen Temperaturen konnte eine neue Modifikation mit erhöhter Dichte für $[\text{Me}_3\text{SiCNSiMe}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ gewonnen werden. Die Verbindung kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit 4 Ionenpaaren pro Zelle, jedoch veränderten sich die Zellparameter durch die dichtere Packung deutlich.^[1] Der Winkel β weitete sich auf etwa 100.4° aus und die Zelle verliert, durch die Veränderung der Achsenlängen ($a = 11.135(2) \text{ \AA}$, $b = 16.331(2) \text{ \AA}$, $c = 19.298(2) \text{ \AA}$), leicht an Volumen ($V = 3451.9 \text{ \AA}^3$). Die Dichte stieg somit von $1.607 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ auf $1.638 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ an.

Somit kann festgehalten werden, dass die Zielverbindung $[\text{HCN}\text{--}\text{SiMe}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ im Rahmen dieser Arbeit nicht vollständig charakterisiert werden konnte. Es war jedoch möglich, die Bildung des heteroleptisch silylierte Kations durch NMR-spektroskopische Untersuchungen zu belegen.

3.1.2 Silylierungsreaktionen mit $[H(SiMe_3)_2][B(C_6F_5)_4]$ an HN_3

Analog zu den Reaktionen von HCN mit $[H(SiMe_3)_2][B(C_6F_5)_4]$ wurden ausgehend von der Syntheseroute in Schema 6 Untersuchungen unternommen, das heteroleptische Trimethylsilylium-Kation der Stickstoffwasserstoffsäure $[H-N(N_2)-SiMe_3]^+$ zu synthetisieren. Die Explosivität und Empfindlichkeit von flüssigen HN_3 machte eine



Schema 6: Gewählte Syntheseroute für $[H-N(N_2)-SiMe_3][B(C_6F_5)_4]$ über die Generierung von $[Toluol \cdot SiMe_3][B(C_6F_5)_4]$ und HN_3 *in situ*.

Generierung *in situ* notwendig und begrenzte die Synthesemöglichkeit mit größeren Überschüssen zu arbeiten.

Bei der Reaktion von HN_3 mit $[H(SiMe_3)_2][B(C_6F_5)_4]$ in Toluol bildeten sich zwei Phasen, eine viskose trübe Phase am Boden, darüber eine klare niederviskose Phase. Es gelang bei -40 °C nadelförmige Kristalle aus der trüben Phase zu generieren, welche röntgenkristallographisch untersucht werden konnten. Die Zellbestimmung zeigte, dass es sich um Kristalle der Verbindung $[Toluol \cdot SiMe_3][B(C_6F_5)_4]$ handelte.^[43] Durch die Zugabe von 1,2-Dichlorbenzol konnten die Phasen vereint und erneut bei -80 °C Kristalle generiert werden. Die farblosen nadelförmigen Kristalle wurden als die Verbindung $[Toluol \cdot SiMe_3][B(C_6F_5)_4]$ mit einer Fehlbesetzung durch $[Me_3Si-F-SiMe_3][B(C_6F_5)_4]$ auf der Kationenlage identifiziert.^[43]

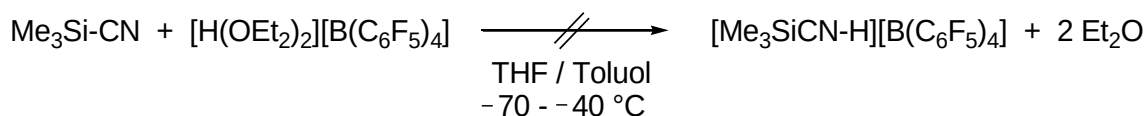
Im Vorfeld der Untersuchung wurde die Reaktion mit quantenchemischen Rechnungen evaluiert. Es konnte eine bevorzugte Bindungsbildung des Trimethylsilylium-Ions am α -Stickstoff von HN_3 ($H-N^\alpha=N^\beta=N^\gamma$) ermittelt werden (α : $\Delta H_{298} = -38.5\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ vs. γ : $\Delta H_{298} = -26.9\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Beide Reaktionen sind exergonisch (α : $\Delta G_{298} = -28.3\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ vs. γ : $\Delta G_{298} = -18.8\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Der Angriff des Trimethylsilylium-Ions am α -Stickstoff steht in Einklang mit den zuvor beschriebenen homoleptischen Azid-Kationen $[H_2NNN]^{+[3]}$ und $[(Me_3Si)_2NNN]^+.[1]$ Die Energiedifferenz zwischen den α,γ - bzw.

α,α -Isomeren (Iminodiazonium- bzw. Aminodiazonium-Kation) fällt bei den heteroleptischen Kationen größer aus ($\Delta E_{\text{tot}}^{\circ} = 10.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, α,α -Isomer = $0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) als bei den homoleptisch silylierten Verbindungen ($\Delta E_{\text{tot}}^{\circ} = 2.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, α,α -Isomer = $0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) dennoch, geringer als bei den protonierten Verbindungen ($\Delta E_{\text{tot}}^{\circ} = 20.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, α,α -Isomer = $0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) und liegt somit zwischen diesen beiden Spezies. Die geringere Energiedifferenz geht auf die erhöhte Fähigkeit der Stabilisierung durch Hyperkonjugation des Trimethylsilyl-Rests im Vergleich zu einem Proton zurück.^[1]

3.2 Protonierungsreaktionen mit $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ an Me_3SiCN

Als einen weiteren Ansatz zur Synthese von heteroeleptischen Pseudohalonium-Kationen des Cyanid CN^- und Azid N_3^- , sollte die Umsetzung von den bereits silylierten neutralen Verbindungen Me_3SiCN und Me_3SiN_3 mit der starken BRØNSTED-Säure $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ überprüft werden.

Ausgehend von der Syntheseroute (Schema 7), über eine Lösung aus $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in THF bzw. Toluol und der Zugabe von einer äquivalenten Menge an Me_3SiCN -Toluol-Lösung, erfolgten Darstellungsversuche der gesuchten heteroeleptischen Verbindung. Da von einem äußerst instabilen System ausgegangen wurde, wurden die Lösungen bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ vereint und die Temperatur nur langsam erhöht. Mit der Zugabe der Me_3SiCN -Toluol-Lösung



Schema 7: Gewählte Syntheseroute für die Darstellung von $[\text{Me}_3\text{SiCN-H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$.

bildete sich in beiden Lösungen äußerst schnell ein schwarzer Niederschlag aus. Nach etwa 30 min bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ war die Lösung vollkommen opak und am Boden setzte sich ein äußerst feiner schwarzer Niederschlag ab. Der Niederschlag war ebenso unlöslich in Dichlormethan. Die Bildung des schwarzen Niederschlags zeigte Zersetzungs- sowie Polymerisationsprodukte an. Diese Prozesse sind für HCN bereits bekannt und das Produkt, die schwarze Azulminsäure,^[100] Teil fortschreitender Forschungen.^[101-103] Jedoch geht die literaturbekannte Bildung der Azulminsäure auf leicht basische Bedingungen zurück. Die Analyse der schwarzen Lösung mittels NMR-Spektroskopie stützte die angenommene Färbung durch Zersetzung. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte, neben den intensiven Signalen der Lösungsmittel, kein weiteres Signal für Me_3SiCN . Hingegen zeigte es schwache Signale bei 0.04, 0.02 und 0 ppm. Die ^{11}B - und $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigten ein intaktes Borat-Anion. Im ^{29}Si -INEPT-NMR-Spektrum war ebenfalls kein Signal für Me_3SiCN zu finden, jedoch ein Signal bei 7.2 ppm im Bereich von Siloxan. Das Signal im ^{29}Si -INEPT-NMR-Spektrum und die Signale um 0 ppm im ^1H -NMR-Spektrum lassen die Bildung von Siloxan vermuten.

Die Bildungsreaktionen von oligo- bzw. polymeren Verbindungen sind grundsätzlich exotherme bzw. exergonische Prozesse mit größerem Energiegehalt. Thermodynamische

Berechnungen möglicher kationischer Spezies sind in Tabelle 5 dargestellt. Bei allen Reaktionen handelt es sich um endotherme sowie endergonische Prozesse. Dies stärkt die Annahme, dass Protonierungsreaktionen an den Verbindungen thermodynamisch gehemmt bzw. unwahrscheinlich sind und andere Reaktionen mit deutlich größerer Wahrscheinlichkeit ablaufen. Es ist dennoch möglich, dass der Protonenübertrag auf das Edukt diese Polymerisationsreaktionen einleitet.

Tabelle 5: Thermodynamische Berechnungen für die Reaktionen^[a] mit $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+$ in der Gasphase (in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Edukt	Reaktionsprodukt	ΔE_{tot}	ΔH_{298}	ΔG_{298}
$\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{N}$	$[\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{H}]^+$	30.45448	29.26516	18.34650
$\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{N}$	$[\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{H}]^{+[\text{b}]}$	26.38991	24.88765	14.09700
Me_3SiN_3	$[\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}(\text{N}_2)-\text{H}]^+$	28.57321	27.07390	17.76166
Me_3SiN_3	$[\text{Me}_3\text{Si}-\text{NNN}-\text{H}]^+$	39.91306	38.69600	27.25462

[a] Edukt + $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+ \rightarrow$ Produkt; [b] Energien der Isomerisierungsreaktion finden sich in Kapitel 5.3.

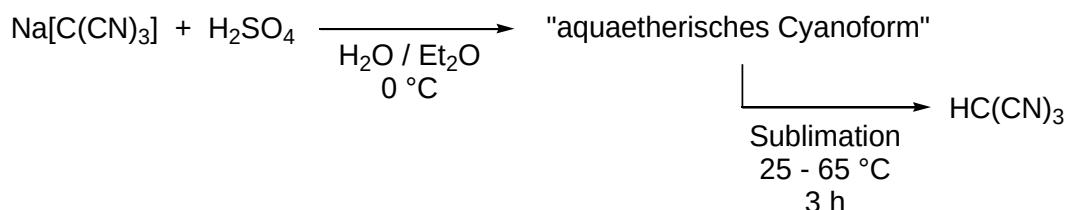
Aufgrund der quantenchemischen Berechnungen, der schnellen Bildung schwarzer Lösungen und Niederschläge wurde dieser Synthesansatz für die Bildung von heteroleptischen kationischen Pseudohalonium-Verbindungen als nicht zielführend bewertet.

3.3 Die Reaktivität von Cyanoform $\text{HC}(\text{CN})_3$ mit Tris(pentafluorophenyl)boran $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$

Über die Reaktivität von $\text{HC}(\text{CN})_3$ ist, durch die erst kürzlich gelungene Synthese und Charakterisierung der Verbindung, noch wenig bekannt. Einzig Additionsprodukte an einigen Carbonyl-Derivaten konnten bisher beschrieben werden.^[93] Im Folgenden wurde die Reaktivität von $\text{HC}(\text{CN})_3$ mit der starken LEWIS-Säure Tris(pentafluorophenyl)boran $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ untersucht.

3.3.1 Darstellung von $\text{HC}(\text{CN})_3$ (**1**)

Die Darstellung von $\text{HC}(\text{CN})_3$ (**1**) erfolgte anhand der bereits bekannten Synthese, ausgehend von Natriumtricyanomethanid $\text{Na}[\text{C}(\text{CN})_3]$ in einem mit H_2SO_4 versetzten Zwei-Phasensystem aus Wasser und Et_2O .^[93] Die Syntheseapparatur wurde dabei modifiziert, sodass das sublimierte Produkt in einem Kühlfinger aufgefangen werden konnte.



Schema 8: Darstellung von **1**.

Das Produkt schlug sich dabei als kristalliner Feststoff an der Glaswand ab und konnte mit röntgenkristallographischen Methoden untersucht werden (Abbildung 7). Im Festkörper ist die Ordnung bestimmt durch die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen, welche das Proton zu drei umliegenden N-Donoratomen ausbildet.^[93] Die Wasserstoffbrückenbindungen sind mit Längen von 3.05 – 3.20 Å im Bereich von elektrostatischen Wechselwirkungen und stellen einen möglichen Grund für die Stabilität der Verbindung im Festkörper dar.^[104] Die C–C- (1.481(4) Å, 1.480(4) Å, 1.473(4) Å) und CN-Bindungslängen (1.132(4) Å, 1.134(4) Å, 1.137(4) Å) liegen alle im Bereich einer typischen Einfach- bzw. Dreifachbindung ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{C}–\text{C}) = 1.50 \text{ Å}$; $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{C}\equiv\text{N}) = 1.14 \text{ Å}$).^[105] Die Bindungen vom zentralen Kohlenstoff

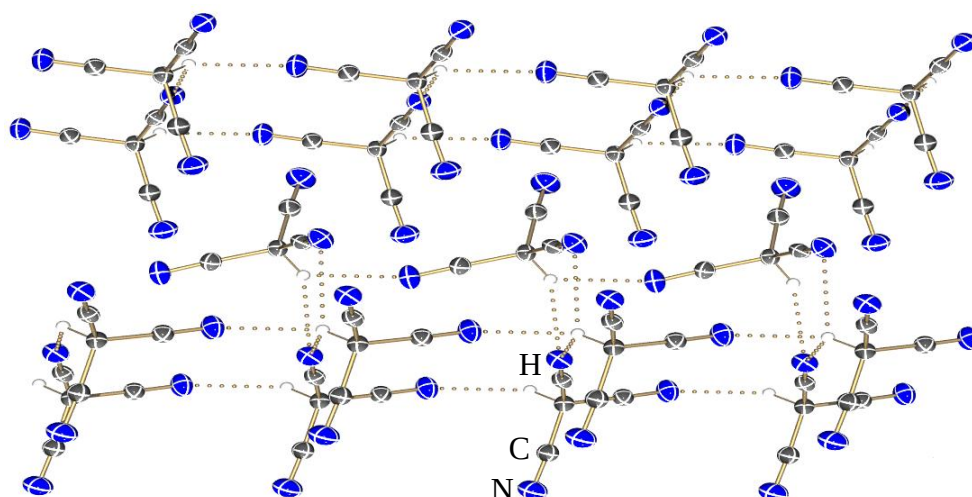
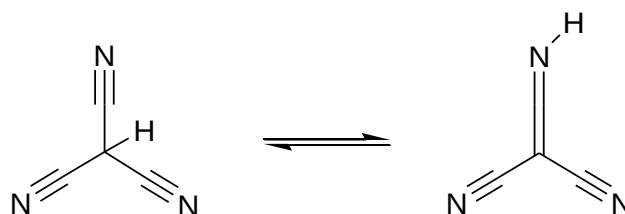


Abbildung 7: ORTEP-Darstellung eines Kristallstrukturausschnitts von **1** entlang der *b*-Achse. Wasserstoffbrücken sind gepunktet dargestellt. Thermische Ellipsoide bei 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K.

hin zum Cyanidstickstoff weichen dabei mit etwa 177.5° leicht von der Linearität ab und der Tetraederwinkel zwischen den Kohlenstoffatomen ist mit etwa 112° leicht aufgeweitet. Quantenchemische Rechnungen zu Cyanoform und seinem Isomer Dicyanoketenimin (Schema 9) legen nahe, dass protische Verunreinigungen die Energiebarriere derart senken, dass es zu einem dynamischen Gleichgewicht bzw. zur Tautomerie der beiden Verbindungen kommt.^[106] Die starke Elektrophilie des Dicyanoketenimin wiederum ist ein

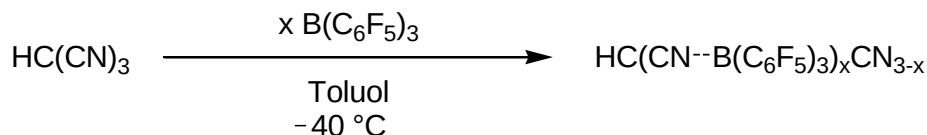


Schema 9: Abbildung Cyanoform $\text{HC}(\text{CN})_3$ und sein Ketenimin-Tautomer $\text{HNCC}(\text{CN})_2$.

möglicher Grund für die Empfindlichkeit und hohe Reaktivität des Cyanoforms in Lösung. Beide Phänomene trugen wohl dazu bei, dass es fast 100 Jahre dauerte, bis die Verbindung strukturell charakterisiert werden konnte.

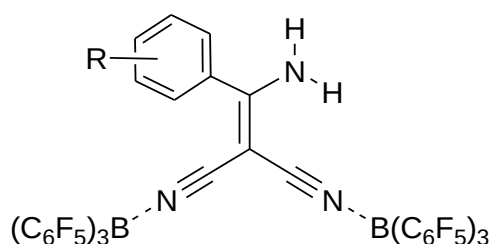
3.3.2 Aktivierung aromatischer Verbindungen mit Tris(pentafluorophenyl)boran-Addukten des $\text{HC}(\text{CN})_3$

Ausgehend von der Syntheseroute in Schema 10 wurde versucht Addukte von $\text{HC}(\text{CN})_3$ mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ zu synthetisieren, um diese auf deren Eigenschaften zu untersuchen. Als Produkte



Schema 10: Gewählte Syntheseroute für $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Addukte von $\text{HC}(\text{CN})_3$.

konnten jedoch nicht Addukte des $\text{HC}(\text{CN})_3$, sondern ausschließlich Reaktionsprodukte der Addukte des Ketenimin-Tautomers extrahiert werden (Schema 11). Dabei sind zwei $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$

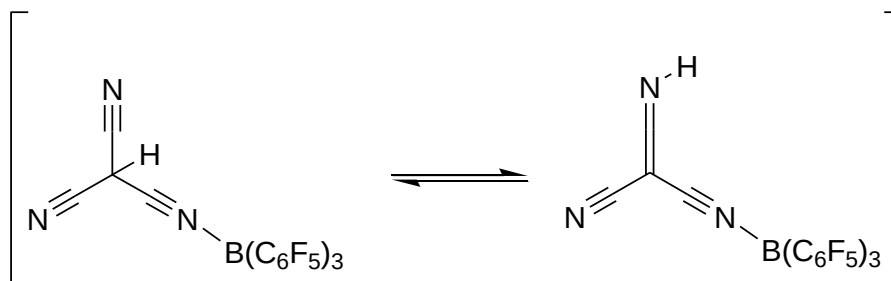


Schema 11: Extrahierte Produkte nach der Syntheseroute aus Schema 10 ($\text{R} = \text{CH}_3$).

an die Cyanid-Stickstoffatomen koordiniert und der Keten-Kohlenstoff ging mit dem aromatischen Lösungsmittel eine C–C-Bindungknüpfung unter C–H-Aktivierung ein. Dabei nimmt der Iminstickstoff das Proton des Aromaten auf und somit zu einem Amin reduziert. Die Boran-freien Verbindungen dieser Strukturen sind bereits bekannte organische Verbindungen und wurden als Zwischenprodukte bei der Synthese neuer pharmakologischer Wirkstoffe und Fungiziden verwendet.^[107,108] Die bisher veröffentlichten Synthesewege dieser substituierten Ethenverbindungen beschränken sich dabei auf mehrstufige Malonestersynthesen bzw. KNOEVENAGEL-Reaktionen ausgehend von Malonsäuredinitril oder Eliminierungsreaktionen von geeigneten Vorläuferverbindungen.^[109,110]

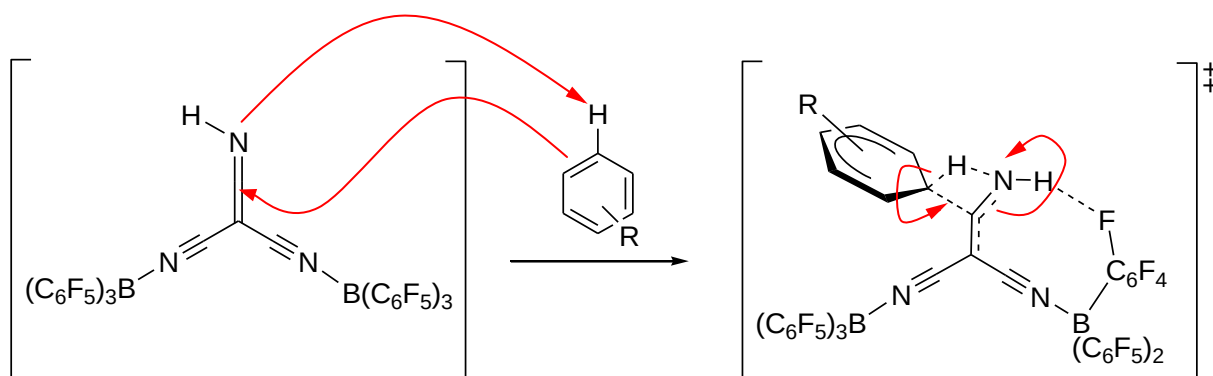
Ein Versuch, die Frage, warum es zu diesen Produkten kommt, zu klären, kann durch die Betrachtung der Stabilität der möglichen, schrittweise gebildeten Zwischenstufen und der Reaktionspartner erfolgen. Ist die Energiebarriere zwischen Cyanoform und dem Dicyanoketenimin in der Gasphase zwar hoch und das stabilere Isomer das Cyanoform ($\Delta G_{298} = 0$, Cyanoform; $\Delta G_{298} = 1.58 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ Dicyanoketenimin), so kann jedoch vermutet

werden, dass die Koordination eines Borans diese Barriere senkt (Schema 12). Ebenso verschiebt sich das Gleichgewicht und das gebildete stabilere Addukt ist nun das Dicyanoketenimin-Addukt ($\Delta G_{298} = 0$, Cyanoform-Addukt; $\Delta G_{298} = -5.78 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$



Schema 12: Tautomerie der Cyano- bzw. Keteniminstruktur.

Dicyanoketenimin-Addukt). Gleiches gilt für die Koordination des zweiten Borans: die Bildung des Dicyanoketenimin-Diaddukts ist relativ zum Cyanoform-Diaddukt um $-8.99 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ thermodynamisch bevorzugt. Zusammengefasst ist die Bildung des Ketenimin-Diaddukts relativ zu dem Cyanoform-Diaddukt mit $\Delta G_{298} = -14.78 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ thermodynamisch bevorzugt. Das stark elektrophile Dicyanoketenimin-Diaddukt kann nun, ähnlich der elektrophilen aromatischen Sulfonierungsreaktion mit $[\text{HSO}_3]^+$,^[111] den Aromaten aktivieren, um einen WHELAND-Komplex auszubilden (Schema 13). Mit Hilfe von quantenchemischen Rechnungen konnte dazu ein möglicher Übergangszustand determiniert



Schema 13: Elektrophile Substitution des Aromaten über das Dicyanoketenimin und die Struktur des angenommenen WHELAND-komplexartigen Übergangszustands.

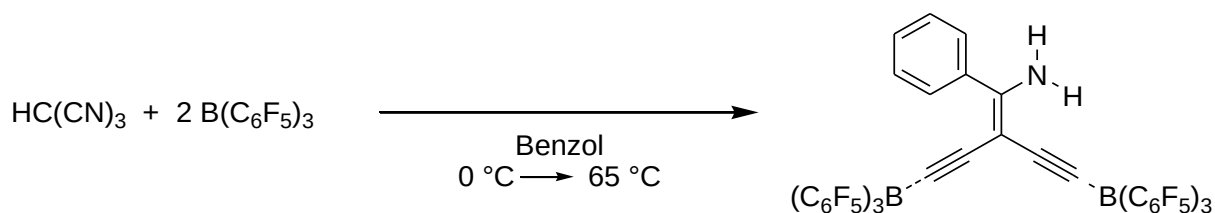
werden. Dazu durchgeführte Berechnungen mit der Variation der Bindungslängen, zwischen Keten-Kohlenstoff und Aromat bzw. dem aromatischen Wasserstoff und dem Aminstickstoff, ergeben ein energetisches Maximum (Siehe Kapitel 5.3.3). Die Struktur des Maximums wurde weiter optimiert und durch eine anschließende Frequenzanalyse die imaginäre

Schwingung des Übergangszustands erhalten. Die Berechnungen gaben mit einer Aktivierungsenergie von etwa $60 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ eine äußerst hohe Barriere für die Reaktion an. Hier muss aber beachtet werden, dass zur Einsparung von Rechenzeit die Berechnungen mit den Boran-freien, dadurch weniger reaktiven Verbindungen, durchgeführt wurden und es sich ausschließlich um einen möglichen Übergangszustand handelt.

Ein weiterer möglicher Reaktionsverlauf ist die Bildung eines WHELAND-Komplexes des Aromaten mit dem stark LEWIS-sauren Boran, ähnlich zu den Aren-Addukten des Trimethylsilylium-Ions.^[43] Die Bedingungen im Reaktionsgemisch wären dabei ähnlich zu denen der SCHOLL-Reaktion.^[112] Die SCHOLL-Reaktion ist eine C–C-Kupplungsreaktion, welche Arene in Gegenwart katalytischer Mengen einer LEWIS-Säure und einer BRØNSTED-Säure, verknüpft. Dabei werden oft Reaktionstemperaturen von über $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ benötigt. Der Mechanismus ist hier noch ungeklärt, jedoch lassen quantenchemische Rechnungen vermuten, dass die Reaktion über einen Arenium-Ion-artigen Übergangszustand verläuft.^[113] Das dearomatisierte Arenium-Ion- bzw. der WHELAND-Komplex-ähnliche Übergangszustand kann von einem Aromaten, oder anderen LEWIS-basischen Verbindungen, angegriffen werden, um darauf unter Wasserstoffabspaltung eine neue C–C-Bindung zu knüpfen.

3.3.2.1 Synthese und Charakterisierung von 2-(amino-phenyl-methylen)-malononitrill-di-tris(pentafluorophenyl)boran-Addukt (**2**)

Die Darstellung von **2** erfolgte nach der Syntheseroute in Schema 14. Ausgehend von $\text{HC}(\text{CN})_3$ mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in Benzol. Dabei wurde die Temperatur von 0 °C über 1 h auf 65 °C erhöht. Neben der Verbindung **2** bildete sich ein weiterer hochviskoser roter Feststoff,



Schema 14: Darstellung von **2**.

welcher nicht in aromatischen Lösungsmitteln löslich war. Nach Abtrennung des unlöslichen Rückstandes konnten Kristalle, geeignet für die Einkristallröntgenstrukturanalyse, erhalten werden. Hierzu wurde **2** in einem Minimum Toluol bei RT gelöst und anschließend für ca. 24 h bei 5 °C gekühlt.

Die Verbindung kristallisiert dabei in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, als blass gelbe bis farblose Blöcke (Abbildung 8). Moleküle von **2** bilden die Kanten der Elementarzelle und die Lücken werden von zwei kokristallisierenden Toluol Molekülen pro Molekül **2** gefüllt.

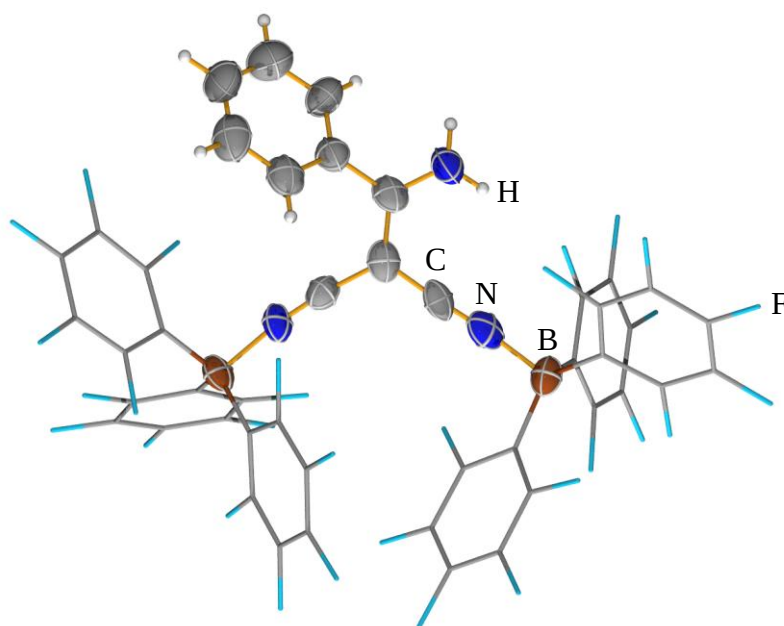


Abbildung 8: ORTEP-Darstellung von **2**. Fehlordnungen und kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide bei 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K.

Bei näherer Betrachtung der Bindungslängen im Dicyanoethen-Gerüsts, fallen die kurzen C–C-Bindungslängen (1.42(2) Å, 1.42(2) Å, 1.39(2) Å) zueinander auf. Die Abstände liegen zwischen der Summe der Kovalenzradii einer C–C-Einfach- bzw. Doppelbindung ($\Sigma r_{kov}(C-C) = 1.50 \text{ Å}$; $\Sigma r_{kov}(C=C) = 1.34 \text{ Å}$).^[105] Der C–C-Abstand zum Phenylring ist mit 1.46(2) Å etwas gestaucht und im Bereich einer Einfachbindung einzuordnen. Die CN-Bindungsabstände sind mit 1.12 (2) Å und 1.15(2) Å im Bereich der Summe der Kovalenzradii für eine Dreifachbindung ($\Sigma r_{kov}(C\equiv N) = 1.14 \text{ Å}$).^[105] Die B–N-Abstände sind mit 1.60(2) Å und 1.58(2) Å nur unbedeutend kürzer als eine B–N-Einfachbindung ($\Sigma r_{kov}(B-N) = 1.60 \text{ Å}$).^[105] Der C–N-Abstand des Amins ist mit 1.31(2) Å deutlich verkürzt und im Bereich einer C–N-Doppelbindung einzuordnen ($\Sigma r_{kov}(C-N) = 1.46 \text{ Å}$; $\Sigma r_{kov}(C=N) = 1.27 \text{ Å}$).^[105] Der kürzeste Abstand zu einem der kokristallisierten Toluol Moleküle ist von einem Aminwasserstoff aus mit 2.545(2) Å im Bereich einer elektrostatischen Wechselwirkung. Auch im Bereich einer elektrostatischen Wechselwirkung sind die kürzesten intramolekularen Abstände von einem Aminwasserstoff zu zwei Fluoratomen (2.59(2) Å, 2.71(2) Å).^[104]

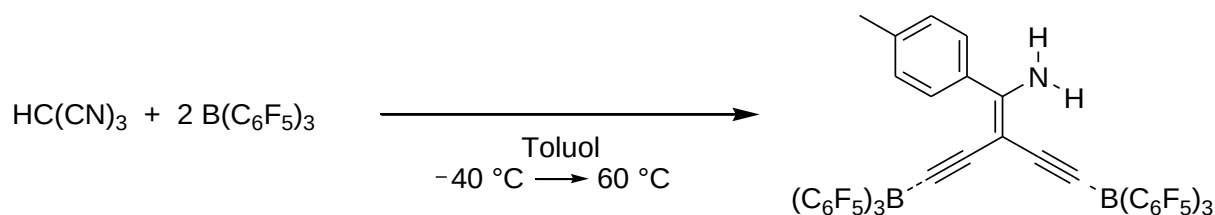
Am Ethengerüst gibt es durch den hohen sterischen Anspruch der Borane und des Phenyl-Restes leicht von 120° abweichende Winkel. So ist der Winkel zwischen den beiden CN-Gruppen mit 115.7(8)° leicht gestaucht und der Winkel zwischen Phenyl-Rest und der Kohlenstoffdoppelbindung mit 123.5(8)° leicht gestreckt. Der Phenylring steht dabei um 50.2(11)° gedreht zur Bindungsebene. Der Aminstickstoff weist eine fast perfekt trigonal planare Umgebung auf und weist auf eine starke Wechselwirkung des freien Elektronenpaars mit dem Doppelbindungssystem hin. Die Bindungsketten C–C≡N–B sind leicht gebogen und die N–B-Bindungen weichen mit 167.4(8)° bzw. 175.7(9)° von einer linearen Bindung ab.

Die nur geringe Abweichung der Planarität des Dicyanoethen-Gerüsts sowie die verkürzten C–C-Abstände zwischen dem Gerüstkohlenstoff untereinander und zum Aminstickstoff zeigen ein delokalisiertes π -System an.

Abschließend kann gesagt werden, dass mit 2 eines der ersten Reaktionsprodukte aus einem LEWIS-Säure-Addukts des $HC(CN)_3$ charakterisiert werden konnte. Dabei konnte Benzol aktiviert und als Reaktant in die Struktur eingeführt werden. Die berechneten Eigenschaften stimmen dabei gut mit den experimentellen Daten überein.

3.3.2.2 Synthese und Charakterisierung von 2-(amino-1-(4-methylphenyl)-methylen)-malononitrill-di-tris(pentafluorophenyl)boran-Addukt (**3**)

Die Darstellung von **3** erfolgte nach der Syntheseroute in Schema 15, ausgehend von $\text{HC}(\text{CN})_3$ mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in Toluol. Dabei wurde die Temperatur von $-40\text{ }^\circ\text{C}$ über 2 h auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ erhöht. Neben der Verbindung **3** bildete sich ein weiterer hochviskoser roter Feststoff,



Schema 15: Darstellung von **3**.

welcher nicht in aromatischen Lösungsmitteln löslich war. Nach Abtrennung des unlöslichen Rückstandes konnten Kristalle, geeignet für die Einkristallröntgenstrukturanalyse, erhalten werden. Hierzu wurde **3** in einem Minimum Toluol bei RT gelöst und anschließend für ca. 24 h bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt.

Die Verbindung kristallisiert dabei in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, als gelbe Blöcke (Abbildung 9). Dabei bilden die kokristallisierten Toluolmoleküle auf den Kanten und den Ecken die Elementarzelle. Die Lücken werden von vier Molekülen **3** gefüllt. Insgesamt kokristallisieren elf Moleküle Toluol in der Zelle, formal 2.75 pro Molekül **3**.

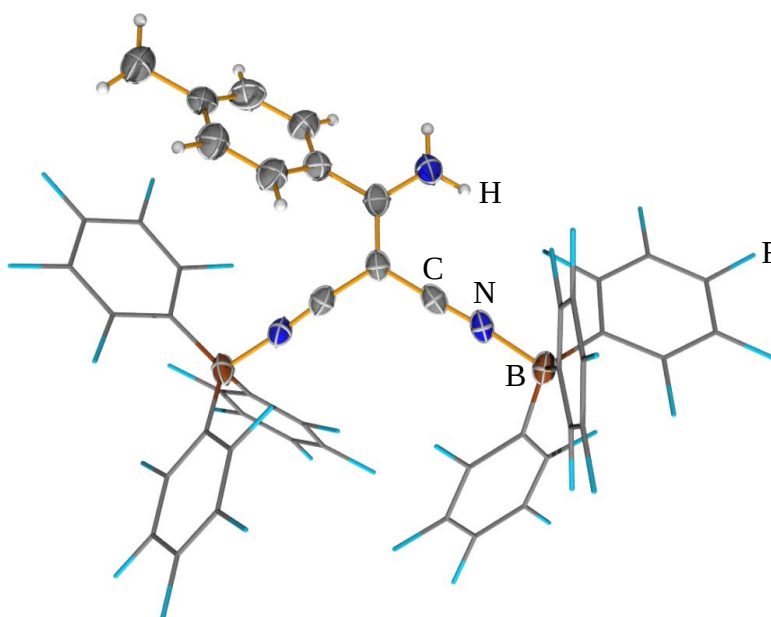


Abbildung 9: ORTEP-Darstellung von **3**. Fehlordnungen und kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide bei 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K.

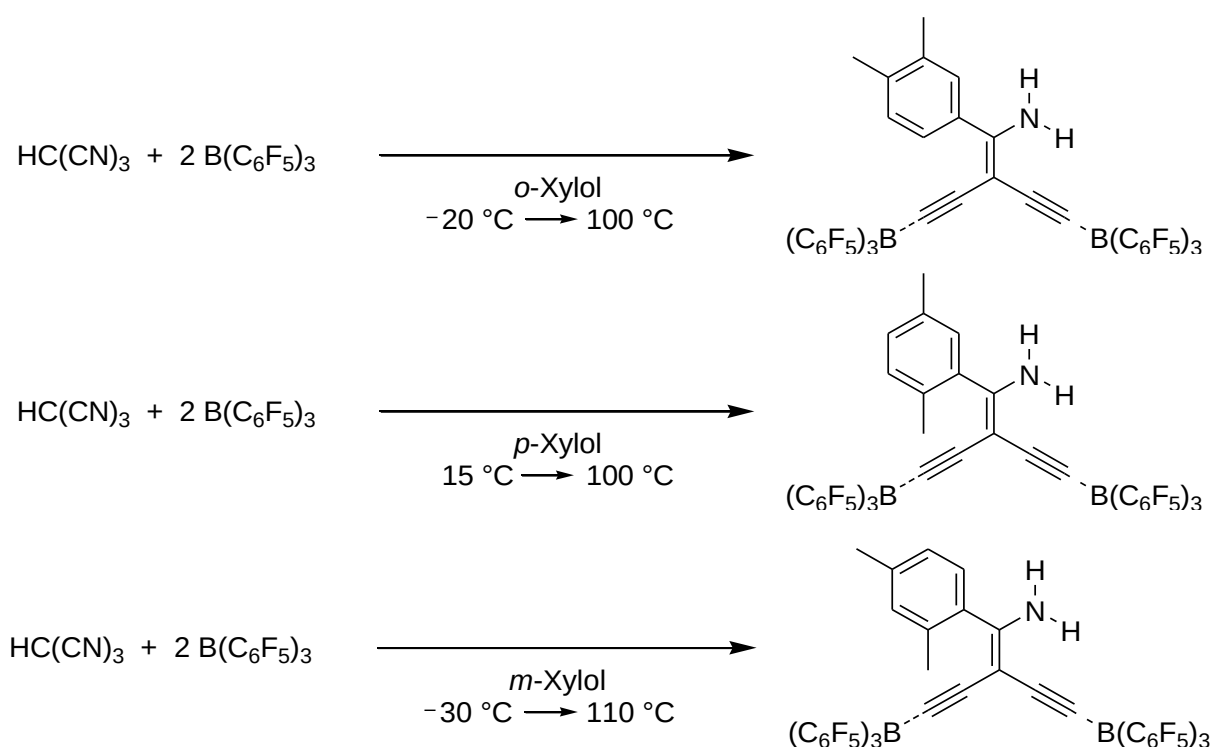
Die Bindungslängen von **3** unterscheiden sich durch die *para*-Substitution durch einen Methyl-Rest am Phenylring zu **2** nur wenig, jedoch konnten, durch die größere Streukraft des Kristalls, genauere Atompositionen bestimmt werden. Die C–C-Bindungslängen im Dicyanoethen-Gerüst (1.401(5) Å, 1.396(5) Å, 1.400(5) Å) liegen zwischen der Summe der Kovalenzradii einer C–C-Einfach- bzw. Doppelbindung ($\Sigma r_{kov}(C-C) = 1.50 \text{ Å}$; $\Sigma r_{kov}(C=C) = 1.34 \text{ Å}$).^[105] Analog zu **2** sind die Bindungen, durch die Delokalisation über das π -System, verkürzt. Der C–C-Abstand zum *p*-Tolyl-Rest ist mit 1.459(5) Å etwas gestaucht und im Bereich einer Einfachbindung einzuordnen. Die CN-Bindungsabstände sind mit 1.142(4) Å und 1.152(4) Å im Bereich der Summe der Kovalenzradii für eine Dreifachbindung ($\Sigma r_{kov}(C\equiv N) = 1.14 \text{ Å}$).^[105] Der C–N-Abstand des Amins ist mit 1.317(5) Å deutlich verkürzt und im Bereich einer C–N-Doppelbindung einzuordnen ($\Sigma r_{kov}(C-N) = 1.46 \text{ Å}$; $\Sigma r_{kov}(C=N) = 1.27 \text{ Å}$).^[105] Die B–N-Abstände sind mit 1.589(5) Å und 1.575(5) Å im Bereich einer B–N-Einfachbindung ($\Sigma r_{kov}(B-N) = 1.60 \text{ Å}$).^[105] Die kürzesten intramolekularen H–F-Kontakte sind mit 2.392 (8) Å und 3.218(9) Å im Bereich elektrostatischer Wechselwirkungen, wobei der kürzere H–F-Abstand bereits kovalenten Charakter vermuten lässt.^[104]

Die Winkel im Ethengerüst weichen durch den sterischen Anspruch der Borane und des *p*-Tolyl-Rests leicht von 120° ab. Der Winkel zwischen den beiden CN-Gruppen ist mit 116.7(3)° leicht gestaucht und der Winkel zwischen *p*-Tolyl-Rest und der Kohlenstoffdoppelbindung mit 119.6(3)° nahe an 120°. Der Aromat steht dabei um 46.0(5)° gedreht zur Bindungsebene des Ethen. Der Aminstickstoff weist, analog zu **2**, eine trigonal planare Umgebung, durch die Delokalisation des freien Elektronenpaares zu dem delokalisieren π -System, auf. Die Bindungsketten C–C–N–B sind leicht gebogen und die C–N–B-Bindungen weichen mit 169.0(4)° bzw. 169.4(3)° von einer linearen Bindung ab.

Abschließend kann gesagt werden, dass mit **3** eines der ersten Reaktionsprodukte aus einem LEWIS-Säure-Addukts des HC(CN)₃ charakterisiert werden konnte. Dabei konnte Toluol aktiviert und als Reaktant in die Struktur eingeführt werden. Die berechneten Eigenschaften stimmen dabei gut mit den experimentellen Daten überein.

3.3.2.3 Synthese und Charakterisierung von 2-(amino-1-(dimethylphenyl)-methylen)-malononitrill-di-tris(pentafluorophenyl)boran-Addukten (**4** - **6**)

Die Darstellung von 2-(amino-1-(3,4-dimethylphenyl)-methylen)-malononitrill-di-tris(pentafluorophenyl)boran-Addukt (**4**), 2-(amino-1-(2,5-dimethylphenyl)-methylen)-malononitrill-di-tris(pentafluorophenyl)boran-Addukt (**5**) und 2-(amino-1-(2,4-dimethylphenyl)-methylen)-malononitrill-di-tris(pentafluorophenyl)boran-Addukt (**6**) erfolgte nach der Syntheseroute in Schema 16, ausgehend von $\text{HC}(\text{CN})_3$ mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in *o*-, *p*- und *m*-Xylol. Bei allen Reaktionen bildete sich neben den Verbindungen **4** - **6** ein weiterer hochviskoser rot-oranger Feststoff, welcher nicht in aromatischen Lösungsmitteln oder CH_2Cl_2 löslich war. Nach Abtrennung des unlöslichen Rückstandes konnten Kristalle von **4**,



Schema 16: Darstellung von **4**, **5** und **6**.

geeignet für die Einkristallröntgenstrukturanalyse, erhalten werden. Hierzu wurde das Reaktionsgemisch langsam abgekühlt und für ca. 24 h bei 5 °C gekühlt. Ebenso wurde versucht Einkristalle von den Verbindungen **5** und **6** zu gewinnen. Dafür wurden die gewonnenen Feststoffe in CH_2Cl_2 gelöst und für 48 h bei -20 °C gekühlt. Es konnte ein Aufklären der Lösung und die Bildung eines in CH_2Cl_2 , THF und aromatischen Lösungsmitteln unlöslichen feinen Feststoffs beobachtet werden. Es wurde angenommen, dass **5** und **6** in oder mit CH_2Cl_2 reagiert hatten, jedoch wurden die Zerfallsprodukte durch

deren Unlöslichkeit, auch in THF und aromatischen Lösungsmitteln, nicht weiter untersucht. Es konnten hingegen NMR-spektroskopische Untersuchungen an **5** durchgeführt werden.

Die Verbindung **4** kristallisiert dabei in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ als gelbe Blöcke (Abbildung 10). Es kokristallisieren fünf weitere *o*-Xylol Moleküle und jeweils zwei Moleküle **4** pro Zelle. Die C–C-Bindungslängen im Dicyanoethen-Gerüst liegen mit 1.415(4) Å, 1.388(5) Å und 1.383(7) Å zwischen der Summe der Kovalenzradii einer

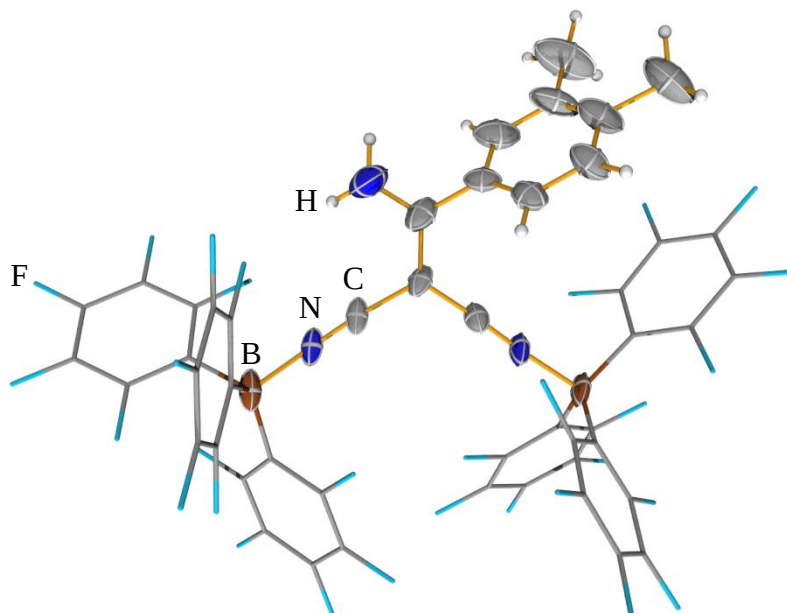


Abbildung 10: ORTEP-Darstellung von **4**. Fehlordnungen und kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide bei 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K.

Einfach bzw. Doppelbindung ($\Sigma r_{kov}(C-C) = 1.50$ Å; $\Sigma r_{kov}(C=C) = 1.34$ Å).^[105] Die Bindungen sind durch die Delokalisation über das π -System verkürzt. Der C–C-Abstand vom Ethenkohlenstoff zum Aromaten ist mit 1.466(5) Å etwas gestaucht und im Bereich einer Einfachbindung einzuordnen. Die CN-Bindungsabstände sind mit 1.138(5) Å und 1.125(4) Å im Bereich der Summe der Kovalenzradii für eine Dreifachbindung ($\Sigma r_{kov}(C\equiv N) = 1.14$ Å).^[105] Die B–N-Abstände sind mit 1.582(6) Å und 1.584(4) Å im Bereich einer B–N-Einfachbindung ($\Sigma r_{kov}(B-N) = 1.60$ Å).^[105] Die kürzesten intramolekulare H–F-Kontakte sind mit 2.528(5) Å und 2.697(6) Å im Bereich elektrostatischer Wechselwirkungen.^[104] Mit dem kürzesten Abstand von 3.582(8) Å und einer fast parallelen Ausrichtung zueinander zeigen der *o*-Xylol-Rest und ein C₆F₅-Rest ebenfalls elektrostatische Wechselwirkungen an.^[114]

Die Winkel des Ethengerüsts weichen durch den sterischen Anspruch der Borane und des aromatischen Rests leicht von 120° ab. Der Winkel zwischen den beiden CN-Gruppen ist mit 114.2(9)° gestaucht und der Winkel zwischen dem aromatischen Rest und der Kohlenstoffdoppelbindung mit 119.9(3)°. Der Aromat steht dabei um 46.1(5)° aus der Ebene

gedreht zur Bindungsebene des Ethens. Die Winkel zwischen der Kohlenstoffdoppelbindung und den Cyanid-Kohlenstoffen sind mit $123.5(9)^\circ$ und $122.3(3)^\circ$ leicht aufgeweitet. Der Aminstickstoff steht planar in einem Winkel von $120.7(4)^\circ$ zur Doppelbindung. Die Bindungsketten C–C–N–B sind leicht gebogen und die C–N–B-Bindungen weichen mit $174.0(4)^\circ$ bzw. $169.7(12)^\circ$ von einer linearen Bindung ab.

Bei der Messung der NMR-spektroskopischen Untersuchung von **5** und **6** muss ein Fehler unterlaufen sein, da die erhaltenen Spektren identisch waren und nacheinander vermessen wurden. Durch die Auswertung der erhaltenen NMR-Daten konnte die Verbindung als das Produkt aus der Reaktion mit *m*-Xylol identifiziert werden. Somit konnte keine Analytik der Verbindung **5** erhalten werden. Gestützt durch den optischen Reaktionsverlauf wurde eine Bildung der Verbindung angenommen.

Die Verbindung **6** konnte mittels NMR-Spektroskopie untersucht, hierbei wurden ^1H -, ^{11}B -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren aufgenommen. Die Zuordnung der Signale erfolgte im Vergleich mit den ähnlichen bereits charakterisierten Verbindungen und quantenchemisch berechneten chemischen Verschiebung von **6**. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum konnten alle, für die Aufklärung der Konnektivität relevanten, Kohlenstoffatome der Verbindung gefunden und zugeordnet werden. Dabei konzentrierte sich die Mehrzahl der erhaltenen Resonanzen im Bereich von 110 – 185 ppm (Abbildung 11), nur die Signale der Methylkohlenstoffatome (●, 21.5 bzw. 21.7 ppm) und des, an die Cyanid-Gruppen gebundene, Ethenkohlenstoffatoms (●, 48.8 ppm) fanden sich im Hochfeld. Die Signale der beiden Cyanid-Kohlenstoffatome (●, 111.3 bzw. 111.8 ppm) konnten neben der breiten Resonanz des *ipso*-Kohlenstoffs (●) des Pentafluorophenyl-Substituenten zugeordnet werden. Weiter konnte Letzerem die charakteristischen Dubletts der *o*-, *m*-, und *p*-CF-Kohlenstoffatomen (●, ●, ●) zugeteilt werden. Die Zuordnung der Resonanzen, bis auf den weit im Tieffeld zu findenden Enamin-Kohlenstoff (●), erfolgte über den Vergleich mit berechneten chemischen Verschiebungen von **6** (Tabelle 6). Die berechneten chemischen Verschiebungen passten, mit einem Fehler von etwa ± 3 ppm, gut zu den experimentell gefunden Verschiebungen. Für das Reaktionsprodukt mit *m*-Xylol gibt es zwei mögliche Isomere: eines für das Produkt aus einer elektrophilen aromatischen Substitution und eines aus der nukleophilen aromatischen Substitution. Um beiden zu unterscheiden, kann das *p*-Kohlenstoffatom (●) oder das Methylsignal (●) als Sonde verwendet werden. Im Falle einer 1,2,4-Substitution am

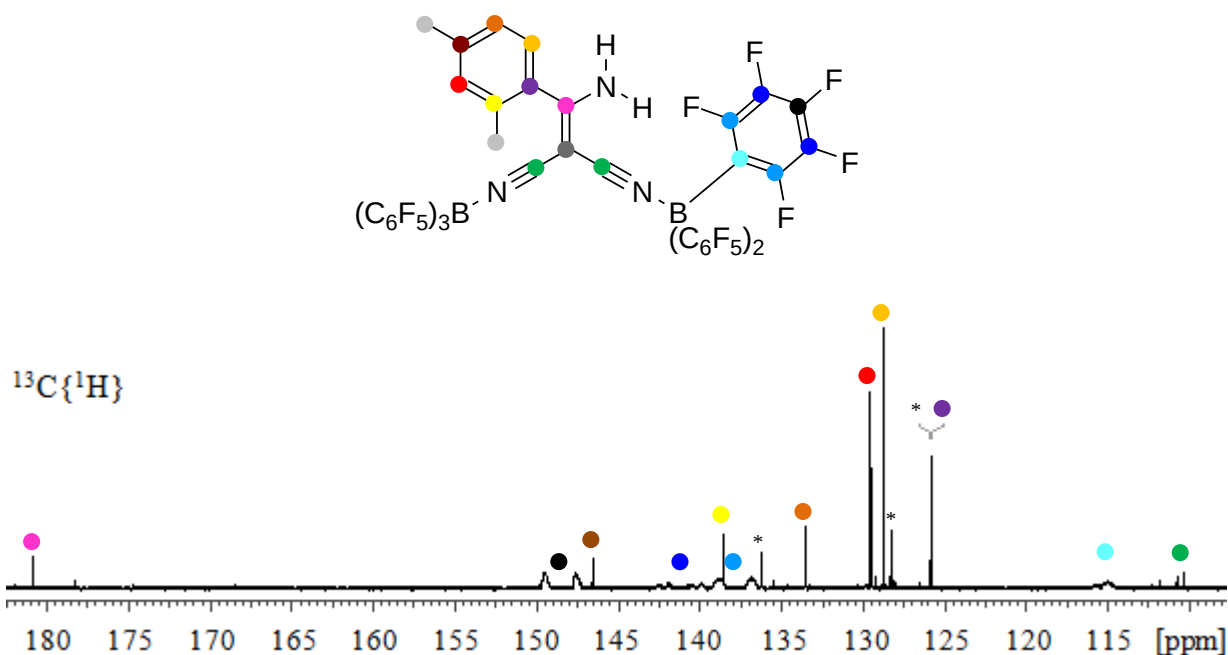


Abbildung 11: Ausschnitt des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **6**. Dargestellter Bereich von 107.5 - 182.5 ppm, aufgenommen in CD_2Cl_2 bei RT (* = Nebenprodukt).

Tabelle 6: Berechnete und gefundene chemische Verschiebung δ für die Ringkohlenstoffatome von **6** (in ppm).

Kohlenstoff	Markierung	$\delta_{\text{ber.}}$	$\delta_{\text{gef.}}$
<i>ipso</i> -C	●	123.9	125.8
<i>o</i> -CH	●	123.2	128.7
<i>o</i> -C-CH ₃	●	136.0	138.6
<i>3-m</i> -CH	●	130.8	133.5
<i>5-m</i> -CH	●	125.6	129.6
<i>p</i> -C-CH ₃	●	149.1	146.6

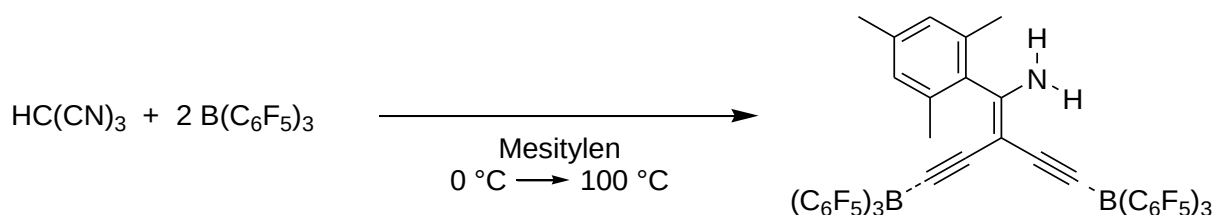
Aromaten verschiebt sich die berechnete *p*-Kohlenstoffresonanz deutlich weiter ins Tieffeld als für ein 1,3,5-Substitutionsmuster. Somit konnte das vorliegende Produkt aus der NMR-Auswertung als 1,2,4-substituiertes Produkt identifiziert werden. Das ^1H -NMR-Spektrum lieferte, durch die geringe Anzahl an Protonen und deren Aufspaltung zumeist in komplexe Spinsysteme, nur wenig Information zur Struktur. Nichtsdestotrotz bestätigen die Signale die Zuordnung im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum und es konnten zwei weitere Signale für die beiden Amin-gebundenen Protonen identifiziert werden. Letztere bildeten breite Signale im Tieffeld des Spektrums aus, deren Integrale eine größere Abweichung von eins aufweisen. Dabei lag eines der Signale überdeckt unter den Multipletts der aromatischen Protonen. Das ^{11}B -NMR-Experiment zeigte im Bereich für eine Koordination der Borane an Cyanid-Stickstoffe charakteristische Verschiebung an. Die Verschiebungen im

empfindlicheren $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment bestätigte diese Annahme, im Vergleich zu Verschiebungen ähnlicher Verbindungen. Alle Spektren zeigten zudem Verunreinigungen auf. Somit konnte alleine durch die Aufarbeitung mit *n*-Hexan mögliche Nebenprodukte nicht sauber abgetrennt werden. Dies zeigte ebenfalls ein möglicher Grund für den weiteren Zerfall in CH_2Cl_2 auf.

Abschließend kann gesagt werden, dass mit **4** und **6** Reaktionsprodukte mit LEWIS-Säure-Addukten des $\text{HC}(\text{CN})_3$ charakterisiert werden konnten. Bei den Reaktionen konnten Xylole aktiviert und als Reaktant in die Struktur eingeführt werden. Das erhaltene Produkt mit *m*-Xylol ist das, welches für eine elektrophile aromatische Substitution erwartet werden würde. Die erfolgreiche Synthese von **5** konnte aufgrund eines Messfehlers und dem Zerfall in CH_2Cl_2 nicht nachgewiesen werden. Die berechneten Eigenschaften stimmen dabei gut mit den experimentellen Daten überein.

3.3.2.4 Synthese und Charakterisierung von Synthese und Charakterisierung von 2-(amino-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-methylen)-malononitril-di-tris(pentafluorophenyl)boran-Addukt (7)

Die Darstellung von **7** erfolgte nach der Syntheseroute in Schema 17, ausgehend von $\text{HC}(\text{CN})_3$ mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in Mesitylen. Dabei wurde die Temperatur von 0 °C über 2 h auf 100 °C erhöht. Durch langsames Abkühlen auf 5 °C konnten nach 48 h Kristalle, geeignet für die Einkristallröntgenstrukturanalyse, erhalten werden. Die Verbindung kristallisierte dabei



Schema 17: Darstellung von **7**.

in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ als farblose Kristalle (Abbildung 12). Es kokristallisierten drei weitere Moleküle Mesitylen je Molekül **7**. Die C–C-Bindungslängen im Dicyanoethen-Gerüst liegen mit 1.43(2) Å, 1.39(2) Å und 1.41(2) Å zwischen der Summe der Kovalenzradii einer Einfach- bzw. Doppelbindung ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{C}-\text{C}) = 1.50 \text{ Å}$; $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{C}=\text{C}) = 1.34 \text{ Å}$).^[105] Die Bindungen sind durch die Delokalisation über das π -System verkürzt. Der C–C-Abstand

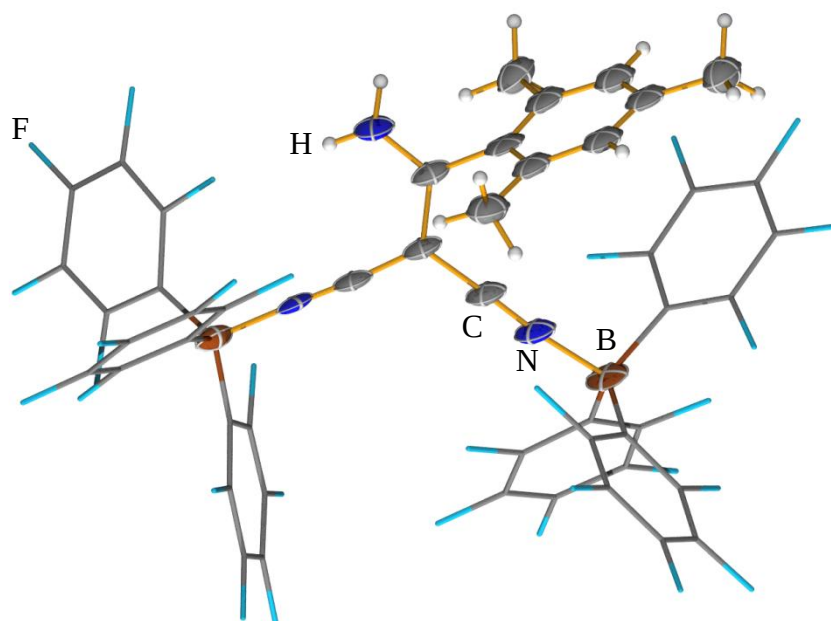


Abbildung 12: ORTEP-Darstellung von **7**. Fehlordnungen und kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide bei 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K.

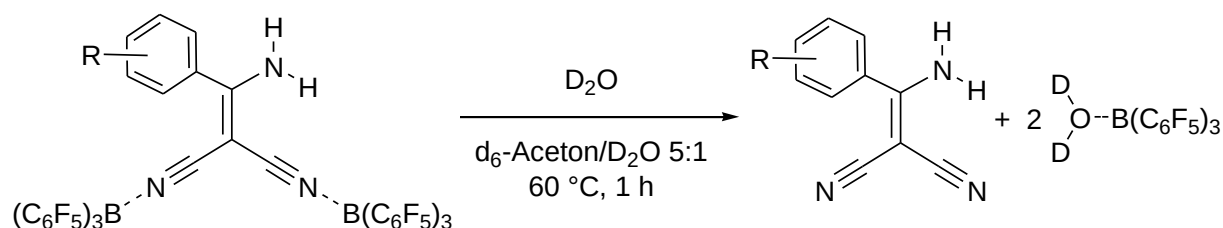
vom Ethenkohlenstoff zum Aromaten ist mit 1.48(2) Å im Bereich einer Einfachbindung einzuordnen. Die CN-Bindungsabstände sind mit 1.13(2) Å und 1.13(2) Å im Bereich der Summe der Kovalenzradii für eine Dreifachbindung ($\Sigma r_{kov}(\text{C}\equiv\text{N}) = 1.14 \text{ Å}$).^[105] Die B–N-Abstände sind mit 1.59(2) Å und 1.58(2) Å im Bereich einer B–N-Einfachbindung ($\Sigma r_{kov}(\text{B–N}) = 1.60 \text{ Å}$).^[105] Der kürzeste intramolekulare H–F-Kontakt ist mit 2.21(3) Å im Bereich elektrostatischer Wechselwirkungen mit kovalentem Charakter.^[104] Mit dem kürzesten Abstand von 3.41(3) Å und einer fast parallelen Ausrichtung zueinander, zeigen eines der kokristallisierten Mesitylen und ein C₆F₅-Rest ebenfalls elektrostatische Wechselwirkungen an.^[114]

Die Winkel des Ethengerüsts weichen durch den sterischen Anspruch der Borane und des aromatischen Rests leicht von 120° ab. Der Winkel zwischen den beiden CN-Gruppen ist mit 118.4(7)° gestaucht und der Winkel zwischen dem aromatischen Rest und der Kohlenstoffdoppelbindung mit 120.2(3)° aufgeweitet. Der Aromat steht dabei um –76(2)° gedreht aus der Bindungsebene des Ethen und unterscheidet sich damit stark von den Verbindungen mit geringerer Substitution am aromatischen Rest. Die Winkel zwischen der Kohlenstoff-doppelbindung und den Cyanid-Kohlenstoffen sind mit 119.6(9)° und 121.6(8)° nahe an 120°. Der Aminstickstoff steht in einem Winkel von 121.3(9)° planar zur Doppelbindung. Der Platzbedarf der Substituenten am Ethen zwingt die beiden Methylenkohlenstoffatome sich aus der Ebene zu drehen. Dabei dreht sich der Mesitylen-Rest um –7.8(14)° und das Aminstickstoff um –13(2)°. Die Bindungsketten C–C–N–B sind leicht gebogen und die C–N–B-Bindungen weichen mit 175(2)° bzw. 173.2(9)° von einer linearen Bindung ab.

Abschließend kann gesagt werden, dass mit **7** eines der ersten Reaktionsprodukte aus einem LEWIS-Säure-Addukts des HC(CN)₃ charakterisiert werden konnte. Dabei konnte Mesitylen aktiviert und als Reaktant in die Struktur eingeführt werden. Die berechneten Eigenschaften stimmen dabei gut mit den experimentellen Daten überein.

3.3.2.5 Entfernung von koordinierendem Tris(pentafluorophenyl)boran mit D₂O

Es wurde überprüft, ob die Tris(pentafluorophenyl)boran-Reste von den synthetisierten Verbindungen **2** – **7** entfernt werden können. Dafür wurde exemplarisch mit den Verbindungen **3**, **4** und **7** NMR-spektrometrische Untersuchungen durchgeführt. Dabei wurden die Proben in einem NMR-Rohr vorgelegt und in einem Gemisch aus d₆-Aceton und D₂O im Verhältnis 5:1 gelöst. Die Proben wurden 1 h auf 60 °C erwärmt (Schema 18). Es wurden ¹H-, ¹¹B-, und ¹⁹F{¹H}-NMR-Spektren aufgenommen. Die gefundenen Signale



Schema 18: Darstellung der Tris(pentafluorophenyl)boran-freien Verbindungen **2** – **7**.

wurden mit den literaturbekannten Signalen von D₂O–B(C₆F₅)₃ verglichen.^[115,116]

Die charakteristischen Signale für Cyanidstickstoff-koordinierende tetraedrische Boratome (–10 – –12 ppm) konnten in den ¹¹B-NMR-Spektren aller drei Proben nicht mehr gefunden werden. Jedoch entstand sich ein Signal zwischen –4.4 – –4.5 ppm. Dieses stimmte mit der Verschiebung von D₂O–B(C₆F₅)₃ (–4.5 ppm) überein. Gleiches konnte für die empfindlicheren ¹⁹F{¹H}-NMR-Spektren bestätigt werden. Hier zeigten alle drei Proben Signale mit nur sehr geringen Abweichungen um 135.5, 160.9 und 166.9 ppm. Die leichte Hochfeldverschiebung zu D₂O–B(C₆F₅)₃ konnte auf die erhöhte Konzentration von D₂O und dem weiteren Lösungsmittel, d₆-Aceton, zurückgeführt werden und wurde ebenfalls für H₂O–B(C₆F₅)₃ in Toluol beobachtet.^[115] Die Integrität der aromatisch substituierten 1,1-Dicyano-2-amino-ethen-Gerüste konnte durch die ¹H-NMR-Untersuchungen bestätigt werden. Die nur geringen Intensitäten für die Signale der Verbindungen im ¹H-NMR-Experiment gingen dabei auf die eingesetzte Menge und auf das Lösungsvermögen des gewählten Lösungsmittelgemischs zurück. Die Signale weichen dabei nur wenig von den reinen Tris(pentafluorophenyl)boran-Addukten der Verbindungen ab.

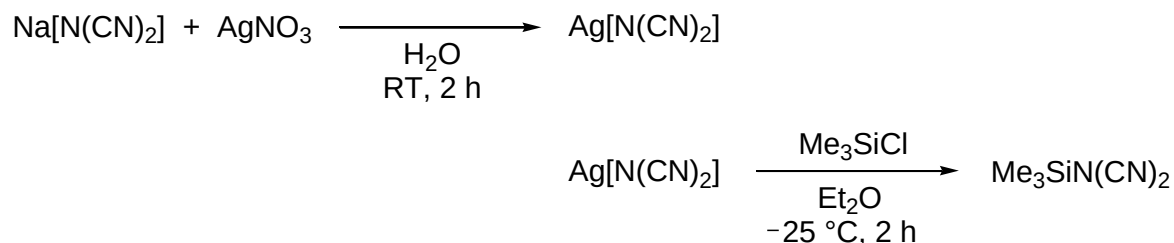
Es konnte somit nachgewiesen werden, dass die Verbindungen **2** – **7** durch Erhitzen in der Gegenwart der LEWIS-Base D₂O von den Tris(pentafluorophenyl)boran-Resten, unter der Bildung von D₂O–B(C₆F₅)₃, getrennt werden konnten.

3.4 Das silylierte Dicyanamide $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{CN})_2$

Über die Trimethylsilyl-substituierte Verbindung des Dicyanamid $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$, Trimethylsilyldicyanamid $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{CN})_2$, ist nur wenig bekannt und mögliche Strukturvorschläge gehen ausschließlich auf IR-spektroskopische Untersuchungen zurück.^[99] Im Folgenden wurde versucht, die Konstitution der Verbindung durch NMR-Spektroskopie aufzuklären. Ebenfalls wurde die Reaktivität mit der starken LEWIS-Säure Tris(pentafluorophenyl)boran $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ untersucht.

3.4.1 Darstellung von $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{CN})_2$ (**8**)

Für die Darstellung von $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{CN})_2$ wurde die bereits bekannte Syntheseroute, ausgehend von Silberdicyanamid $\text{Ag}[\text{N}(\text{CN})_2]$ und Trimethylsilylchlorid Me_3SiCl , reproduziert.^[99] Dafür wurde das Silbersalz durch eine Salzmetathesereaktion aus $\text{Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$ und Silbernitrat AgNO_3 gewonnen. Die Reaktion mit Me_3SiCl fand dabei in Diethylether bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ statt (Schema 19). Der Überstand wurde bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ von dem, als Nebenprodukt ausgefallenen, AgCl , dekantiert und gefiltert. Nach Entfernen des Lösungsmittels konnte ein farbloser,



Schema 19: Darstellung von **8**.

temperaturempfindlicher Feststoff gewonnen werden. Dieser wurde in kaltem d_8 -THF gelöst und konnte durch multinukleare NMR-Spektroskopie untersucht werden. Dabei wurden ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -, und ^{29}Si -IG-NMR-Spektren aufgenommen (Abbildung 12). Für die Zuordnung der einzelnen Signale wurden die experimentellen Daten mit berechneten Verschiebungen für **8** und den bereits bekannten Verschiebungen für $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ verglichen.^[117] Im ^1H -NMR-Spektrum von **8** wurden zwei Signale gefunden: das Signal mit einer hohen Intensität bei 0.35 ppm (●) konnte dem Trimethylsilyl-Rest zugeordnet werden, das Signal bei 0.05 ppm (●) konnte, durch ein weiteres Signal im ^{29}Si -IG-NMR-Spektrum bei

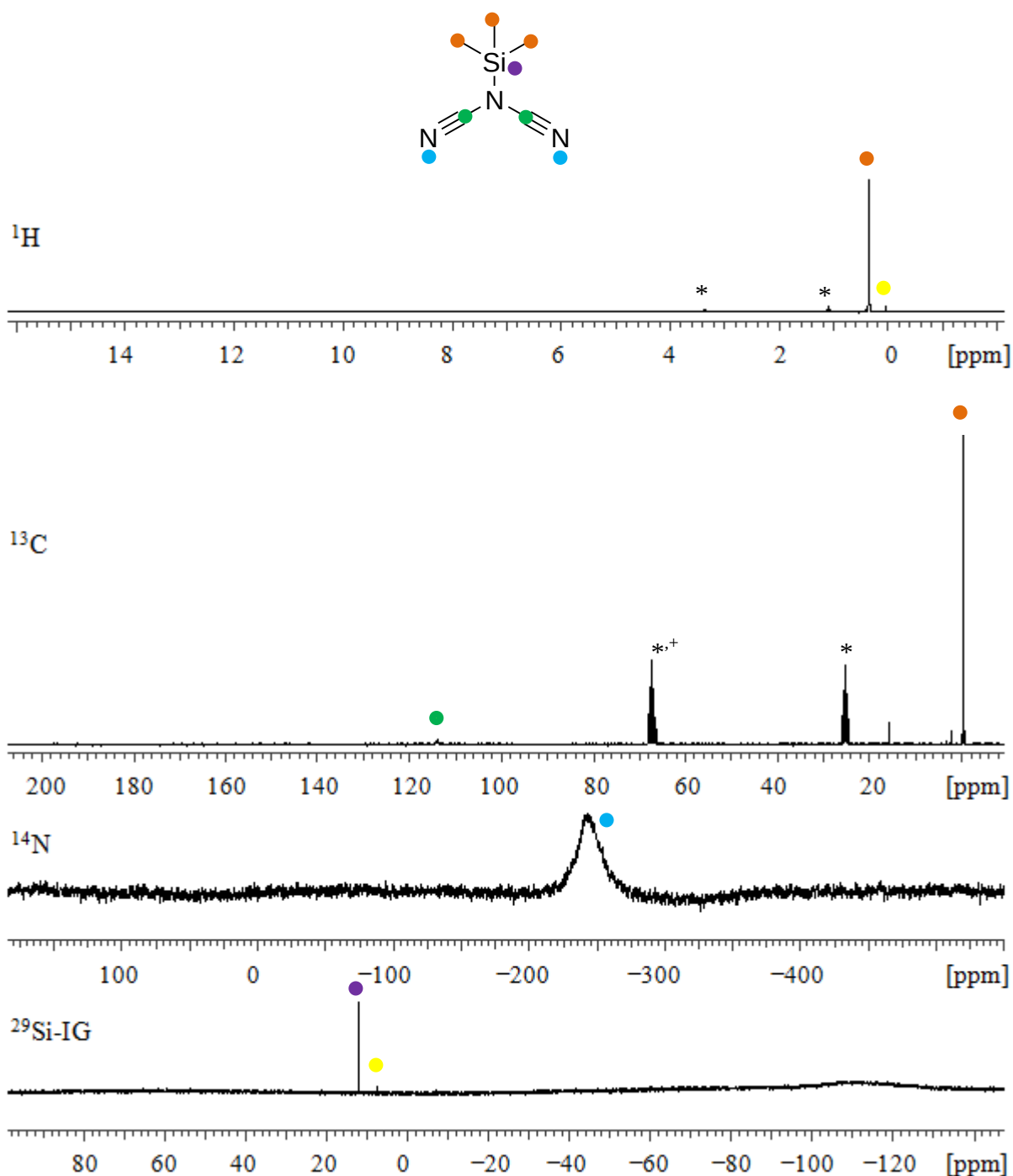


Abbildung 13: ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, ^{29}Si -IG- und $^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindung **8**. Aufgenommen in d_8 -THF bei -20°C .

7.03 ppm (●), $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$ zugeordnet werden. Das zweite Signal im ^{29}Si -IG-NMR-Spektrum bei 12.1 ppm (●) befindet sich im Verschiebungsbereich von Stickstoff-gebundenen Trimethylsilyl-Resten und konnte somit diesen zugeordnet werden. Ebenso lieferte das Spektrum den Nachweis, dass kein Rückstand von Me_3SiCl (29.8 ppm in THF) in der Probe zurückgeblieben ist.^[118] Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wurden die beiden zu erwartenden Signale für den Trimethylsilyl-Substituenten (●) und die Cyanid-Gruppen gefunden (●). Die

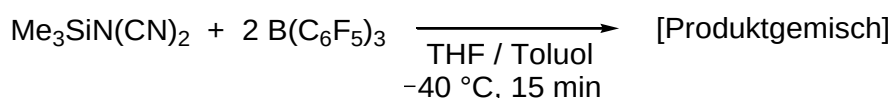
beiden Signale liegen dabei im Bereich der berechneten Signale für die funktionellen Gruppen.

Die quantenchemischen Berechnungen der Thermodynamik für die Reaktion von Me_3SiCl und $\text{Ag}[\text{N}(\text{CN})_2]$ sowie der Umstand, dass der Reaktionsrückstand vor der Filtration gut wasserlöslich war, unterstützen das Ergebnis der NMR-Auswertung. Die Reaktion verläuft exotherm mit $-102.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ sowie exergonisch mit $-93.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Da nur Untersuchungen im Rahmen von Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie, gepaart mit quantenchemischen Rechnungen, durchgeführt wurden, kann durch die Ergebnisse zwar von der Synthese ausgegangen werden, jedoch müssen weitere analytische Methoden genutzt werden, um diese zu untermauern und zu verifizieren.

3.4.2 Reaktion von $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{CN})_2$ mit $\text{Tris}(\text{pentafluorophenyl})\text{boran } \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$

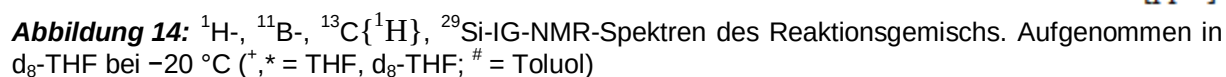
Die Verbindung **8** wurde mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt. Durch die Eigenschaft des Borans, ein Addukt mit THF bilden zu können,^[119] wurde zur einfacheren Handhabung $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in Toluol suspendiert und zu einer Lösung von **8** in THF zugegeben. Nach 15 min Reaktionszeit bildete sich ein opakes, stark viskoses Gemisch. Das Gemisch wurde mittels einer vorgekühlten Stahlkanüle in ein NMR-Rohr überführt. Die Probe wurde mittels



Schema 20: Reaktionsschema der Reaktion von **8** mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

multinuklearer NMR-Spektroskopie untersucht. Dabei wurden ^1H -, ^{11}B -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, $^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -, und ^{29}Si -IG-NMR-Spektren bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ in d_8 -THF aufgenommen (Abbildung 14). Um die erhaltenen Daten einzuordnen, wurden die chemischen Verschiebungen mit literaturbekannten Werten und quantenchemisch berechneten chemischen Verschiebungen verwandter Moleküle bzw. möglichen Zersetzungsprodukten verglichen (Tabelle 7). Durch die hohe Viskosität der Probe spiegelt sich in der Breite der Signale wider. So konnten bei den Messungen ausschließlich breite Singulets erhalten werden, mögliche Kupplungen waren somit nicht ablesbar.

Im ^1H -NMR-Spektrum waren die Lösungsmittelsignale (*, +, #) und ein Signal im Bereich der Verschiebungen von Trimethylsilyl-Resten (●, 0.10 ppm) mit hohen Intensitäten zu erkennen. Mit weitaus geringerer Intensität fanden sich breite Signale bei 0.42 ppm (●), 4.79 (●) und 2.06 bzw. 4.26 ppm (●). Letztere lagen nahe an den chemischen Verschiebungen für das Addukt von THF mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, konnten jedoch nicht zweifelsfrei diesen zugeordnet werden.^[120] Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigte ausschließlich ein sehr breites Signal bei -20.1 ppm (●). Der Vergleich mit den ^{11}B -Verschiebungen aus Tabelle 7 deutet auf eine Koordination des Borans an ein Isonitril hin. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum fanden sich, neben den Lösungsmittelsignalen (*, +, #), zwei Signale im Bereich von Trimethylsilyl-Resten (●, -0.3 bzw. 2.2 ppm), drei Signale im Bereich von Cyanid-Kohlenstoffen (●), zwei Signale im Bereich der *ipso*-Kohlenstoffatome der Pentafluorophenyl-Substituenten (●, 117.0 bzw. 119.0 ppm) und die charakteristischen Signale für die *o*-, *m*- und *p*-Kohlenstoffatome letzterer (●, ●, ●). Eine genauere Zuordnung war auch mit den Vergleichswerten aus Tabelle 7 nicht



So konnte, durch die Auswertung der NMR-spektrometrischen Untersuchung, keines der angefallenen Produkte identifiziert werden. Die Verschiebung im ^{11}B -NMR-Experiment zeigt

eine Koordination eines Borans an ein Isonitril auf und deutet damit auf einen Zerfall des Edukts hin.

Tabelle 7: Berechnete* und (experimentelle) ^1H -, ^{11}B -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR Verschiebungen ähnlicher Verbindungen (in ppm).

Verbindung	^1H	^{11}B	^{13}C	^{29}Si
$[\text{N}(\text{C}\equiv\text{N}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)_2]^{-1211}$	-	(-11.9)	(107.5) (CN) (117.5) (C-B)	-
$\text{THF}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^{120}$	2.12 ($\alpha\text{-CH}_2$) 4.27 ($\beta\text{-CH}_2$)	(-2.6)	72.9 ($\alpha\text{-CH}_2$) 29.5 ($\beta\text{-CH}_2$) 114.9 (C-B)	-
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{N}$	(0.98)	(-1.2)	(-1.2) (CH_3) (127.3) (CN)	(-11.2)
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}(\text{C}\equiv\text{N}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)_2$	0.67	-11.0	-0.05 (CH_3) 100.2 (CN) 106.9 (C-B)	38.8
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}\equiv\text{CN}(-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)\text{C}\equiv\text{N}$	0.27	-1.5	-0.05 (CH_3) 119.5 (CN-Si) 96.3 (CN)	31.0
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}\equiv\text{CNC}\equiv\text{N}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	0.57	-12.6	0.05 (CH_3) 116.0 (CN-Si) 102.9 (CN-B)	25.6
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}\equiv\text{CN}(-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)\text{C}\equiv\text{N}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	0.33	-12.8 (B-NC) 50.2 (B-N)	116.4 (C-B) 0.4 (CH_3) 115.9 (CN-Si) 103.4 (CN-B)	25.3
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^{122}$	0.52 (-0.3)	-23.8 (-21.7)	112.4 (C-B-N) 115.8 (C-B-NC) -0.3 (CH_3) 147.7 (NC)	21.1
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	0.57	-13.9	111.9 (C-B) -2.0 (CH_3) 122.0 (CN)	0.1
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}\equiv\text{CN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	0.37	-0.7	114.4 (C-B) 1.4 (CH_3) 124.2 (NCN)	35.5
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3\cdots\text{HN}\equiv\text{C}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^{4}$	4.07	-24	119.9 (C-B) 126.7 (NC)	-
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3\cdots\text{HC}\equiv\text{N}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^{4}$	(5.97)	(-7.5)	(104.6) (CN)	-
$\text{Poly}(\text{tetrahydrofuran})^{123}$	(1.73) (C- CH_2 -C). (3.53) (O- CH_2 -C)	-	(27.2) (C- CH_2 -C) (71.3) (O- CH_2 -C)	-

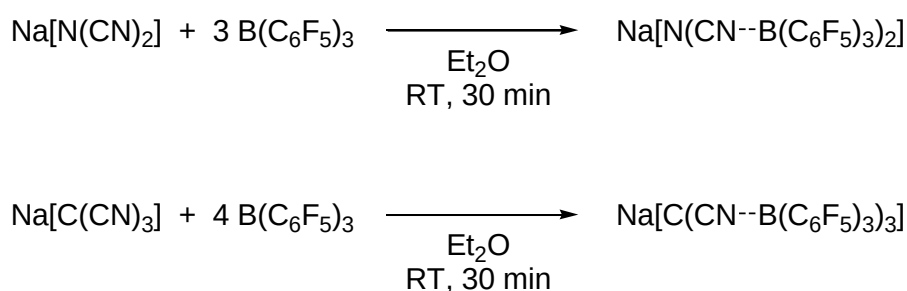
Siehe Kapitel 5.3.

3.5 Salze der Tris(pentafluorophenyl)boran-Addukte der resonanz-stabilisierten Pseudohalogenide Dicyanamid und Tricyanmethanid

Für die Synthese möglicher silylierter Verbindungen oder als Edukt für mögliche Trimethylsilylium-Überträger wurden die Natriumsalze von Dicyanamid $\text{Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$ und Tricyanmethanid $\text{Na}[\text{C}(\text{CN})_3]$ als deren Tris(pentafluorophenyl)boran-Addukte gewonnen. Die Umwandlung der Salze bis zu deren Trityl-Verbindungen wurde beschrieben und charakterisiert. Dabei wurde auf bereits etablierte Syntheserouten zurückgegriffen und es konnten bereits veröffentlichte Ergebnisse bestätigt werden.^[121,124] Die bisher noch unbekannte Verbindung $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{C}(\text{CN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)_3]$ (**12**) konnte dabei erstmals synthetisiert und charakterisiert werden.

3.5.1 Darstellung von $\text{Na}[\text{N}(\text{CN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)_2]$ (**9**) und $\text{Na}[\text{C}(\text{CN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)_3]$ (**10**)

Die Darstellung von $\text{Na}[\text{N}(\text{CN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)_2]$ (**9**) bzw. $\text{Na}[\text{C}(\text{CN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)_3]$ (**10**) erfolgten anhand bekannter Syntheserouten, ausgehend von Tris(pentafluorophenyl)boran $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und $\text{Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$ bzw. $\text{Na}[\text{C}(\text{CN})_3]$.^[121] Die Bildung der Addukte fand dabei in einer Lösung in Diethylether bei Raumtemperatur statt (Schema 21).



Schema 21: Darstellung der Verbindung **9** bzw. **10**.

Der Überschuss an $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ war nötig, um eine vollständige Umsetzung zum zweifach bzw. dreifach koordinierten Anion zu gewährleisten. Nach einer Aufarbeitung mit *n*-Hexan konnten die Verbindungen in Ausbeuten von 66 % bzw. 68 % gewonnen werden. Die relativ geringen Ausbeuten für diese Art von Reaktion könnten der kurzen Reaktionszeit geschuldet sein.

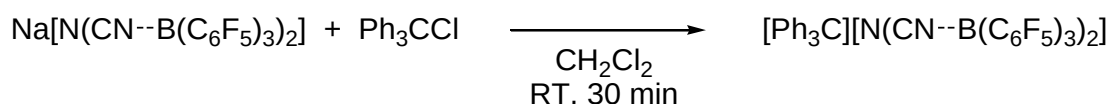
Die Bildung und die Reinheit der Produkte wurden mit NMR-spektroskopischen Methoden überprüft. Im ^{11}B -NMR-Experiment wurden ausschließlich scharfe Signale mit Verschiebungen von -11.2 ppm für das dreifach Boran koordinierte Tricyanmethanid und -11.9 ppm für das zweifach Boran koordinierte Dicyanamid erhalten. Die Verschiebung in diesen Bereich ist charakteristisch für tetraedrisch koordinierte Bor-Atome und stimmt mit den Verschiebungen in der Literatur überein.^[121] Im sensiblen $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment konnten die literaturbekannten Signale ebenfalls als einzige Signale mit deren Kopplungskonstanten verifiziert werden.

Zudem waren quantenchemische Rechnungen nur begrenzt möglich. So konnten für das Diboranaddukt des Dicyanamids noch alle Berechnungen vollständig durchgeführt werden. Die Strukturoptimierung und die Berechnung der NMR-Verschiebungen für das Triboranaddukt des Tricyanmethanid konnten ebenfalls beendet werden, jedoch konnte die Frequenzanalyse auch nach 25 Tagen nicht fertiggestellt werden. Die Reaktionsenthalpie der Verbindung **9** ist mit $-96.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ exotherm und die freie Enthalpie ist ebenfalls exergonisch und beträgt $-72.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die berechneten ^{11}B - und $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen beider Verbindungen sind in guter Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Werten.

Die Verbindungen **9** und **10** konnten somit identifiziert und direkt zur weiteren Synthese eingesetzt werden (Kapitel 3.5.2 bzw. 3.5.3).

3.5.2 Darstellung von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{N}(\text{CN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)_2]$ (**11**)

Die zuvor dargestellte Verbindung **9** wurde zur Synthese von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{N}(\text{CN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)_2]$ (**11**) mit Triphenylmethylchlorid Ph_3CCl umgesetzt. Die Reaktion fand dabei in Dichlormethan bei Raumtemperatur statt und wurde analog zu einem zuvor veröffentlichten Syntheseprotokoll durchgeführt (Schema 22).^[124]



Schema 22: Darstellung von **11**.

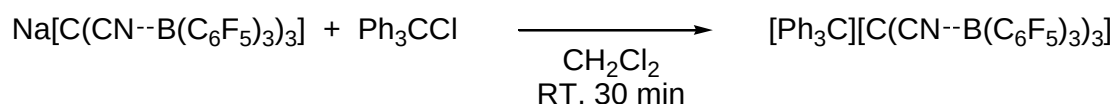
Nach einer Aufarbeitung mit *n*-Hexan konnte die Verbindung in eine Ausbeute von 70 % als gelber Feststoff gewonnen werden. Es konnten nadelförmige Kristalle aus einer Lösung in Dichlormethan erhalten werden, jedoch konnten diese aufgrund der geringen Kristallgrößen nicht für die Röntgenstrukturanalyse verwendet werden.

Im ^1H - sowie $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum war eine Identifizierung der Signale des Triphenylmethylium-Ions möglich. Das Anion konnte durch die Verschiebung der ^{11}B - und ^{19}F -Kerne ebenfalls identifiziert werden. Die Resonanzen der Cyanide konnten im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - sowie $^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment nicht nachgewiesen werden. Eine mögliche Ursache ist, neben der Konzentration der gemessenen Lösungen, die langsame Relaxationszeit dieser funktionellen Gruppen. Die Impulsfolge am Spektrometer muss individuell angepasst werden, um sichtbare Intensitäten für diese Gruppen zu erhalten.

Quantenchemische Berechnungen ergaben, dass die Reaktion exothermisch, mit einer Reaktionsenthalpie von $-19.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ und exergonisch, mit der freien Enthalpie von $-22.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ in der Gasphase, verläuft. Diese Werte berücksichtigen nicht die frei werdende Gitterenthalpie der Salzbildung von NaCl . Die berechneten NMR-Verschiebungen der Verbindung sind in guter Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Werten.

3.5.3 Darstellung von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{C}(\text{CN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)_3]$ (**12**)

Die zuvor dargestellte Verbindung **10** wurde zur Synthese von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{C}(\text{CN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)_3]$ (**12**) mit Triphenylmethylchlorid Ph_3CCl umgesetzt. Die Reaktion fand dabei in Dichlormethan bei Raumtemperatur statt (Schema 23) und wurde analog zu der Synthese der Verbindung **11** durchgeführt.



Schema 23: Darstellung von **12**.

Nach einer Aufarbeitung mit *n*-Hexan konnte die Verbindung in einer Ausbeute von 81 % als gelber Feststoff gewonnen werden. Es wurde versucht, aus Lösungen der Verbindung in Toluol bzw. Dichlormethan, Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu gewinnen. Dabei kristallisierte die Verbindung in dünnen Nadeln aus. Die Dimensionen dieser Nadeln waren jedoch zu gering für eine erfolgreiche Messung. Das vorsichtige Überschieben der Ansätze mit *n*-Pentan führte zu einem sofortigen Niederschlag der Verbindung an der Phasengrenze. Trotz fehlenden Strukturbeweises durch Röntgenkristallographie konnte die Bildung der Verbindung durch die NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Die Signale in den ^{11}B - und $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren weichen kaum von denen des Natriumsalzes ab. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum konnten für alle Kohlenstoffatome der Verbindung Signale erhalten werden (Abbildung 15). Dabei weist der zentrale Triphenylmethylium-Kohlenstoff (●) mit 211.4 ppm eine zu erwartende starke Entschirmung dementsprechend eine starke Tieffeldverschiebung auf. Für die Signale der phenylischen Kohlenstoffatome waren die Signale von den Pentafluorophenyl-Resten des Borans und die des Triphenylmethylium-Ions zu erwarten. Die Zuordnung kann hier über die Aufspaltungsmuster mit den ^{19}F -Kernen erfolgen, welche nur für die Pentafluorophenyl-Kohlenstoffatome auftritt. Die $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F})$ -Kupplungskonstanten der Multipletts betragen dabei etwa 242 – 250 Hz. Für die Zuordnung der Signale der Cyanid-Kohlenstoffatome (●) bzw. die der Bor-gebundenen Kohlenstoffatome (●) wurden die erhaltenen Verschiebungen mit quantenchemisch berechneten Verschiebungen verglichen. Dabei sind die erhaltenen berechneten Verschiebungen in sehr guter Übereinstimmung zu den gefundenen Verschiebungen. Das zentrale Kohlenstoffatom des Anions (●) konnte als schwaches Signal, neben dem Signal einer Verunreinigung von *n*-Hexan, im erwarteten Bereich nachgewiesen werden.

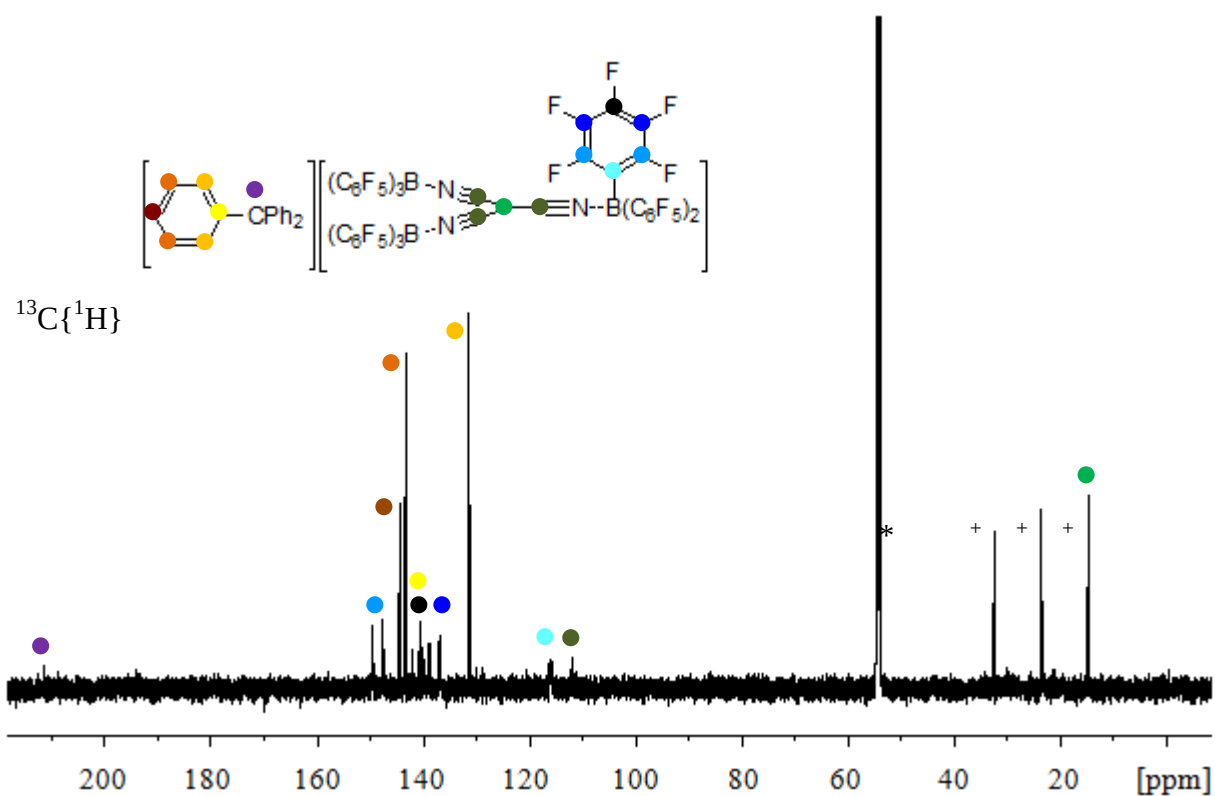


Abbildung 15: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **12** mit der Zuordnung der einzelnen Signale (* = CD_2Cl_2 ; + = n -Hexan).

Die Energien bei der Reaktion sollten sich, im Vergleich zu denen in Kapitel 3.5.2, nur marginal verändern. Da es sich um ein schwach koordinierendes Anion handelt, sind die Interaktionen bei der Reaktion äußerst gering.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit sollte die Synthese neuer heteroleptischer Trimethylsilylium-Kationen mit HCN und HN_3 untersucht werden. Es konnte im NMR-Versuch, durch quantenchemischen Rechnungen gestützt, gezeigt werden, dass HCN und $[\text{H}(\text{SiMe}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in Toluol die Verbindung $[\text{HCN}\cdot\text{HCN}-\text{SiMe}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ bilden. Um alle Zweifel auszuschließen müssen die Befunde mit weiteren analytischen Methoden untermauert werden. Aufgrund des Trimethylsilylium-Ionen katalysierten Methyl-Protonen-Austauschs kommt es bei der Reaktion zu einer Vielzahl an Nebenprodukten. Diese Austauschreaktion hat zur Folge, dass die Extraktion zur röntgenkristallographischen Untersuchung von $[\text{HCN}-\text{SiMe}_3]^+$, $[\text{HCN}\cdot\text{HCN}-\text{SiMe}_3]^+$ oder $[\text{H}-\text{N}(\text{N}_2)-\text{SiMe}_3]^+$ im Rahmen dieser Arbeit nicht gelang. Eine bisher unbekannte Modifikation von $[\text{Me}_3\text{SiCNSiMe}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**K1**) konnte als Nebenprodukt der Reaktion kristallisiert werden.^[1]

Der Ansatz der Protonierung, durch die starke BRØNSTED-Säure $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+$, von der bereits silylierten und neutralen Pseudohalogenverbindung Me_3SiCN , zu deren heteroleptischen kationischen Spezies, wurde nur exemplarisch untersucht. Durch die fast sofort eintretende Färbung der Lösungen zu schwarzen Zersetzungs- und Polymerisationsprodukten der Verbindung,^[100] wurde hier kein Weg zur Synthese neuer heteroleptischer Kationen gesehen.

Die kürzlich veröffentlichte Synthese von $\text{HC}(\text{CN})_3$ (**1**) konnte verifiziert werden und aus der Reaktion mit der starken LEWIS-Säure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und aromatischen Methyl-substituierten Lösungsmitteln erste Reaktionsprodukte, **2** – **7**, erhalten und charakterisiert werden. Die Struktur der Verbindungen **2**, **3**, **4** und **7** konnte röntgenkristallographisch aufgeklärt werden. Der Mechanismus der Reaktion wurde untersucht und ein möglicher Verlauf vorgeschlagen. Weitere Reaktionen zum Beispiel mit Donor bzw. Akzeptorsubstituierten Aromaten könnten neue Produkte liefern und helfen den Mechanismus weiter aufzuklären.

Es gelang die Synthese der Verbindung $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{CN})_2$ (**8**) und es konnte die Reaktion mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ untersucht werden. Die Reaktionsprodukte wurden durch multinukleare NMR-Spektroskopie untersucht und ein weiterer Schritt zur Aufklärung der Konstitution von **8** konnte erfolgen, allerdings nicht zweifelsfrei geklärt werden.

Die zuvor veröffentlichte Synthese der schwach koordinierenden Tris(pentafluorophenyl)boran-Adduktanionen der resonanzstabilisierten Natriumsalze der Pseudohalogenen Dicyanamid und Tricyanmethanid, $\text{Na}[\text{N}(\text{CN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)_2]$ (**9**) und $\text{Na}[\text{C}(\text{CN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)_3]$ (**10**), konnten verifiziert werden.^[121] Ausgehend davon wurden die

Triphenylmethylium-Salze $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{N}(\text{CN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)_2]^{[124]}$ (**11**) und $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{C}(\text{CN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)_3]$ (**12**) dargestellt. Dabei konnte die Verbindung $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{C}(\text{CN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)_3]$ (**12**) erstmals charakterisiert und synthetisiert werden. Der röntgenkristallographische Strukturbeweis konnte jedoch nicht erhalten werden, ebenso steht eine weitere Umsetzung mit Trimethylsilan in einer BARLETT-CONDON-SCHNEIDER-Reaktion als möglicher neue Trimethylsilylium-Überträger noch aus.

5. Anhang

5.1 Arbeitstechnik

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

Die verwendeten Lösungsmittel wurden über den Chemikalienhandel erhalten und wenn nötig nach literaturbekannten Methoden gereinigt und getrocknet (Tabelle 8).^[125] Dichlormethan CH_2Cl_2 wurde analog zu einer Literaturvorschrift^[126] 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) wurden über Na/Benzophenon getrocknet und frisch destilliert. *N*-Hexan und *n*-Pentan wurden über Na/Benzophenon/Tetraglyme getrocknet und frisch destilliert. Ausgangsverbindungen wurden entweder über den Chemikalienhandel erhalten oder nach bekannten Vorschriften aus der Literatur hergestellt.

Tabelle 8: Eingesetzte Chemikalien, deren Herkunft und Reinigung.

Substanz	Herkunft	Reinigung
Me_3SiCl (99 %)	Merck	über P_4O_{10} destilliert
<i>n</i> -Butyllithium (2.5M in <i>n</i> -Hexan)	Acros	
NaCN (95 %)	Merck	getrocknet, HV 80 °C
NaN_3 (95 %)	Acros	getrocknet, HV 80 °C
$\text{NaC}(\text{CN})_3$	abcr	getrocknet, HV 100 °C
$\text{NaN}(\text{CN})_2$	Lonza	getrocknet, HV 100 °C
<i>o</i> -Xylol	VEB	destilliert über Natrium
<i>p</i> -Xylol	TEWE	destilliert über Natrium
<i>m</i> -Xylol	Abfüllung	destilliert über Natrium
Mesitylen	Abfüllung	destilliert über Natrium
d_6 -Benzol	Euriso-Top	destilliert über Natrium
Stearinsäure (≥ 98 %)	Roth	aus <i>n</i> -Hexan umkristallisiert
H_2SO_4 (konz. 95 %)	Chemsolute	

Substanz	Herkunft	Reinigung
d ₈ -Toluol (99.9 %)	Euriso-Top	destilliert über Natrium
d ₈ -THF (99.8 %)	Euriso-Top	destilliert über Natrium, anschließend über Molsieben gelagert
HCN	Synthetisiert ^[127]	
[H(OEt ₂)] [B(C ₆ F ₅) ₄]	Synthetisiert ^[50]	
B(C ₆ F ₅) ₃	Synthetisiert ^[20]	
[(Me ₃ Si)H] [B(C ₆ F ₅) ₄]	Synthetisiert ^[20]	
Me ₃ SiH	Synthetisiert ^[20]	über CaH ₂ gelagert
Ph ₃ CCl (purum., ≥97 %)	Fluka	aus <i>n</i> -Hexan umkristallisiert
P ₄ O ₁₀ (Pulver, ≥99 %)	Carl Roth	
AgNO ₃	Altbestand	
1,2-Dichlorbenzol (zur Synthese, ≥98 %)	Merck	destilliert über P ₄ O ₁₀ , anschließend über CaH ₂ destilliert
d ₂ -CD ₂ Cl ₂ (99.9 %)	Aldrich	destilliert über P ₄ O ₁₀ , anschließend über CaH ₂ destilliert
Natrium Stücke (99 %)	Aldrich	
Benzophenon (GC, 99 %)	Aldrich	
CaH ₂ (extrapure, ca 93 %)	Acros	
BCl ₃ (99.9 %)	Aldrich	
C ₆ F ₅ Br (99 %)	fluorochem	destilliert
NaOH (Plätzchen Ph. Eur. 98.8 %)	VWR	

5.2 Analysemethoden

Einkristallstrukturanalyse

Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden in Fomblin YR-1800 (Alfa Aesar) oder in Kel-F-Öl (Riedel de Haën) bei Raumtemperatur oder unter einem kalten Stickstoffstrom selektiert. Alle Proben wurden während der Messung auf 123(2) K gekühlt. Die Daten wurden auf einem Bruker D8 Quest-Diffraktometer mit monochromatischer (Graphit) Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å) aufgenommen. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden (*SHELXS-13*^[128] bzw. *SHELXS-14*^[129]) gelöst und durch *full-matrix least squares* Prozeduren (*SHELXL-13*^[130] bzw. *SHELXL-14*^[131]) verfeinert. Semi-empirische Absorptionskorrekturen wurden angewendet (*SADABS*^[132]). Alle Nicht-Wasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoff-Atome wurden rechnerisch eingefügt.

In den Verbindungen **3** und **4** wurden die nicht koordinierenden Lösungsmittelmoleküle zur besseren Verfeinerung mit PLATON/SQUEEZE entfernt. Die Verbindung **7** wurde als drei-Komponenten-Zwilling gemessen, die Verzwillingung wurde als Mosaizität behandelt und als Einkristall integriert. Die Verbindung **K1** wurde als drei-Komponenten-Zwilling gemessen und mit einer Domäne berechnet. Die Verbindung **K2** wurde als Zwilling gemessen und mit einer Domäne berechnet.

NMR-Spektroskopie

²⁹Si INEPT-, ²⁹Si IG-, ¹⁹F{¹H}-, ¹⁴N{¹H}-, ¹³C{¹H}-, ¹¹B-, und ¹H-NMR-Spektren wurden auf einem Bruker AVANCE 250 Spektrometer (mit einem BBO Probenkopf), auf einem Bruker AVANCE 300 Spektrometer (mit einem BBFO Probenkopf) oder auf einem Bruker AVANCE 500 Spektrometer (mit einem BBO Probenkopf) aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden intern auf die verwendeten deuterierten Lösungsmittel (¹³C: CD₂Cl₂: $\delta_{\text{ref}} = 54$ ppm, C₆D₆: $\delta_{\text{ref}} = 128.06$ ppm, C₆D₅CD₃: $\delta_{\text{ref}} = 20.43$ ppm, THF-[D8]: $\delta_{\text{ref}} = 25.31$ ppm, (CD₃)₂CO: $\delta_{\text{ref}} = 29.84$ ppm) oder protischen Verunreinigungen (¹H: D₂O: $\delta_{\text{ref}} = 4.79$ ppm, CDHCl₂: $\delta_{\text{ref}} = 5.31$ ppm, C₆HD₅: $\delta_{\text{ref}} = 7.16$ ppm, C₆D₅CHD₂: $\delta_{\text{ref}} = 2.08$ ppm, THF-[D7]: $\delta_{\text{ref}} = 1.72$ ppm) kalibriert. ²⁹Si INEPT, ²⁹Si IG, ¹⁹F{¹H}, ¹⁴N{¹H} und ¹¹B NMR wurden extern kalibriert (²⁹Si: Me₄Si $\delta_{\text{ref}} = 0$ ppm, ¹⁹F: CFCl₃: $\delta_{\text{ref}} = 0$ ppm, ¹⁴N: CH₃NO₂: $\delta_{\text{ref}} = 0$ ppm, ¹¹B: BF₃·Oet₂: $\delta_{\text{ref}} = 0$ ppm).

IR-Spektroskopie

Für die Aufnahmen der Spektren wurde ein Bruker Alpha II mit einem Platinum ATR Modul verwendet.

Raman-Spektroskopie

Für die Aufnahme der Spektren wurde ein LabRAM HR 800 Horiba Jobin YVON, ausgestattet mit einem Olympus BX41-Mikroskop mit variablen Linsen. Zur Anregung wurde 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) verwendet.

Elementaranalyse

Verwendet wurde ein vario Micro cube CHNS-Analysator von Elementar.

Schmelzpunkte/DSC

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert (EZ-Melt, Stanford Research Systems), Heizrate 10°C/min (Klärpunkte werden angegeben). DSC: 823e von Mettler-Toledo (Heizrate 5°C/min) wurde verwendet.

Massenspektrometrie

Für die Aufnahme der Massenspektren wurde ein Thermo Electron MAT 95-XP Sektorfeld-Massenspektrometer verwendet.

5.3 Quantenmechanische Rechnungen

Sämtliche Rechnungen wurden mit dem Programm *Gaussian09*^[133] durchgeführt. Für die Berechnungen wurde die Hybrid-DFT-Methode PBE0^[134-137] verwendet, welche HARTREE-FOCK-Austauschenergie und die DFT-Austausch- sowie Korrelationsenergie in dem Verhältnis 1:3 berücksichtigt. Zu Beginn der Arbeit wurden verschiedene Basissätze (6-31G(d,p), 6-31++G(d,p),^[138-148] 6-311++G(3df),^[145-146,149-154] aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ und aug-cc-pVQZ^[155-160]) evaluiert (Kapitel 5.3.1). Dabei wurden Effekte der empirischen Dispersion (GD3BJ) berücksichtigt.^[161] Sämtliche Strukturen wurden vollständig optimiert und durch eine Frequenzanalyse als Minima bestätigt. Die natürlichen Bindungssorbitalanalysen (NBO) wurden auf demselben Theorielevel durchgeführt.^[162-165] Für die Darstellung der Orbitale wurde das Programm Avogadro verwendet.^[166]

Die Evaluierung zeigte, dass die Abweichungen der berechneten Energien verschiedener Basissätze (Tabelle 14) mit diffusen Funktionen nur etwa 2 kcal·mol⁻¹ betragen. Nach Hinzuziehen der relativen Rechenzeit und zur besseren Vergleichbarkeit der berechneten Werte mit anderen Publikationen, wurde sich für den Basissatz 6-31++G(d,p) entschieden. Die große Abweichung für 6-31G(d,p) wird auf das Fehlen von diffusen Funktionen zurückgeführt, welche nötig sind, um die Systeme hinreichend zu beschreiben.

Für die Berechnung der Protonenaffinitäten wurde $H_{298}^{\circ}(\text{H}^+) = 1.48 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ angenommen.^[167]

Berechnete chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten wurden durch die GIAO-Methode erhalten.^[168-172] Die berechneten absoluten Verschiebungen (σ_{iso}) wurden auf die absoluten Verschiebungen von (CH₃)₄Si, BF₃·OEt₂, CH₃NO₂ und H₂O in der Gasphase referenziert. $\sigma_{\text{ref}}^1\text{H}$: (CH₃)₄Si = 31.572 ppm, $\sigma_{\text{ref}}^{11}\text{B}$: BF₃·OEt₂ = 110.333 ppm, $\sigma_{\text{ref}}^{13}\text{C}$: (CH₃)₄Si = 196.949 ppm, $\sigma_{\text{ref}}^{14}\text{N}$: CH₃NO₂ = -108.250 ppm, $\sigma_{\text{ref}}^{19}\text{F}$: CCl₃F = 186.957 ppm, $\sigma_{\text{ref}}^{29}\text{Si}$: (CH₃)₄Si = 410.170 ppm) – Verschiebungen dieser Kerne wurden anhand folgender Gleichung berechnet.

$$\delta_{\text{ber.}} = \sigma_{\text{ref}} - \sigma_{\text{iso}}$$

Alle Rechnungen wurden auf dem Computercluster am ITMZ der Universität Rostock durchgeführt.

Es wird darauf verwiesen, dass alle Rechnungen für einzelne, isolierte Moleküle in der Gasphase durchgeführt wurden. Die berechneten Eigenschaften können sich zum Teil erheblich von denen in Lösung bzw. kondensierter Phase unterscheiden.

Tabelle 9: Absolute Energien berechneter Verbindungen. (PBE0/6–31++G(d,p)/GD3BJ, in a.u.)

Verbindung	E_{tot}	E_0	E_{298}	H_{298}	G_{298}
HCN	–93.31460	–93.29812	–93.29557	–93.29463	–93.31749
H–C≡N·H–C≡N	–186.63765	–186.60309	–186.59679	–186.59584	–186.63153
Me ₃ Si–C≡N	–501.75326	–501.63304	–501.62352	–501.62258	–501.66658
Me ₃ Si–N≡C	–501.74766	–501.62789	–501.61830	–501.61735	–501.66141
[H–C≡N–H] ⁺	–93.59553	–93.56745	–93.56470	–93.56376	–93.58710
[H ₂ C=N] ⁺	–93.48342	–93.46149	–93.45856	–93.45762	–93.48304
[Me ₃ Si–C(=N)H] ⁺	–502.09237	–501.96119	–501.95130	–501.95036	–501.99499
[H–C≡N–SiMe ₃] ⁺	–502.09237	–501.96119	–501.95130	–501.95035	–501.99501
[C=N(–SiMe ₃)H] ⁺	–502.02260	–501.89370	–501.88311	–501.88217	–501.92850
[Me ₃ Si–C≡N–H] ⁺	–502.08029	–501.94908	–501.93909	–501.93815	–501.98307
[Me ₃ Si–C≡N–SiMe ₃] ⁺	–910.55971	–910.32534	–910.30749	–910.30655	–910.37224
[H–C≡N·H–C≡N–SiMe ₃] ⁺	–595.43493	–595.28523	–595.27194	–595.27100	–595.32536
HN ₃	–164.61118	–164.58941	–164.58620	–164.58526	–164.61239
Me ₃ Si–N ₃	–573.05698	–572.93166	–572.92128	–572.92034	–572.96755
<i>trans</i> [H–NNN–H] ⁺	–164.85960	–164.82868	–164.82517	–164.82423	–164.85126
<i>cis</i> [H–NNN–H] ⁺	–164.87352	–164.84036	–164.83700	–164.83605	–164.86371
[H ₂ NNN] ⁺	–164.90722	–164.87378	–164.87044	–164.86949	–164.89662
<i>cis</i> [H–NNN–SiMe ₃] ⁺	–573.36894	–573.23298	–573.22182	–573.22088	–573.26985
<i>trans</i> [H–NNN–SiMe ₃] ⁺	–573.36894	–573.23298	–573.22182	–573.22088	–573.26985
[Me ₃ Si–N(–H)NN] ⁺	–573.38701	–573.25048	–573.24034	–573.23940	–573.28498
[(Me ₃ Si) ₂ NNN] ⁺	–981.85179	–981.61214	–981.59385	–981.59290	–981.65729
[N(CN) ₂] [–]	–240.23726	–240.21598	–240.21173	–240.21079	–240.24222
H–N(CN) ₂	–240.73278	–240.69957	–240.69463	–240.69368	–240.72651
Me ₃ Si–N(CN) ₂	–649.18170	–649.04626	–649.03472	–649.03378	–649.08308
NCNCN–H	–240.73330	–240.70254	–240.69927	–240.69832	–240.72627
NCNCN–SiMe ₃	–649.19958	–649.06392	–649.05126	–649.05031	–649.10593
[NCN(–SiMe ₃)CN–H] ⁺	–649.51293	–649.36546	–649.35237	–649.35142	–649.40699
[NCN(–H)CN–SiMe ₃] ⁺	–649.50285	–649.35676	–649.34375	–649.34281	–649.39586
[NCN(–H)CN–H] ⁺	–241.02124	–240.97750	–240.97186	–240.97092	–241.00597
[NCN(–SiMe ₃)CN–SiMe ₃] ⁺	–1057.98355	–1057.73410	–1057.71321	–1057.71227	–1057.78621
H–N(CN–B(C ₆ F ₅) ₃)CN	–2446.97641	–2446.78430	–2446.74969	–2446.74874	–2446.85532
Me ₃ Si–N(CN–B(C ₆ F ₅) ₃)CN	–2855.43887	–2855.14457	–2855.10235	–2855.10141	–2855.22413
H–N(CN–B(C ₆ F ₅) ₃) ₂	–4653.21900	–4652.86787	–4652.80368	–4652.80273	–4652.97501

Verbindung	E _{tot}	E ₀	E ₂₉₈	H ₂₉₈	G ₂₉₈
Me ₃ Si–N(CN–B(C ₆ F ₅) ₃) ₂	–5061.69037	–5061.23746	–5061.16537	–5061.16443	–5061.35561
[N(CN–B(C ₆ F ₅) ₃) ₂] [–]	–4652.83559	–4652.49674	–4652.43287	–4652.43193	–4652.60749
[C(CN) ₃] [–]	–316.35513	–316.32356	–316.31746	–316.31652	–316.35404
H–C(CN) ₃	–316.83518	–316.79179	–316.78526	–316.78432	–316.82266
HN=C=C(CN) ₂	–316.83243	–316.78938	–316.78293	–316.78198	–316.82014
Me ₃ Si–C(CN) ₃	–725.27347	–725.12825	–725.11383	–725.11288	–725.16892
[Me ₃ Si–C(CN) ₂ CN–H] ⁺	–725.57101	–725.41568	–725.40047	–725.39953	–725.45713
[H–C(CN) ₂ CN–SiMe ₃] ⁺	–725.60218	–725.44511	–725.43012	–725.42918	–725.49030
[Me ₃ Si–C(CN)CN–SiMe ₃] ⁺	–1134.05870	–1133.79991	–1133.77689	–1133.77595	–1133.85398
H–C(CN) ₂ CN–B(C ₆ F ₅) ₃	–2523.07339	–2522.87138	–2522.83496	–2522.83401	–2522.94585
H–C(CN–B(C ₆ F ₅) ₃) ₂ CN	–4729.31727	–4728.95638	–4728.89029	–4728.88935	–4729.06677
Me ₃ Si–C(CN) ₂ CN–B(C ₆ F ₅) ₃	–2931.52292	–2931.21890	–2931.17468	–2931.17374	–2931.30004
Me ₃ Si–C(CN–B(C ₆ F ₅) ₃) ₂ CN ^[a]					
H–C(CN–B(C ₆ F ₅) ₃) ₃ ^[a]					
Me ₃ Si–C(CN–B(C ₆ F ₅) ₃) ₃ ^[a]					
[C(CN–B(C ₆ F ₅) ₃) ₃] [–] ^[a]					
Phenyl–					
(NH ₂ –)C=C(CNB(C ₆ F ₅) ₃) ₂	–4961.43053	–4960.96255	–4960.89170	–4960.89075	–4961.08038
Tolyl–					
(H ₂ N–)C=C(CN–B(C ₆ F ₅) ₃) ₂	–5000.70826	–5000.21301	–5000.14026	–5000.13931	–5000.33335
Mesityl–					
(H ₂ N–)C=C(CN–B(C ₆ F ₅) ₂)	–5079.26200	–5078.71137	–5078.63520	–5078.63426	–5078.83461
<i>m</i> -Xylyl					
(H ₂ N–)C=C(CN–B(C ₆ F ₅) ₃) ₂					
als Ar–SE Produkt ^[a]					
<i>m</i> -Xylyl–					
(H ₂ N–)C=C(CN–B(C ₆ F ₅) ₃) ₂	–5039.98617	–5039.46326	–5039.38879	–5039.38784	–5039.58398
als Ar–SN Produkt					
<i>o</i> -Xylyl–					
(H ₂ N–)C=C(CN–B(C ₆ F ₅) ₃) ₂	–5039.98500	–5039.46181	–5039.38774	–5039.38680	–5039.58077
<i>p</i> -Xylyl–					
(H ₂ N–)C=C(CN–B(C ₆ F ₅) ₃) ₂	–5039.98625	–5039.46286	–5039.38865	–5039.38771	–5039.58322
Benzol	–231.99067	–231.88947	–231.88508	–231.88413	–231.91693
Toluol	–271.26551	–271.13684	–271.13064	–271.12969	271.16743
<i>o</i> -Xylol	–310.54072	–310.38405	–310.37648	–310.37554	–310.41557
<i>m</i> -Xylol	–310.54030	–310.38433	–310.37709	–310.37614	–310.41729
<i>p</i> -Xylol	–310.54009	–310.38410	–310.37687	–310.37593	–310.41629
Mesitylen	–349.81501	–349.63171	–349.62347	–349.62252	–349.66536

[a] Berechnung wegen Zeitüberschreitung nicht durchführbar.

Verbindung	E_{tot}	E_0	E_{298}	H_{298}	G_{298}
Et ₂ O	-233.40765	-233.27033	-233.26353	-233.26258	-233.30041
B(CF ₃) ₃	-1036.80268	-1036.75551	-1036.74288	-1036.74194	-1036.79860
B(C ₆ F ₅) ₃	-2206.21990	-2206.06344	-2206.03471	-2206.03376	-2206.12501
[B(C ₆ F ₅) ₄] ⁻	-2933.48435	-2933.27806	-2933.23988	-2933.23894	-2933.34859
[Me ₃ Si] ⁺	-408.70853	-408.59914	-408.59376	-408.59282	-408.62744
[Me ₃ Si-H-SiMe ₃] ⁺	-818.35844	-818.12650	-818.11082	-818.10988	-818.17012
[1-Me-4-(Me ₃ Si)-C ₆ H ₅] ⁺	-680.03582	-679.79360	-679.77990	-679.77896	-679.83379
[H(OEt ₂) ₂] ⁺	-467.19087	-466.90336	-466.88831	-466.88737	-466.94656
Me ₃ Si-H	-409.59062	-409.47114	-409.46363	-409.46268	-409.50147
Me ₃ Si-F	-508.81903	-508.70507	-508.69665	-508.69570	-508.73701
[Me ₃ Si-F-H] ⁺	-509.09183	-508.96911	-508.95898	-508.95804	-509.00386
[Me ₃ Si-F-SiMe ₃] ⁺	-917.59379	-917.36688	-917.34971	-917.34877	-917.41171
Me ₂ SiH ₂	-370.30422	-370.21358	-370.20783	-370.20689	-370.24134
MeSiH ₃	-331.01827	-330.95695	-330.95275	-330.95181	-330.98184
Me ₂ HSiF	-469.52956	-469.44412	-469.43761	-469.43666	-469.47362
Me ₂ SiF ₂	-568.76110	-568.68097	-568.67364	-568.67269	-568.71195
MeSiF ₃	-628.69906	-628.65275	-628.64654	-628.64560	-628.68270
Me ₂ SiFCN	-561.68782	-561.60188	-561.59336	-561.59242	-561.63460
Me ₃ SiCl	-869.09218	-868.97895	-868.97032	-868.96937	-869.01160
[Me ₃ Si-Cl-H] ⁺	-869.37085	-869.25015	-869.24019	-869.23925	-869.28447
[Me ₃ Si-Cl-SiMe ₃] ⁺	-1277.86074	-1277.63419	-1277.61698	-1277.61603	-1277.67806
Me ₃ SiBr	-2980.45204	-2980.33932	-2980.33047	-2980.32953	-2980.37313
[Me ₃ Si-Br-H] ⁺	-2980.73683	-2980.61684	-2980.60688	-2980.60593	-2980.65210
[Me ₃ Si-Br-SiMe ₃] ⁺	-3389.23237	-3389.00607	-3388.98874	-3388.98779	-3389.05062
[(Me ₃ Si)-C ₆ H ₆] ⁺	-640.75386	-640.53879	-640.52611	-640.52517	-640.57747
[C ₆ H ₇] ⁺	-232.29097	-232.17987	-232.17481	-232.17387	-232.20796
[1-Me-4-(H)-C ₆ H ₅] ⁺	-271.57984	-271.44119	-271.43441	-271.43346	-271.47218
[H ₃] ⁺	-1.33526	-1.31468	-1.31185	-1.31090	-1.32761
[Me ₃ Si-H ₂] ⁺	-409.88597	-409.76077	-409.75152	-409.75058	-409.79346
Me ₃ Si-O-SiMe ₃	-893.25236	-893.02443	-893.00789	-893.00695	-893.06801
Stearinsäure C ₁₇ H ₃₅ COOH	-857.18620	-856.66602	-856.63990	-856.63895	-856.72931
Stearat C ₁₇ H ₃₅ COO ⁻	-856.62274	-856.11697	-856.09186	-856.09092	-856.17859
H ₂	-1.16740	-1.15728	-1.15492	-1.15397	-1.16877
Cl ⁻	-460.102305	-460.10231	-460.10089	-460.09995	-460.11733
Na ⁺	-161.97018	-161.97018	-161.96877	-161.96782	-161.98461
[Ph ₃ C] ⁺	-732.02721	-731.74460	-731.73015	-731.72920	-731.78674
Ph ₃ C-Cl	-1192.30859	-1192.02552	-1192.00948	-1192.00853	-1192.07065
Ph ₃ C-H	-732.87553	-732.58276	-732.56782	-732.56688	-732.62749

Tabelle 10: Reaktionsenthalpien ausgewählter Reaktionen. (PBE0/6-31++G(d,p)/GD3BJ, in kcal·mol⁻¹)

Reaktion	ΔE_{tot}	ΔH_{298}	ΔG_{298}
$\text{H-C(CN)}_3 \rightarrow \text{HN=C=C(CN)}_2$	1.72697	1.46586	1.58007
$\text{Me}_3\text{SiCN} \rightarrow \text{Me}_3\text{SiNC}$	3.51462	3.28125	3.24171
$\text{H-N(CN)}_2 \rightarrow \text{NCNCN-H}$	-0.32398	-2.90913	0.15499
$\text{Na}^+[\text{N(CN)}_2]^- + \text{Me}_3\text{Si-Cl} \rightarrow \mathbf{8} + \text{NaCl}$	-102.90911	-102.43402	-92.97808
$\mathbf{8} + \text{B(C}_6\text{F}_5)_3 \rightarrow \text{Me}_3\text{Si-N(CN-B(C}_6\text{F}_5)_3)\text{CN}$	-23.38646	-21.24935	-10.06588
$\mathbf{8} + 2 \text{B(C}_6\text{F}_5)_3 \rightarrow \text{Me}_3\text{Si-N(CN-B(C}_6\text{F}_5)_3)_2$	-43.21809	-39.60903	-14.12398
$\text{HCN} + [\text{Me}_3\text{Si}]^+ \rightarrow [\text{Me}_3\text{Si-C(=N)H}]^+$	-43.44443	-39.47725	-31.41375
$\text{HCN} + [\text{Me}_3\text{Si}]^+ \rightarrow [\text{H-C}\equiv\text{N-SiMe}_3]^+$	-43.44575	-39.47349	-31.42505
$\text{HCN} + [\text{Me}_3\text{Si}]^+ \rightarrow [\text{C=N(-SiMe}_3)\text{H}]^+$	0.33321	3.31011	10.30998
$2 \text{HCN} + [\text{Me}_3\text{Si}]^+ \rightarrow [\text{Me}_3\text{Si-N}\equiv\text{C-H}\cdot\text{N}\equiv\text{CH}]^+$	-60.98859	-55.79940	-39.49670
$2 \text{HCN} + [1\text{-Me-4-(Me}_3\text{Si)-C}_6\text{H}_5]^+ \rightarrow$ $[\text{Me}_3\text{Si-N}\equiv\text{C-H}\cdot\text{N}\equiv\text{CH}]^+ + \text{Toluol}$	-22.22890	-20.37586	-15.07654
$\text{HN}_3 + [\text{Me}_3\text{Si}]^+ \rightarrow [\text{Me}_3\text{Si-N(-H)NN}]^+$	-42.23377	-38.48139	-28.33017
$\text{HN}_3 + [\text{Me}_3\text{Si}]^+ \rightarrow \text{cis-[H-NNN-SiMe}_3]^+$	-30.89392	-26.85929	-18.83721
$\text{HN}_3 + [\text{Me}_3\text{Si}]^+ \rightarrow \text{trans-[H-NNN-SiMe}_3]^+$	-30.89392	-26.85929	-18.83784
$\text{Me}_3\text{Si-C}\equiv\text{N} + [\text{H(OEt}_2)_2]^+ \rightarrow [\text{Me}_3\text{Si-C}\equiv\text{N-H}]^+ + 2 \text{Et}_2\text{O}$	22.87661	21.60264	10.86658
$\text{Me}_3\text{Si-C}\equiv\text{N} + [\text{H(OEt}_2)_2]^+ \rightarrow [\text{Me}_3\text{Si-C(=N)H}]^+ + 2 \text{Et}_2\text{O}$	30.45448	29.26516	18.34650
$\text{Me}_3\text{Si-N}_3 + [\text{H(OEt}_2)_2]^+ \rightarrow \text{trans-[Me}_3\text{Si-NNN-H}]^+ + 2 \text{Et}_2\text{O}$	39.91306	38.69600	27.25399
$\text{Me}_3\text{Si-N}_3 + [\text{H(OEt}_2)_2]^+ \rightarrow \text{cis-[Me}_3\text{Si-NNN-H}]^+ + 2 \text{Et}_2\text{O}$	39.91306	38.69600	27.25462
$\text{Me}_3\text{Si-N}_3 + [\text{H(OEt}_2)_2]^+ \rightarrow [\text{Me}_3\text{Si-N(-H)NN}]^+ + 2 \text{Et}_2\text{O}$	28.57321	27.07390	17.76166
$[1\text{-Me-4-(Me}_3\text{Si)-C}_6\text{H}_5]^+ + \text{HCN} \rightarrow [\text{H-C}\equiv\text{N-SiMe}_3]^+ + \text{Toluol}$	-5.40970	-4.65298	-7.64871
$[1\text{-Me-4-(Me}_3\text{Si)-C}_6\text{H}_5]^+ + \text{HN}_3 \rightarrow [\text{Me}_3\text{Si-N(-H)NN}]^+ + \text{Toluol}$	-3.47408	-3.05785	-3.91001
$[\text{Me}_3\text{Si}]^+ + \text{Toluol} \rightarrow [1\text{-Me-4-(Me}_3\text{Si)-C}_6\text{H}_5]^+$	-74.50834	-69.89703	-58.40294
$\text{B(C}_6\text{F}_5)_3 + \text{HC(CN)}_3 \rightarrow \text{HC(CN-B(C}_6\text{F}_5)_3)\text{CN}_2$	-11.49033	-9.99685	1.14395
$2 \text{B(C}_6\text{F}_5)_3 + \text{HC(CN)}_3 \rightarrow \text{HC(CN-B(C}_6\text{F}_5)_3)_2\text{CN}$	-26.53612	-23.53474	3.71297
$3 \text{B(C}_6\text{F}_5)_3 + \text{HC(CN)}_3 \rightarrow \text{HC(CN-B(C}_6\text{F}_5)_3)_3^{[\text{a}]}$			
$2 \text{B(C}_6\text{F}_5)_3 + \text{HC(CN)}_3 + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \mathbf{2}$	-103.46490	-97.12153	-56.95276
$2 \text{B(C}_6\text{F}_5)_3 + \text{HC(CN)}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{Me} \rightarrow \mathbf{3}$	-105.27670	-99.00531	-58.50459
$2 \text{B(C}_6\text{F}_5)_3 + \text{HC(CN)}_3 + 1,2\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4 \rightarrow \mathbf{4}$	-106.24056	-100.03505	-58.05592
$2 \text{B(C}_6\text{F}_5)_3 + \text{HC(CN)}_3 + 1,3\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4 \rightarrow \mathbf{6-ArSN}$	-107.23704	-100.31304	-58.99091
$2 \text{B(C}_6\text{F}_5)_3 + \text{HC(CN)}_3 + 1,4\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4 \rightarrow \mathbf{5}$	-107.41745	-100.35885	-59.13838
$2 \text{B(C}_6\text{F}_5)_3 + \text{HC(CN)}_3 + 1,3,5\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3 \rightarrow \mathbf{7}$	-107.94042	-100.33312	-60.59796
$[\text{C(CN)}_3]^- + 3 \text{B(C}_6\text{F}_5)_3 \rightarrow [\text{C(CN-B(C}_6\text{F}_5)_3)_3]^-^{[\text{a}]}$			
$[\text{N(CN)}_2]^- + 2 \text{B(C}_6\text{F}_5)_3 \rightarrow [\text{N(CN-B(C}_6\text{F}_5)_3)_2]^-$	-99.48423	-96.39362	-72.31419
$\text{Na}^+ + \text{Ph}_3\text{C-Cl} \rightarrow [\text{Ph}_3\text{C}]^+ + \text{NaCl}$	-19.04083	-19.00664	-21.96597
$[\text{Ph}_3\text{C}]^+ + 2 \text{Me}_3\text{Si-H} \rightarrow [\text{Me}_3\text{Si-H-SiMe}_3]^+ + \text{Ph}_3\text{C-H}$	-16.00952	-13.92506	-4.96674
$\text{H-C(CN)}_3 \rightarrow \text{HN=C=C(CN)}_2$	1.72697	1.46586	1.58007

[a] Berechnung wegen Zeitüberschreitung nicht durchführbar.

5.3.1 Evaluation verschiedener Basissätze

Tabelle 11: Absolute Energien von HCN von verschiedenen Basissätzen. (PBE0-GD3BJ, in a.u.)

Basissatz	E_{tot}	E_0	E_{298}	H_{298}	G_{298}
6-31G(d,p)	-93.30983	-93.29323	-93.29070	-93.28975	-93.31260
6-31++G(d,p)	-93.31460	-93.29812	-93.29557	-93.29463	-93.31749
6-311++G(3df)	-93.34097	-93.32443	-93.32190	-93.32096	-93.34379
aug-cc-pVDZ	-93.32190	-93.30557	-93.30302	-93.30208	-93.32495
aug-cc-pVTZ	-93.34422	-93.32779	-93.32525	-93.32431	-93.34715
aug-cc-pVQZ	-93.35034	-93.33392	-93.33138	-93.33044	-93.35328

Tabelle 12: Absolute Energien von $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ von verschiedenen Basissätzen. (PBE0-GD3BJ, in a.u.)

Basissatz	E_{tot}	E_0	E_{298}	H_{298}	G_{298}
6-31G(d,p)	-408.65157	-408.54456	-408.53882	-408.53788	-408.57329
6-31++G(d,p)	-408.70853	-408.59914	-408.59376	-408.59282	-408.62744
6-311++G(3df)	-408.74997	-408.64135	-408.63596	-408.63501	-408.66962
aug-cc-pVDZ	-408.71894	-408.61078	-408.60533	-408.60439	-408.63911
aug-cc-pVTZ	-408.76915	-408.66065	-408.65525	-408.65431	-408.68894
aug-cc-pVQZ	-408.78223	-408.67371	-408.66648	-408.66554	-408.70747

Tabelle 13: Absolute Energien von $[\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{SiMe}_3]^+$ von verschiedenen Basissätzen. (PBE0-GD3BJ, in a.u.)

Basissatz	E_{tot}	E_0	E_{298}	H_{298}	G_{298}
6-31G(d,p)	-502.08875	-501.95728	-501.94738	-501.94643	-501.99114
6-31++G(d,p)	-502.09237	-501.96119	-501.95130	-501.95035	-501.99501
6-311++G(3df)	-502.16092	-502.03045	-502.02056	-502.01961	-502.06424
aug-cc-pVDZ	-502.10798	-501.97808	-501.96808	-501.96714	-502.01199
aug-cc-pVTZ	-502.18242	-502.05218	-502.04225	-502.04130	-502.08604
aug-cc-pVQZ	-502.20197	-502.07172	-502.06182	-502.06088	-502.10553

Tabelle 14: Reaktionsenthalpien^[a] (PBE0-GD3BJ, in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) von verschiedenen Basissätzen. Rechenzeit t relativ zu 6-31++G(d,p).

Basissatz	ΔE_{tot}	ΔE_0	ΔE_{298}	ΔH_{298}	ΔG_{298}	t
6-31G(d,p)	-79.91804	-74.98362	-73.95764	-74.55001	-66.05165	0.7
6-31++G(d,p)	-43.44575	-40.11982	-38.88174	-39.47349	-31.42505	1.0
6-311++G(3df)	-43.91870	-40.57978	-39.34171	-39.93408	-31.89380	3.0
aug-cc-pVDZ	-42.13369	-38.73491	-37.48240	-38.07414	-30.07653	2.1
aug-cc-pVTZ	-43.32564	-39.99746	-38.74683	-39.33857	-31.34724	23.6
aug-cc-pVQZ	-43.54583	-40.21959	-40.13300	-40.72537	-28.09862	311.6

[a] $\text{HCN} + [\text{Me}_3\text{Si}]^+ \rightarrow [\text{HCN}-\text{SiMe}_3]^+$

5.3.2 Quantenchemische Berechnung der pK_s Werte ausgesuchter Verbindungen

Um mit zuvor veröffentlichten Ergebnissen^[4,83] eine Vergleichbarkeit zu erhalten, wurden alle Berechnungen, in Gasphase und Lösung, mit der Methode M052X^[173] und dem Basissatz 6–31G+(d,p)^[138-148] durchgeführt. Dieses Theorieniveau wurde ebenfalls für die Parametrisierung des SMD-Modells^[174] verwendet, welches für die Berechnung der freien Lösungsenthalpie $\Delta G_{\text{solv}}^{\circ}$ benutzt wurde.

Säure (HB) und konjugierte Base (B:) wurden in der Gasphase (M052X/6–31+G(d,p)) und in Lösung (M052X/6–31+G(d,p)/SMD) optimiert. Die optimierten Strukturen wurden durch Frequenzanalysen als Minimum bestätigt.

Für die Berechnung der freien Dissoziationsenthalpie in der Gasphase $\Delta G_{\text{diss,gas}}^{\circ}$ (Gasphasenazidität) wurde die Summe der elektronischen und thermischen freien Enthalpie bei 298.15 K verwendet und nach Gleichung 2 berechnet. Dabei wurde für die freie Energie

$$\Delta G_{\text{diss,gas}}^{\circ} = G_{298}(\text{H}^+) + G_{298}(\text{B:}) - G_{298}(\text{HB})$$

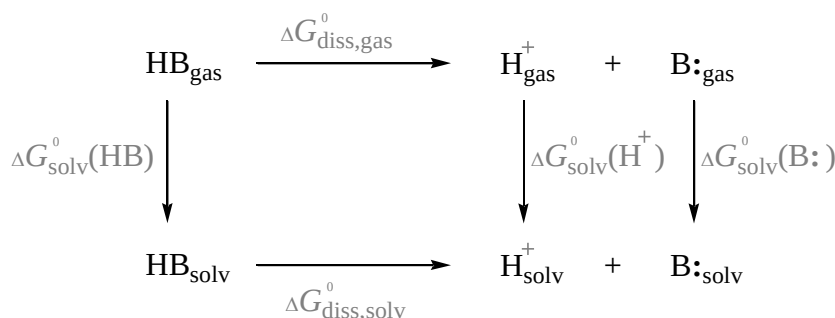
(Gleichung 2.)

des Protons in der Gasphase $-6.28 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ berechnet.^[175] Die (Gasphasen-) pK_s -Werte wurden nach Gleichung 3 berechnet. Als Grundlage zur Berechnung der freien Dissoziationsenthalpie in Lösung $\Delta G_{\text{diss,solv}}^{\circ}$ wurde der thermodynamische Zyklus in Schema 24

$$pK_s = \frac{\Delta G_{\text{diss}}^{\circ}}{RT} \log(e)$$

(Gleichung 3.)

verwendet. Dabei wurden, in Übereinstimmung mit dem SMD-Modell^[174,176] die freien Lösungsenthalpien $\Delta G_{\text{solv}}^{\circ}$ als Differenzen der SCF-Energien in Lösung und in der Gasphase,



Schema 24: Zyklus zur Berechnung der Änderung der freien Enthalpie in Lösung.^[177]

der jeweiligen Verbindung, berechnet. Die freie Dissoziationsenthalpie in Lösung, $\Delta G_{\text{diss,solv}}^{\circ}$, wird folglich nach Gleichung 4 berechnet. Der letzte Term steht für den Übergang von einem

$$\Delta G_{\text{diss,solv}}^{\circ} = \Delta G_{\text{diss,gas}}^{\circ} + \left[\Delta G_{\text{solv}}^{\circ}(\text{H}^{+}) + \Delta G_{\text{solv}}^{\circ}(\text{B:}) - \Delta G_{\text{solv}}^{\circ}(\text{HB}) \right] + RT \ln(24.5)$$

(Gleichung 4.)

Mol in der Gasphase ($p^{\circ} = 1013.25 \text{ Pa}$) zu einer Lösung ($c^{\circ} = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Für die freie Lösungsenthalpie des Protons $\Delta G_{\text{solv}}^{\circ}(\text{H}^{+})$ für verschiedene Lösungsmittel wurden die Werte aus Tabelle 15 berechnet. Auf diesem Niveau erhaltene Gasphasenaziditäten und $\text{p}K_{\text{s}}$ -Werte für ausgewählte Säuren in verschiedenen Lösungsmitteln sind in Tabelle 16 dargestellt.

Tabelle 15: Für die Berechnung herangezogene Werte für die freie Lösungsenthalpie des Protons $\Delta G_{\text{solv}}^{\circ}(\text{H}^{+})$ in verschiedenen Lösungsmitteln (in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Lösungsmittel	$\Delta G_{\text{solv}}^{\circ}(\text{H}^{+})$	Ref.
H ₂ O	−265.9	[175]
MeCN	−251.9	[177]
1,2-Dichlorethan (DCE)	−268.9	[177]
Et ₂ O	−242.0	[178]
MeC ₆ H ₅	−219.8	[178]

Tabelle 16: Säuren mit theoretischen Gasphasenaziditäten und $\text{p}K_{\text{s}}$ -Werten in verschiedenen Lösungsmitteln.

Säure	Gasphasen- azidität	$\text{p}K_{\text{s}}$ H ₂ O	$\text{p}K_{\text{s}}$ MeCN	$\text{p}K_{\text{s}}$ 1,2-DCE ^[a]	$\text{p}K_{\text{s}}$ Et ₂ O	$\text{p}K_{\text{s}}$ MeC ₆ H ₅
HCl	235.84	−3.8	7.3	−1.3	24.0	48.7
HCN	249.18	10.9	21.4	15.9	37.8	62.6
HN ₃	244.03	6.8	18.5	11.7	34.5	58.8
[H-C≡N-H] ⁺	117.43	−23.5	−13.4	−25.9	−13.1	−10.2
[H ₂ NNN] ⁺	126.45	−15.6	−5.3	−17.4	−8.8	−2.5
H-C(CN) ₃	210.97	−7.7	2.8	−4.2	14.3	34.9
H-N(CN) ₂	217.70	−6.7	4.9	−2.2	17.6	39.2
[Me ₃ Si-N≡C-H] ⁺	146.42	−7.5	1.7	−8.4	1.2	9.8
[Me ₃ Si-C≡N-H] ⁺	138.78	−17.3	−6.8	−19.2	−7.1	1.4
[Me ₃ Si-N(-H)NN] ⁺	142.02	−12.3	−2.3	−13.2	−2.9	6.5
HC(CN)(CN-BF ₃) ₂	187.05	−23.6	−14.1	−28.3	−7.6	9.8

[a] Relativ zu $\text{p}K_{\text{s}}$ -Wert von Pikrinsäure in 1,2-DCE.

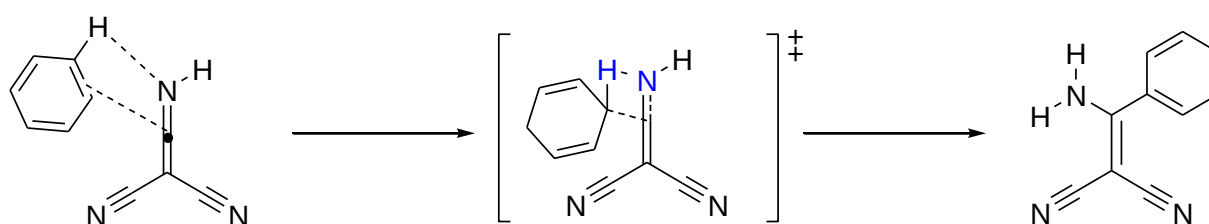
Tabelle 17: Berechnete freie Gasphasenenthalpien und freie Enthalpien in Lösung G_{298}° der Säuren und konjugierten Basen zur Berechnung der Werte aus Tabelle 16 (M052X/6–31+G(d,p)/SMD, in a.u.).

Säuren / Konjugierte Basen	$G_{(\text{gas})}^{\circ}$	$G_{(\text{solv}, \text{H}_2\text{O})}^{\circ}$	$G_{(\text{solv}, \text{MeCN})}^{\circ}$	$G_{(\text{solv}, \text{Toluol})}^{\circ}$	$G_{(\text{solv}, \text{Et}_2\text{O})}^{\circ}$	$G_{(\text{solv}, \text{DCE})}^{\circ}$
HCl	–460.78157	–460.78508	–460.78790	–460.78567	–460.78682	–460.78746
Cl^-	–460.25909	–460.36258	–460.36355	–460.32250	–460.34206	–460.35627
HCN	–93.41780	–93.42181	–93.42552	–93.42023	–93.42282	–93.42421
CN^-	–92.86634	–92.96739	–92.97061	–92.92704	–92.94799	–92.96257
$\text{H-C}(\text{CN})_3$	–317.15464	–317.16674	–317.17201	–317.16066	–317.16592	–317.16922
$[\text{C}(\text{CN})_3]^-$	–316.68620	–316.75275	–316.75741	–316.72762	–316.74229	–316.75191
$\text{H-N}(\text{CN})_2$	–240.97041	–240.98118	–240.99647	–240.98761	–240.99178	–240.99422
$[\text{N}(\text{CN})_2]^-$	–240.48734	–240.56510	–240.57742	–240.54525	–240.56095	–240.57134
HN_3	–164.76198	–164.77084	–164.76514	–164.75983	–164.76282	–164.76365
N_3^-	–164.22170	–164.32530	–164.31658	–164.27492	–164.29532	–164.30870
Me_3SiN_3	–573.34848	–573.35155	–573.35247	–573.34636	–573.34933	–573.34970
$[\text{Me}_3\text{Si-N}(-\text{H})\text{NN}]^+$	–573.66709	–573.75554	–573.75595	–573.71773	–573.73568	–573.74744
$\text{Me}_3\text{Si-CN}$	–501.99494	–501.99635	–502.00325	–501.99873	–502.00120	–502.00246
$[\text{Me}_3\text{Si-C}\equiv\text{N-H}]^+$	–502.30652	–502.38955	–502.39684	–502.35906	–502.37846	–502.39041
$[\text{H-C}\equiv\text{N-H}]^+$	–93.68297	–93.80153	–93.80487	–93.75522	–93.78694	–93.79582
$[\text{H}_2\text{NNN}]^+$	–165.04676	–165.16773	–165.16205	–165.11165	–165.13625	–165.15244
$\text{Me}_3\text{Si-NC}$	–501.99359	–501.98937	–502.00055	–501.99741	–501.99937	–501.99987
$[\text{Me}_3\text{Si-N}\equiv\text{C-H}]^+$	–502.32176	–502.40388	–502.41259	–502.37604	–502.39470	–502.40624
$\text{HC}(\text{CN})(\text{CN-BF}_3)_2$	–966.28074	–966.29841	–966.30739	–966.28896	–966.29111	–966.30090
$[\text{C}(\text{CN})(\text{CN-BF}_3)_2]^-$	–965.86429	–965.91891	–965.92965	–965.90108	–965.91493	–965.92382

5.3.3 Exkurs zu der Berechnung eines möglichen Übergangszustands für die Reaktionen in Kapitel 3.3

Um die Reaktion besser verstehen zu können, wurde versucht Übergangszustände zu entwickeln. Der Reaktionsweg einer elektrophilen aromatischen Substitution durch einen Angriff des Ketenimin-Tautomer des Cyanoforms ergab sich, auf der Grundlage der zuvor durchgeführten quantenchemischen Rechnungen der Reaktionsenthalpien der möglichen Teilschritte der Reaktion, als besonders wahrscheinlich. Es wurde daher versucht, einen Übergangszustand für diese Reaktion durch quantenchemische Berechnungen zu bestimmen.

Um einen möglichen Übergangszustand zu determinieren wurden zuerst Berechnungen mit einem niedrigen Theorieniveau durchgeführt. Dazu wurden mit der HARTREE-FOCK-Methode^[179] und dem kleinen Basissatz 3-21G in der Gasphase Berechnungen durchgeführt.^[180-185] Auf diesem Theorieniveau wurde die Potentialhyperfläche einer möglichen Reaktion eines Benzol Moleküls mit dem Ketenimin-Tautomer des Cyanoforms berechnet (Schema 25). Hierzu wurde über den *opt=modredundant*-Befehl die Bindungslänge eines aromatischen Wasserstoffatoms hin zum Iminstickstoff in einem möglichen



Schema 25: Angenommene Reaktion eines Benzol Moleküls mit dem Ketenimin-Tautomer des Cyanoform über einen fiktiven Übergangszustand hin zum 1,1-Dicyano-2-phenyl-2-aminoethen. Die variierte Bindung ist blau hervorgehoben.

z Übergangszustand variiert (Schema 25, Mitte). Die Bindungslänge wurde in 15 Schritten um je 0.1 Å reduziert und ein Energieprofil erhalten (Abbildung 16). Die Struktur des auf der Potentialhyperfläche gefundenen Maximums wurde als Ausgangspunkt für die Berechnung des Übergangszustandes verwendet. Diese Struktur wurde mit dem *TS*-Befehl als Übergangszustand optimiert und eine anschließende Frequenzanalyse ergab eine negative imaginäre Schwingung, welche den Übergangszustand repräsentiert. Das Energieprofil ist in Abbildung 17 entlang der Reaktionskoordinate aufgetragen (Kurvenverlauf ist nur an drei Punkten angenähert). Die Aktivierungsenergie E_a ist mit $60.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ eine hohe Barriere für das Ablaufen der Reaktion. Jedoch muss hier der einfache Ansatz der Berechnungen

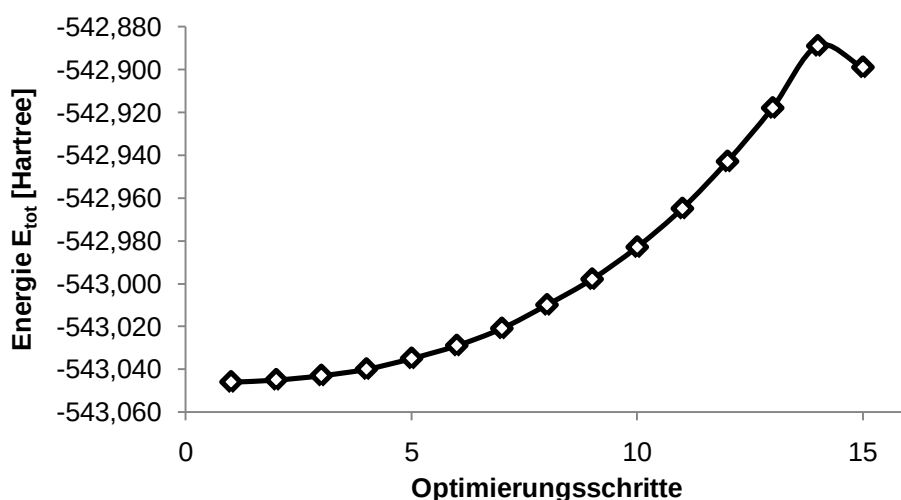


Abbildung 16: Ergebnis der Berechnung der Potentialhyperfläche für die Variation der Bindungslänge des aromatischen Wasserstoffatoms hin zum Iminstickstoff.

beachtet werden. Es wird angenommen, dass das Energieprofil des Reaktionsverlaufs durch die Bildung des Diboranaddukts des Dicyanoketenimin oder gar eine Koordination der LEWIS-Säure an das aromatische System, abgesenkt wird. Die Enthalpie der abgebildeten Reaktion beträgt dabei $-37.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ und die freie Reaktionsenthalpie $-24.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Der Energieunterschied von etwa $60 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ bzw. $40 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die berechneten Energien auf höherem Niveau (PBE0/6-31++G(d,p)), für die gleiche Reaktion (Kapitel 3.3.2.1), unterstützt die Annahme eines abgesenkten Energieprofils und somit einer geringeren Aktivierungsenergie über einen ähnlichen Übergangszustand.

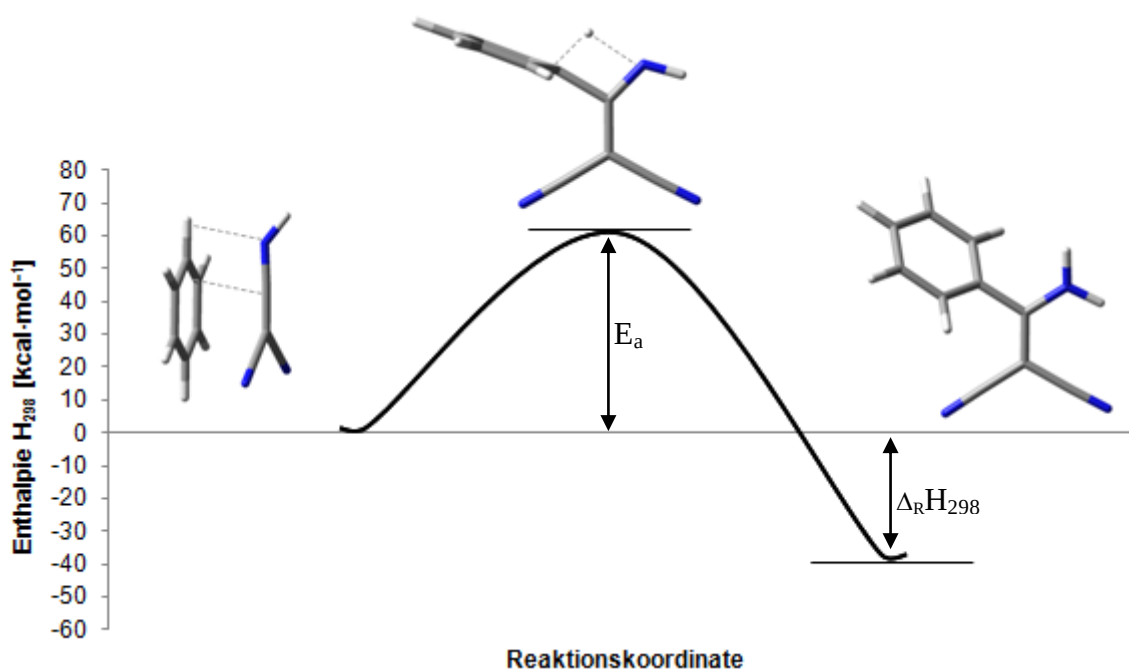


Abbildung 17: Reaktionskoordinate mit angedeutetem Energieprofil der Reaktion des Ketenimin-Tautomers mit Benzol ohne koordinierende LEWIS-Säure (HF/3-21G, in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Tabelle 18: Berechnete Energien der Verbindungen (HF/3-21G, in a.u.).

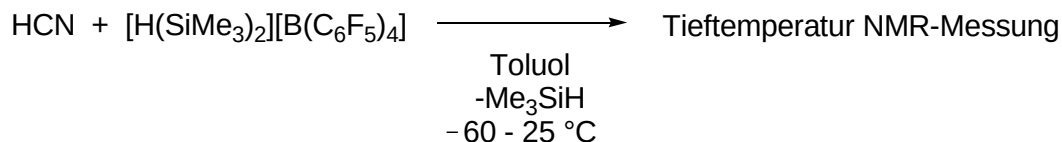
Verbindung	E_{tot}	E_0	E_{298}	H_{298}	G_{298}
H-N=C=C(CN) ₂	-313.56092	-313.51396	-313.50807	-313.50713	-313.54408
C ₆ H ₆	-229.41945	-229.31064	-229.30665	-229.30571	-229.33792
ÜZ	-542.88147	-542.72746	-542.71717	-542.71622	-542.76525
H ₂ N-(Ph-)C=C(CN) ₂	-543.04608	-542.88419	-542.87403	-542.87309	-542.92098

Tabelle 19: Berechnete Energien auf der Reaktionskoordinate (HF/3-21G, in kcal·mol⁻¹).

Reaktionskoordinate	ΔE_{tot}	ΔH_{298}	ΔG_{298}
Edukte → ÜZ (E_a)	62.05843	60.62558	73.26111
ÜZ → Produkt	-103.29697	-98.43553	-97.72205
Edukte – Produkte	-41.23854	-37.80996	-24.46095

5.4 Darstellung der Verbindungen

5.4.1 NMR-Versuch $[H(SiMe_3)_2][B(C_6F_5)_4] + HCN$



$[H(SiMe_3)_2][B(C_6F_5)_4]$ (150 mg, 0.18 mmol) wurde in einem YOUNG-Hahn NMR-Rohr vorgelegt und in 0.3 mL Toluol- d_8 gelöst. Das Gemisch wurde dreimal entgast. Eine Lösung aus HCN in d_8 -Toluol (488 mM, 344mg, 0.18 mmol) wurde vorgelegt, dreimal entgast und im Vakuum bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ in das NMR-Rohr kondensiert. Die festen Phasen wurden bei $-95\text{ }^\circ\text{C}$ aufgetaut, durchmischt und direkt NMR-Spektren aufgenommen bei -60 , -40 , -20 , 0 und $20\text{ }^\circ\text{C}$. Es wurde nach 4 h Lagerung bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ eine weitere Messung bei RT aufgenommen.

$-60\text{ }^\circ\text{C}$: ^1H NMR ($25\text{ }^\circ\text{C}$, Toluol- d_8 , 300.13 MHz): $\delta = -0.54 - 0.73$ (br, $(CH_3)_3Si-$), 1.03 (s, $(CH_3)_3SiH$), 2.08 (s, 3H, CD_2H Toluol), 4.25 (s, $(CH_3)_3SiH$), 6.99 (br s, 1H, *p-CH* Toluol), 7.06 (br s, 2H, *o-CH* Toluol), 7.14 (br s, 2H, *m-CH* Toluol). **^{11}B NMR** ($25\text{ }^\circ\text{C}$, Toluol- d_8 , 96.29 MHz): $\delta = -16.3$ (s, $[B(C_6F_5)_4]^-$, $\Delta_{1/2} = 66\text{ Hz}$). **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR** ($25\text{ }^\circ\text{C}$, Toluol- d_8 , 282.40 MHz): $\delta = -166.1$ (br, 8F, *m-CF*, $\Delta_{1/2} = 520\text{ Hz}$), -162.2 (br, 4F, *p-CF*, $\Delta_{1/2} = 321\text{ Hz}$), -156.6 (s, 1F, $(CH_3)_3SiF$), -132.2 (br, 8F, *o-CF*, $\Delta_{1/2} = 434\text{ Hz}$). **$^{29}\text{Si-INEPT}$ NMR** ($25\text{ }^\circ\text{C}$, Toluol- d_8 , 59.63 MHz): $\delta = -0.1$ (m, $Si(CH_3)_4$), -14.6 (m, $(CH_3)_3SiCNSi(CH_3)_3$), -17.5 (m, $(CH_3)_3SiCNSi(CH_3)_3$).

$-40\text{ }^\circ\text{C}$: ^1H NMR ($25\text{ }^\circ\text{C}$, Toluol- d_8 , 300.13 MHz): $\delta = -0.51 - 0.67$ (br, $(CH_3)_3Si-$), 0.93 (s, $(CH_3)_3Si-$), 1.16 (s, $(CH_3)_3SiH$), 2.08 (s, 3H, CD_2H Toluol), 4.21 (s, $(CH_3)_3SiH$), 6.98 (br s, 1H, *p-CH* Toluol), 7.05 (br s, 2H, *o-CH* Toluol), 7.13 (br s, 2H, *m-CH* Toluol). **^{11}B NMR** ($25\text{ }^\circ\text{C}$, Toluol- d_8 , 96.29 MHz): $\delta = -16.2$ (s, $[B(C_6F_5)_4]^-$, $\Delta_{1/2} = 62\text{ Hz}$). **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR** ($25\text{ }^\circ\text{C}$, Toluol- d_8 , 282.40 MHz): $\delta = -166.3$ (br, 8F, *m-CF*, $\Delta_{1/2} = 178\text{ Hz}$), -162.5 (br, 4F, *p-CF*, $\Delta_{1/2} = 154\text{ Hz}$), -156.7 (s, 1F, $(CH_3)_3SiF$), -132.1 (br, 8F, *o-CF*, $\Delta_{1/2} = 182\text{ Hz}$). **$^{29}\text{Si-INEPT}$ NMR** ($25\text{ }^\circ\text{C}$, Toluol- d_8 , 59.63 MHz): $\delta = -0.1$ (m, $Si(CH_3)_4$), -14.6 (m, $(CH_3)_3SiCNSi(CH_3)_3$), -17.7 (m, $(CH_3)_3SiCNSi(CH_3)_3$).

$-20\text{ }^\circ\text{C}$: ^1H NMR ($25\text{ }^\circ\text{C}$, Toluol- d_8 , 300.13 MHz): $\delta = -0.51 - 0.59$ (br, $(CH_3)_3Si-$), 0.90 (s, $(CH_3)_3Si-$), 1.21 (s, $(CH_3)_3SiH$), 1.31 (s, $(CH_3)_3Si-$), 2.08 (s, 3H, CD_2H Toluol), 4.17 (s, Me_3SiH), 6.98 (br s, 1H, *p-CH* Toluol), 7.03 (br s, 2H, *o-CH* Toluol), 7.11 (br s, 2H, *m-CH*

Toluol). **¹¹B NMR** (25 °C, Toluol-d₈, 96.29 MHz): $\delta = -16.2$ (s, [B(C₆F₅)₄][−], $\Delta_{1/2} = 98$ Hz). **¹⁹F{¹H} NMR** (25 °C, Toluol-d₈, 282.40 MHz): $\delta = -166.5$ (br, 8F, *m*-CF, $\Delta_{1/2} = 297$ Hz), -162.6 (br, 4F, *p*-CF, $\Delta_{1/2} = 251$ Hz), -156.8 (s, 1F, (CH₃)₃SiF), -132.1 (br, 8F, *o*-CF, $\Delta_{1/2} = 217$ Hz).

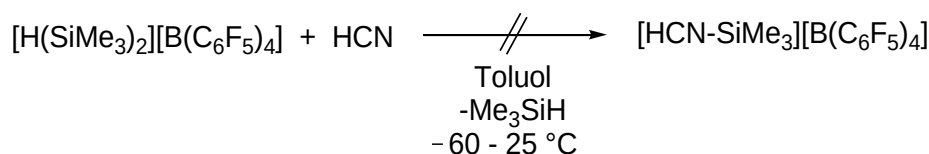
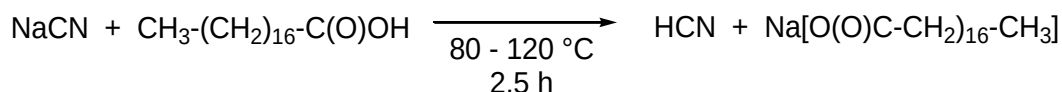
0 °C: **¹H NMR** (25 °C, Toluol-d₈, 300.13 MHz): $\delta = -0.17 - 0.29$ (br, (CH₃)₃Si-), 0.90 (br s, (CH₃)₃Si-), 1.21 (br s, (CH₃)₃SiH), 1.31 (s, (CH₃)₃Si-), 2.08 (s, 3H, CD₂H Toluol), 3.97 (s, Me₂SiH₂), 4.15 (s, Me₃SiH), 6.97 (br s, 1H, *p*-CH Toluol), 7.02 (br s, 2H, *o*-CH Toluol), 7.10 (br s, 2H, *m*-CH Toluol). **¹¹B NMR** (25 °C, Toluol-d₈, 96.29 MHz): $\delta = -16.2$ (s, [B(C₆F₅)₄][−], $\Delta_{1/2} = 48$ Hz). **¹⁹F{¹H} NMR** (25 °C, Toluol-d₈, 282.40 MHz): $\delta = -166.6$ (br, 8F, *m*-CF, $\Delta_{1/2} = 122$ Hz), -166.0 (br, *phenylisch* CF), -162.7 (br, 4F, *p*-CF, $\Delta_{1/2} = 128$ Hz), -162.0 (br, *phenylisch* CF), -156.9 (s, 1F, (CH₃)₃SiF), -132.0 (br, 8F, *o*-CF, $\Delta_{1/2} = 91$ Hz). **²⁹Si-INEPT NMR** (25 °C, Toluol-d₈, 59.63 MHz): $\delta = -0.3$ (m, Si(CH₃)₄), -14.8 (m, (CH₃)₃SiCNSi(CH₃)₃), -17.8 (m, (CH₃)₃SiCNSi(CH₃)₃).

20 °C: **¹H NMR** (25 °C, Toluol-d₈, 300.13 MHz): $\delta = -0.22 - 0.23$ (br, (CH₃)₃Si-), 0.88 (s, (CH₃)₃Si-), 1.21 (s, (CH₃)₃SiH), 1.76 (br, HCN), 2.08 (s, 3H, CD₂H Toluol), 3.57 (s, CH₃SiH₃), 3.90 (s, Me₂SiH₂), 4.12 (s, Me₃SiH), 4.46 (br, HCN-H), 6.97 (br s, 1H, *p*-CH Toluol), 7.01 (br s, 2H, *o*-CH Toluol), 7.09 (br s, 2H, *m*-CH Toluol). **¹¹B NMR** (25 °C, Toluol-d₈, 96.29 MHz): $\delta = -16.2$ (s, [B(C₆F₅)₄][−], $\Delta_{1/2} = 40$ Hz). **¹⁹F{¹H} NMR** (25 °C, Toluol-d₈, 282.40 MHz): $\delta = -166.8$ (br, 8F, *m*-CF, $\Delta_{1/2} = 118$ Hz), -166.2 (br, *phenylisch* CF), -162.9 (br, 4F, *p*-CF, $\Delta_{1/2} = 111$ Hz), -162.1 (br, *phenylisch* CF), -157.0 (s, 1F, (CH₃)₃SiF), -132.0 (br, 8F, *o*-CF, $\Delta_{1/2} = 71$ Hz). **²⁹Si-INEPT NMR** (25 °C, Toluol-d₈, 59.63 MHz): $\delta = -0.3$ (m, Si(CH₃)₄), -14.9 (m, (CH₃)₃SiCNSi(CH₃)₃), -18.0 (m, (CH₃)₃SiCNSi(CH₃)₃).

25 °C + 4 h: **¹H NMR** (25 °C, Toluol-d₈, 300.13 MHz): $\delta = -0.81 - 0.78$ (br, (CH₃)₃Si-), 0.89 (s, (CH₃)₃Si-), 1.23 (s, (CH₃)₃SiH), 1.42 (s, (CH₃)₃Si-), 1.68 (br, HCN, $\Delta_{1/2} = 115$ Hz), 2.08 (s, 3H, CD₂H Toluol), 3.05 (s, SiH₄), 3.89 (s, 1H, Me₂SiH₂), 4.11 (s, 1H, Me₃SiH), 4.34 (br, HCN·H, $\Delta_{1/2} = 80$ Hz), 6.90 (br, HCN·H, $\Delta_{1/2} = 117$ Hz), 6.97 (br s, 1H, *p*-CH Toluol), 7.01 (br s, 2H, *o*-CH Toluol), 7.03 (s, Toluol·HCN–Si), 7.09 (br s, 2H, *m*-CH Toluol). **¹¹B NMR** (25 °C, Toluol-d₈, 96.29 MHz): $\delta = -16.1$ (s, [B(C₆F₅)₄][−], $\Delta_{1/2} = 46$ Hz). **¹⁹F{¹H} NMR** (25 °C, Toluol-d₈, 282.40 MHz): $\delta = -166.8$ (br, 8F, *m*-CF, $\Delta_{1/2} = 145$ Hz), -162.9 (br, 4F, *p*-CF, $\Delta_{1/2} = 121$ Hz), -132.0 (br, 8F, *o*-CF, $\Delta_{1/2} = 113$ Hz). **²⁹Si-INEPT NMR** (25 °C, Toluol-d₈, 59.63 MHz): $\delta = -0.4$ (m, Si(CH₃)₄), 10.7 (m,

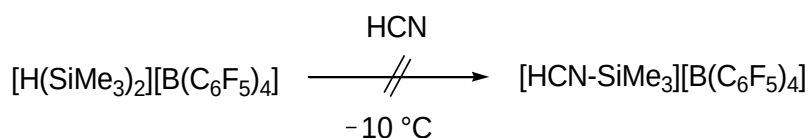
(CH₃)₃SiH), 30.8 (m, (CH₃)₃SiF), 35.4 (m), 37.4 (m, (CH₃)₂SiH₂), 54.1 (m, (CH₃)₂SiNCH·N), 56.4 (m, (CH₃)₂SiNCH).

5.4.2 Darstellungsversuche von [HCN–SiMe₃][B(C₆F₅)₄] mit [H(SiMe₃)₂][B(C₆F₅)₄]

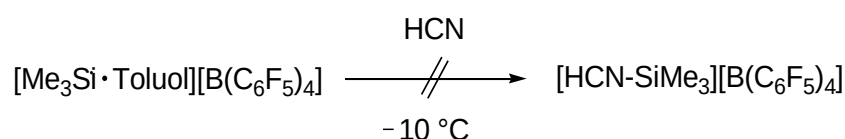


1. [H(SiMe₃)₂][B(C₆F₅)₄] (165 mg, 0.21 mmol) wurde in einem Schlenkkolben vorgelegt und in 2 mL Toluol gelöst. Dieser wurde mit einem weiteren Schlenkkolben über eine 90° Brücke verbunden, in welchem ein Feststoffgemisch aus Stearinsäure (232 mg, 0.81 mmol) und NaCN (22 mg, 0.40 mmol) vorgelegt wurde. Die Apparatur wurde dreimal entgast. Das Feststoffgemisch wurde im Vakuum bei 80 °C für 1 h gerührt. Die Temperatur wurde auf 120 °C erhöht und weitere 1.5 h gerührt. Das dabei entstandene HCN wurde durch kontinuierliches kühlen mit flüssigem Stickstoff auf die [H(SiMe₃)₂][B(C₆F₅)₄]-Lösung kondensiert. Nachdem die Gasentwicklung abgeschlossen war, wurde der Reaktionskolben bei –196 °C entfernt, langsam auf –40 °C erwärmt und 4 d gelagert. Es bildeten sich zwei Phasen und nadelförmige Kristalle, welche über die Zellbestimmung als [Toluol·SiMe₃][B(C₆F₅)₄] identifiziert werden konnten.^[43]

Durch Zugabe von 1 mL 1,2-Dichlorbenzol und erwärmen auf 0 °C für 15 min lösten sich die Phasen. Nach 4 d bei –80 °C konnten erneut nadelförmige Kristalle durch Zellbestimmung als [Toluol·SiMe₃][B(C₆F₅)₄] identifiziert werden.



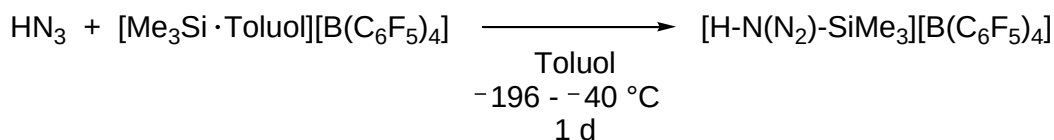
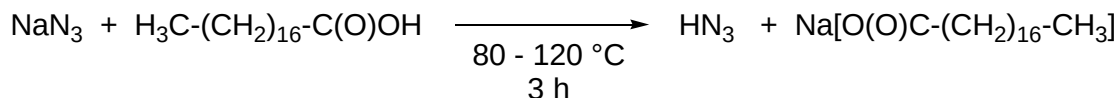
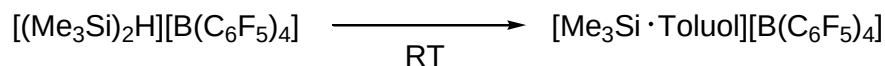
2. Zu $[\text{H}(\text{SiMe}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (160 mg, 0.20 mmol) wurden bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ pure HCN (0.2 mL, 0.29 g, 11 mmol) mit einer vorgekühlten Spritze ($0\text{ }^\circ\text{C}$) zugegeben. Die Suspension ruhte für 20 min bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ und die Bildung von nadelförmigen Kristallen wurde beobachtet. Die Kristalle konnten durch Röntgenstrukturanalyse als $[\text{Me}_3\text{SiCNSiMe}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**K2**) identifiziert werden.^[1]



3. $[\text{H}(\text{SiMe}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (191 mg, 0.23 mmol) wurde in 3 mL Toluol gelöst und auf $-10\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Nach 30 min bildete sich $[\text{Toluol} \cdot \text{SiMe}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ als kristalliner Feststoff. Der Überstand wurde abgenommen und der Feststoff mit *n*-Pentan ($3 \times 1\text{ mL}$) gewaschen. Das $[\text{Toluol} \cdot \text{SiMe}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ wurde in 0.4 mL Toluol suspendiert, auf $-10\text{ }^\circ\text{C}$ heruntergekühlt und pure HCN (0.1 mL, 0.16 g, 6 mmol) mit einer vorgekühlten Spritze ($0\text{ }^\circ\text{C}$) zugegeben.

Die Suspension ruhte für 4 h bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ und wurde anschließend mit 1 mL *n*-Pentan überschichtet. Nach 1 h bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ konnte die Bildung von farblosen nadelförmigen Kristallen beobachtet werden. Das Lösungsmittel wurde mit einer Spritze bis kurz über den kristallinen Rückstand entfernt. Durch Röntgenstrukturanalyse konnte die Verbindung als eine neue Modifikation von $[\text{Me}_3\text{SiCNSiMe}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**K1**) identifiziert werden.^[1]

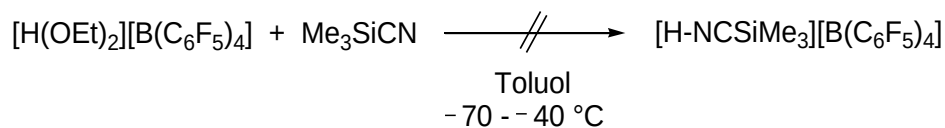
5.4.3 Darstellungsversuche von $[H-N(N_2)-SiMe_3][B(C_6F_5)_4]$ mit $[H(SiMe_3)_2][B(C_6F_5)_4]$



$[H(SiMe_3)_2][B(C_6F_5)_4]$ (163 mg, 0.20 mmol) wurde in einem Schlenkkolben vorgelegt und in 1.5 mL Toluol gelöst. Dieser wurde mit einem weiteren Schlenkkolben über eine 90° Brücke verbunden, in welchem ein Feststoffgemisch aus Stearinsäure (232 mg, 0.81 mmol) und NaN_3 (25 mg, 0.40 mmol) vorgelegt wurde. Die Apparatur wurde dreimal entgast. Das Feststoffgemisch wurde im Vakuum bei 80 °C für 1.5 h gerührt. Die Temperatur wurde auf 120 °C erhöht und weitere 1.5 h gerührt. Das dabei entstandene HN_3 wurde durch kontinuierliches kühlen mit flüssigem Stickstoff auf die $[H(SiMe_3)_2][B(C_6F_5)_4]$ -Lösung kondensiert. Nachdem die Gasentwicklung abgeschlossen war, wurde der Reaktionskolben bei -196 °C entfernt, langsam auf -40 °C erwärmt und 1 d gelagert. Es bildeten sich zwei Phasen und nadelförmige Kristalle, welche über die Zellbestimmung als $[Toluol \cdot SiMe_3][B(C_6F_5)_4]$ identifiziert werden konnten.^[43]

Durch Zugabe von 1 mL 1,2-Dichlorbenzol und erwärmen auf 0 °C für 15 min lösten sich die Phasen. Nach 14 d bei -80 °C konnten erneut nadelförmige Kristalle durch Zellbestimmung als $[Toluol \cdot SiMe_3][B(C_6F_5)_4]$ identifiziert werden.

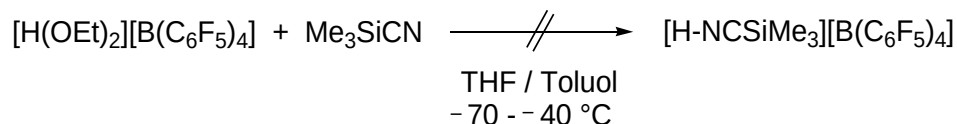
5.4.4 Darstellungsversuche von $[H-NCSiMe_3][B(C_6F_5)_4]$ mit $[H(OEt)_2][B(C_6F_5)_4]$



1. $[H(OEt)_2][B(C_6F_5)_4]$ (103 mg, 0.125 mmol) wurde vorgelegt und auf -50 °C gekühlt. Eine Lösung aus Me_3SiCN in Toluol wurde auf -50 °C gekühlt und 1 mL (126 mM, 12.5 mg,

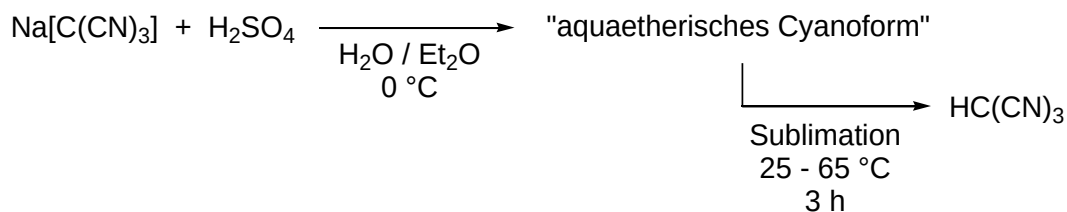
0.125 mmol) zum Feststoff hinzugegeben. Das vorher farblose $[\text{H}(\text{OEt})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ färbte sich bei der Zugabe auf der Oberfläche schwarz. Die Suspension wurde über 1.5 h von $-50\text{ }^\circ\text{C}$ bis $0\text{ }^\circ\text{C}$ aufgetaut. Es bildete sich ein feiner schwarzer Feststoff aus. Es wurden 0.2 mL THF hinzugefügt und die Suspension wurde auf RT erwärmt. Eine Trübung von gelb bis braun wurde beobachtet. Die braune Suspension wurde auf $70\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Der feine Feststoff ging in Lösung und die Suspension wurde vollständig opak. Durch das Abkühlen auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ für 24 h schlug sich ein feiner schwarzer Feststoff ab. Feststoff und Suspension wurden NMR-Spektroskopisch untersucht.

^1H NMR ($25\text{ }^\circ\text{C}$, Toluol- d_8 , 500.13 MHz): $\delta = 0.02$ (s, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 1.02 (t, 6H, CH_3 Et₂O, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$), 1.46 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$ THF), 2.11 (s, 3H, CH_3 Toluol), 3.21 (t, 4H, CH_2 Et₂O, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$), 3.48 (m, 4H, $\alpha\text{-CH}_2$ THF), 6.91-6.96 (m, 3H, *o*- & *p*-CH Toluol), 7.01-7.05 (m, 2H, *m*-CH Toluol). **^{11}B NMR** ($25\text{ }^\circ\text{C}$, Toluol- d_8 , 160.46 MHz): $\delta = -16.2$ (br, $\Delta_{1/2} = 22\text{ Hz}$). **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR** ($25\text{ }^\circ\text{C}$, Toluol- d_8 , 470.59 MHz): $\delta = -164.7$ (dm, 8F, *m*-CF, $^1J(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 245\text{ Hz}$), -156.9 (dm, 4F, *p*-CF, $^1J(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 244\text{ Hz}$), -135.2 (m, 8F, *o*-CF, $^1J(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 241\text{ Hz}$). **^{29}Si -INEPT NMR** ($25\text{ }^\circ\text{C}$, Toluol- d_8 , 99.36 MHz): $\delta = 7.2$ (m, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$).



2. $[\text{H}(\text{OEt})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (100 mg, 0.125 mmol) wurde vorgelegt und bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ in 1 mL THF gelöst. Eine Lösung aus Me_3SiCN in Toluol wurde auf $-70\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und 1 mL (126 mM, 12.5 mg, 0.125 mmol) zur Lösung hinzugegeben. Die Lösung färbte sich bei Zugabe grau. Das Gemisch wurde über 2 d langsam von $-70\text{ }^\circ\text{C}$ auf $40\text{ }^\circ\text{C}$ aufgetaut. Die Lösung wurde schwarz und vollständig opak. Der Ansatz wurde verworfen.

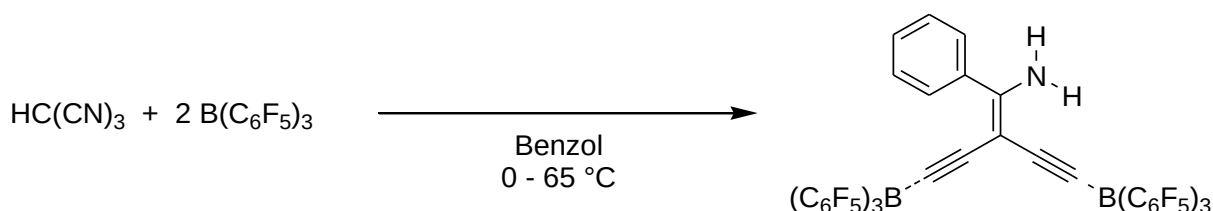
5.4.5 Synthese und Charakterisierung von $\text{HC}(\text{CN})_3$ (**1**)



$\text{Na}[\text{C}(\text{CN})_3]$ (880 mg, 7.74 mmol) wurde in 10 mL destilliertem H_2O gelöst und mit 10 mL Et_2O überschichtet. Das Phasensystem wurde auf 0 °C gekühlt und H_2SO_4 (konz. 95 %, 0.43 mL, 7.66 mmol) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 1 h gerührt bis sich, zwischen wässriger und ätherischer Phase, eine gelbliche dritte Phase bildete. Die wässrige Phase wurde mit einer Spritze entfernt und das Lösungsmittel der verbleibenden Phasen bei vermindertem Druck ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar, 0 °C) entfernt. Der Rückstand wurde in einer speziellen Apparatur über 3 h sublimiert ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) und in 10 °C schritten die Temperatur von 25-65 °C erhöht. Als Apparatur wurde an ein horizontales Verlängerungsrohr links der Kolben mit dem Rückstand und rechts ein Schlenkkolben mit P_4O_{10} und Anschluss zur Pumpe angeschlossen. Nach etwa 2 h bildeten sich erste farblose Kristalle im Krummrohr und Verlängerungsrohr ab. Nach etwa 3 h war die Sublimation abgeschlossen und es konnte **1** als farblose Kristalle gewonnen werden (58-112 mg, 0.6-1.2 mmol, 8-16 %).

C_4HN_3 (91.07 g·mol⁻¹).

5.4.6 Synthese und Charakterisierung von 2-(amino-phenyl-methylen)-malononitrill-di-tris(pentafluorophenyl)boran-Addukt (**2**)

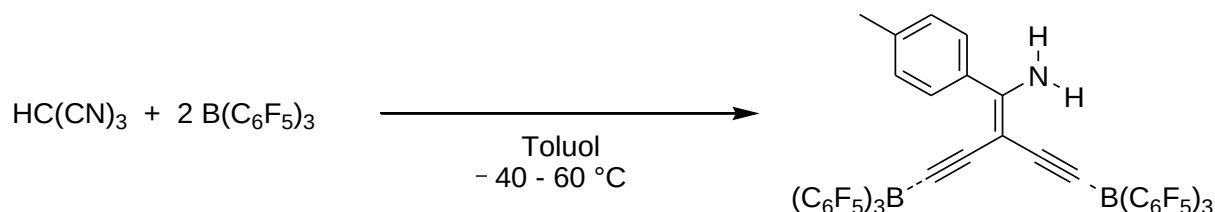


$\text{HC}(\text{CN})_3$ (15 mg, 0.17 mmol) und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (191 mg, 0.37 mmol) wurden vorgelegt mit einem Kältebad auf 0 °C temperiert. Das Feststoffgemisch wurde unter Rühren in 2 mL Benzol (2.25 g, 30 mmol) gelöst. Die Lösung verfärbte sich gelb, wurde für 5 min bei 0 °C gerührt und anschließend das Kältebad entfernt. Nach 20 min bei RT wurde das

Reaktionsgemisch auf 65 °C erwärmt und für 30 min gerührt. Anschließend wurde die Lösung gefiltert (G4) und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar, RT) entfernt. Der gelbe Rückstand wurde mit *n*-Hexan (3×2 mL) gewaschen und anschließend in 2 mL Toluol gelöst. Nach 24 h bei 5 °C konnten Einkristalle von **2** für die Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden. (119 mg, 0.10 mmol, 59 %)

$C_{48}H_7B_2F_{30}N$ (1189.15 g·mol⁻¹): **¹H NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 500.13 MHz): δ = 2.33 (s, CH₃ Toluol), 7.11-7.17 (m, *o*- & *p*-CH Toluol), 7.21-7.33 (m, *m*-CH Toluol), 7.25 (br s, *trans*-NH), 7.41 (br s, *cis*-NH), 7.52 (m, 2H, *m*-CH), 7.62 (m, 2H, *o*-CH), 7.74 (br s, 1H, *p*-CH). **¹¹B NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 160.46 MHz): δ = -10.0 (br, $\Delta_{1/2}$ = 330 Hz.). **¹³C{¹H} NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 125.76 MHz): δ = 47.0 (s, C=C-NH₂), 110.7 (s, CN), 115.1 (br s, C-B), 125.8 (s, *ipso*-C), 128.4 (s, Benzol), 128.7 (s, *m*-CH), 129.0 (s, *m*-CH), 129.5 (s, *o*-CH), 130.0 (s, *o*-CH), 137.0 (s, *p*-CH), 137.9 (dm, *m*-CF, $^1J(^{13}C-^{19}F)$ = 242 Hz), 148.6 (dm, *o*-CF, $^1J(^{13}C-^{19}F)$ = 249 Hz), 179.3 (s, C=C-NH₂). **¹⁹F{¹H} NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 470.59 MHz): δ = -164.7 (m, 6F, *m*-CF, $^1J(^{13}C-^{19}F)$ = 242 Hz), -164.2 (m, 6F, *m*-CF, $^1J(^{13}C-^{19}F)$ = 242 Hz), -157.7 (dm, 3F, *p*-CF, $^1J(^{13}C-^{19}F)$ = 248 Hz), -156.9 (dm, 3F, *p*-CF, $^1J(^{13}C-^{19}F)$ = 248 Hz), -135.2 (dm, 6F, *o*-CF, $^1J(^{13}C-^{19}F)$ = 251 Hz), -135.0 (dm, 6F, *o*-CF, $^1J(^{13}C-^{19}F)$ = 251 Hz). **IR** (ATR, 16 Scans, 25 °C, cm⁻¹): 575 (w), 618 (w), 678 (w), 699 (w), 711 (w), 740 (w), 773 (w), 797 (w), 868 (w), 971 (m), 1098 (m), 1286 (w), 1319 (w), 1381 (w), 1457 (s), 1517 (m), 1646 (w), 2230 (w), 2287 (w), 2860 (w), 2930 (w), 3379 (w), 3470 (w), 3569 (w), 3614 (w), 3678 (w). **RAMAN** (785, 632, 473 nm, cm⁻¹): Fluoreszenz.

5.4.7 Synthese und Charakterisierung von 2-(amino-1-(4-methylphenyl)-methylen)-malononitrill-di-tris(pentafluorophenyl)boran-Addukt (**3**)

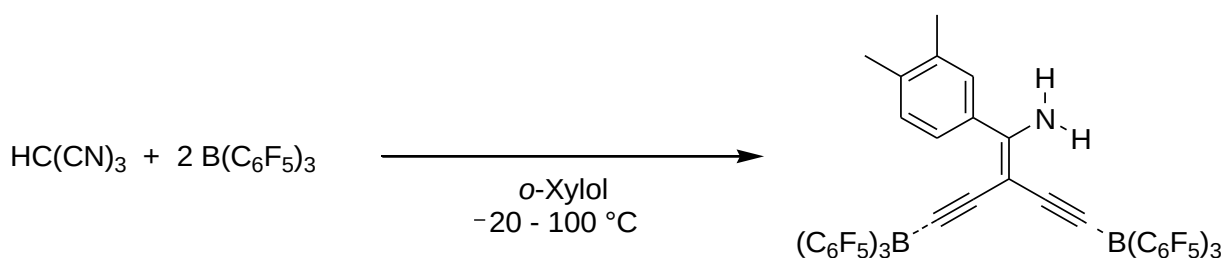


HC(CN)₃ (15 mg, 0.17 mmol) und B(C₆F₅)₃ (190 mg, 0.37 mmol) wurden vorgelegt und mit einem Kältebad auf -40 °C temperiert. Das Feststoffgemisch wurde unter Rühren in 2 mL Toluol (2.30 g, 25 mmol) gelöst, dabei färbte sich die Lösung gelb. Das Reaktionsgemisch

wurde über 1 h bis auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und anschließend das Kältebad entfernt. Die Lösung wurde für 20 min bei RT gerührt und anschließend auf $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Nach 1 h bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde auf RT abgekühlt. Anschließend wurde die Lösung gefiltert (G4) und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck ($1\cdot 10^{-3}$ mbar, RT) entfernt. Der gelbe Rückstand wurde mit *n*-Hexan ($3 \times 2\text{ mL}$) gewaschen und anschließend in 2 mL Toluol gelöst. Nach 24 h bei $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnten Einkristalle von **3** für die Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden. (114 mg, 0.10 mmol, 56 %)

$\text{C}_{49}\text{H}_9\text{B}_2\text{F}_{30}\text{N}$ ($1203.18\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): **^1H NMR** ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$, CD_2Cl_2 , 500.13 MHz): $\delta = 2.43$ (s, *p*- CH_3), 7.19 (br, *trans*-NH), 7.29-7.32 (m, *m*-CH), 7.32 (br, *cis*-NH), 7.50-7.53 (m, *o*-CH). **^{11}B NMR** ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$, CD_2Cl_2 , 160.46 MHz): $\delta = -10.1$ (br, $\Delta_{1/2} = 380\text{ Hz}$). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR** ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$, CD_2Cl_2 , 125.76 MHz): $\delta = 21.5$ (s, *p*- CH_3), 45.6 (s, $\text{C}=\text{C}-\text{NH}_2$), 111.1 (s, CN), 115.2 (br s, C-B), 126.0 (s, *ipso*-C), 128.5 (s, *o*-CH), 131.6 (s, *m*-CH), 137.9 (dm, *m*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 255\text{ Hz}$), 141.9 (dm, *m*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 255\text{ Hz}$), 148.6 (dm, *o*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 245\text{ Hz}$), 149.8 (s, *p*-C), 179.0 (s, $\text{C}=\text{C}-\text{NH}_2$). **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR** ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$, CD_2Cl_2 , 470.59 MHz): $\delta = -164.2$ (m, 6F, *m*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 255\text{ Hz}$), -163.5 (br, 6F, *m*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 255\text{ Hz}$), -157.0 (dm, 3F, *p*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 255\text{ Hz}$), -156.2 (dm, 3F, *p*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 255\text{ Hz}$), -134.9 (dm, 6F, *o*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 245\text{ Hz}$), -134.8 (dm, 6F, *o*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 245\text{ Hz}$). **IR** (ATR, 16 Scans, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, cm^{-1}): 575 (m), 594 (W), 614 (m), 655 (W), 680 (m), 738 (m), 773 (m), 798 (m), 827 (W), 868 (W), 973 (s), 1101 (s), 1187 (w), 1286 (m), 1319 (w), 1381 (m), 1459 (s), 1517 (s), 1608 (W), 1647 (m), 2286 (m), 2317 (W), 2865 (W), 2931 (W), 3273 (W), 3378 (W), 3473 (W), 3689 (w). **RAMAN** (785, 632, 473 nm, cm^{-1}): Fluoreszenz.

5.4.8 Synthese und Charakterisierung von 2-(amino-1-(3,4-dimethylphenyl)-methylen)-malononitrill-di-tris(pentafluorophenyl)boran-Addukt (**4**)



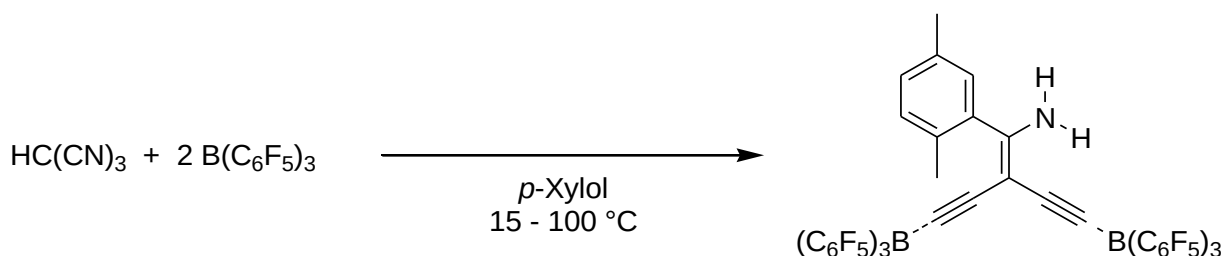
HC(CN)₃ (15 mg, 0.17 mmol) und B(C₆F₅)₃ (192 mg, 0.37 mmol) wurden vorgelegt und mit einem Kältebad auf –20 °C temperiert. Das Feststoffgemisch wurde unter Rühren in 2 mL *o*-Xylol (2.28 g, 21 mmol) gelöst, dabei färbte sich die Lösung orange. Das Reaktionsgemisch wurde über 1 h bis auf 0 °C erwärmt und anschließend das Kältebad entfernt. Die Lösung wurde für 15 min bei RT gerührt und anschließend auf 100 °C erwärmt. Nach 1 h bei 100 °C wurde auf RT abgekühlt. Die Lösung wurde bei 5 °C über Nacht gelagert und es konnten Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden.

Anschließend wurde die Lösung gefiltert (G4) und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck (1·10^{–3} mbar, RT) entfernt. Der gelbe Rückstand wurde mit *n*-Hexan (3 × 2 mL) gewaschen und **4** (124 mg, 0.10 mmol, 59 %) wurde als gelber Feststoff erhalten.

C₅₀H₁₁B₂F₃₀N (1217.20 g·mol^{–1}): ¹H NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 500.13 MHz): δ = 0.07 (s), 0.88 (s, CH₃ *n*-Hexan), 1.23-1.33 (m, CH₂ *n*-Hexan), 2.20 (s, 3H, *m*-CH₃), 2.33 (s, 3H, *p*-CH₃), 7.16 (br s, 1H, *trans*-NH), 7.29 (br s, 1H, *cis*-NH), 7.21-7.24 (m, 1H, *m*-C–H), 7.33-7.37 (m, 1H, *o*-C–H), 7.37-7.39 (m, 1H, *o*-C–H). ¹¹B NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 160.46 MHz): δ = –10.1 (br, Δ_{1/2} = 420 Hz.). ¹³C{¹H} NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 125.76 MHz): δ = 14.4 (s, CH₃ *n*-Hexan), 19.7 (s, *m*-CH₃), 20.4 (s, *p*-CH₃), 23.2 (s, CH₂ *n*-Hexan), 32.2 (s, CH₂ *n*-Hexan), 46.0 (s, C=C–NH₂), 111.3 (s, CN), 111.8 (s, CN), 115.4 (br s, C–B), 126.1 (s, *o*-CH), 126.5 (s, *ipso*-C), 129.1 (s, *m*-CH), 131.9 (s, *o*-CH), 137.9 (dm, *m*-CF, ¹J(¹³C–¹⁹F) = 251 Hz), 140.7 (s, *m*-C–CH₃), 141.0 (dm, *p*-CF, ¹J(¹³C–¹⁹F) = 248 Hz), 148.5 (dm, *o*-CF, ¹J(¹³C–¹⁹F) = 243 Hz), 148.5 (s, *p*-C–CH₃), 179.1 (s, C=C–NH₂). ¹⁹F{¹H} NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 470.59 MHz): δ = –164.3 (m, 6F, *m*-CF, ¹J(¹³C–¹⁹F) = 255 Hz), –163.7 (m, 6F, *m*-CF, ¹J(¹³C–¹⁹F) = 255 Hz), –157.1 (dm, 3F, *p*-CF, ¹J(¹³C–¹⁹F) = 247 Hz), –156.4 (dm, 3F, *p*-CF, ¹J(¹³C–¹⁹F) = 247 Hz), –135.0 (dm, 6F, *o*-CF, ¹J(¹³C–¹⁹F) = 247 Hz), –134.9 (dm, 6F, *o*-CF, ¹J(¹³C–¹⁹F) = 247 Hz). IR (ATR, 16 Scans, 25 °C, cm^{–1}): 540 (w), 575 (m), 592 (m), 618 (w), 680 (m), 740 (m), 746 (m), 773 (m), 796 (m), 827 (w), 868 (m), 975 (s), 1101 (s), 1288 (m), 1383 (m), 1461 (s),

1517 (s), 1571 (w), 1608 (w), 1647 (m), 2286 (m), 2319 (m), 2929 (w), 2962 (w), 3382 (w), 3473 (w), 3490 (w). **RAMAN** (785, 632, 473 nm, cm⁻¹): Fluoreszenz.

5.4.9 Synthese und Charakterisierung von 2-(amino-1-(2,5-dimethylphenyl)-methylen)-malononitrill-di-tris(pentafluorophenyl)boran-Addukt (**5**)



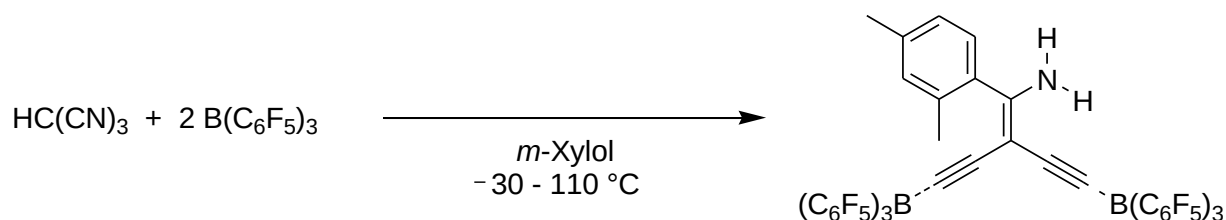
HC(CN)_3 (15 mg, 0.17 mmol) und $\text{B(C}_6\text{F}_5)_3$ (188 mg, 0.37 mmol) wurden vorgelegt und mit einem Wasserbad auf 15 °C temperiert. Das Feststoffgemisch wurde unter Rühren in 2 mL *p*-Xylol (2.33 g, 22 mmol) gelöst, dabei färbte sich die Lösung gelb. Das Reaktionsgemisch wurde 20 min gerührt und anschließend das Wasserbad entfernt. Die Lösung wurde für 20 min bei RT gerührt und anschließend auf 60 °C erwärmt. Nach 30 min bei 60 °C wurde auf 100 °C erwärmt und weiter 1 h gerührt. Die Lösung wurde mit 2 mL Dichlormethan versetzt, gefiltert (G4), und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar, RT) entfernt. Der gelbe Rückstand wurde mit *n*-Hexan (3×2 mL) gewaschen und anschließend mittels multinuklearer NMR-Spektroskopie untersucht. Der Rückstand wurde in 1.5 mL CH_2Cl_2 gelöst und bei -20 °C für 48 h gelagert. Es wurde die Bildung eines farblosen Niederschlags beobachtet, welche sich als Zerfallsprodukte herausstellten.

Bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung muss ein Fehler unterlaufen sein, da die gemessenen Verschiebungen denen von **6** exakt gleichen. Die angegebenen Verschiebungen sind ausschließlich zur Vollständigkeit angefügt.

$\text{C}_{50}\text{H}_{11}\text{B}_2\text{F}_{30}\text{N}$ (1217.20 g·mol⁻¹): **¹H NMR** (25 °C, CD_2Cl_2 , 500.13 MHz): δ = 2.30 (s, 3H, *p*-CH₃), 2.31 (s, CH₃ Toluol), 2.37 (s, 3H, *o*-CH₃), 7.04-7.22 (m, 2H, *o*-C-H & 5-*m*-C-H), 7.21 (m, 1H, 3-*m*-C-H), 7.53 (br s, 1H, *cis*-NH). **¹¹B NMR** (25 °C, CD_2Cl_2 , 160.46 MHz): δ = -10.9 (br, $\Delta_{1/2}$ = 550 Hz.). **¹³C{¹H} NMR** (25 °C, CD_2Cl_2 , 125.76 MHz): δ = 19.3 (s, CH₃ Toluol), 21.5 (s, *m*-CH₃), 21.7 (s, *p*-CH₃), 48.8 (s, C=C-NH₂), 111.3 (s, CN), 111.8 (s, CN), 115.0 (br s, C-B), 125.8 (s, *ipso*-C), 125.9 (s, *p*-CH Toluol), 128.3 (s, *m*-CH Toluol), 128.3 (s,

o-CH Toluol), 128.7 (s, *o*-CH), 129.6 (s, 3-*m*-CH), 133.5 (s, 5-*m*-CH), 136.6 (s, *ipso*-C Toluol), 137.9 (dm, *m*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 242$ Hz), 138.6 (s, *o*-C-CH₃), 141.2 (dm, *p*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 251$ Hz), 146.6 (s, *p*-C-CH₃), 148.6 (dm, *o*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 242$ Hz), 180.8 (s, C=C-NH₂). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 470.59 MHz): $\delta = -164.7$ (dm, 6F, *m*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 242$ Hz), -164.2 (dm, 6F, *m*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 242$ Hz), -157.7 (dm, 3F, *p*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 250$ Hz), -157.1 (dm, 3F, *p*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 250$ Hz), -135.1 (dm, 6F, *o*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 242$ Hz F), -134.9 (dm, 6F, *o*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 242$ Hz).

5.4.10 Synthese und Charakterisierung von 2-(amino-1-(2,4-dimethylphenyl)-methylen)-malononitrill-di-tris(pentafluorophenyl)boran-Addukt (6)

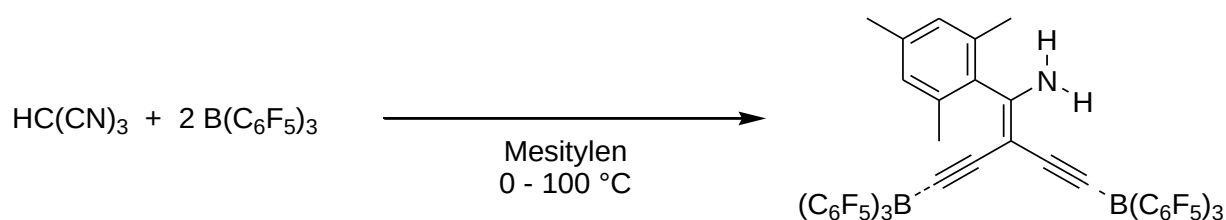


HC(CN)₃ (15 mg, 0.17 mmol) und B(C₆F₅)₃ (188 mg, 0.37 mmol) wurden vorgelegt und mit einem Kältebad auf -30 °C temperiert. Das Feststoffgemisch wurde unter Rühren in 2 mL *m*-Xylol (2.33 g, 22 mmol) gelöst, dabei färbte sich die Lösung gelb. Das Reaktionsgemisch wurde über 1 h bis auf etwa 0 °C erwärmt und anschließend das Kältebad entfernt. Die Lösung wurde für 20 min bei RT gerührt und anschließend auf 110 °C erwärmt. Nach 1 h bei 100 °C wurde auf RT abgekühlt. Anschließend wurde die Lösung gefiltert (G4) und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar, RT) entfernt. Der gelbe Rückstand wurde mit *n*-Hexan (3×2 mL) gewaschen und anschließend mittels multinuklearer NMR-Spektroskopie untersucht. Der Rückstand wurde in 1.5 mL CH₂Cl₂ gelöst und bei -20 °C für 48 h gelagert. Es wurde die Bildung eines farblosen Niederschlags beobachtet, welche sich als Zerfallsprodukte herausstellten.

C₅₀H₁₁B₂F₃₀N (1217.20 g·mol⁻¹): ^1H NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 500.13 MHz): $\delta = 2.30$ (s, 3H, *p*-CH₃), 2.31 (s, CH₃ Toluol), 2.37 (s, 3H, *o*-CH₃), 7.04-7.22 (m, 2H, *o*-C-H & 5-*m*-C-H), 7.21 (m, 1H, 3-*m*-C-H), 7.53 (br s, 1H, *cis*-NH). ^{11}B NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 160.46 MHz): $\delta = -10.9$ (br, $\Delta_{1/2} = 550$ Hz.). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 125.76 MHz): $\delta = 19.3$ (s, CH₃ Toluol), 21.5 (s, *m*-CH₃), 21.7 (s, *p*-CH₃), 48.8 (s, C=C-NH₂), 111.3 (s, CN), 111.8 (s, CN),

115.0 (br s, C-B), 125.8 (s, *ipso*-C), 125.9 (s, *p*-CH Toluol), 128.3 (s, *m*-CH Toluol), 128.3 (s, *o*-CH Toluol), 128.7 (s, *o*-CH), 129.6 (s, 3-*m*-CH), 133.5 (s, 5-*m*-CH), 136.6 (s, *ipso*-C Toluol), 137.9 (dm, *m*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 242 \text{ Hz}$), 138.6 (s, *o*-C-CH₃), 141.2 (dm, *p*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 251 \text{ Hz}$), 146.6 (s, *p*-C-CH₃), 148.6 (dm, *o*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 242 \text{ Hz}$), 180.8 (s, C=C-NH₂). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 470.59 MHz): $\delta = -164.7$ (m, 6F, *m*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 248 \text{ Hz}$), -164.2 (m, 6F, *m*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 248 \text{ Hz}$), -157.7 (dm, 3F, *p*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 250 \text{ Hz}$), -157.1 (dm, 3F, *p*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 250 \text{ Hz}$), -135.1 (dm, 6F, *o*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 248 \text{ Hz}$), -134.9 (dm, 6F, *o*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 248 \text{ Hz}$).

5.4.11 Synthese und Charakterisierung von 2-(amino-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-methylen)-malononitrill-di-tris(pentafluorophenyl)boran-Addukt (7)



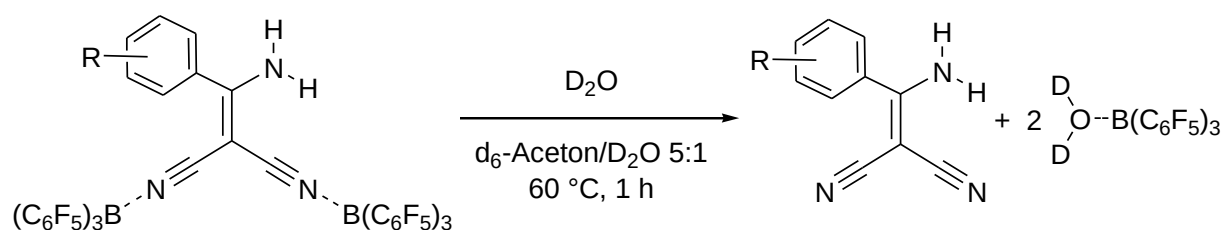
HC(CN)₃ (15 mg, 0.17 mmol) und B(C₆F₅)₃ (191 mg, 0.37 mmol) wurden vorgelegt und mit einem Kältebad auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ temperiert. Das Feststoffgemisch wurde unter Rühren in 2 mL Mesitylen (2.32 g, 19 mmol) gelöst, dabei färbte sich die Lösung orange. Das Reaktionsgemisch wurde über 1 h bis auf etwa $0\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und anschließend das Kältebad entfernt. Die Lösung wurde für 15 min bei RT gerührt und anschließend auf $100\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Nach 1.5 h bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ wurde auf RT abgekühlt. Die Lösung wurde bei $5\text{ }^\circ\text{C}$ über Nacht gelagert und es konnten Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden.

Anschließend wurde die Lösung gefiltert (G4) und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar, RT) entfernt. Der gelbe Rückstand wurde mit *n*-Hexan ($3 \times 2 \text{ mL}$) gewaschen und 7 (142 mg, 0.12 mmol, 67 %) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

C₅₂H₁₃B₂F₃₀N (1231.23 g·mol⁻¹): ^1H NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 500.13 MHz): $\delta = 2.20$ (s, 3H, *p*-CH₃), 2.24 (s, CH₃ Toluol), 2.37 (s, 3H, *o*-CH₃), 6.77 (s, 2H, *m*-CH), 6.90 (s, Mesitylen), 7.19 (br, 1H, *trans*-NH), 7.63 (br, 1H, *cis*-NH). ^{11}B NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 160.46 MHz): $\delta = -10.3$ (br, $\Delta_{1/2} = 460 \text{ Hz}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 125.76 MHz): $\delta = 19.1$ (s, CH₃ Toluol), 21.2 (s, *o*-CH₃), 21.5 (s, *o*-CH₃), 21.7 (s, *p*-CH₃), 110.1 (s, CN), 115.2 (br, C-B),

125.8 (s, *p*-CH Toluol), 125.9 (s, *ipso*-C), 127.4 (s, *m*-CH Toluol), 128.7 (s, *o*-CH Toluol), 129.5 (s, *m*-CH), 129.9 (s, *m*-CH), 135.3 (s, *ipso*-C Toluol), 137.9 (dm, *m*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 249$ Hz), 138.2 (s, *o*-C-CH₃), 138.5 (s, *o*-C-CH₃), 141.2 (dm, *p*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 255$ Hz), 144.3 (s, *p*-C-CH₃), 148.5 (dm, *o*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 249$ Hz), keine Signale für C=C-NH₂ und (C=C-NH₂). **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 470.59 MHz): $\delta = -164.2$ (m, 6F, *m*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 248$ Hz), -163.5 (m, 6F, *m*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 248$ Hz), -157.1 (dm, 3F, *p*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 254$ Hz), -156.1 (dm, 3F, *p*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 254$ Hz), -135.0 (dm, 6F, *o*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 250$ Hz), -134.8 (dm, 6F, *o*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 250$ Hz). **IR** (ATR, 16 Scans, 25 °C, cm⁻¹): 546 (w), 575 (w), 651 (m), 676 (m), 688 (m), 699 (m), 732 (m), 748 (m), 765 (m), 775 (m), 798 (m), 849 (w), 872 (m), 884 (m), 979 (s), 1101 (s), 1191 (w), 1286 (m), 1336 (w), 1383 (m), 1468 (s), 1517 (s), 1608 (w), 1645 (m), 2282 (m), 2317 (m), 3215 (m), 3240 (m), 3308 (m), 3411 (m). **RAMAN** (785, 632, 473 nm, cm⁻¹): Fluoreszenz.

5.4.12 Entfernung der koordinierenden B(C₆F₅)₃ mit D₂O



1. 2-(amino-1-(4-methylphenyl)-methylen)malononitrill-di-tris(pentafluorophenyl)boran-Addukt (**3**) (15 mg, 12.5 μmol) wurden in einem YOUNG-Hahn NMR-Rohr vorgelegt und in 0.5 mL d₆-Aceton gelöst. Zu der Lösung wurde D₂O (0.1 mL; 110 mg, 5.5 mmol) hinzugefügt und die Probe 1 h bei 60 °C erwärmt. Anschließend wurde die Probe NMR-spektroskopisch untersucht.

^1H NMR (25 °C, D₂O/d₆-Aceton, 500.13 MHz): $\delta = 2.30$ (br, *p*-CH₃), 7.25-7.32 (m, *m*-CH), 7.41-7.51 (m, *o*-CH). **^{11}B NMR** (25 °C, D₂O/d₆-Aceton, 160.46 MHz): $\delta = 4.5$ (br). **^{19}F NMR** (25 °C, D₂O/d₆-Aceton, 470.59 MHz): $\delta = -167.0$ (m, 6F, *m*-CF), -161.0 (dm, 3F, *p*-CF), -135.6 (dm, 6F, *o*-CF).

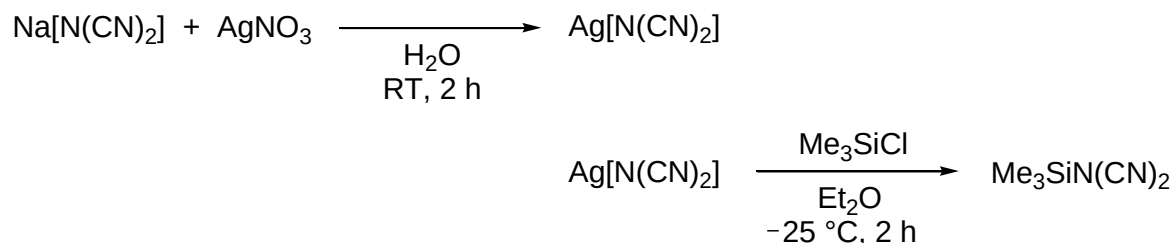
2. 2-(amino-1-(3,4-dimethylphenyl)-methylen)malononitrill-di-tris(pentafluorophenyl)-boran-Addukt (**4**) (15 mg, 12.3 μ mol) wurden in einem YOUNG-Hahn NMR-Rohr vorgelegt und in 0.5 mL d_6 -Aceton gelöst. Zu der Lösung wurde D_2O (0.1 mL; 110 mg, 5.5 mmol) hinzugefügt und die Probe 1 h bei 60 °C erwärmt. Anschließend wurde die Probe NMR-spektroskopisch untersucht.

^1H NMR (25 °C, D_2O/d_6 -Aceton, 500.13 MHz): δ = 2.23 (s, *m-CH*₃), 2.35 (s, *p-CH*₃), 7.34-7.39 (m, *m-CH*), 7.41-7.45 (m, *o-CH*), 7.45-7.49 (m, *o-CH*). ^{11}B NMR (25 °C, D_2O/d_6 -Aceton, 160.46 MHz): δ = 4.4 (br). $^{19}F\{^1H\}$ NMR (25 °C, D_2O/d_6 -Aceton, 470.59 MHz): δ = -166.9 (m, 6F, *m-CF*), -160.9 (dm, 3F, *p-CF*), -135.4 (dm, 6F, *o-CF*).

3. 2-(amino-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-methylen)malononitrill-di-tris(pentafluorophenyl)boran-Addukt (**7**) (15 mg, 12.2 μ mol) wurden in einem YOUNG-Hahn NMR-Rohr vorgelegt und in 0.5 mL d_6 -Aceton gelöst. Zu der Lösung wurde D_2O (0.1 mL; 110 mg, 5.5 mmol) hinzugefügt und die Probe 1 h bei 60 °C erwärmt. Anschließend wurde die Probe NMR-spektroskopisch untersucht.

^1H NMR (25 °C, D_2O/d_6 -Aceton, 500.13 MHz): δ = 2.23-2.36 (br m, *o-* & *p-CH*₃), 7.04 (m, *m-CH*). ^{11}B NMR (25 °C, D_2O/d_6 -Aceton, 160.46 MHz): δ = 4.5 (br). $^{19}F\{^1H\}$ NMR (25 °C, D_2O/d_6 -Aceton, 470.59 MHz): δ = -166.9 (dm, 6F, *m-CF*), -160.8 (m, 3F, *p-CF*), -135.6 (dm, 6F, *o-CF*).

5.4.13 Synthese und Charakterisierung von $Me_3SiN(CN)_2$ (**8**)

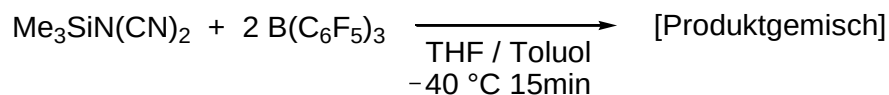


$Na[N(CN)_2]$ (135 mg, 1.5 mmol) und $AgNO_3$ (300 mg, 1.76 mmol) wurden in jeweils 5 mL H_2O gelöst und vereint. Die Lösung wurde 2 h bei RT gerührt und anschließend gefiltert (G4).

Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar, 60 °C) entfernt und es wurde ein farbloser Feststoff erhalten. Der Feststoff wurde in Et₂O (11 mL) suspendiert und die Suspension auf –30 °C gekühlt. Über eine Spritze wurde Me₃SiCl (165 mg, 1.5 mmol) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch 2 h bei –30 °C gerührt. Die Suspension wurde bei –40 °C filtriert (G4) und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar, –25 °C) entfernt. Es wurde **8** als farbloser Feststoff erhalten.

C₅H₉N₃Si (139.23 g·mol^{–1}): ¹H NMR (25 °C, THF-d₈, 250.13 MHz): δ = 0.05 (s, (CH₃)₃Si-), 0.35 (s, (CH₃)₃SiH, ²J(¹H-²⁹Si) = 7.48 Hz, ¹J(¹H-¹²C) = 60.3 Hz), 1.10 (t, 6H, CH₃ Et₂O, ³J(¹H-¹H) = 7.05 Hz), 3.36 (q, 4H, CH₂ Et₂O, ³J(¹H-¹H) = 7.05 Hz). ¹³C{¹H} NMR (25 °C, THF-d₈, 62.89 MHz): δ = –0.3 (s, (CH₃)₃SiN(CN)₂, ¹J(¹H-¹²C) = 60.3 Hz), 15.9 (s, CH₂, Et₂O), 66.5 (s, CH₃, Et₂O), 114.0 (br, (CH₃)₃SiN(CN)₂, Δ_{1/2} = 26 Hz). ¹⁴N{¹H} NMR (25 °C, THF-d₈, 18.08 MHz): δ = –243.2 (CN, Δ_{1/2} = 375 Hz). ²⁹Si-INEPT NMR (25 °C, THF-d₈, 59.69 MHz): δ = 7.3 (s, O(Si(CH₃)₃), 12.1 (s, (CH₃)₃SiN(CN)₂).

5.4.14 Reaktion von Me₃Si(CN)₂ mit B(C₆F₅)₃

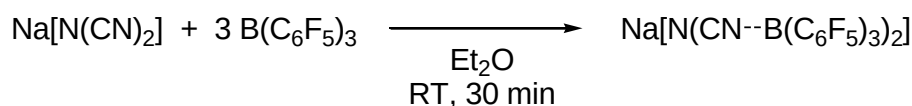


B(C₆F₅)₃ (1024 mg, 2.0 mmol) wurde in 0.7 mL THF und 0.1 mL Toluol bei –40 °C suspendiert. Zu der Suspension wurden Me₃SiN(CN)₂ (139 mg, 1.0 mmol) hinzugefügt. Die Suspension wurde 5 min bei –40 °C gerührt. Es bildete sich ein farbloser Feststoff aus. Es wurden 0.5 mL deuteriertes THF hinzugefügt und das Gemisch mit einer vorgekühlten Metallkanüle (–40 °C) in ein YOUNG-Hahn NMR-Rohr überführt. Die viskose Suspension wurde mittels multinuklearer NMR-Spektrometrie untersucht. Eine Aufarbeitung und Trennung der Reaktionsprodukte gelang durch den thermischen Zerfall nicht.

¹H NMR (25 °C, THF-d₈, 250.13 MHz): δ = 0.10 (s, (CH₃)₃Si), 0.48 (br, (CH₃)₃Si), 1.62 (br, β-CH₂ THF), 1.75 (br, β-CH₂ THF–B(C₆F₅)₃), 2.06 (br), 2.31 (s, CH₃ Toluol), 3.37 (br, α-CH₂ THF), 3.61 (br, α-CH₂ THF–B(C₆F₅)₃), 4.26 (br), 4.79 (br), 7.01–7.31 (m, o-, m- & p-CH Toluol). ¹¹B NMR (25 °C, THF-d₈, 80.25 MHz): δ = –20.1 (br, Δ_{1/2} = 460 Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (25 °C, THF- d_8 , 62.89 MHz): δ = -0.3 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 2.2 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 21.8 (s, CH_3 Toluol), 26.5 (s, $\beta\text{-CH}_2$ THF), 27.9 (s, $\beta\text{-CH}_2$ THF- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), 68.5 (s, $\alpha\text{-CH}_2$ THF), 71.5 (s, $\alpha\text{-CH}_2$ THF- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), 87.5 (br, CN), 90.2 (br, CN), 109.3 (br, CN), 117.0 (br, BC), 119.0 (br, BC) 126.2 (s, $p\text{-CH}$ Toluol), 129.1 (s, $m\text{-CH}$ Toluol), 129.9 (s, $o\text{-CH}$ Toluol), 136.3 (dm, $m\text{-CF}$, $^1J(^{13}\text{C}\text{-}^{19}\text{F}) = 248$ Hz), 138.6 (s, $ipso\text{-C}$ Toluol), 141.1 (dm, $p\text{-CF}$, $^1J(^{13}\text{C}\text{-}^{19}\text{F}) = 245$ Hz), 149.1 (dm, $o\text{-CF}$, $^1J(^{13}\text{C}\text{-}^{19}\text{F}) = 242$ Hz). **$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ NMR** (25 °C, THF- d_8 , 18.08 MHz): δ = keine Signale. **$^{29}\text{Si}\text{-IG}$ NMR** (25 °C, THF- d_8 , 59.69 MHz): δ = 16.1 (s).

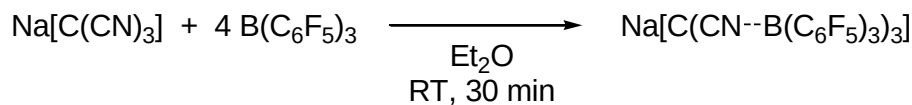
5.4.15 Synthese von $\text{Na}[\text{N}(\text{CN}\text{-}\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)_2]$ (**9**)



$\text{Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$ (45 mg, 0.51 mmol) und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (1102 mg, 2.15 mmol) wurden vorgelegt und in 50 mL Et_2O gelöst. Die Lösung wurde für 30 min bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar, 50 °C) entfernt und der farblose Rückstand in 20 mL n -Hexan suspendiert. Die Suspension wurde entgast und 1 h in einem Ultraschallbad beschallt. Das Lösungsmittel wurde über eine Fritte (G4) dekantiert und Rückkondensiert. Dies wurde sechsmal wiederholt. Nach der letzten Dekantation wurde das Lösungsmittel bei vermindertem Druck ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar, 50 °C) entfernt und **9** wurde als farbloser Feststoff (366 mg, 0.33 mmol, 66 %) erhalten.

$\text{C}_{38}\text{B}_2\text{F}_{30}\text{N}_3\text{Si}$ (1112.99 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$): **^1H NMR** (25 °C, CD_2Cl_2 , 500.13 MHz): δ = 1.22 (t, 6H, CH_3 Et_2O , $^3J(^1\text{H}\text{-}^1\text{H}) = 7.02$ Hz), 3.60 (q, 4H, CH_2 Et_2O , $^3J(^1\text{H}\text{-}^1\text{H}) = 7.02$ Hz). **^{11}B NMR** (25 °C, CD_2Cl_2 , 160.46 MHz): δ = -11.9 (br, $\Delta_{1/2} = 246$ Hz.). **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR** (25 °C, CD_2Cl_2 , 470.59 MHz): δ = -165.6 (m, $m\text{-CF}$), -159.2 (dm, $p\text{-CF}$), -135.1 - -135.5 (dm, $o\text{-CF}$).

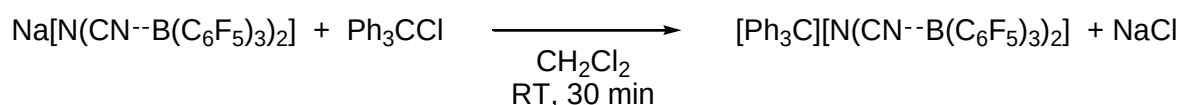
5.4.16 Synthese von $\text{Na}[\text{C}(\text{CN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)_3]$ (**10**)



$\text{Na}[\text{C}(\text{CN})_3]$ (59 mg, 0.52 mmol) und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (1054 mg, 2.06 mmol) wurden vorgelegt und in 50 mL Et_2O gelöst. Die Lösung wurde für 30 min bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar, 50 °C) entfernt und der farblose Rückstand in 20 mL *n*-Hexan suspendiert. Die Suspension wurde entgast und 1 h in einem Ultraschallbad beschallt. Das Lösungsmittel wurde über eine Fritte (G4) dekantiert und Rückkondensiert. Dies wurde sechsmal wiederholt. Nach der letzten Dekantation wurde das Lösungsmittel bei vermindertem Druck ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar, 50 °C) entfernt und **10** wurde als farbloser Feststoff (560 mg, 0.34 mmol, 68 %) erhalten.

$\text{C}_{58}\text{B}_3\text{F}_{45}\text{N}_3\text{Si}$ (1648.99 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$): ^1H NMR (25 °C, CD_2Cl_2 , 500.13 MHz): δ = 1.22 (t, 6H, CH_3 Et_2O , $^3J(^1\text{H}-^1\text{H})$ = 7.02 Hz), 3.60 (q, 4H, CH_2 Et_2O , $^3J(^1\text{H}-^1\text{H})$ = 7.02 Hz). ^{11}B NMR (25 °C, CD_2Cl_2 , 160.46 MHz): δ = -10.6 (br, $\Delta_{1/2}$ = 468 Hz). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (25 °C, CD_2Cl_2 , 470.59 MHz): δ = -164.7 (m, *m*-CF, $^1J(^{19}\text{F}-^{13}\text{C})$ = 251 Hz), -157.6 (dm, *p*-CF, $^1J(^{19}\text{F}-^{13}\text{C})$ = 255 Hz), -135.1 (dm, *o*-CF, $^1J(^{19}\text{F}-^{13}\text{C})$ = 248 Hz).

5.4.17 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{N}(\text{CN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)_2]$ (**11**)

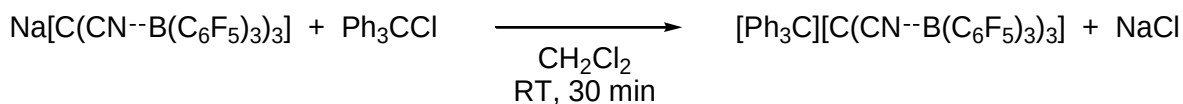


$\text{Na}[\text{N}(\text{CN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)_2]$ (366 mg, 0.33 mmol) wurde in 18 mL CH_2Cl_2 bei RT gelöst. Unter Rühren wurde eine Lösung aus Ph_3CCl (115 mg, 0.4 mmol) in 2 mL CH_2Cl_2 zugegeben. Die Reaktionsmischung färbte sich gelb und wurde für 30 min weiter gerührt. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar, 50 °C) entfernt und der gelbe Rückstand in 20 mL *n*-Hexan suspendiert. Das Lösungsmittel wurde über eine Fritte (G4) dekantiert und Rückkondensiert. Dies wurde viermal wiederholt. Nach der letzten Dekantation wurde das Lösungsmittel bei vermindertem Druck ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar, 50 °C) entfernt und **11** wurde als gelber Feststoff (306 mg, 0.23 mmol, 70 %) erhalten.

Es wurde versucht Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu gewinnen. Dafür wurde ein Ansatz von 100 mg **11** in 1 mL CH₂Cl₂ gelöst und von RT auf –20 °C abgekühlt. Es wurden nadelförmige Kristalle erhalten, welche ungeeignet für die Röntgenstrukturanalyse waren.

C₃₈B₂F₃₀N₃Si (1333.32 g·mol^{–1}): ¹H NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 500.13 MHz): δ = 7.66 (m, 6H, *o*-CH [Ph₃C]⁺), 7.89 (t, 6H, *m*-CH [Ph₃C]⁺, ³J(¹H-¹H) = 7.7 Hz), 8.28 (m, 3H, *p*-CH [Ph₃C]⁺). ¹¹B NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 160.46 MHz): δ = –12.1 (br, Δ_{1/2} = 220 Hz.). ¹³C{¹H} NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 125.76 MHz): δ = 118.4 (br s, C-B), 131.2 (s, *o*-CH [Ph₃C]⁺), 137.5 (dm, *m*-CF, ¹J(¹³C-¹⁹F) = 255 Hz), 140.2 (dm, *p*-CF, ¹J(¹³C-¹⁹F) = 255 Hz), 140.5 (s, *ipso*-C [Ph₃C]⁺), 143.2 (s, *m*-CH [Ph₃C]⁺), 144.2 (s, *p*-CH [Ph₃C]⁺), 148.6 (dm, *o*-CF, ¹J(¹³C-¹⁹F) = 244 Hz). ¹⁴N{¹H} NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 18.08 MHz): δ = keine Signale. ¹⁹F{¹H} NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 470.59 MHz): δ = –165.5 (m, *m*-CF, ¹J(¹⁹F-¹³C) = 251 Hz), –159.4 (dm, *p*-CF, ¹J(¹⁹F-¹³C) = 246 Hz), –135.2 (dm, *o*-CF, ¹J(¹⁹F-¹³C) = 251 Hz). MS (CI, m/z (%)): 513 (100), 579 (4), 724 (7), 1094 (9).

5.4.18 Synthese und Charakterisierung von [Ph₃C][C(CN–B(C₆F₅)₃)₃] (**12**)



Na[C(CN–B(C₆F₅)₃)₃] (412 mg, 0.25 mmol) wurde in 15 mL CH₂Cl₂ bei RT gelöst. Unter Rühren wurde eine Lösung aus Ph₃CCl (79 mg, 0.25 mmol) in 5 mL CH₂Cl₂ zugegeben. Die Reaktionsmischung färbte sich gelb und wurde für 30 min weiter gerührt. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck (1·10^{–3} mbar, 50 °C) entfernt und der gelbe Rückstand in 20 mL *n*-Hexan suspendiert. Das Lösungsmittel wurde über eine Fritte (G4) dekantiert und Rückkondensiert. Dies wurde viermal wiederholt. Nach der letzten Dekantation wurde das Lösungsmittel bei vermindertem Druck (1·10^{–3} mbar, 50 °C) entfernt und **12** wurde als gelber Feststoff (384 mg, 0.20 mmol, 81 %) erhalten.

Es wurde versucht Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu gewinnen. Dafür wurde ein Ansatz von 100 mg **12** in 1.5 mL Toluol gelöst und von 60 °C langsam auf –20 °C abgekühlt. Es wurden nadelförmige und rotationsverzwillingte Kristalle erhalten, welche jedoch nicht geeignet für die Röntgenstrukturanalyse waren. Ein weiterer Ansatz von 100 mg **12** wurde in

1 mL CH₂Cl₂ gelöst und von RT auf –20 °C abgekühlt. Es wurden ebenfalls nadelförmige Kristalle erhalten, welche ungeeignet für die Röntgenstrukturanalyse waren.

C₇₇H₁₅B₃F₄₅N₃ (1869.32 g·mol^{–1}): **¹H NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 500.13 MHz): δ = 7.66 (m, 6H, *o*-CH [Ph₃C]⁺, ³*J*(¹H-¹H) = 7.6 Hz), 7.88 (t, 6H, *m*-CH [Ph₃C]⁺, ³*J*(¹H-¹H) = 7.6 Hz), 8.27 (t, 3H, *p*-CH [Ph₃C]⁺, ³*J*(¹H-¹H) = 7.6 Hz). **¹¹B NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 160.46 MHz): δ = –10.1 (br, Δ_{1/2} = 420 Hz.). **¹³C{¹H} NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 125.76 MHz): δ = 111.8 (br s, CN), 118.4 (br s, C-B), 131.3 (s, *o*-CH [Ph₃C]⁺), 137.8 (dm, *m*-CF, ¹*J*(¹³C-¹⁹F) = 244 Hz), 140.5 (s, *ipso*-C [Ph₃C]⁺), 141.0 (dm, *m*-CF, ¹*J*(¹³C-¹⁹F) = 251 Hz), 143.3 (s, *m*-CH [Ph₃C]⁺), 144.3 (s, *p*-CH [Ph₃C]⁺), 148.6 (dm, *o*-CF, ¹*J*(¹³C-¹⁹F) = 244 Hz), 211.5 (s, Ph₃C). **¹⁴N{¹H} NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 18.08 MHz): δ = keine Signale. **¹⁹F{¹H} NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 470.59 MHz): δ = –164.7 (m, *m*-CF, ¹*J*(¹⁹F-¹³C) = 251 Hz), –157.6 (dm, *p*-CF, ¹*J*(¹⁹F-¹³C) = 244 Hz), –135.1 (dm, *o*-CF, ¹*J*(¹⁹F-¹³C) = 244 Hz). **MS** (CI, m/z (%)): 167 (100), 244 (29), 513 (17).

5.5 Daten zu den Röntgenstrukturanalysen

Tabelle 20: Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen.

	1	3	4
Chem. Formel	C ₄ HN ₃	C ₄₇ H ₉ B ₂ F ₃₀ N ₃ ·2.75(C ₇ H ₈)	C ₄₆ H ₇ B ₂ F ₃₀ N ₃ ·2(C ₇ H ₈)
M [g mol ⁻¹]	91.08	1460.56	1377.43
Farbe	farblos	gelb	farblos
Kristallsystem	orthorombisch	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 ₁	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	15.747(2)	12.421(9)	14.131(2)
<i>b</i> [Å]	5.4165(5)	18.316(10)	14.324(2)
<i>c</i> [Å]	5.4518(4)	27.667(2)	30.2900(3)
α [°]	90.0	90.299(2)	102.968(5)
β [°]	90.0	102.19(3)	92.833(5)
γ [°]	90.0	97.45(2)	111.871(4)
<i>V</i> [Å ³]	464.99(7)	6097.0(7)	5484.1(12)
<i>Z</i>	4	4	4
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.301	1.591	1.668
μ [mm ⁻¹]	0.09	0.16	0.17
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	123	123	123
Gesammelte Reflexe	3939	230904	166052
Unabhängige Reflexe	1001	23952	21568
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	820	13642	7156
<i>R</i> _{int.}	0.060	0.132	0.371
<i>F</i> (000)	184	2918	2736
<i>R</i> ₁ ($R [F^2 > 2\sigma(F^2)]$)	0.049	0.077	0.102
w <i>R</i> ₂ (F^2)	0.109	0.193	0.369
GooF	1.091	1.064	0.974
Parameter	69	1945	1695
CCDC #	X	X	X

	7	K1	K2
Chem. Formel	$C_{48}H_{11}B_2F_{30}N_3 \cdot 2.5(C_8H_{10})$	$C_{31}H_{18}BF_{20}NSi_2$	$C_{31}H_{18}NSi_2BF_{20}$
M [g mol ⁻¹]	1486.62	851.45	851.45
Farbe	gelb	farblos	farblos
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P2_1/c$
<i>a</i> [Å]	12.572(2)	11.1352(8)	8.1998(4)
<i>b</i> [Å]	14.771(2)	16.331(2)	17.7983(8)
<i>c</i> [Å]	18.297(2)	19.298 (2)	23.947(2)
α [°]	90.704(6)	90.0	90.0
β [°]	98.777(5)	100.386(3)	90.843(2)
γ [°]	104.581(5)	90.0	90.0
<i>V</i> [Å ³]	3245.0(6)	3451.9(5)	3494.6(3)
<i>Z</i>	2	4	4
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.521	1.638	1.618
μ [mm ⁻¹]	0.15	0.24	0.23
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	123	123	123
Gesammelte Reflexe	158700	7598	8379
Unabhängige Reflexe	14887	7598	8379
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	8840	4038	6329
<i>R</i> _{int.}	0.106	0.058	0.061
<i>F</i> (000)	1490	1696	1696
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [$F^2 > 2\sigma(F^2)$])	0.094	0.087	0.049
w <i>R</i> ₂ (F^2)	0.245	0.145	0.113
GooF	1.078	1.017	1.066
Parameter	1008	503	503
CCDC #	X	X	X

5.6 Ausgewählte Abstände und Winkel

Schema 26: Nummerierungsschema von **K1**.

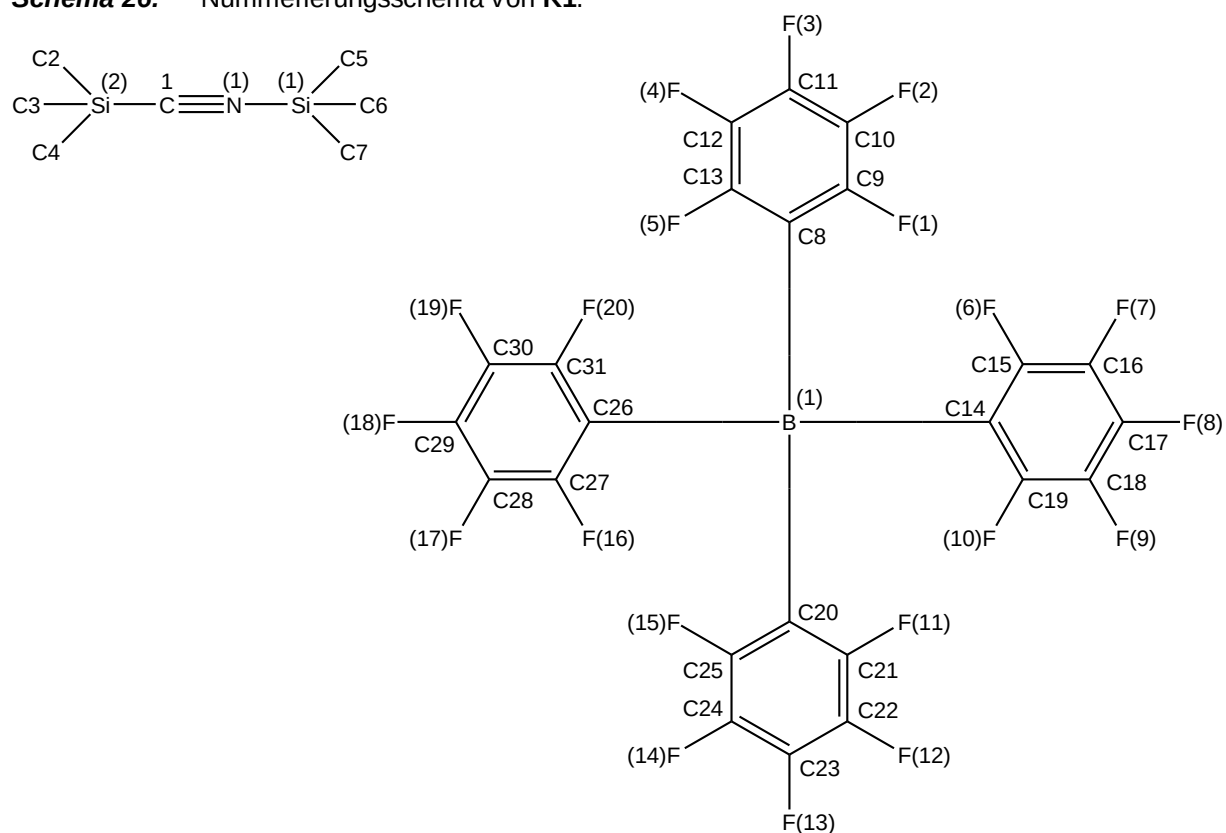


Tabelle 21: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) von **K1**.

Si1-C1	1.906(5)	C2-Si1-C3	113.0(2)
Si1-C2	1.831(5)	C4-Si1-C2	114.8(2)
Si1-C3	1.835(4)	C4-Si1-C3	116.8(2)
Si1-C4	1.838(5)	C5-Si2-C6	113.5(2)
Si1-N1	1.891(5)	C5-Si2-C7	114.7(3)
Si2-C5	1.840(5)	C6-Si2-C7	116.9(2)
Si2-C6	1.839(4)	C7-Si2-C1	102.5(2)
Si2-C7	1.830(5)	C6-Si2-C1	103.1(2)
C1-N1	1.147(5)	C1-N1-Si1	176.0(4)
		N1-C1-Si2	177.4(4)
		C4-Si1-N1	101.1(2)
		C3-Si1-N1	104.1(2)
Si1-N1-C1-Si2	134.3(4)	C2-Si1-N1	104.9(2)
C5-Si2-C1-N1	160.7(6)	C4-Si1-N1-C1	4.2(3)
C6-Si2-C1-N1	-80.8(6)	C3-Si1-N1-C1	125.7(3)
C7-Si2-C1-N1	41.1(6)	C2-Si1-N1-C1	-115.4(3)

Schema 27: Nummerierungsschema von **1**.

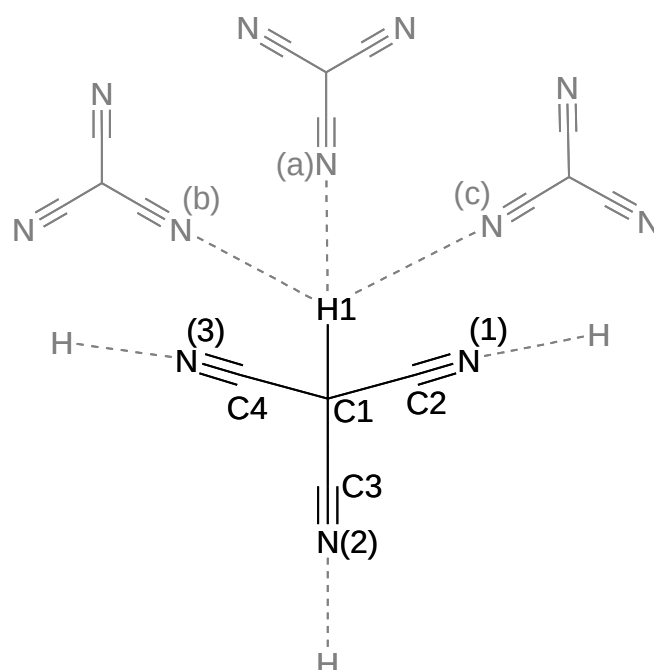


Tabelle 22: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) von **1**.

C1-H1	1.05(3)	C4-C1-C3	112.2(2)
C1-C2	1.481(4)	C4-C1-C2	111.3(2)
C1-C3	1.480(4)	C3-C1-C2	112.4(2)
C1-C4	1.473(4)	C4-C1-H1	108.9(2)
C2-N1	1.132(4)	C3-C1-H1	103.7(2)
C3-N2	1.137(4)	C2-C1-H1	107.9(2)
C4-N3	1.134(4)	N1-C2-C1	177.3(3)
H1-N(a)	3.051(3)	N2-C3-C1	176.8(3)
H1-N(b)	3.224(3)	N3-C4-C1	178.3(3)
H1-N(c)	3.071(3)	C1-H1-N(a)	126.3(3)
		C1-H1-N(b)	124.4(3)
		C1-H1-N(c)	123.4(3)

Schema 28: Nummerierungsschema von **2**.

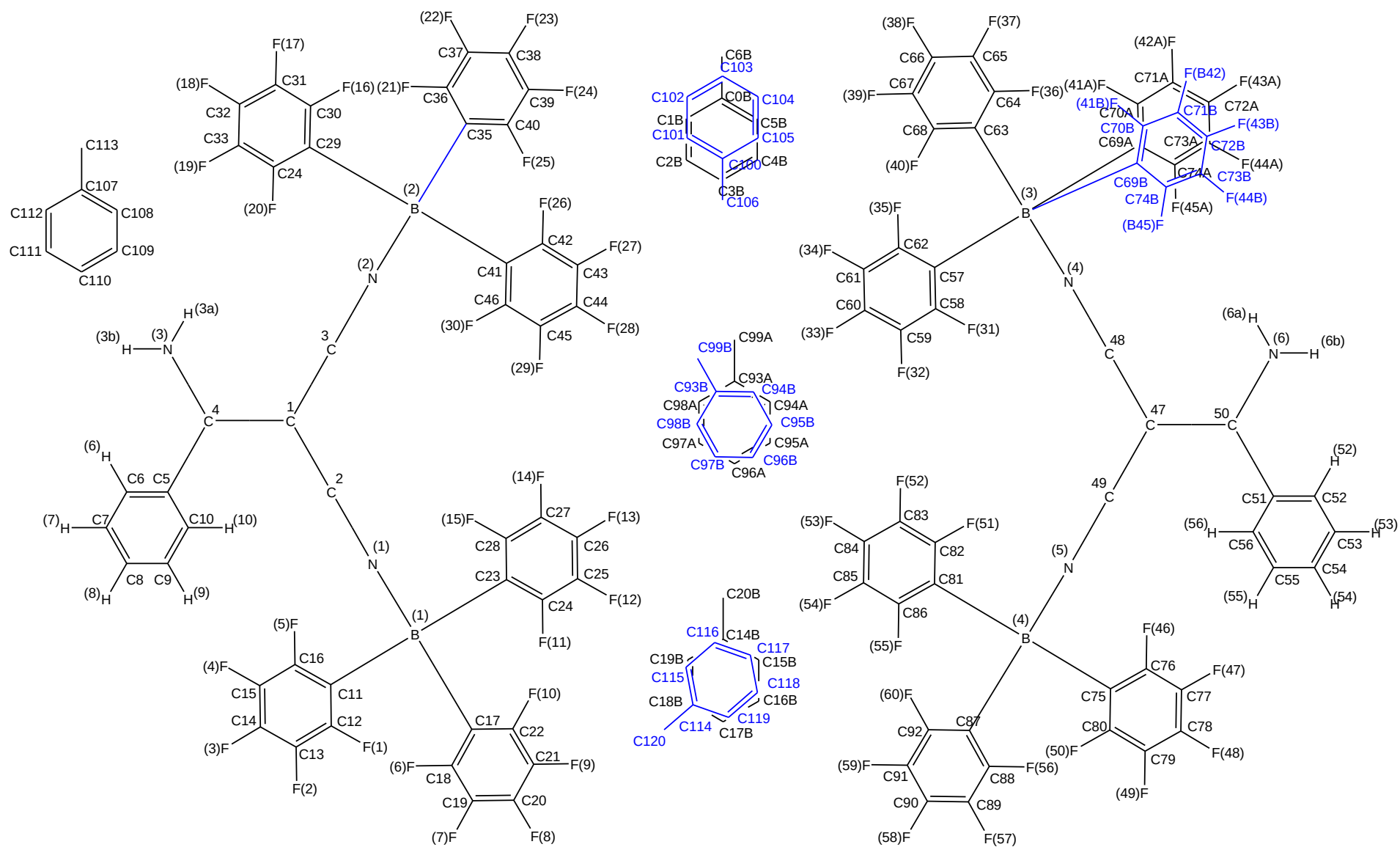


Tabelle 23: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) von **2**.

C1-C2	1.423(12)	C2-C1-C3	115.7(8)
C1-C3	1.393(13)	C3-C1-C4	120.8(8)
C1-C4	1.419(12)	C2-C1-C4	123.5(8)
C4-C5	1.457(12)	C1-C4-C5	120.2(8)
C2-N1	1.124(10)	C1-C2-N1	173.7(9)
C3-N2	1.147(10)	C1-C3-N2	177.1(9)
C4-N3	1.311(10)	C1-C4-N3	120.8(8)
N1-B1	1.598(12)	C5-C4-N3	118.9(8)
N2-B2	1.581(13)	C6-C5-C10	119.7(9)
C5-C6	1.355(12)	C6-C5-C4	120.6(8)
C6-C7	1.361(14)	C10-C5-C4	119.7(9)
C7-C8	1.380(15)	C5-C6-C7	119.1(10)
C8-C9	1.344(15)	C6-C7-C8	121.9(11)
C9-C10	1.367(14)	C7-C8-C9	118.8(11)
C5-C10	1.404(12)	C8-C9-C10	121.1(11)
B1-C11	1.639(13)	C9-C10-C5	119.4(10)
B1-C17	1.608(12)	C2-N1-B1	167.4(8)
B1-C23	1.620(13)	C3-N2-B2	175.7(9)
B2-C29	1.614(12)	N1-B1-C11	102.2(6)
B2-C35	1.627(14)	N1-B1-C17	106.1(7)
B2-C41	1.643(13)	N1-B1-C23	102.4(6)
H3a-F16	2.585(15)	N2-B2-C29	108.9(7)
H3a-F26	2.709(14)	N2-B2-C35	102.3(7)
H3b-C107	2.546(11)	N2-B2-C41	105.4(7)
		C3-C1-C4-N3	5.7(11)
		C2-C1-C4-N3	–171.2(7)
		N3-C4-C5-C6	46.5(12)
		C1-C4-C5-C10	50.2(11)
		C1-C2-N1-B1	51.1(11)
		C1-C3-N2-B2	159.3(14)
		C4-C3-C2-C1	1.6(8)
		C1-C3-N2-B2	–10.6(6)
		C1-B2-N2-C3	–11.2(9)

Schema 29: Nummerierungsschema von **3**.

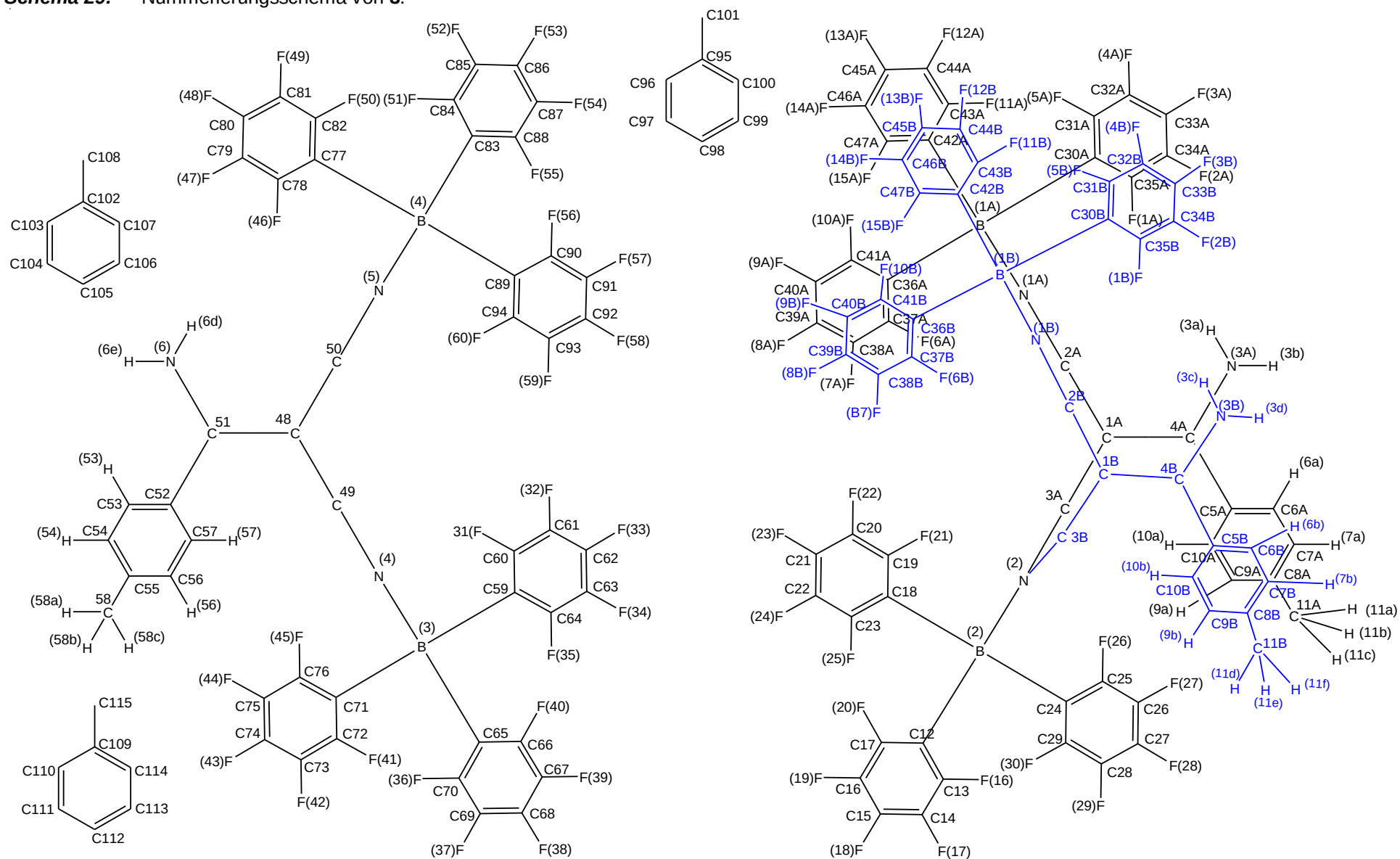


Tabelle 24: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) von **3**.

C48-C49	1.401(5)	C49-C48-C50	116.7(3)
C48-C50	1.396(5)	C50-C48-C51	122.0(3)
C48-C51	1.400(5)	C49-C48-C51	120.5(3)
C51-C52	1.459(5)	C48-C51-C52	119.6(3)
C49-N4	1.142(4)	C48-C49-N4	174.9(4)
C50-N5	1.152(4)	C48-C50-N5	178.1(4)
C51-N6	1.317(5)	C48-C51-N6	119.5(3)
N4-B3	1.589(5)	C52-C51-N6	120.9(3)
N5-B4	1.575(5)	C53-C52-C57	119.9(4)
C52-C53	1.386(6)	C53-C52-C51	119.6(4)
C53-C54	1.392(6)	C57-C52-C51	120.5(4)
C54-C55	1.373(7)	C52-C53-C54	119.9(4)
C55-C56	1.355(7)	C53-C54-C55	120.4(4)
C56-C57	1.388(6)	C54-C55-C56	120.4(4)
C57-C52	1.386(6)	C55-C56-C57	120.4(4)
B3-C59	1.639(6)	C56-C57-C52	119.9(4)
B3-C65	1.637(6)	C49-N4-B3	169.0(4)
B3-C71	1.628(6)	C50-N5-B4	169.4(3)
B4-C77	1.634(6)	N4-B3-C59	101.6(3)
B4-C83	1.633(5)	N4-B3-C65	109.4(3)
B4-C89	1.628(5)	N4-B3-C71	104.4(3)
H6d-F51	3.218(9)	N5-B4-C77	102.1(3)
H6d-F60	2.392(8)	N5-B4-C83	108.8(3)
		N5-B4-C89	103.8(3)
		C50-C48-C51-N6	8.6(5)
		C49-C48-C51-N6	-161.3(5)
		N6-C51-C52-C53	45.2(5)
		C48-C51-C52-C57	46.0(5)
		C48-C49-N4-B3	-77.4(5)
		C48-C50-N5-B4	129.2(3)
		C51-C50-C49-C48	-5.4(4)
		C48-B4-N5-C50	163.5(4)
		C48-B3-N4-C49	-146.6(3)

Schema 30: Nummerierungsschema von 4.

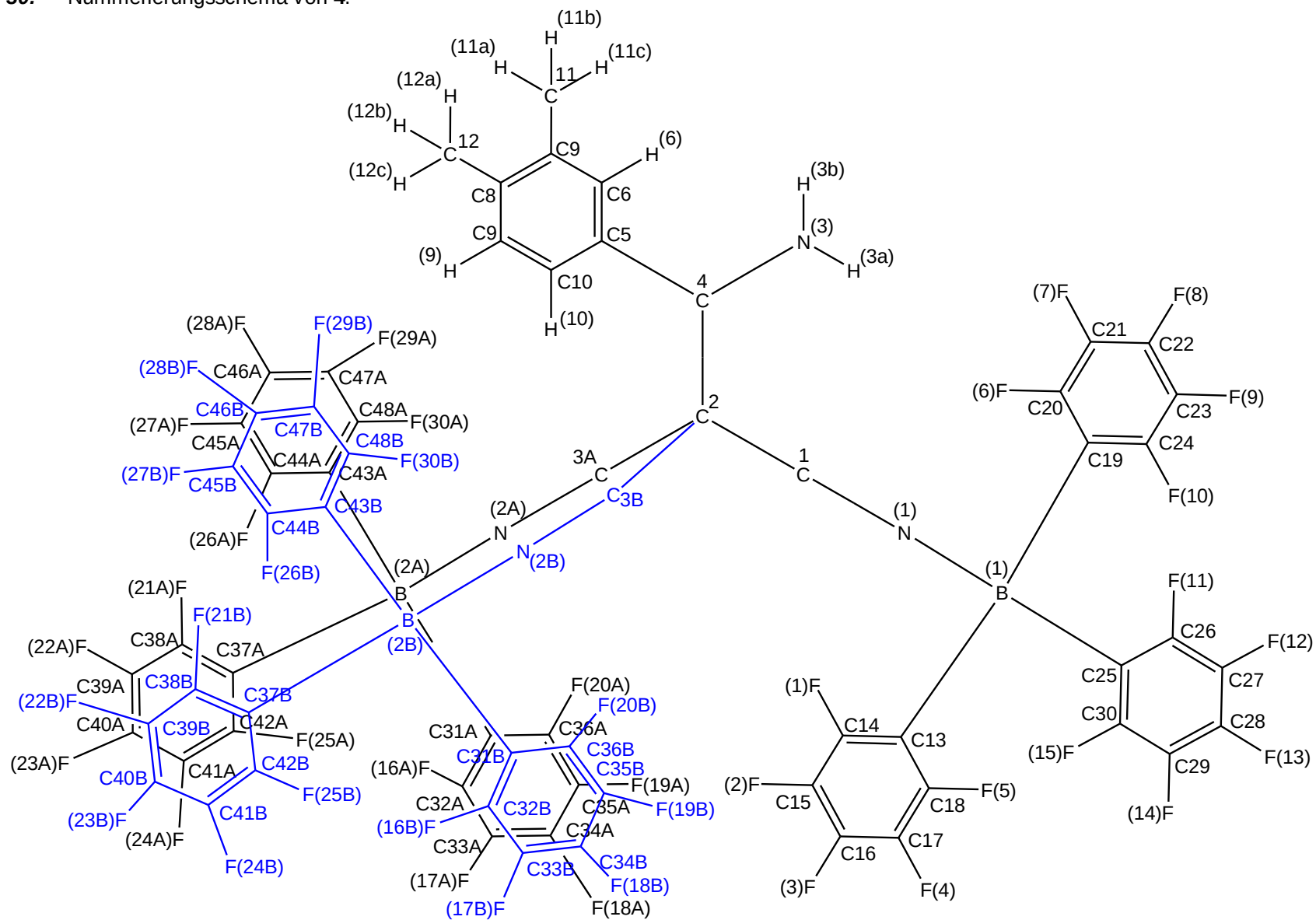


Tabelle 25: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) von **4**.

C1-C2	1.415(4)	C1-C2-C3A	114.2(9)
C2-C3A	1.383(7)	C1-C2-C3B	118.0(13)
C2-C3B	1.509(15)	C3A-C2-C4	123.5(9)
C2-C4	1.388(5)	C3B-C2-C4	120.0(3)
C4-C5	1.466(5)	C1-C2-C4	122.3(3)
C1-N1	1.125(4)	C2-C4-C5	119.9(3)
C3A-N2A	1.138(5)	C1-C1-N1	177.0(4)
C3B-N2B	1.140(8)	C1-C3A-N2A	176.0(12)
C4-N3	1.314(5)	C2-C3B-N2B	175.0(16)
N1-B1	1.584(4)	C2-C4-N3	120.7(4)
N2A-B2A	1.582(6)	C5-C4-N3	119.4(4)
N2B-B2B	1.567(9)	C6-C5-C10	119.5(4)
C5-C6	1.370(6)	C6-C5-C4	120.4(4)
C6-C7	1.405(7)	C10-C5-C4	120.1(4)
C7-C8	1.358(7)	C5-C6-C7	121.5(4)
C8-C9	1.363(6)	C6-C7-C8	117.4(4)
C9-C10	1.374(6)	C7-C8-C9	121.7(4)
C5-C10	1.389(6)	C8-C9-C10	121.2(4)
C7-C11	1.499(7)	C9-C10-C5	118.7(4)
C8-C12	1.559(7)	C2-N1-B1	174.0(4)
B1-C13	1.627(6)	C3A-N2A-B2A	169.7(12)
B1-C19	1.608(6)	C3B-N2B-B2B	168.0(13)
B1-C25	1.646(5)	N1-B1-C13	102.0(3)
B2A-C31A	1.621(7)	N1-B1-C19	108.2(3)
B2A-C37A	1.642(5)	N1-B1-C25	103.3(2)
B2A-C43A	1.658(5)	N2A-B2A-C31A	102.4(14)
B2B-C31B	1.620(8)	N2A-B2A-C37A	107.3(14)
B2B-C37B	1.643(8)	N2A-B2A-C43A	102.2(14)
B2B-C43B	1.655(8)	N2B-B2B-C31B	105.0(9)
C1-C2-C4-C5	-8.8(5)	N2B-B2B-C37B	109.9(9)
C3A-C1-C4-C5	169.5(11)	N2B-B2B-C43B	104.4(9)
C3B-C1-C4-C5	169.0(13)	C4-C3A-C1-C2	-1.1(12)
C3A-C2-C4-N3	-11.6(12)	C4-C3B-C1-C2	-0.9(15)
C3B-C2-C4-N3	-12.0(13)	C2-B2A-N2A-C3A	-82.7(12)
N3-C4-C5-C6	-47.3(5)	C2-B2B-N2B-C3B	-13.9(12)
C2-C4-C5-C10	-46.1(5)	C2-B1-N1-C1	-15.5(15)
C2-C1-N1-B1	126.1(5)	C2-C4-C5-C6	131.7 (4)

Schema 31: Nummerierungsschema von 7.

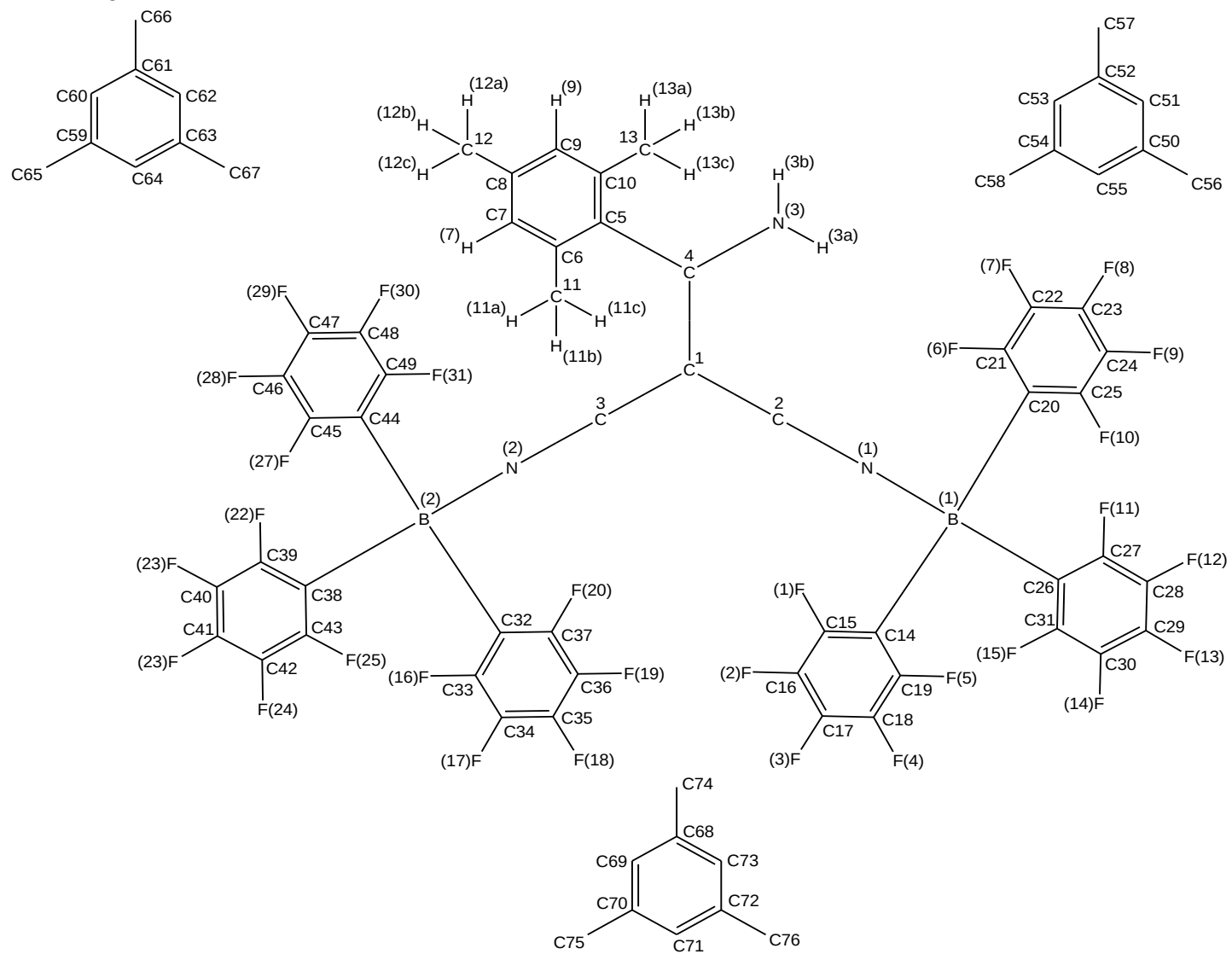


Tabelle 26: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) von **7**.

C1-C2	1.392(14)	C2-C1-C3	118.4(7)
C1-C3	1.427(12)	C3-C1-C4	119.6(9)
C1-C4	1.410(11)	C2-C1-C4	121.6(8)
C4-C5	1.483(14)	C1-C4-C5	120.2(8)
C2-N1	1.131(11)	C1-C2-N1	174.4(9)
C3-N2	1.128(10)	C1-C3-N2	177.1(11)
C4-N3	1.312(11)	C1-C4-N3	121.3(9)
N1-B1	1.590(14)	C5-C4-N3	118.5(7)
N2-B2	1.577(13)	C6-C5-C10	122.6(10)
C5-C6	1.399(14)	C6-C5-C4	120.0(11)
C6-C7	1.384(15)	C10-C5-C4	117.4(10)
C7-C8	1.374(15)	C5-C6-C7	120.0(11)
C8-C9	1.380(13)	C6-C7-C8	123.6(11)
C9-C10	1.394(14)	C7-C8-C9	116.9(11)
C5-C10	1.413(15)	C8-C9-C10	124.3(12)
C6-C11	1.513(16)	C9-C10-C5	115.5(10)
C8-C12	1.497(15)	C2-N1-B1	175.8(11)
C10-C13	1.501(13)	C3-N2-B2	173.2(9)
B1-C14	1.614(16)	N1-B1-C14	106.8(8)
B1-C20	1.604(15)	N1-B1-C20	110.1(9)
B1-C26	1.670(13)	N1-B1-C26	99.5(7)
B2-C32	1.643(17)	N2-B2-C32	109.5(8)
B2-C38	1.656(16)	N2-B2-C38	99.8(6)
B2-C44	1.659(15)	N2-B2-C44	106.2(10)
H3a-F5	2.214(5)	C3-C1-C4-N3	173.7(10)
C5-C6-C11	123.5(10)	C2-C1-C4-N3	-13.1(16)
C7-C8-C12	122.2(11)	N3-C4-C5-C6	-76.3(12)
C5-C10-C13	123.9(10)	C1-C4-C5-C10	-73.2(12)
C3-C1-C4-C5	-7.8(13)	C1-C2-N1-B1	-68.8(12)
		C1-C3-N2-B2	94.4(13)
		C4-C3-C2-C1	3.8(12)
		C1-B2-N2-C3	-13.6(12)
		C1-B1-N1-C2	28.8(12)

6. Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1:** Gegenüberstellung von kovalenten und ionischen Verbindungen und deren Bindungswinkel am Beispiel von Me_3SiX . Ionenartige Verbindungen sind in schwacher Wechselwirkung mit einem Donor.^[19] 4
- Abbildung 2:** ORTEP-Darstellung des $[\text{Mes}_3\text{Si}]^+$ -Kations als „freies“ Silylium-Kation im Festkörper. Thermische Ellipsoide bei 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K.^[39] 5
- Abbildung 3:** Übersicht kleiner, nicht zyklischer Trimethylsilylium-Ionen und deren Bindungs-modifikationen. **A:** $\text{X} = \text{N}=\text{N}$,^[60] $\text{C}=\text{N}=\text{N}$, $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ ^[61]; **B:** $\text{Y} = \text{H}$ ^[46], F, Cl, Br, I^[20], CN, NCO, NCS^[1], NSO^[62]; **C:** ^[1]; **D:** ^[63,64]; **E:** $\text{Pn} = \text{N}$ ($x = 1$)^[65], P, As ($x = 0$)^[66]; **F:** $[\text{HCB}_{11}\text{F}_{11}]$, $[\text{EtCB}_{11}\text{F}_{11}]$ ^[67]; **G:** $\text{R} = \text{H}$, Alkyl^[43]; **H:** $\text{OP}(\text{OSiMe}_3)_3$ ^[68], $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{SO}_2$ ^[64], $\text{CF}_3\text{SO}_2(\text{OSiMe}_3)$ ^[69] 7
- Abbildung 4:** Gegenüberstellung silylierter Kationen aus Abbildung 3 mit deren Protonenanaloga. **A**^[16]; **B**^[2]; **C**^[3]; **D**^[70]; **E**^[71]; **F**^[52,72]; **G:** N ^[73], P ^[74], As ^[75], Sb ^[75]; **H**^[76]; **I**^[77]; **J**^[78] 7
- Abbildung 5:** ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktion von HCN mit $[\text{H}(\text{SiMe}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in d_8 -Toluol von -60°C bis 25°C 12
- Abbildung 6:** ²⁹Si-INEPT-NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktion von HCN mit $[\text{H}(\text{SiMe}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in d_8 -Toluol von -60°C bis 20°C 13
- Abbildung 7:** ORTEP-Darstellung eines Kristallstrukturausschnitts von **1** entlang der *b*-Achse. Wasserstoffbrücken sind gepunktet dargestellt. Thermische Ellipsoide bei 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. 23
- Abbildung 8:** ORTEP-Darstellung von **2**. Fehlordnungen und kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide bei 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. 27
- Abbildung 9:** ORTEP-Darstellung von **3**. Fehlordnungen und kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide bei 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. 29
- Abbildung 10:** ORTEP-Darstellung von **4**. Fehlordnungen und kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide bei 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. 32
- Abbildung 11:** Ausschnitt des ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum von **6**. Dargestellter Bereich von 107.5 -182.5 ppm, aufgenommen in CD_2Cl_2 bei RT (* = Nebenprodukt). 34

Abbildung 12: ORTEP-Darstellung von 7 . Fehlorderungen und kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide bei 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K.	36
Abbildung 13: ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ^{29}Si -IG- und $^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindung 8 . Aufgenommen in d_8 -THF bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$	40
Abbildung 14: ^1H -, ^{11}B -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ^{29}Si -IG-NMR-Spektren des Reaktionsgemischs. Aufgenommen in d_8 -THF bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ($^+$, $*$ = THF, d_8 -THF; $^\#$ = Toluol)	43
Abbildung 15: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 12 mit der Zuordnung der einzelnen Signale ($*$ = CD_2Cl_2 ; $^+$ = n -Hexan).	49
Abbildung 16: Ergebnis der Berechnung der Potentialhyperfläche für die Variation der Bindungslänge des aromatischen Wasserstoffatoms hin zum Iminstickstoff. ..	66
Abbildung 17: Reaktionskoordinate mit angedeutetem Energieprofil der Reaktion des Ketenimin-Tautomers mit Benzol ohne koordinierende LEWIS-Säure ($\text{HF}/3-21\text{G}$, in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).	66

7. Schemataverzeichnis

Schema 1:	Neutralisationsreaktion von HCN bzw. Metathesereaktion von Me_3SiCN mit NaOH.	2
Schema 2:	Salzmetathesereaktionen von Säuren und Trimethylsilylderivaten (M = Metall, X = Halogenid bzw. Pseudohalogenid).....	3
Schema 3:	BARLETT-CONDON-SCHNEIDER-Hydriddtransfer (R = organisch; X = Anion).	4
Schema 4:	Gewählte Syntheseroute für die Darstellung von $[\text{H-CN-SiMe}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	11
Schema 5:	Methyl-Protonen-Austauschreaktion am Beispiel des Trimethylsilyliumtrimethylsilans $[\text{H}(\text{Me}_3\text{Si})_2]^+$. ^[65]	14
Schema 6:	Gewählte Syntheseroute für $[\text{H-N}(\text{N}_2)\text{-SiMe}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ über die Generierung von $[\text{Toluol}\cdot\text{SiMe}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ und HN_3 <i>in situ</i>	18
Schema 7:	Gewählte Syntheseroute für die Darstellung von $[\text{Me}_3\text{SiCN-H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	20
Schema 8:	Darstellung von 1	22
Schema 9:	Abbildung Cyanoform $\text{HC}(\text{CN})_3$ und sein Ketenimin-Tautomer $\text{HNCC}(\text{CN})_2$. ..	23
Schema 10:	Gewählte Syntheseroute für $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Addukte von $\text{HC}(\text{CN})_3$	24
Schema 11:	Extrahierte Produkte nach der Syntheseroute aus Schema 10 ($\text{R} = \text{CH}_3$).	24
Schema 12:	Tautomerie der Cyano- bzw. Keteniminstruktur.	25
Schema 13:	Elektrophile Substitution des Aromaten über das Dicyanoketenimin und die Struktur des angenommenen WHELAND-komplexartigen Übergangszustands. .	25
Schema 14:	Darstellung von 2	27
Schema 15:	Darstellung von 3	29
Schema 16:	Darstellung von 4 , 5 und 6	31
Schema 17:	Darstellung von 7	36
Schema 18:	Darstellung der Tris(pentafluorophenyl)boran-freien Verbindungen 2 – 7	38
Schema 19:	Darstellung von 8	39
Schema 20:	Reaktionsschema der Reaktion von 8 mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	42
Schema 21:	Darstellung der Verbindung 9 bzw. 10	45
Schema 22:	Darstellung von 11	47
Schema 23:	Darstellung von 12	48
Schema 24:	Zyklus zur Berechnung der Änderung der freien Enthalpie in Lösung. ^[177]	62
Schema 25:	Angenommene Reaktion eines Benzol Moleküls mit dem Ketenimin-Tautomer des Cyanoform über einen fiktiven Übergangszustand hin zum 1,1-Dicyano-2-phenyl-2-aminoethen. Die variierte Bindung ist blau hervorgehoben.	65

Schema 26: Nummerierungsschema von K1 .	90
Schema 27: Nummerierungsschema von 1 .	91
Schema 28: Nummerierungsschema von 2 .	92
Schema 29: Nummerierungsschema von 3 .	94
Schema 30: Nummerierungsschema von 4 .	96
Schema 31: Nummerierungsschema von 7 .	98

8. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Vergleich der Dichten, Schmelz- sowie Siedepunkte von HX und Me ₃ SiX (X = Cl, CN, N ₃).	2
Tabelle 2:	Berechnete* Trimethylsilyl-Affinitäten (TMSA) und Protonen-Affinitäten (PA) in kcal·mol ⁻¹	9
Tabelle 3:	Experimentelle (berechnete*) ¹ H- und ²⁹ Si-NMR Verschiebungen von HCN und HCN-LEWIS-Säureaddukten (in ppm).	15
Tabelle 4:	Berechnete pK _s -Werte in verschiedenen Lösungsmitteln.	16
Tabelle 5:	Thermodynamische Berechnungen für die Reaktionen ^[a] mit [H(OEt ₂) ₂] ⁺ in der Gasphase (in kcal·mol ⁻¹).	21
Tabelle 6:	Berechnete und gefundene chemische Verschiebung δ für die Ringkohlenstoffatome von 6 (in ppm).	34
Tabelle 7:	Berechnete* und (experimentelle) ¹ H-, ¹¹ B-, ¹³ C- und ²⁹ Si-NMR Verschiebungen ähnlicher Verbindungen (in ppm).	44
Tabelle 8:	Eingesetzte Chemikalien, deren Herkunft und Reinigung.	52
Tabelle 9:	Absolute Energien berechneter Verbindungen. (PBE0/6-31++G(d,p)/GD3BJ, in a.u.).	57
Tabelle 10:	Reaktionsenthalpien ausgewählter Reaktionen. (PBE0/6-31++G(d,p)/GD3BJ, in kcal·mol ⁻¹).	60
Tabelle 11:	Absolute Energien von HCN von verschiedenen Basissätzen. (PBE0-GD3BJ, in a.u.).	61
Tabelle 12:	Absolute Energien von [Me ₃ Si] ⁺ von verschiedenen Basissätzen. (PBE0-GD3BJ, in a.u.).	61
Tabelle 13:	Absolute Energien von [H-C≡N-SiMe ₃] ⁺ von verschiedenen Basissätzen. (PBE0-GD3BJ, in a.u.).	61
Tabelle 14:	Reaktionsenthalpien ^[a] (PBE0-GD3BJ, in kcal·mol ⁻¹) von verschiedenen Basissätzen. Rechenzeit <i>t</i> relativ zu 6-31++G(d,p).	61
Tabelle 15:	Für die Berechnung herangezogene Werte für die freie Lösungsenthalpie des Protons $\Delta G_{\text{solv}}^{\circ}(\text{H}^+)$ in verschiedenen Lösungsmitteln (in kcal·mol ⁻¹).	63
Tabelle 16:	Säuren mit theoretischen Gasphasenaziditäten und pK _s -Werten in verschiedenen Lösungsmitteln.	63

Tabelle 17: Berechnete freie Gasphasenenthalpien und freie Enthalpien in Lösung G_{298}° der Säuren und konjugierten Basen zur Berechnung der Werte aus Tabelle 16 (M052X/6-31+G(d,p)/SMD, in a.u.).....	64
Tabelle 18: Berechnete Energien der Verbindungen (HF/3-21G, in a.u.).....	67
Tabelle 19: Berechnete Energien auf der Reaktionskoordinate (HF/3-21G, in kcal·mol ⁻¹). ..	67
Tabelle 20: Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen.	88
Tabelle 21: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) von K1	90
Tabelle 22: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) von 1	91
Tabelle 23: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) von 2	93
Tabelle 24: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) von 3	95
Tabelle 25: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) von 4	97
Tabelle 26: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) von 7	99

9. Gleichungsverzeichnis

Gleichung 1.: Berechnung der Enthalpieänderung zur Bestimmung von Protonen- (oben) und Trimethylsilylium-Affinitäten (unten).....	8
Gleichung 2.: Berechnung der Dissoziationsenthalpie in der Gasphase $\Delta G_{\text{diss,gas}}^{\circ}$	63
Gleichung 3.: Berechnung der (Gasphasen-) pK_s -Werte aus dem Ergebnis aus Gleichung 2..	63
Gleichung 4.: Berechnung der freien Dissoziationsenthalpie in Lösung, $\Delta G_{\text{diss,solv}}^{\circ}$	64

10. Literaturverzeichnis

- [1] A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7276-7281.
- [2] N. R. Goetz, J. A. H. Axhausen, T. Soltner, C. Rotter, A. J. Kornath, *ChemistrySelect* **2016**, *1*, 5517-5520.
- [3] K. O. Christe, W. W. Wilson, D. A. Dixon, S. I. Khan, R. Bau, T. Metzenthin, R. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1836-1842.
- [4] K. Bläsing, J. Bresien, R. Labbow, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 9170-9175; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 9311-9316.
- [5] L. Birckenbach, K. Kellermann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1925**, *58*, 786-794.
- [6] J. H. Simons, J. W. Bouknight, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 129-135.
- [7] M. G. Voronkov, V. K. Roman, E. A. Maletina, *Synthesis* **1982**, *1982*, 277-280.
- [8] J. E. Coates, R. H. Davies, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 1194-1199.
- [9] Instiut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherungen, "Stickstoffwasserstoffsäure",
[http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/570246.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/570246.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0), (Abgerufen am 10.08.2018).
- [10] K. Rühlmann, A. Reiche, M. Becker, *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 1814-1818.
- [11] W. Rutz, D. Lange, H. Kelling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *528*, 98-106.
- [12] M. Lissel, K. Drechsler, *Synthesis* **1983**, *1983*, 459-459.
- [13] E. C. Evers, W. O. Freitag, J. N. Keith, W. A. Kriner, A. G. MacDiarmid, S. Sujishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4493-4496.
- [14] P. D. Lickiss, C. M. Smith, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *145*, 75-124.
- [15] R. J. P. Corriu, C. Guerin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, *0*, 168-169.
- [16] D. Mootz, K. Bartmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 391-392; *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 424-425.
- [17] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066-2090; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2116-2142.
- [18] S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927-942.
- [19] T. A. Engesser, M. R. Lichtenthaler, M. Schleep, I. Krossing, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 789-899.
- [20] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7444-7447; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7580-7583.
- [21] F. C. Whitmore, L. H. Sommer, J. Gold, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 1976-1977.

- [22] F. P. Price, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 871-872.
- [23] C. G. Swain, R. M. Esteve, R. H. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 965-971.
- [24] Y. Apeloig, P. v. R. Schleyer, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 18, 4647-4650.
- [25] S. A. Godleski, D. J. Heacock, J. M. McKelvey, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 4453-4456.
- [26] T. Thanh, M. S. Gordon, P. Boudjouk, *Organometallics* **1984**, 3, 484-487.
- [27] G. A. Olah, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 5943-5957.
- [28] P. D. Bartlett, F. E. Condon, A. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, 66, 1531-1539.
- [29] J. Y. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 3237-3238.
- [30] J. B. Lambert, S. Zhang, C. L. Stern, J. C. Huffman, *Science* **1993**, 260, 1917-1918.
- [31] J. B. Lambert, S. Zhang, S. M. Ciro, *Organometallics* **1994**, 13, 2430-2443.
- [32] J. B. Lambert, S. Zhang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 0, 383-384.
- [33] M. Kira, T. Hino, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6697-6700.
- [34] C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **2010**, 43, 121-128.
- [35] C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 133-139.
- [36] C. A. Reed, Z. Xie, R. Bau, A. Benesi, *Science* **1993**, 262, 402-404.
- [37] M. Arshadi, D. Johnels, U. Edlund, C.-H. Ottosson, D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 5120-5131.
- [38] J. Belzner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1277-1280; *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1331-1334.
- [39] K.-C. Kim, C. A. Reed, D. W. Elliott, L. J. Mueller, F. Tham, L. Lin, J. B. Lambert, *Science* **2002**, 297, 825-827.
- [40] J. B. Lambert, Y. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 400-401; *Angew. Chem.* **1997**, 109, 389-391.
- [41] R. J. P. Corriu, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 400, 81-106.
- [42] R. Maskey, M. Schädler, C. Legler, L. Greb, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 1717-1720; *Angew. Chem.* **2018**, 130, 1733-1736.
- [43] M. F. Ibad, P. Langer, A. Schulz, A. Villinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 21016-21027.
- [44] E. K. C. H. Ottosson, D. Cremer, in *Pauling's Legacy - Modern Modelling of the Chemical Bond Vol. 6* (Eds.: Z. B. Maksic, W. J. Orville-Thomas), Elsevier Science B.V., Amsterdam, **1999**.
- [45] P. P. Gaspar, *Science* **2002**, 297, 785-786.
- [46] S. P. Hoffmann, T. Kato, F. S. Tham, C. A. Reed, *Chem. Commun.* **2006**, 0, 767-769.

- [47] M. Nava, C. A. Reed, *Organometallics* **2011**, *30*, 4798-4800.
- [48] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. Sommer, A. Molnar, *Superacid chemistry*, John Wiley & Sons, New York, **2009**.
- [49] D. Mootz, M. Steffen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *482*, 193-200.
- [50] P. Jutzi, C. Müller, A. Stämmler, H.-G. Stämmler, *Organometallics* **2000**, *19*, 1442-1444.
- [51] M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe, *Organometallics* **1992**, *11*, 3920-3922.
- [52] C. A. Reed, K.-C. Kim, E. S. Stoyanov, D. Stasko, F. S. Tham, L. J. Mueller, P. D. W. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1796-1804.
- [53] C. A. Reed, K.-C. Kim, R. D. Bolskar, L. J. Mueller, *Science* **2000**, *289*, 101-104.
- [54] E. S. Stoyanov, S. P. Hoffmann, M. Juhasz, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3160-3161.
- [55] M. Juhasz, S. Hoffmann, E. Stoyanov, K.-C. Kim, C. A. Reed, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5352-5355; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5466-5469.
- [56] D. A. Armstrong, R. A. Back, *Can. J. Chem.* **1967**, *45*, 3079-3082.
- [57] G. A. Olah, G. Rasul, M. Hachoumy, A. Burrichter, G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2737-2741.
- [58] C. Hop, J. L. Holmes, P. J. A. Ruttink, G. Schaftenaar, J. K. Terlouw, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *156*, 251-255.
- [59] T. S. Cameron, A. Decken, I. Dionne, M. Fang, I. Krossing, J. Passmore, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3386-3401.
- [60] W. Baumann, D. Michalik, F. Reiß, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3250-3253; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3314-3318.
- [61] M. F. Ibad, P. Langer, F. Reiß, A. Schulz, A. Villinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17757-17768.
- [62] R. Labbow, D. Michalik, F. Reiß, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7680-7684; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 7811-7815.
- [63] G. K. S. Prakash, C. Bae, Q. Wang, G. Rasul, G. A. Olah, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7646-7649.
- [64] R. Labbow, Masterthesis - Darstellung Und Charakterisierung Neuer Homoleptisch Silylierter Onium-Ionen, Universität Rostock, Germany **2014**.
- [65] R. Labbow, F. Reiß, A. Schulz, A. Villinger, *Organometallics* **2014**, *33*, 3223-3226.
- [66] M. Driess, R. Barmeyer, C. Monsé, K. Merz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2308-2310; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2366-2369.

- [67] T. Küppers, E. Bernhardt, R. Eujen, H. Willner, C. W. Lehmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6346-6349; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6462-6465.
- [68] P. Felgenhauer, R. Labbow, A. Schulz, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 9348-9353.
- [69] A. Schulz, J. Thomas, A. Villinger, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3696-3698.
- [70] K. O. Christe, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2230-2233.
- [71] J. F. McGarrity, D. P. Cox, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3961-3966.
- [72] C. A. Reed, N. L. P. Fackler, K.-C. Kim, D. Stasko, D. R. Evans, P. D. W. Boyd, C. E. F. Rickard, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6314-6315.
- [73] L. Gmelin, *Ammonium: Lieferung 1 Element. Verbindungen*, Springer-Verlag GmbH, Berlin Heidelberg, **1936**.
- [74] H. Labillardiere, *Ann. Phys.* **1821**, *68*, 253-259.
- [75] R. Minkwitz, A. Kornath, W. Sawodny, H. Härtner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 753-756.
- [76] R. Minkwitz, S. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 210-212; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 229-231.
- [77] T. Soltner, N. R. Goetz, A. Kornath, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 3076-3081.
- [78] R. Minkwitz, R. Seelbinder, R. Schöbel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 111-114; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 119-121.
- [79] W. A. Burns, K. R. Leopold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11622-11623.
- [80] C. Chavant, G. Constant, Y. Jeannin, R. Morancho, *Acta Crystallogr. B* **1975**, *31*, 1823-1827.
- [81] W. Koch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 215-216.
- [82] A. A. Emara, G. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1323-1332.
- [83] R. Kather, E. Rychagova, P. Sanz Camacho, S. E. Ashbrook, J. D. Woollins, L. Robben, E. Lork, S. Ketkov, J. Beckmann, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 10992-10995.
- [84] S. G. Lias, J. F. Liebman, R. D. Levin, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1984**, *13*, 695-808.
- [85] M. Swart, E. Rösler, F. M. Bickelhaupt, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1486-1493.
- [86] H. Brand, J. F. Liebman, A. Schulz, P. Mayer, A. Villinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 4294-4308.
- [87] L. Birckenbach, K. Huttner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1929**, *62*, 153-163.
- [88] H. Brand, A. Schulz, A. Villinger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *633*, 22-35.
- [89] M.-J. Deng, P.-Y. Chen, T.-I. Leong, I. W. Sun, J.-K. Chang, W.-T. Tsai, *Electrochem. Commun.* **2008**, *10*, 213-216.

- [90] S. Suzuki, K. Fukui, A. Fuyuhiko, K. Sato, T. Takui, K. Nakasuji, Y. Morita, *Org. Lett.* **2010**, 12, 5036-5039.
- [91] R. H. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 4288-4290.
- [92] H. Schmidtman, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1896**, 29, 1168-1175.
- [93] K. Banert, M. Chityala, M. Hagedorn, H. Beckers, T. Stüker, S. Riedel, T. Rüffer, H. Lang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 9582-9586; *Angew. Chem.* **2017**, 129, 9372-9372.
- [94] T. Soltner, J. Häusler, A. J. Kornath, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 13775-13776; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 13979-13980.
- [95] E. C. Franklin, *J. Am. Chem. Soc.* **1922**, 44, 486-509.
- [96] W. Madelung, E. Kern, *Liebigs Ann.* **1922**, 427, 1-26.
- [97] W. L. Burdick, *J. Am. Chem. Soc.* **1925**, 47, 1485-1490.
- [98] E. Allenstein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, 322, 265-275.
- [99] H. Köhler, K. H. Maushake, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 14, 103-107.
- [100] T. Völker, *Angew. Chem.* **1960**, 72, 379-384.
- [101] M. Ruiz-Bermejo, J. L. de la Fuente, C. Rogero, C. Menor-Salván, S. Osuna-Esteban, J. A. Martín-Gago, *Chem. Biodivers.* **2012**, 9, 25-40.
- [102] J. L. de la Fuente, M. Ruiz-Bermejo, D. Nna-Mvondo, R. D. Minard, *Polym. Degrad. Stab.* **2014**, 110, 241-251.
- [103] C. He, G. Lin, K. T. Upton, H. Imanaka, M. A. Smith, *J. Phys. Chem. B* **2012**, 116, 4751-4759.
- [104] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 48-76; *Angew. Chem.* **2002**, 114, 50-80.
- [105] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 12770-12779.
- [106] M. Szczepaniak, J. Moc, *J. Phys. Chem. B* **2017**, 121, 1319-1327.
- [107] A. Banerjee, P. S. Yadav, M. Bajpai, R. R. Sangana, S. Gullapalli, G. S. Gudi, L. A. Gharat, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2012**, 22, 3223-3228.
- [108] F. Eiden, J. Iwan, *Arch. Pharm.* **1973**, 306, 872-876.
- [109] W. Hanefeld, M. Naeeni, M. Schlitzer, *J. Heterocycl. Chem.* **1996**, 33, 1903-1907.
- [110] L. Tang, D. Zhang-Negrerie, Y. Du, K. Zhao, *Synthesis* **2014**, 46, 1621-1629.
- [111] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen: Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2014**.
- [112] M. Grzybowski, K. Skonieczny, H. Butenschön, D. T. Gryko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 9900-9930; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 10084-11011.

- [113] B. T. King, J. Kroulík, C. R. Robertson, P. Rempala, C. L. Hilton, J. D. Korinek, L. M. Gortari, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 2279-2288.
- [114] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5525-5534.
- [115] T. Beringhelli, D. Maggioni, G. D'Alfonso, *Organometallics* **2001**, 20, 4927-4938.
- [116] L. H. Doerrer, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 0, 4325-4329.
- [117] S. V. Garbuz, V. V. Skopenko, N. N. Gerasimchuk, A. M. Shakhvorost, *Theor. Exp. Chem.* **1988**, 24, 351-355.
- [118] G. A. Olah, R. J. Hunadi, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6989-6992.
- [119] W. E. Piers, *Adv. Organomet. Chem.* **2005**, 52, 1-76.
- [120] M. S. Oderinde, M. G. Organ, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 9834-9837; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 9972-9975.
- [121] A. Bernsdorf, H. Brand, R. Hellmann, M. Köckerling, A. Schulz, A. Villinger, K. Voss, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 8958-8970.
- [122] I. C. Vei, S. I. Pascu, M. L. H. Green, J. C. Green, R. E. Schilling, G. D. W. Anderson, L. H. Rees, *Dalton Transactions* **2003**, 2550-2557.
- [123] F. Marchetti, G. Pampaloni, T. Repo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2008, 2107-2112.
- [124] M. H. Hannant, J. A. Wright, S. J. Lancaster, D. L. Hughes, P. N. Horton, M. Bochmann, *Dalton Transactions* **2006**, 2415-2426.
- [125] K. Schwetlick, H. Becker, G. Domschke, E. Fanghänel, M. Fischer, R. K. Gewalt, Mayer, D. Pavel, H. Schmidt, *Organikum-Organisch-Chemisches Grundpraktikum*, Johann Ambrosius Barth Verlag, Leipzig-Berlin-Heidelberg, **1996**.
- [126] C. B. Fischer, S. Xu, H. Zipse, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 5779-5784.
- [127] A. Schulz, T. M. Klapötke, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 436, 179-183.
- [128] G. M. Sheldrick, *SHELXS-2013 - Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **2013**.
- [129] G. M. Sheldrick, *SHELXS-2014 - Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **2014**.
- [130] G. M. Sheldrick, *SHELXL-2013 - Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **2013**.
- [131] G. M. Sheldrick, *SHELXL-2014 - Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **2014**.
- [132] G. M. Sheldrick, *SADABS Version 2*, University of Göttingen, Germany, **2004**.
- [133] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M.

- Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, J. L. G. Zheng, Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, J. A. Rendell, C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, J. M. Klene, E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision E.01*, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2013**.
- [134] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865-3868.
- [135] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396-1396.
- [136] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158-6170.
- [137] M. Ernzerhof, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 5029-5036.
- [138] W. J. H. R. Ditchfield, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724-728.
- [139] W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257-2261.
- [140] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chem. Acc.* **1973**, *28*, 213-222.
- [141] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 209-214.
- [142] M. S. Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *76*, 163-168.
- [143] M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654-3665.
- [144] M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265-3269.
- [145] R. C. Binning, L. A. Curtiss, *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 1206-1216.
- [146] J.-P. Blaudeau, M. P. McGrath, L. A. Curtiss, L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 5016-5021.
- [147] V. A. Rassolov, J. A. Pople, M. A. Ratner, T. L. Windus, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 1223-1229.
- [148] V. A. Rassolov, M. A. Ratner, J. A. Pople, P. C. Redfern, L. A. Curtiss, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 976-984.
- [149] P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 4377-4384.
- [150] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650-654.
- [151] A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639-5648.
- [152] K. Raghavachari, G. W. Trucks, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 1062-1065.

- [153] M. P. McGrath, L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 511-516.
- [154] L. A. Curtiss, M. P. McGrath, J. P. Blaudeau, N. E. Davis, R. C. Binning, L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 6104-6113.
- [155] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007-1023.
- [156] R. A. Kendall, T. H. Dunning, R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796-6806.
- [157] D. E. Woon, T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358-1371.
- [158] K. A. Peterson, D. E. Woon, T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 7410-7415.
- [159] E. R. Davidson, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *260*, 514-518.
- [160] A. K. Wilson, T. van Mourik, T. H. Dunning, *Comp. Theor. Chem.* **1996**, *388*, 339-349.
- [161] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456-1465.
- [162] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, F. Weinhold, *NBO 5.9*, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison (USA), **2011**.
- [163] F. Weinhold, C. R. Landis, *Valency and bonding: a natural bond orbital donor-acceptor perspective*, Cambridge University Press, **2005**.
- [164] F. Weinhold, J. E. Carpenter, in *The structure of small molecules and ions*, Springer, **1988**, S. 227-236.
- [165] J. E. Carpenter, F. Weinhold, *Comp. Theor. Chem.* **1988**, *169*, 41-62.
- [166] M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G. R. Hutchison, *J. Cheminformatics* **2012**, *4*, 17.
- [167] A. Moser, K. Range, D. M. York, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 13911-13921.
- [168] F. London, *J. Phys. Radium* **1937**, *8*, 397-409.
- [169] R. McWeeny, *Phys. Rev.* **1962**, *126*, 1028-1034.
- [170] R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 789-807.
- [171] K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8251-8260.
- [172] J. R. Cheeseman, G. W. Trucks, T. A. Keith, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 5497-5509.
- [173] Y. Zhao, N. E. Schultz, D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 364-382.
- [174] A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378-6396.
- [175] K. S. Alongi, G. C. Shields, in *Annu. Rep. Comput. Chem.*, Vol. 6 (Ed.: R. A. Wheeler), Elsevier, **2010**, S. 113-138.
- [176] J. Ho, A. Klamt, M. L. Coote, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 13442-13444.

- [177] E. Raamat, K. Kaupmees, G. Ovsjannikov, A. Trummal, A. Kütt, J. Saame, I. Koppel, I. Kaljurand, L. Lipping, T. Rodima, V. Pihl, I. A. Koppel, I. Leito, *J. Phys. Org. Chem.* **2012**, 26, 162-170.
- [178] Z. Marković, J. Tošović, D. Milenković, S. Marković, *Comput. Theor. Chem.* **2016**, 1077, 11-17.
- [179] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **1951**, 23, 69-89.
- [180] J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 939-947.
- [181] M. S. Gordon, J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Pietro, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2797-2803.
- [182] W. J. Pietro, M. M. Francl, W. J. Hehre, D. J. DeFrees, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 5039-5048.
- [183] K. D. Dobbs, W. J. Hehre, *J. Comput. Chem.* **1986**, 7, 359-378.
- [184] K. D. Dobbs, W. J. Hehre, *J. Comput. Chem.* **1987**, 8, 861-879.
- [185] K. D. Dobbs, W. J. Hehre, *J. Comput. Chem.* **1987**, 8, 880-893.

