

Universität
Rostock



Traditio et Innovatio

Darstellung und Charakterisierung neuer homoleptisch silylierter Onium-Ionen

Masterarbeit

zur

Erlangung des akademischen Grades

Master of Science (M.Sc.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von René Labbow, geb. am 23.03.1989 in Rostock

Rostock, 02.04.2014

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2014 bis April 2014 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. Alexander Villinger

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, 02.04.2014

René Labbow

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. Axel Schulz zunächst einmal für die Aufnahme in den Arbeitskreis und die Bereitstellung des interessanten Themas. Des Weiteren danke ich für das in mich gesetzte Vertrauen, das Interesse an meinem Thema sowie die wissenschaftliche Betreuung.

Ebenfalls zu sehr großem Dank bin ich Herrn Dr. Alexander Villinger verpflichtet. Zunächst möchte ich mich für die Messung und Lösung zahlreicher Röntgenstrukturen bedanken, ferner auch für die mir vermittelte herausragende praktische Expertise. Auch danke ich für die zahlreichen wissenschaftlichen und lehrreichen Diskussionen.

Auch Dipl.-Chem. Fabian Reiß möchte ich herzlichst für die direkte Betreuung während und vor der Arbeit danken. Ich danke besonders für die mir schier unendlich entgegengebrachte Geduld und alle Tipps und Tricks, die den Laboralltag erleichtert haben.

Bei Frau Isabell Schicht, sowie Herrn Dipl.-Chem. Christian Hering und Herrn Dipl.-Chem. Alexander Hinz bedanke ich mich ebenfalls für die Übernahme und Durchführung von Röntgeneinkristallstrukturmessungen.

Ferner möchte ich Frau B.Sc. Julia Rothe, Herrn M.Sc. Jonas Bresien, Herrn Dipl.-Chem. Markus Kuprat und Herrn Dipl.-Chem. Sebastian Lorenz für die freundliche, unterstützende und hilfsbereite Atmosphäre im Labor danken.

Weiterhin danke ich den analytischen Abteilungen des Leibniz-Instituts für Katalyse e.V. sowie denen der Universität Rostock. Im speziellen möchte ich Frau Brigitte Goronzi, Frau Heike Borgwaldt und Herrn Dr. Dirk Michalik für die Messung zahlreicher NMR-Spektren danken. Weiterhin danke ich Frau Angela Weihs für die Aufnahme von IR-Spektren, sowie DSC-Messungen. Auch möchte ich Frau Petra Duncker für die Messung von zahllosen Elementaranalysen danken. Frau Dr. Christine Fischer und Frau Sigrun Rossmeisl danke ich für die Aufnahme von Massenspektren.

Zum Schluss danke ich meiner Familie, die mir immer zur Seite stand und mich in meinem Leben stets unterstützt und gefördert hat.

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Syntheserouten zu den schwachkoordinierenden chlorierten Carborat-Anionen untersucht. Jede Reaktionsstufe, angefangen beim *nido*-[B₁₁H₁₄]⁻ über das carbeninsertierte *closo*-[CHB₁₁H₁₁]⁻ bis hin zu den chlorierten Derivaten, dem [CHB₁₁H₅Cl₆]⁻ sowie dem [CHB₁₁Cl₁₁]⁻, wurde umfassend analytisch untersucht und mit Röntgeneinkristallstrukturdaten unterlegt. Das Anion wurde zur Stabilisierung des labilen [Me₃Si]⁺-Kations genutzt. Dieses wurde auf ausgewählte homoleptisch silylierte Verbindungen übertragen. So konnten neuartige Onium-Verbindungen aus den Klassen der Chalkogene, Pnictogene sowie Pseudohalogene, wie das Sulfonium-Salz [S(SiMe₃)₃]⁺ oder aber auch [(Me₃Si)NSO(SiMe₃)]⁺, erzeugt und untersucht werden. Auf Grund der großen Reaktivität des [Me₃Si]⁺-Kations in Lösung und möglicher Silylium-Ion katalysierter Methyl-Proton-Austauschreaktionen konnten eine Reihe von Silylammoniumverbindungen, wie beispielsweise [(Me₃Si)₃N(Si{H}Me₂)]⁺ oder aber auch [(Me₃Si)N(H)₂]⁺, isoliert und charakterisiert werden.

Summary

This work deals with the synthesis of the weakly coordinating chlorinated carborate anion. Every stage of the reaction starting with the *nido*-[B₁₁H₁₄]⁻ via the carbene inserted *closo*-[CHB₁₁H₁₁]⁻, ending with the chlorinated derivatives such as [CHB₁₁H₅Cl₆]⁻ or [CHB₁₁Cl₁₁]⁻, were analyzed and supported by x-ray measurements. The anion was used for the stabilization of the labile [Me₃Si]⁺ cation. The cation was used in several reactions with homoleptic silylated compounds. It was possible to synthesize and analyze new onium compounds which belong to the classes of chalcogens, pnictogens and pseudohalogens, as for example the sulfonium-salt [S(SiMe₃)₃]⁺ or the [(Me₃Si)NSO(SiMe₃)]⁺. Based on the high reactivity and the lability of onium salts, it was possible to isolate and characterize a number of silylammonium compounds like [(Me₃Si)₃N(Si{H}Me₂)]⁺ or [(Me₃Si)N(H)₂]⁺. These salts could be regarded as silylationproducts caused by silylium catalyzed methyl-proton scrambling reactions.

Inhalt

Abkürzungsverzeichnis	IX
Vom SI-System abweichende Einheiten	X
1 Zielsetzung	1
2 Einleitung	2
2.1 Ein Vergleich: Silylium-Ionen und Carbenium-Ionen	2
2.2 Das Trimethylsilylium-Kation	6
2.2.1 Stabilisierung durch nukleophile Anionen	6
2.2.2 Stabilisierung durch Carborat-Anionen	8
2.2.3 Die Trimethylsilylium-Affinität	10
3 Ergebnisse und Diskussion.....	12
3.1 Synthese und Charakterisierung von <i>closo</i> -Carboraten	12
3.1.1 Synthese und Charakterisierung des [Me ₃ NH][<i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₄]	12
3.1.2 Synthese und Charakterisierung des [Me ₃ NH][<i>closo</i> -CHB ₁₁ H ₁₁]	17
3.1.3 Synthese und Charakterisierung des Cs[CHB ₁₁ H ₁₁]	19
3.1.4 Die Chlorierung des Cs[CHB ₁₁ H ₁₁]	19
3.1.5 Synthese und Charakterisierung des Ag[CHB ₁₁ Cl ₁₁]	25
3.1.6 Synthese und Charakterisierung von [Ph ₃ C][CHB ₁₁ H ₅ Cl ₆] und [Ph ₃ C][CHB ₁₁ Cl ₁₁]	26
3.1.7 Synthese von [Me ₃ Si][CHB ₁₁ H ₅ Cl ₆] und [Me ₃ Si][CHB ₁₁ Cl ₁₁]	29
3.2 Synthese und Charakterisierung des [N(SiMe ₃) ₃ (Si{H}Me ₂)] [B(C ₆ F ₅) ₄]	30
3.3 Synthese und Charakterisierung des [N(SiMe ₃) ₂ (H) ₂] [B(C ₆ F ₅) ₄]	33
3.4 Synthese und Charakterisierung des [S(SiMe ₃) ₃] [CHB ₁₁ H ₅ Cl ₆]	36
3.5 Synthese und Charakterisierung von [(Me ₃ Si)NSO(SiMe ₃)] [CHB ₁₁ H ₅ Cl ₆] und [(Me ₃ Si)NSO(SiMe ₃)] [CHB ₁₁ Cl ₁₁]	38
4 Zusammenfassung und Ausblick	41
5 Anhang	42
5.1 Arbeitstechnik	42
5.2 Analysenmethoden	45
5.3 Quantenchemische Rechnungen.....	47
5.4 Präparation der NMR-Proben.....	53
5.5 Nummerierungsschema ¹¹ B-NMR-Spektren.....	53
5.6 Darstellung der Verbindungen	54
5.6.1 Darstellung von [Me ₃ NH][<i>nido</i> -B ₁₁ H ₁₄] (1)	54
5.6.2 Darstellung von [Me ₃ NH][<i>closo</i> -CHB ₁₁ H ₁₁] (3)	56
5.6.3 Darstellung von Cs[CHB ₁₁ H ₁₁] (4)	58

5.6.4 Darstellung von Cs[CHB ₁₁ H ₅ Cl ₆] (5)	59
5.6.5 Darstellung von Cs[CHB ₁₁ Cl ₁₁] (6)	60
5.6.6 Darstellung von Ag[CHB ₁₁ H ₅ Cl ₆] (7).....	62
5.6.7 Darstellung von Ag[CHB ₁₁ Cl ₁₁] (8)	63
5.6.8 Darstellung von [Ph ₃ C][CHB ₁₁ H ₅ Cl ₆] (9).....	64
5.6.9 Darstellung von [Ph ₃ C][CHB ₁₁ Cl ₁₁] (10)	66
5.6.10 Darstellung von [Me ₃ Si][CHB ₁₁ H ₅ Cl ₆] (11).....	67
5.6.11 Darstellung von [Me ₃ Si][CHB ₁₁ Cl ₁₁] (12).....	67
5.6.12 Darstellung von N(SiMe ₃) ₃ (13)	68
5.6.13 Darstellung von [(Me ₃ Si) ₃ N(Si{H}Me ₂)] [B(C ₆ F ₅) ₄] (14).....	69
5.6.14 Darstellung von [(Me ₃ Si) ₂ NH ₂] [B(C ₆ F ₅) ₄] (15)	70
5.6.15 Darstellung von [(Me ₃ Si) ₃ NH] [CHB ₁₁ H ₅ Cl ₆] (16).....	71
5.6.16 Darstellung von [(Me ₃ Si) ₃ S] [CHB ₁₁ H ₅ Cl ₆] (17)	72
5.6.17 Darstellung von Me ₃ SiNSO (18)	73
5.6.18 Darstellung von [(Me ₃ Si)NSO(SiMe ₃)] [CHB ₁₁ H ₅ Cl ₆] (19).....	74
5.6.19 Darstellung von [(Me ₃ Si)NSO(SiMe ₃)] [CHB ₁₁ Cl ₁₁] (20).....	75
5.7 Daten zu den Röntgenstrukturanalysen	76
5.8 Ausgewählte Atomabstände und Winkel der Verbindungen	81
6 Schemataverzeichnis	101
7 Abbildungsverzeichnis	102
8 Tabellenverzeichnis.....	104
9 Gleichungsverzeichnis	105
10 Literaturverzeichnis.....	106

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung	lat.	lateinisch
arachno	<i>arachnion</i> (griech.) - Spinnennetz	m	medium (IR), <i>meta</i> (NMR), Multipllett (NMR)
ATR	Attenuated Total Reflection (abgeschwächte Totalreflexion)	Me	Methyl
ber.	berechnet	n	<i>normal</i>
closo	<i>clausus</i> (lat.) – geschlossen	n-BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
DCB	Dichlorbenzol	nido	<i>nidus</i> (lat.) - Nest
Bz	Benzyl	NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Spectroscopy) (Kernspinresonanz[spektros- kopie])
χ	<i>Elektronegativität</i>	o	<i>ortho</i>
δ	<i>Chemische Verschiebung (NMR)</i>	OTf	Triflat (Trifluomethansulfonat)
Digylme	1-Methoxy-2-(2-methoxyethoxy)ethan	p	<i>para</i>
DMSO	Dimethylsulfoxid	ppm	<i>parts per million</i>
DSC	Differential Scanning Calometry (Dynamische Differenzkalorimetrie)	Ph	Phenyl
EA	Elementaranalyse	q	Quartett (NMR)
endo	<i>endon</i> (griech.) - innen	RT	Raumtemperatur
Et	Ethyl	s	strong (IR), Singulett (NMR)
et al.	<i>et alii</i> (lat.) – und andere	S_N	Nukleophile Substitution
gef.	gefunden	Smp.	Schmelzpunkt
griech.	griechisch	Sdp.	Siedepunkt
HV	Hochvakuum	t	<i>tertiär</i>
hypho	<i>hyphasma</i> (griech.) – Gewebe	Tab.	Tabelle
IR	Infrarot	THF	Tetrahydrofuran
i	<i>iso</i>	theo.	theoretisch
ipso	<i>ipse</i> (lat.) - selbst	w	weak (IR)
J	<i>Kopplungskonstante</i> (NMR)	wca	weakly coordinating anion (Schwachkoordinierendes Anion)
kov.	Kovalenz	Zer.	Zersetzung

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	$1 \text{ kJ} = 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$
	kcal	Kilokalorie	$1 \text{ kcal} = 4186.8 \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$
Wellenzahl	cm^{-1}	reziproke Zentimeter	$1 \text{ cm}^{-1} = 100 \text{ m}^{-1}$
Zeit	d	Tag	$1 \text{ d} = 86400 \text{ s}$
	h	Stunde	$1 \text{ h} = 3600 \text{ s}$
	min	Minute	$1 \text{ min} = 60 \text{ s}$

1 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten in Analogie zu bereits bekannten Onium-Verbindungen, wie beispielsweise Halonium-Ionen^[1] oder auch Pseudohalonium-Ionen^[2], neue homoleptische Kationen synthetisiert werden. So soll unter anderem erstmalig das Tetrakis(trimethylsilyl)ammonium-Ion $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_4]^+$ dargestellt werden. Ebenso wie das Ammonium-Ion konnte auch das Sulfonium-Ion $[\text{S}(\text{SiMe}_3)_3]^+$ strukturell noch nicht charakterisiert werden.^[3-5] Neben dem Pnictogen Stickstoff und dem Chalkogen Schwefel, sollte auch ein Zugang zu dem silylierten Kation des Pseudohalogens $[\text{NSO}]^-$ gefunden werden.

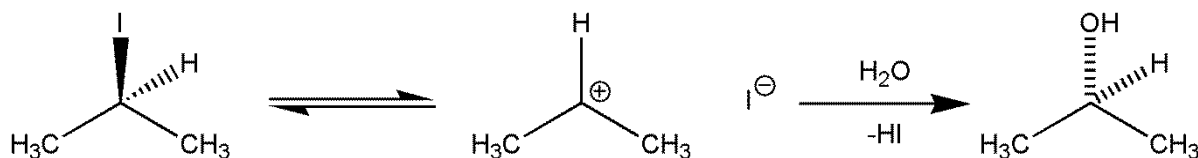
Um solche labilen Kationen in der kondensierten Phase stabilisieren zu können, bedarf es stabiler, schwachkoordinierender Anionen, wie dem Carborat-Anion. Da es bisher in der Literatur sowie bei der Synthese der Carborate Lücken in der analytischen Charakterisierung gibt, sollten die dargestellten Carborate auch analytisch untersucht und vollständig charakterisiert werden.

Die Untersuchung der Struktur sowie des chemischen und physikalischen Verhaltens der Verbindungen sollte durch schwingungsspektroskopische Methoden (IR- und Raman-Spektroskopie) und multinukleare Kernresonanzspektroskopie (²⁹Si, ¹⁹F, ¹⁵N, ¹⁴N, ¹³C, ¹¹B, ¹H) in Lösung zum einen, zum anderen mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie an geeigneten Einkristallen erfolgen. Anhand dieser Daten sollten die Bindungsverhältnisse der synthetisierten Verbindungen aufgeklärt und charakterisiert werden. Dadurch sollte sowohl der Zusammenhang zwischen Struktur und chemischer Bindung als auch die Ladungsverteilung und Reaktivität erklärt werden.

2 Einleitung

2.1 Ein Vergleich: Silylium-Ionen und Carbenium-Ionen

Im Hinblick darauf, dass Carbenium-Ionen bereits lange bekannt und strukturell aufgeklärt sind, stellt sich die Frage, wie es sich mit den schweren Homologen der 14. Gruppe verhält. In der organischen Chemie sind viele Reaktionen bekannt, insbesondere elektrophile Substitutionen, die dem S_N1 -Mechanismus folgen und als Intermediat einen trivalenten, planaren, kationischen Kohlenstoff aufweisen, das sogenannte Carbenium-Ion (Schema 1).



Schema 1. Typischer S_N1 -Reaktionsverlauf mit Bildung des reaktiven Carbenium-Intermediats.

Über mehrere Jahrzehnte hinweg haben Forscher versucht, die isovalenzelektronischen Verbindungen vom Silizium, Germanium und Zinn zu synthetisieren. Zunächst konnte man derartige Kationen nur aus massenspektrochemischen Untersuchungen.^[6] 1983 sollte dann erstmalig ein Silylium-Ion analytisch charakterisiert werden.^[7] Lambert *et al.* synthetisierten das $[(i\text{-PrS})_3\text{Si}]^+$ -Derivat mit dem aus der Carbenium-Chemie etablierten Perchlorat als Anion. Es schloss sich eine wissenschaftliche Debatte über den Silylium-Charakter der isolierten Verbindung Lamberts an.^[8,9] Schlussendlich bleibt jedoch zu sagen, dass es sich bei der Verbindung weniger um eine ionische Verbindung, also ein reines Silylium-Ion, als vielmehr um eine kovalente Bindung zwischen dem Silizium-Atom des Kations und einem Sauerstoff-Atom des Perchlorats handelt. Es dauerte knapp 20 weitere Jahre, bevor das erste anerkannte Silylium-Ion strukturell charakterisiert werden konnte. Eine Kooperation der Arbeitsgruppen um Lambert und Reed führte 2002 zur Synthese des $[\text{Mes}_3\text{Si}][\text{CHB}_{11}\text{Me}_5\text{Cl}_6]\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ (Mes = Mesityl, 2,4,6-Trimethylphenyl).^[10] Anhand der Röntgenstrukturdaten sowie der Silizium-chemischen Verschiebung im NMR-Spektrum, konnte der Silylium-Charakter der Verbindung bestätigt werden. Die Mesityl-Gruppen schirmen das zentrale Silizium-Atom gegen Angriffe durch nukleophile Anionen bzw.

elektronenreiche, -donierende Lösemittel ab. Ferner ist der Winkel in der Einkristallstruktur zwischen zwei *ipso*-Kohlenstoffatomen der Mesityl-Gruppen und dem Silizium-Zentrum mit Werten zwischen 117.7° bis 121.7° dem der Planarität (120°) relativ nahe (Abbildung 1).

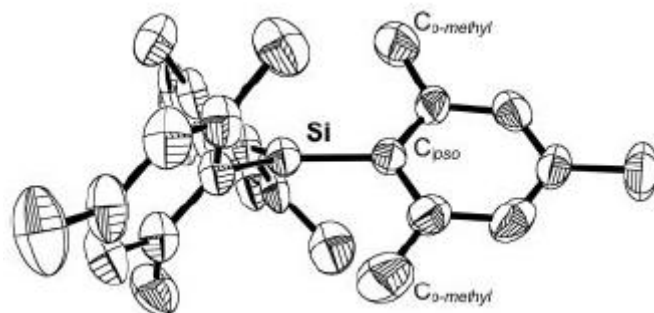


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung des $[\text{Mes}_3\text{Si}]^+$ -Kations. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 223 K.^[10]

Die chemische Verschiebung des Silizium-Atoms liegt mit 225.5 ppm im Bereich eines entschirmten Silylium-Ions. Theoretischen Berechnungen zufolge, läge aber ein freies, nicht koordiniertes Silizium-Zentrum mit Mesityl-Resten bei einer chemischen Verschiebung von 373.5 ppm.^[11] Daraus wird deutlich, dass immer noch eine Lücke zwischen theoretischen Berechnungen und praktisch ermittelten Werten besteht.

Daher stellt sich die Frage warum es sich so schwierig gestaltet, ein planares, trivalentes Silylium-Ion im Vergleich zu einem Carbenium-Ion, beispielsweise dem industriell käuflichen Triphenylmethylium-tetrafluoroborat, zu synthetisieren? Zwei signifikante Unterschiede lassen sich unmittelbar aus dem Periodensystem entnehmen. Zum einen ist die Pauling-Elektro negativität des Kohlenstoffs mit 2.5 um ein wesentliches größer als die des Siliziums mit 1.8.^[12] Dies führt zu einer stärkeren Bindungspolarisation in Silylium-Ionen, die wiederum zu einer stärkeren Lokalisation der positiven Ladung am Silizium-Atom selbst führt. In unmittelbarem Zusammenhang steht die Wahl der Reste, die für die Stabilität des jeweiligen Kations sorgen. Bei der Betrachtung des Abstand zwischen den Substituenten und dem Zentralatom im aromatisch substituierten Kation des $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{ClO}_4]$ und dem schwereren Homolog $\text{Ph}_3\text{SiOCIO}_3$, fällt auf, dass die gemittelte Länge für die Si-C-Einfachbindungen (1.847 Å), um mehr als 25% größer sind, als die für die C-C-Einfachbindungen (1.454 Å) (Tabelle 1).^[9,13] Dieselbe Situation dieser Bindungslängenaufweitung findet sich auch für das aliphatisch substituierte Carbenium- und Silylium-Ionen wieder. Die gemittelte Si-C-Bindungslänge im Kation des $[(t\text{-Bu})_3\text{Si}][\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]$ ^[14] beträgt 1.891 Å und ist damit auch

in diesem Fall mehr als ein 1.3-mal so groß, wie die des leichteren Homologs $[(t\text{-Bu})_3\text{C}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^{[15]}$ (1.442 Å). Die bestimmten Bindungslängen in den unterschiedlichen Kationen der Festkörperstrukturen sind durch die unterschiedlichen Wechselwirkungen mit den Anionen ebenso wie durch Packungseffekte im Kristallgitter stark beeinflusst.

Tabelle 1: Vergleich der Bindungslängen [Å] von $[(t\text{-Bu})_3\text{C}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$, $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{ClO}_4]$ und $[(t\text{-Bu})_3\text{Si}][\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]$, $\text{Ph}_3\text{SiOCIO}_3$, (r_{kov}).^[16]

	$[(t\text{-Bu})_3\text{C}]^+$	$[\text{Ph}_3\text{C}]^+$	$[(t\text{-Bu})_3\text{Si}]^+$	$\text{Ph}_3\text{SiOCIO}_3$
$d(\text{C}_1\text{-E})$	1.445	1.454	1.870	1.845
$d(\text{C}_2\text{-E})$	1.442	1.454	1.912	1.836
$d(\text{C}_3\text{-E})$	1.44	1.454	1.891	1.86
$\sum r_{\text{kov}}(\text{C-E})$	1.50		1.91	

Neben dem größeren Bindungsabstand führt auch die schlechtere Überlappung des größeren und diffuseren $3p_z$ -Orbitals mit den σ p-Orbitalen von aliphatischen Resten zu einer schlechteren thermodynamischen Stabilisierung des Silylium-Kations. Im Gegensatz dazu stehen die Carbenium-Ionen. Das kompaktere und kleinere $2p_z$ -Orbital des Kohlenstoffs kann weitaus besser mit den σ p-Orbitalen überlappen. Dieser Effekt wirkt sich stabilisierend auf das Carbenium-Ion aus (Abbildung 2).

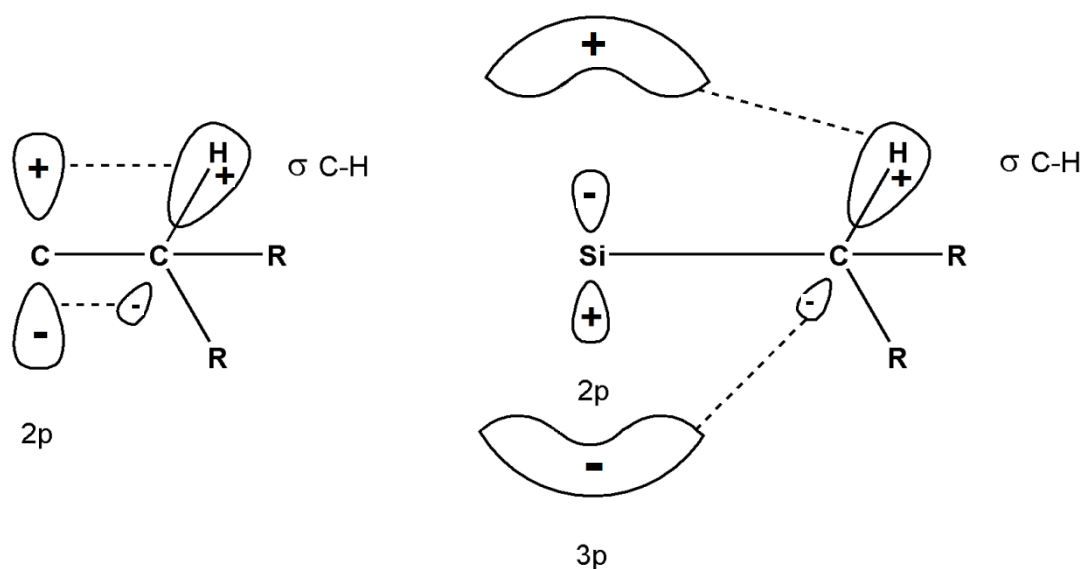


Abbildung 2. σ p-Stabilisierung eines Kohlenstoff-Zentrums vs. σ p-Stabilisierung eines Silizium-Zentrums.

Während gängige Anionen für die Stabilisierung von Carbenium-Ionen beispielsweise das Triflat $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$, Tetrafluorborat $[\text{BF}_4]^-$, Perchlorat $[\text{ClO}_4]^-$ oder aber Hexafluoroantimonat $[\text{SbF}_6]^-$ sind, so stellt die starke Elektrophilie des Silylium-Ions ein Problem bei deren Stabilisierung durch diese Art von Anionen dar. Die Dissoziationsenergie $\Delta H_{298\text{K}}^0$ einer Einfachbindung ist für eine Si-F-Bindung ($142 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) $\Delta H_{298\text{K}}^0$ um $24 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ größer als die einer C-F-Bindung ($118 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). So ist es möglich, mit dem super-Lewis-sauren Silylium-Ion Perfluoralkylgruppen vollständig abzubauen.^[17] Auch die schwereren Halogene besitzen größere Dissoziationsenergien für eine Si-X-Einfachbindung als für eine C-X-Bindung. Zudem weist auch eine Si-O-Bindung ($106 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) einen mit $20 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ größeren Wert auf, als eine C-O-Bindung ($86 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).^[18] Dies führt dazu, dass die im Fall eines Carbenium-Ions gängigen komplexen Anionen mit einem Silylium-Ion kovalente Bindungen bilden und es somit zum Verlust der Ionizität kommt. Aus thermodynamischer Sicht, ist die Bildung einer kovalenten Bindung mit den typischen komplexen Anionen also begünstigt (Tabelle 2).

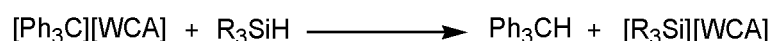
Tabelle 2: Mittlere Bindungsdissoziationsenergien $\Delta H_{298\text{K}}^0$ von E-A-Einfachbindungen (E = C, Si; A = H, C, Si, N, O, Halogen) in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.^[18]

	H	C	Si	N	O	F	Cl	Br	I
C	99	82	73	73	86	118	78	65	51
Si	77	73	72	80	106	142	95	79	56

2.2 Das Trimethylsilylium-Kation

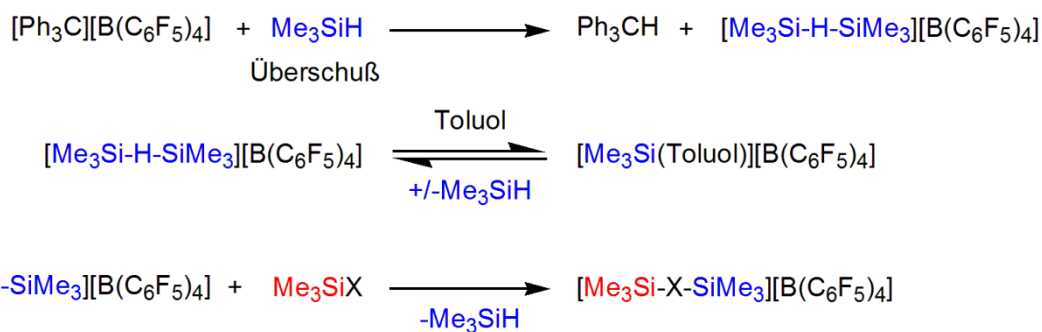
2.2.1 Stabilisierung durch nukleophile Anionen

In Analogie zu den bekannten Carbenium-Ionen waren die ersten Versuche zur Bildung eines Silylium-Ions dadurch geprägt, dass man mit ähnlichen Mechanismen (Halogen-, Hydrid- bzw. Allylabsplaltung und andere) (Gleichung 1) und Anionen eben jene Kationen darzustellen versuchte.^[7]



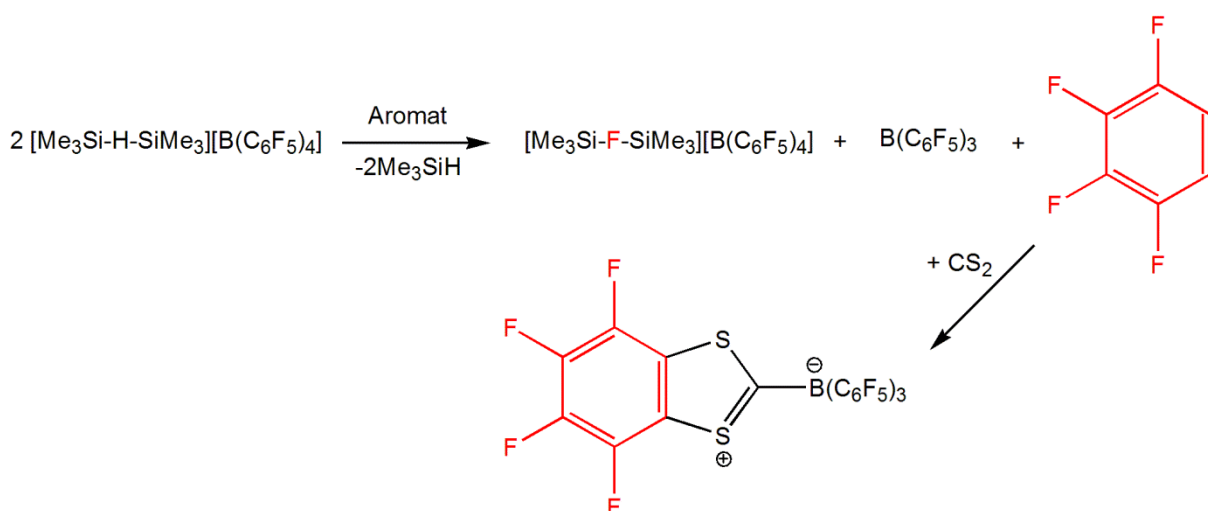
Gleichung 1. Hydridabspaltung unter Bildung eines Silylium-Ions (WCA = weakly coordinating anion).

Auf diese Weise, wurde wie bereits erwähnt, das $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{ClO}_4]$ mit dem $(i\text{-PrS})_3\text{SiH}$ zum $(i\text{-PrS})_3\text{SiOCIO}_3$ umgesetzt. Weitere vermeidliche Silylium-Ionen waren das Triflat $\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ oder aber auch das Azid Me_3SiN_3 .^[19] Den klassischen komplexen Anionen allen gemein ist, dass sie wie bereits in Kapitel 2.1 angedeutet einen nukleophilen Charakter haben. Das kationische Silizium ist dabei so elektrophil und in den meisten Fällen sterisch nicht stark genug abgeschirmt, als dass es zur Bildung einer kovalenten Bindung kommt und unter Umständen im Folgenden das Anion abbaut. Auch moderne schwachkoordinierende Anionen, wie beispielsweise das $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$ von Krossing^[20], würden nicht der Elektrophilie (aufgrund der Lewis-Acidität und der freiwerdenden Bindungsbildungsenergie einer Si-O-Einfachbindung) eines sterisch nicht vollkommen abgeschirmten Silylium-Ions standhalten und einen Silylether bilden. Eine Möglichkeit reaktive Silylium-Ionen zu stabilisieren, stellen schwachkoordinierende Anionen wie das $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ dar. Das Trimethylsilan kann durch Übertragung des Wasserstoffs auf das Triphenylmethylumsalz des Tetrakis(pentafluorophenyl)borats mittels der Bartlett-Condon-Schneider-Hydridtransferreaktion^[21] in ein Silylium-Ion umgewandelt werden (Schema 2). Die Triebkraft dieser Reaktion liegt in der größeren Bindungsenergie einer C-H-Bindung im Gegensatz zu einer Si-H-Bindung (Tabelle 2).



Schema 2. oben: Bartlett-Condon-Schneider-Hydridtransferreaktion, mitte: Bildung des Wheland-Komplexes, unten: $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ -Übertragung auf die stärkere Lewis-Base, X = F, Cl, Br, I, CN, N_3 .

Bei der Reaktion des Tritylsalzes mit dem Trimethylsilan wird das $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{H][B(C}_6\text{F}_5)_4]$ Trimethylsilyliumtrimethylsilan gebildet. In diesem Kation wird das $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ -Ion durch ein Molekül Me_3SiH koordiniert.^[22] Eine $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ -Einheit dieser Verbindung kann beispielsweise auf ein aromatisches Lösemittel, unter Bildung eines Wheland-Komplexes, übertragen werden.^[23 – 25] Das entstehende Trimethylsilan entweicht als Gas aus dem Reaktionsgemisch. Weiterhin ist es möglich das Silyliumsilan mit stärkeren Lewis-Basen umzusetzen und so zu neuen homoleptischen Halonium- oder aber auch Pseudohalonium-Ionen zu gelangen.^[1,26] Dennoch stößt das Borat-Anion aufgrund seiner äußerst geringen Basizität an die Grenze Silylium-Ionen zu stabilisieren. So konnte im Arbeitskreis Schulz gezeigt werden, dass es im supersauren Milieu zum Abbau des Borat-Anions, unter formaler Me_3SiF -Eliminierung, zum Tris(pentafluorophenyl)boran und zur Bildung eines Arins kommen kann (Schema 3).^[25] Das Arin konnte in einer Abfangreaktion mit CS_2 als Benzodithiol-Yliden isoliert werden.



Schema 3. Abbaureaktion des Tetrakis(pentafluorophenyl)borat-Anions.

2.2.2 Stabilisierung durch Carborat-Anionen

Carborate sind Borkäfigverbindungen die mindestens ein Kohlenstoffatom besitzen und entweder als *hypho*-, *arachno*-, *nido*-, oder *closo*-Käfig auftreten. Ferner können sie auch von anionischer Natur sein, dann spricht man von Carboraten. Halogenierte *closo*-Carborate haben sich besonders in der Silylium-Ionen-Chemie zur Stabilisierung von labilen Kationen ausgezeichnet.^[27,28] Zum einen sind sie aus chemischer und thermodynamischer Sicht sehr robust. Die freie Säure des elffach chlorierten Carborats kann bei 150 °C im Hochvakuum sublimiert werden.^[29] Zum anderen werden sie auf Grund ihrer geringen Basizität zur Stabilisierung labiler Kationen eingesetzt. So wurden in den letzten 10 Jahren jeweils durch verschiedene Substituenten am Borkäfig, immer acidere Kationen generiert. Da im Wässrigen das H_3O^+ -Ion die stärkste Säure ist, muss man, um die Acidität der Carborate (z.B. $\text{H}[\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}]$) zu untersuchen auf andere Methoden zurückgreifen. Hier bedient man sich der durch Fărcaşiu und Ghenicu entwickelten Methode zur Bestimmung der Acidität von supersauren Medien. Sie basiert auf dem ^{13}C -NMR-Shift bei der Protonierung von α,β -ungesättigten Ketonen.^[30] Eine weitere Möglichkeit die Acidität von supersauren Medien zu untersuchen, stellt die Wellenzahlabhängigkeit der NH-Resonanz vom $[(n\text{-Oct})_3\text{NH}]^+$ in Wechselwirkung mit diversen Anionen dar. Je schwächer die Basizität des Anions, desto geringer sind die Wechselwirkung und desto größer wird die Wellenzahl für die NH-Streckschwingung.

Tabelle 3: ^{13}C -Shift des $\alpha\text{-C}$ -Atoms vom Mesityloxid bei Protonierung [ppm] und νNH [cm^{-1}].^[31,32,33]

Anionen	δ [^{13}C]	νNH
$[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$	[a]	3233
$[\text{PF}_6]^-$	[a]	3191
$[\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$	84.0	3163
$[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Cl}_6]^-$	83.8	3148
$[\text{BF}_4]^-$	[a]	3133
$[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$	83.8	3125
$[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{I}_6]^-$	83.3	3097
$[\text{ClO}_4]^-$	77.08	3050
$[\text{PO}_4]^{3-}$	73.86	–
$[\text{SO}_3\text{CF}_3]^-$	72.9	3030
$[\text{SO}_4]^{2-}$	64.3	3021
Mesityloxid	32.4	–
$[(n\text{-Oct})_3\text{NH}]\text{Cl}$	–	2330

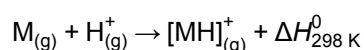
[a] Wasserstoff-Säure nur im Wässrigen stabil.

Anhand der Tabelle 3 zeigt sich, dass das Carborat-Anion mit steigender Zahl von Halogenatomen, bzw. steigender Elektronegativität der substituierten Halogene, eine geringere Basizität aufweist. Dies bedeutet, dass sich solche Carborate besser zur Stabilisierung von supersauren Kationen, wie dem Trimethylsilylium-Kation eignen. Leider sind bisher keine Daten bekannt, die eine Einteilung des sechsfach bzw. elffach fluorierten Carborats ermöglichen. Weiterhin wird deutlich, dass der Theorie nach das $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)]^-$ -Ion, bisher die schwächste Base sein müsste. Allerdings ist es im Hinblick auf Zersetzung der freien Säure unter HF-Eliminierung nicht stabil. Auch aus thermodynamischer Sicht ist es, wie bereits erwähnt, in super Lewis-sauren Medien nicht stabil.^[25] Ein Vorteil der Tetrakis(pentafluorophenyl)borate gegenüber den *closo*-Carboraten stellt die weitaus bessere

Verfügbarkeit (weniger Reaktionsschritte, höhere Ausbeuten) dar. Das Silbersalz des Tetrakis(pentafluorophenyl)borats erhält man in drei Reaktionsschritten in 65-79 % Ausbeute.^[34] Das Silbersalz des elffach chlorierten *closo*-Carborats ist hingegen in sechs Reaktionsschritten und einer Ausbeute von ~2 % erhältlich.^[35] Eine weitere typische Klasse der schwachkoordinierenden Anionen bilden, die bereits erwähnten perfluorierten Alkoxyaluminate $[\text{AlOR}^f]^-$ von Ingo Krossing.^[20] Auch sie sind als Silbersalz leicht (zwei Reaktionsschritte) und in großen Ausbeuten (77-90 %) verfügbar. Allerdings neigt auch dieses Anion zur Zersetzung, sodass es unter anderem zur Abspaltung eines Alkoholatrest kommen kann.^[36] Einzig und allein Carborate vermögen bisher super Lewis-saure Silylium-Kationen, auch als Monomer, zu stabilisieren.^[37]

2.2.3 Die Trimethylsilylium-Affinität

Um die außergewöhnlich große Reaktivität des Trimethylsilylium-Ions bestimmen zu können, bedarf es eines thermodynamischen Werts, der die Einordnung des Systems ermöglicht. Da es sich beim $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ -Ion formal um eine Säure, genauer gesagt eine Lewis-Säure, handelt, ist ein Vergleich mit dem Proton als solches angebracht. Eine Einteilung von Molekülen bezüglich ihrer Protonenaffinität ist seit den 1970er Jahren bekannt.^[38] Diese ermittelt man aus der Gasphasen-Gleichgewichtskonstante, die sich zwischen dem isolierten und dem gebundenen Zustand einstellt (Gleichung 2). Dabei wird die Änderung der Enthalpie als Maß für die Affinität genommen.



Gleichung 2. Die Protonenaffinität.

Gleiches gilt nun für das Trimethylsilyl-Kation (Gleichung 3).



Gleichung 3. Die TMS-Affinität, LB = Lewis-Base.

Der TMSA-Wert (Trimethylsilylaffinität) ergibt sich aus der Enthalpieänderung bei der Bildung eines Lewis-Säure/Lewis-Basen-Paares. Lewis-Basen können hierbei zum Beispiel Aromaten oder Halogene sein. Jedes Molekül, welches in irgendeiner Form Valenzelektronen besitzt, stellt für das super Lewis-saure Trimethylsilylium-Ion eine Lewis-Base dar. So

interagiert selbst Helium mit dem $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ -Ion, sodass es sich nicht mehr um ein reines Silylium-Ion, sondern eher um ein sehr schwach koordiniertes tetravalentes Silan mit Silylium-Ionen-Charakter handelt.^[39] Dieses lässt sich praktisch in der flüssigen Phase am ^{29}Si -NMR-Shift sowie in der festen Phase an der Planarität der Bindungen um das Siliziumzentrum festmachen.

Tabelle 4: Trimethylsilylaffinitäten und Protonenaffinitäten^[38] (TMSA-Werte s. Kapitel 5.3).

Molekül	$-\Delta H_{298\text{ K}}^0$ [kcal · mol ⁻¹] TMSA	$-\Delta H_{298\text{ K}}^0$ [kcal · mol ⁻¹] HA
Anthracen	40.4	207.0
Benzol	26.8	181.3
Naphthalin	32.4	194.7
Phenanthren	35.1	198.7
Toluol	31.1	189.8
Trimethylsilan	32.3	-
Wasserstoff	5.0	101.3

Aus der Tabelle 4 wird ersichtlich, dass sich die TMS-Affinitäten der Aromaten alle in einem ähnlichen Bereich befinden. Ferner wird auch deutlich, dass das $[\text{Me}_3\text{Si-H-SiMe}_3]^+$ -Ion ein schwächeres Silylierungsreagenz ist, als das Benzol-Addukt $[\text{Me}_3\text{Si}(\text{Benzol})]^+$. Da bei den quantenchemischen Rechnungen keine Wechselwirkungen mit Lösemitteln oder Anionen berücksichtigt werden, kann die Reaktivität in Lösung deutlich abweichen. Bei der Addukt-Bildung zwischen einer Lewis-Base (z.B. Toluol) und dem $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ -Ion entsteht ein Charge-Transfer-Komplex. Die Bindung im Fall des Toluols beispielweise lässt sich somit am besten als eine Donor-Akzeptor-Bindung beschreiben. Es wird also π -Elektronendichte aus dem Aromaten in das leere $3p_z$ -Orbital des Silylium-Ions doniert.^[25] Mit Hilfe der TMS-Affinität ist es möglich zu entscheiden, ob eine Übertragung des $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ -Ions aus thermodynamischer Sicht favorisiert wird oder nicht.

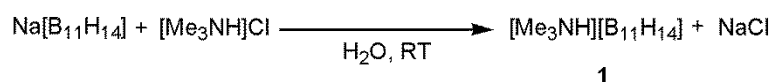
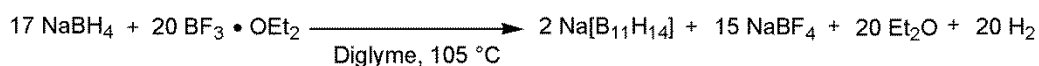
3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese und Charakterisierung von *closo*-Carboraten

Geeignete Anionen, die für die Übertragung von $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ genutzt werden können, stellen die chlorierten *closo*-Carborate dar. Unsubstituierte Carborate wurden erstmals durch die Arbeitsgruppe um Knoth 1967 beschrieben.^[40] 20 Jahre später wurde das $[\text{CHB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ -Ion durch C. Reed bereits mit dem Superlativ des schwächstkoordinierenden Anion versehen.^[41] Im Laufe der Zeit erkannte man, dass eine Substitution der Protonen durch Halogenatome, die an den Boratomen gebunden sind, zu einer weiteren Herabsetzung der Nukleophilie führt und somit auch zu einer verbesserten Stabilisation von reaktiven und stark elektrophilen Kationen beiträgt.^[14,42,43] Das gänzliche Fehlen von π -Elektronen und die chemische Robustheit (in Hinblick auf Hydrolyse und Zersetzung des Anions) machen *closo*-Carborate unweigerlich zu einer einzigartigen Klasse von schwachkoordinierenden Anionen.

3.1.1 Synthese und Charakterisierung des $[\text{Me}_3\text{NH}][\text{nido-B}_{11}\text{H}_{14}]$

Die Darstellung des *nido*-Borats **1** erfolgt nach einer modifizierten Syntheseroute von Dunks und Palmer-Ordenez, ausgehend von Bortrifluorid-Diethyletherat und Natriumborhydrid. (Gleichung 4).^[44] Die Syntheseapparatur wurde dahingehend abgeändert, dass ein Tropftrichter für die Zugabe des $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ verwendet wurde. Ferner wurde ein Rückflußkühler verwendet, welcher am oberen Ende mit einem Schlauch versehen wurde, durch den entstehender Wasserstoff in eine Aceton-Lösung geleitet wurde. Auch die Reaktionszeit wurde von 6 h auf 5 h reduziert, ohne einen quantitativen Ausbeuteverlust zu verzeichnen.



Gleichung 4. Darstellung von $\text{Na}[\text{B}_{11}\text{H}_{14}]$ und wässrige Aufarbeitung zu **1**.

Weiterhin ist es äußerst wichtig, dass bevor man mit der wässrigen Aufarbeitung beginnt, den Reaktionskolben auf 0 °C im Eisbad zu kühlen. Die Zugabe des Wassers sollte zu Beginn in Portionen von < 0.5 mL, wenn möglich unter Argonatmosphäre erfolgen, da das Reaktionsgemisch äußerst heftig unter Wasserstoffbildung mit Wasser reagiert. Wenn zu viel Wasser auf einmal in den Reaktionskolben gelangt, kommt es zur Entzündung des entstehenden Gasmisches, welches mit gelb/grüner Flamme verbrennt. Ebenfalls abweichend von der ursprünglichen Vorschrift wird die wässrige Na[B₁₁H₁₄]-Lösung vor dem Fällen auf ein pH-Wert von ~8 gebracht, um das Mitfällen von störenden Polyboranen zu unterdrücken. Aus dem Filtrat nach der Trimethylammoniumchlorid-Fällung erhält man als Hydrolyseprodukt Borax (**2**), welches anhand von Röntgeneinkristalldiffraktometrie identifiziert werden konnte (Abbildung 3).^[45]

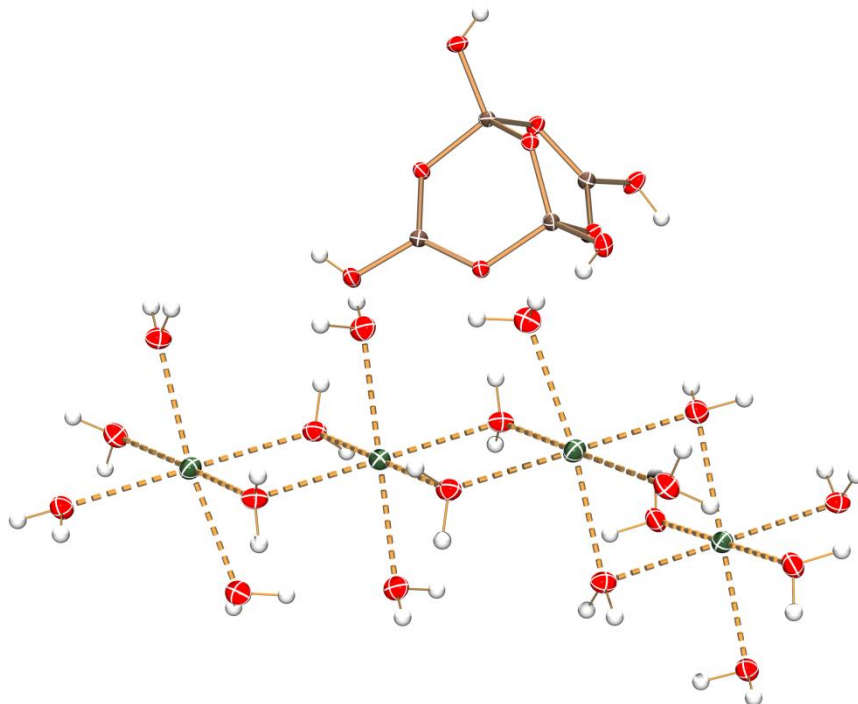


Abbildung 3. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **2** im Kristall. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Verlängerter Ausschnitt aus der Zick-Zack-Struktur des Kations. Farbcode: Bor braun, Natrium grün, Sauerstoff rot, Wasserstoff weiß.

In der Kristallstruktur von **2** koordinieren sechs Wassermoleküle oktaederisch ein Natrium-Zentrum. Die Oktaeder bilden Zick-Zack-Ketten. Das Anion ist ein achtgliedriger Ring, in der Boot-Konformation, mit wechselnder Bor-Sauerstoffbesetzung. Die beiden mittleren Bor-Atome sind dabei durch ein weiteres Sauerstoffatom oberhalb der Ringebene verbrückt,

sodass diese beiden Boratome tetravalent durch Sauerstoffatome umgeben sind. Die Bor-Sauerstoffbindungen der tetravalent koordinierten Bor-Atome weisen Bindungslängen zwischen 1.441(2) Å und 1.503(2) Å auf und sind damit in den typischen Bereich einer B-O-Einfachbindung einzuordnen (vgl. $\sum r_{kov}(\text{B-O}) = 1.48 \text{ \AA}$).^[16] Die Bor-Sauerstoffbindungen der trivalent koordinierten Bor-Atome weisen Bindungslängen zwischen 1.363(2) Å und 1.374(2) Å auf und sind damit im Bereich zwischen einer B-O-Einfachbindung und einer B-O-Doppelbindung einzuordnen (vgl. $\sum r_{kov}(\text{B-O}) = 1.48 \text{ \AA}$, $\sum r_{kov}(\text{B=O}) = 1.35 \text{ \AA}$)^[16]. Die Änderung von einer tetraedrischen Koordinationsumgebung hin zu einer trigonalen Koordinationsumgebung und der damit verbundene geringere sterische Anspruch um das trivalent koordinierte Borzentrum führen zur Bindungskontraktion der B-O-Bindungen.

Einkristalle für die erstmalige Röntgenstrukturanalyse des Produkts, dem Trimethylammonium *nido*-tetrahydroundecaborat (**1**), können direkt aus dem Reaktionskolben nach dem Umkristallisieren entnommen werden. Der hier diskutierte Datensatz wurde von Herrn Dr. Alexander Villinger bereits zu einem früheren Zeitpunkt aufgenommen und zur Verfügung gestellt. Die Verbindung kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}c$. Eine strukturelle Besonderheit stellen die Wasserstoffatome auf dem oberen fünfgliedrigen *ortho*-Bor-Ring dar (für die Zuordnung s. Abbildung 7). Sie befinden sich jeweils durch zwei Bor-Atome verbrückt oberhalb der Bor-Bor-Bindungsebene um den fünfgliedrigen *ortho*-Bor-Ring verteilt (Abbildung 5). Dies steht im Gegensatz zu den von Shore *et al.* $[\text{Me}_3\text{PH}][\text{B}_{11}\text{H}_{14}]$ ^[46] und Volkov *et al.* $[\text{Et}_3\text{NBz}][\text{B}_{11}\text{H}_{14}]$ ^[47] (Abbildung 4) publizierten Verbindungen.

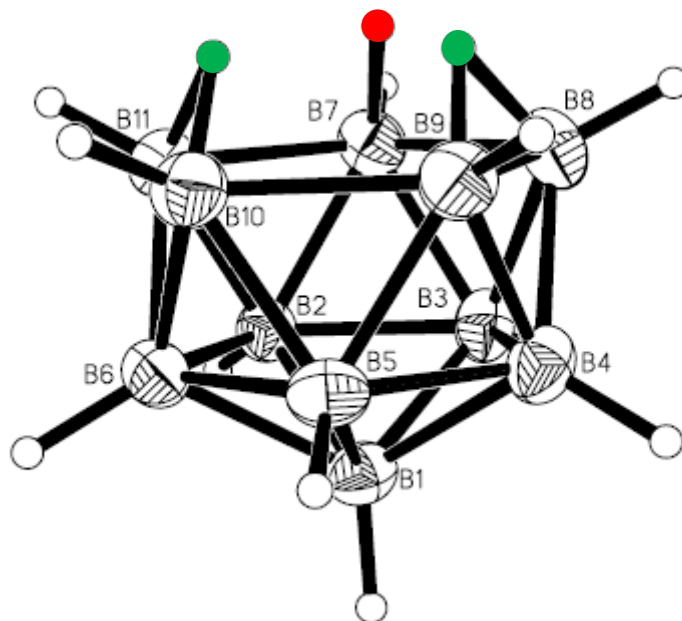


Abbildung 4. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $[\text{Et}_3\text{NBz}][\text{B}_{11}\text{H}_{14}]$ im Kristall. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 165 K.^[47] Rot *endo*-Wasserstoffatom, Grün Bor-Bor verbrückte Wasserstoffatome.

In den $[\text{B}_{11}\text{H}_{14}]^-$ -Ionen von Shore *et al.* und Volkov *et al.* befinden sich jeweils zwei Wasserstoffatome des fünfgliedrigen *ortho*-Bor-Rings in derselben Position, ähnlich der im $[\text{Me}_3\text{NH}][\text{B}_{11}\text{H}_{14}]$ (**1**) (Abbildung 4 grün markierte Wasserstoffatome, Abbildung 5). An dem Boratom zwischen den zwei verbrückten Wasserstoffatomen ist ein *endo*-Proton lokalisiert, welches aus der Bor-Bor-Ringebene herausragt (Abbildung 4 rot markiertes Wasserstoffatom). Der mittlere Bor-Bor-Abstand von **1** ist mit 1.823 Å im Kristall um 0.123 Å größer als der einer Bor-Bor-Einfachbindung (vgl. $\sum r_{kov}(\text{B-B}) = 1.7 \text{ Å}$).^[16] Diese Bindungslängenaufweitung findet sich, wenn auch nicht ganz so ausgeprägt, ebenfalls bei Shore (vgl. $[\text{Me}_3\text{PH}][\text{B}_{11}\text{H}_{14}]$: $\text{Ø}d(\text{B-B}) = 1.786 \text{ Å}$) und Volkov (vgl. $[\text{Et}_3\text{NBz}][\text{B}_{11}\text{H}_{14}]$: $\text{Ø}d(\text{B-B}) = 1.796 \text{ Å}$) wieder. Bedingt durch die hohe Symmetrie kommt es allerdings auch zu einer Vielzahl an partiellen Besetzungsfehlordnungen der Protonen, sodass eine exaktere Auswertung schwierig scheint.

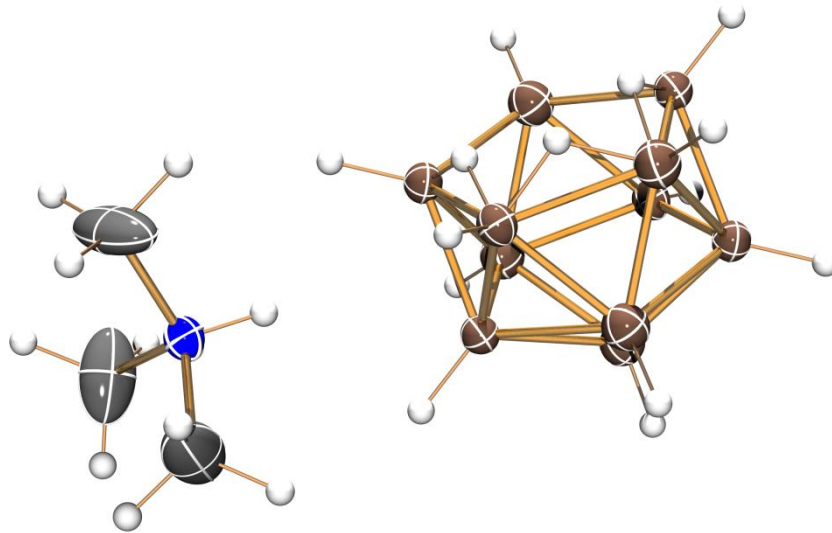
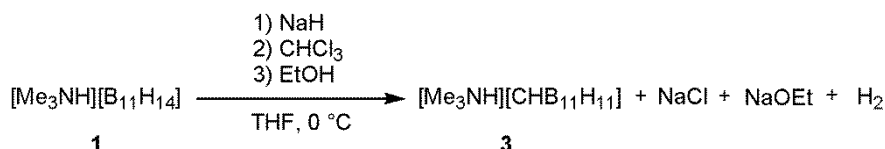


Abbildung 5. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **1** im Kristall. Fehlorderungen nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Farbcode: Bor braun, Kohlenstoff grau, Stickstoff blau, Wasserstoff weiß.

Der kürzeste Abstand zwischen dem Kation (Methylgruppe) und dem Anion (Bor-Atom) beträgt 3.767 Å und liegt damit außerhalb der Summe der van-der-Waals-Radien (vgl. $\sum r_{vdW}(\text{B-C}) = 3.62 \text{ \AA}$).^[48,49] Dies lässt sich bereits, als ein Anzeichen für die Fähigkeit von Borankäfigen als schwachkoordinierende Anionen zu fungieren, deuten.

3.1.2 Synthese und Charakterisierung des $[Me_3NH][closo-CHB_{11}H_{11}]$

Die Darstellung des *closo*-Borats erfolgt nach einer modifizierten Syntheseroute von Franken *et al.*^[50] sowie Willner *et al.*^[51] ausgehend vom *nido*-Borat durch Dichlorcarben-Insertion. Zunächst wurde das handelsübliche NaH (60 %) mehrfach mit *n*-Hexan gewaschen, um es vom störenden Paraffin zu befreien.



Schema 4. Darstellung von **3**.

Nach erfolgter Reaktion (Schema 4), wässriger Aufarbeitung und anschließender Zugabe einer wässrigen Lösung von Trimethylammoniumchlorid fiel ein farbloser Niederschlag aus. Jener verklebt jedoch sehr schnell zu einer zähen, gallertartigen Masse. Dies ist vermutlich auf die Bildung von Polyboranen zurückzuführen, welche durch die Reduktion mit dem im Überschuss eingesetzten NaH oder aber durch die Reaktion mit dem äußerst reaktiven Dichlorcarben entstanden sein könnten. Erst mehrfache Filtrationen über Kieselgur, Umkristallisationen und Extraktionen führten zu einem analytisch reinen Produkt. Die erzielte Ausbeute von ~1 % entspricht somit bei weitem nicht denen von Franken *et al.* (42 %) und Willner *et al.* (7.6 % des $Cs[CHB_{11}H_{11}]$). Einkristalle für die erstmalige Röntgenstrukturbestimmung können direkt nach erfolgter Umkristallisation aus Methanol/Wasser entnommen werden. Die Verbindung kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}c$ (Abbildung 6). Der hier diskutierte Datensatz wurde von Herrn Dr. Alexander Villinger bereits zu einem früheren Zeitpunkt aufgenommen und zur Verfügung gestellt.

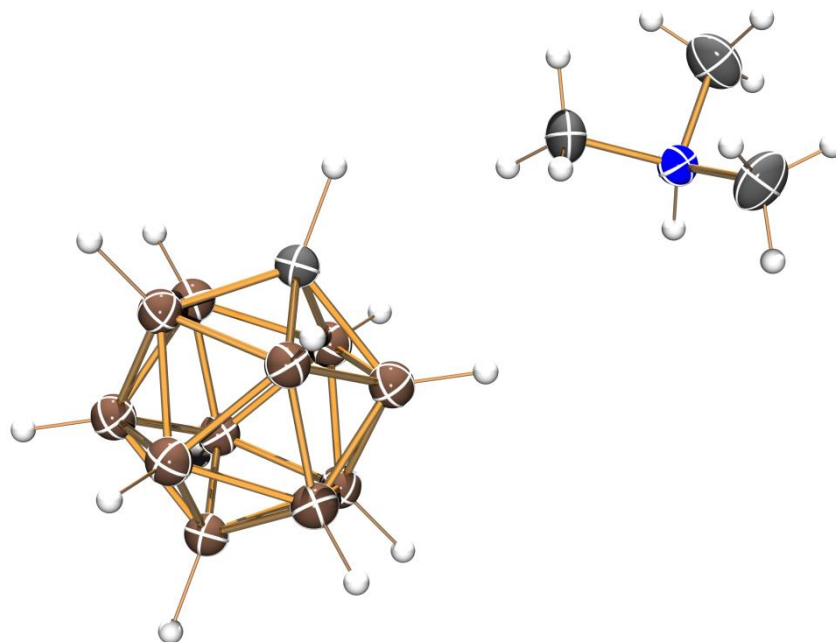
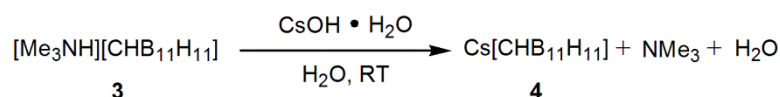


Abbildung 6. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **3** im Kristall. Fehlorderungen nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Farbcode: Bor braun, Kohlenstoff grau, Stickstoff blau, Wasserstoff weiß.

Der mittlere Bor-Bor-Abstand von **3** ist mit 1.789 Å im Kristall um 0.089 Å größer als der einer Bor-Bor-Einfachbindung (vgl. $\sum r_{kov}(\text{B-B}) = 1.7 \text{ Å}$).^[16] Es kommt somit zu einer nochmaligen Kontraktion des Bor-Gerüsts im Gegensatz zur offenen Struktur des *nido*-Borats, aufgrund der Schließung des Borkäfigs durch den Kohlenstoff. Auch ein Vergleich mit den Bor-Bor-Abständen der von Weller *et al.* publizierte Struktur des $[\text{Ph}_3\text{PRh}][\text{CHB}_{11}\text{H}_{11}]$ ^[52] mit $\text{Ø}d(\text{B-B}) = 1.779 \text{ Å}$ zeigt ähnliche Werte. Für schwachkoordinierende Anionen ist der kürzeste Abstand zwischen Kation und Anion von entscheidender Bedeutung. Im Fall des unsubstituierten Trimethylammonium-*closo*-Carborats (**3**) befindet er sich zwischen einer Methylgruppe und dem insertierten Kohlenstoff, mit einer Länge von 3.521 Å und liegt damit über dem Wert der Summe der van-der-Waals-Radien (vgl. $\sum r_{vdW}(\text{C-C}) = 3.4 \text{ Å}$).^[49,50] Es zeigt sich schon beim unsubstituierten *closo*-Carborat **3**, dass es lediglich zur Ausbildung sehr schwacher attraktiver Wechselwirkungen zwischen dem Kation und dem Anion kommt.

3.1.3 Synthese und Charakterisierung des Cs[CHB₁₁H₁₁]

Die Darstellung des Cäsiumsalzes **4** erfolgt in Anlehnung an eine modifizierte Syntheseroute von Küppers *et al.*, ausgehend vom Trimethylammoniumsalz **3** (Schema 5).^[37]

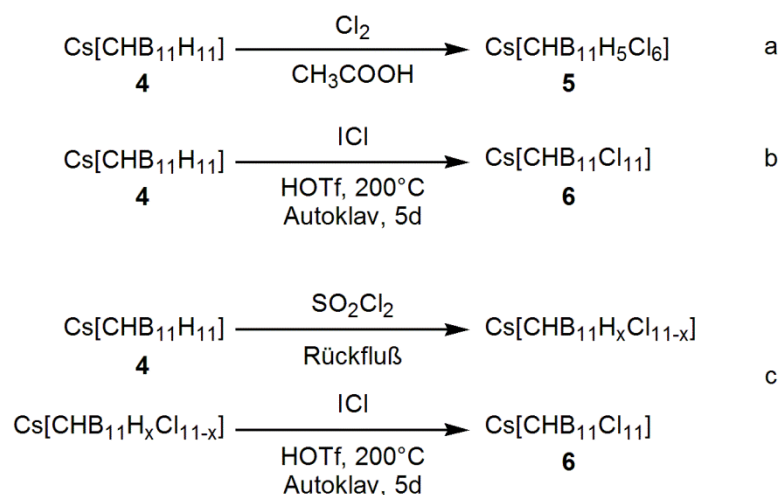


Schema 5. Darstellung von Cs[CHB₁₁H₁₁] (**4**).

Da die Reaktion durch die Zugabe des Cäsiumhydroxids basisch wird, treibt man gleichzeitig das Trimethylamin aus der Reaktionslösung aus. Bemerkenswert für das Cäsium-Carborat ist der Schmelzpunkt, dieser liegt bei 517 °C. Dies ist umso erstaunlicher, da bisherige Erkenntnisse lediglich einen Schmelzpunkt von 291 °C nahe legen.^[53] Überprüft wurde dies durch IR-Messungen vor und nach dem Schmelzen. Im Vergleich dazu besitzt das Cäsiumsalz des isovalenzelektronischen Dianions [B₁₂H₁₂]²⁻ einen Schmelzpunkt von 658 - 662 °C.^[54]

3.1.4 Die Chlorierung des Cs[CHB₁₁H₁₁]

Die Chlorierung des Cäsiumsalzes **4** kann partiell zum Cs[CHB₁₁H₅Cl₆] (**5**, Schema 6 a) oder aber vollständig zum Cs[CHB₁₁Cl₁₁] (**6**, Schema 6 b) erfolgen. Dabei ist es auch möglich, vom sechsfach chlorierten Derivat zum elffach chlorierten Derivat zu gelangen (Schema 6 c).



Schema 6. a) Darstellung von Cs[CHB₁₁H₅Cl₆] (**5**), b) Darstellung von Cs[CHB₁₁Cl₁₁] (**6**), c) Darstellung von Cs[CHB₁₁Cl₁₁] (**6**) aus partiell chlorierten Cäsium-Carboratsalzen.

Die Darstellung des sechsfach chlorierten Cäsiumsalzes **5** erfolgt nach einer modifizierten Syntheseroute von Reed *et al.*, ausgehend von der unsubstituierten Spezies **4**, welche in Eisessig mit Chlorgas durchströmt wird (Schema 6 a).^[55] Der Reaktionsverlauf kann anhand der ^{11}B -NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Das zunächst protonierte $\text{Cs}[\text{CHB}_{11}\text{H}_{11}]$ (**4**) weist im ^{11}B -NMR-Spektrum drei Dupletts für die beiden fünfgliedrigen Ringe und das *antipodale* Boratom auf (Abbildung 7,Abbildung 8).

Die Dupletts entstehen durch die 1J -Kopplung mit den Protonen. Die Integralverhältnisse des Dupletts für das *antipodale* Boratom zu den anderen beiden Dupletts beträgt 1:5:5. Dabei ist das Signal für das *antipodale* Boratom am weitesten tieffeldverschoben und das Duplett für den *meta*-Borfünfiring am stärksten hochfeldverschoben (Abbildung 8).

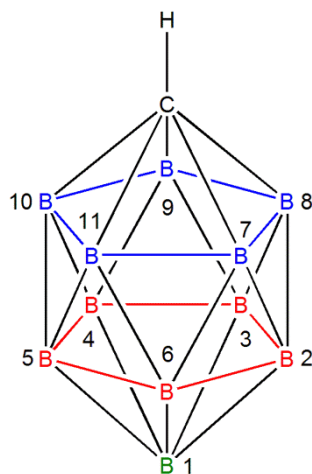


Abbildung 7. Schematische Darstellung des *closo*-Borats (Reste an den Boratomen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet); [Nummerierung] blau: *ortho*-Ring [7-11], rot: *meta*-Ring [2-6], grün: *antipodales* Boratom [1].

Im Verlauf der Reaktion werden aus den drei Dupletts zwei Singulettts, je eins für das *antipodale* Boratom sowie für den *meta*-Ring, aufgrund des Fehlens der ^1H - ^{11}B -Kopplung (137 - 161 Hz). Die Signale für den *ortho*-Ring bleiben unverändert, sie werden lediglich um 8 ppm zu hohem Feld verschoben. Gleichzeitig verschieben sich die Signale für die untere Käfighälfte zu tiefem Feld. Dies geschieht auf Grund des unmittelbar elektronenziehenden Effekts der Chloratome an den jeweiligen Boratomen. Im zeitlichen Verlauf der Synthese entstehen und fallen immer wieder neue Dupletts im ^{11}B -NMR-Spektrum zusammen. Dies spricht für eine Schritt-für-Schritt-Abfolge bei der Chlorierung. Die Boratome, die noch Protonen besitzen, weisen dann unterschiedliche chemische Umgebungen auf und werden aus

NMR-spektroskopischer Sicht unterscheidbar. Ein Problem bei der Synthese stellt die Stöchiometrie der Edukte dar. Da das Chlorgas durch die Lösung strömt, ist eine exakte Handhabung bzw. Bestimmung des Endpunkts der Reaktion nicht möglich. Folglich erhält man ein Gemisch der Cäsiumsalze $\text{Cs}[\text{CHB}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_5]$, $\text{Cs}[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Cl}_6]$ (**5**) und $\text{Cs}[\text{CHB}_{11}\text{H}_4\text{Cl}_7]$. Eine vollständige Chlorierung mit Chlor unter den gegebenen Reaktionsbedingungen ist nicht möglich, da die Energie die für den Bindungsbruch der B-H-Bindungen benötigt wird, mit steigendem Halogenierungsgrad (elektronenziehender Effekt) ansteigt.

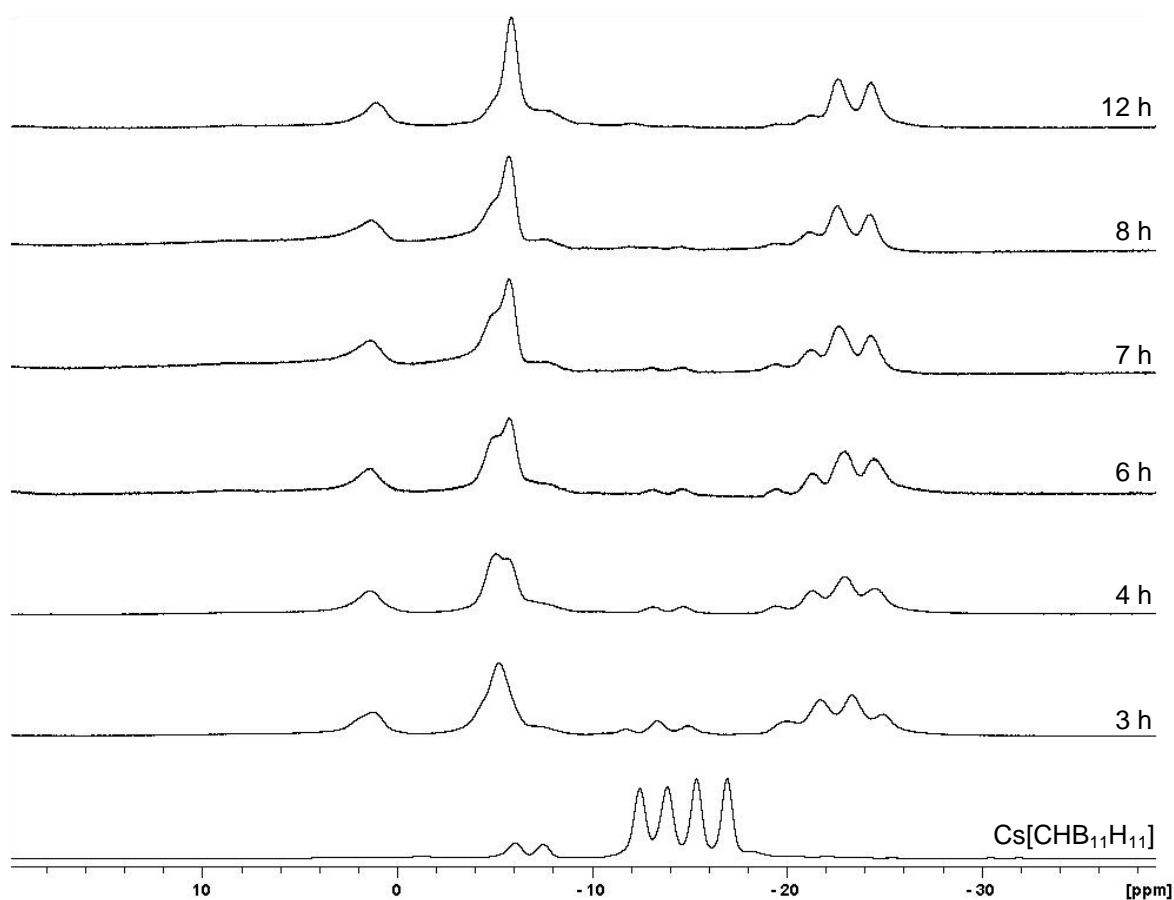


Abbildung 8. ^{11}B -NMR-Spektren Zeitlicher Reaktionsverlauf der Chlorierung von (**4**).

Wesentlich selektiver verläuft die Chlorierung zum elffach chlorierten *closo*-Carborat **6**. Es ist möglich das Gemisch aus der Synthese, die zum sechsfach chlorierten Carborat führt, einzusetzen. Von dem direkten Einsatz des $\text{Cs}[\text{CHB}_{11}\text{H}_{11}]$ (**4**) ist abzuraten, da die Reaktion mit dem ICl zu heftig verläuft. Ebenfalls partiell vorchlorieren kann das unsubstituierte Carborat **4** durch Rückflußkochen in reinem Sulfurylchlorid (Schema 6 c). In einer

Synthesevorschrift, die von Ozerov *et al.* publiziert wurde, heißt es, dass durch Refluxieren des *closo*-Carborats **4** in SO_2Cl_2 bereits elffach chloriertes Carborat zugänglich ist.^[56] Dies kann ausgeschlossen werden, da sich selbst nach 38 h Rückflußkochen unter Schutzgasatmosphäre in insgesamt 950 mL SO_2Cl_2 lediglich ein ähnlicher Chlorierungsgrad, welcher sich bei der Reaktion mit Cl_2 in Eisessig nach drei stündiger Reaktionszeit einstellte, ergab. Der hohe Verbrauch an Sulfurychlorid ist durch die Zersetzung beim Refluxieren bedingt. Das SO_2Cl_2 zerfällt beim Erhitzen zu Schwefeldioxid und Chlor. Auch anschließendes 67 stündiges Refluxieren des Salzes unter Schutzgasatmosphäre mit SbCl_5 , wie es von Ozerov *et al.* ebenfalls vorgeschlagen wurde, führt zu keiner signifikant weiterführenden Chlorierung des *closo*-Carborats (Abbildung 9).

Daher ist es unumgänglich, den von Reed publizierten Syntheseweg über die Reaktion des (vorchlorierten) Carborats mit ICl in Trifluormethansulfonsäure im Autoklaven zu nutzen (Schema 6). Es gelang erstmals, Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse durch Kristallisation aus Diethylether zu gewinnen. Das Bis-Diethyletherat des Cäsiumsalzes ($\mathbf{6} \cdot 2\text{OEt}_2$) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ (Abbildung 10).

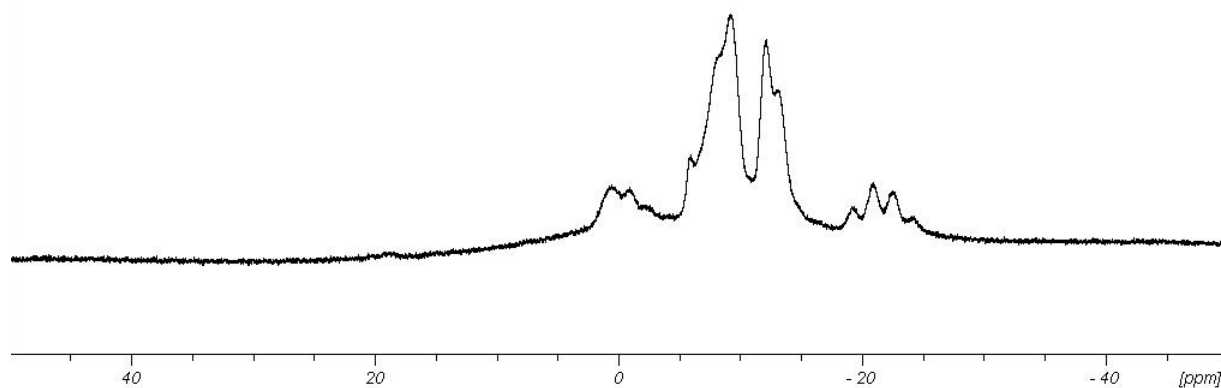


Abbildung 9. ^{11}B -NMR-Spektrum: **4** nach 38 h Refluxieren in SO_2Cl_2 und 67 h in SbCl_5 .

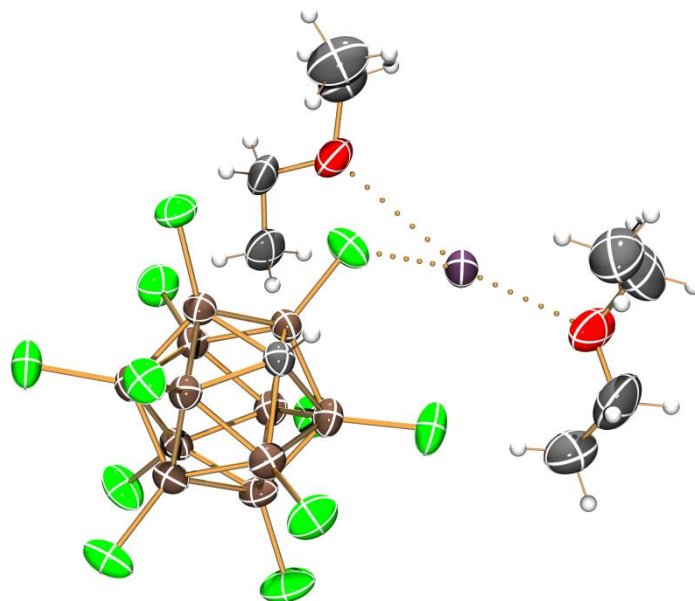


Abbildung 10. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **6**·2OEt₂ im Kristall. Fehlorderungen nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Farbcode: Bor braun, Cäsium violett, Chlor grün, Kohlenstoff grau, Sauerstoff rot, Stickstoff blau, Wasserstoff weiß.

In der Kristallstruktur (Abbildung 10) wird das Cäsiumatom von zwei Molekülen Diethylether stabilisierend koordiniert. Die Diethylether-Moleküle sind jeweils fehlgeordnet. Der dichteste Abstand zwischen dem Cäsiumatom und dem Anion beträgt 3.814 Å (vgl. $\sum r_{kov}(\text{Cs-Cl}) = 3.31 \text{ Å}$, $\sum r_{vdW}(\text{Cs-Cl}) = 5.18 \text{ Å}$).^[16,49,50] In der von Z. Xie *et al.* publizierten Struktur des Cs[CHB₁₁Br₁₁] finden sich ebenfalls ähnliche Bindungsabstände zwischen den Halogenatomen des Anions und dem Cäsiumkation wieder (vgl. $d(\text{Cs-Br}) = 3.7080(9) - 4.289(2) \text{ Å}$).^[57]

Neben den Einkristallstrukturen ist, wie eingangs erläutert, die ¹¹B-NMR-Verschiebung eine zuverlässige Methode zur Bestimmung des Substitutionsmusters am Borkäfig. Unmittelbar am Bor gebundene Protonen führen zur Kopplungsaufspaltung im ¹¹B-NMR-Spektrum (Abbildung 11 a,b,c). Mit der Einführung des Kohlenstoffs in den *nido*-Cluster, kommt es zu einem insgesamt Signalshift zu tiefem Feld, da der Kohlenstoff elektronegativer ($\chi_{\text{C}} = 2.5$, $\chi_{\text{B}} = 2.0$)^[12] ist und es somit zu einer Entschirmung des Borkäfigs kommt (Abbildung 11 a,b). Werden die Protonen sukzessiv durch Chloratome ersetzt, kommt es abermals durch den elektroziehenden Effekt dieser, zu einem Tieffeldshift der Boratome

(Abbildung 8,Abbildung 11 b,c). Es ist demnach möglich, anhand des ^{11}B -NMR-Spektrums zwischen einem *nido*- sowie *closo*-Käfig zu unterscheiden. Ferner kann zwischen unterschiedlichen Halogenierungsgraden des Borgrundgerüsts differenziert werden.

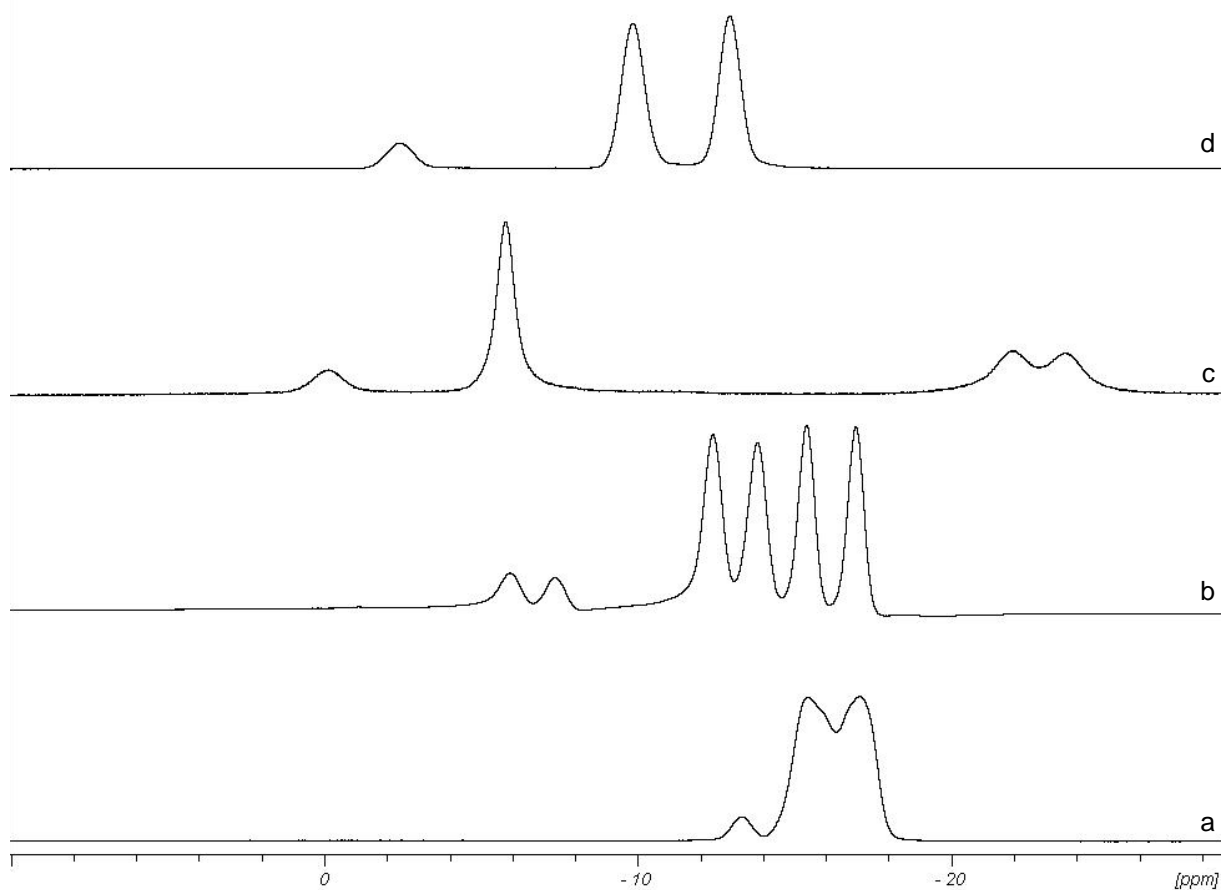
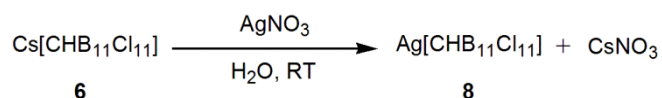


Abbildung 11. ^{11}B -NMR-Spektren: a) $[\text{Me}_3\text{NH}][\text{nido-B}_{11}\text{H}_{14}]$ (**1**), b) $\text{Cs}[\text{closo-CHB}_{11}\text{H}_{11}]$ (**4**), c) $\text{Cs}[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Cl}_6]$ (**5**), d) $\text{Cs}[\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}]$ (**6**).

3.1.5 Synthese und Charakterisierung des $\text{Ag}[\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}]$

Die Darstellung des Silbersalzes des sechsfach chlorierten Carborat-Anions **8** erfolgt nach der Syntheseroute von Reed *et al.* ausgehend von der Cäsiumverbindung **6** (Gleichung 5).^[56]



Gleichung 5. Darstellung von $\text{Ag}[\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}]$ (**8**).

Das Cäsiumsalz **6** wird zunächst in Wasser gelöst, angesäuert und mit Silbernitrat versetzt. Erst die Zugabe einiger Tropfen Acetonitril, vermutlich als Lösungsvermittler, führt zur Fällung des Silbersalzes. **8** konnte aus einer Lösung von Acetonitril/Toluol kristallisiert werden. Es kristallisiert als Doppelsolvat der beiden Lösungsmittel $\mathbf{8} \cdot 2(\text{Toluol}, \text{CH}_3\text{CN})$ in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Abbildung 12).

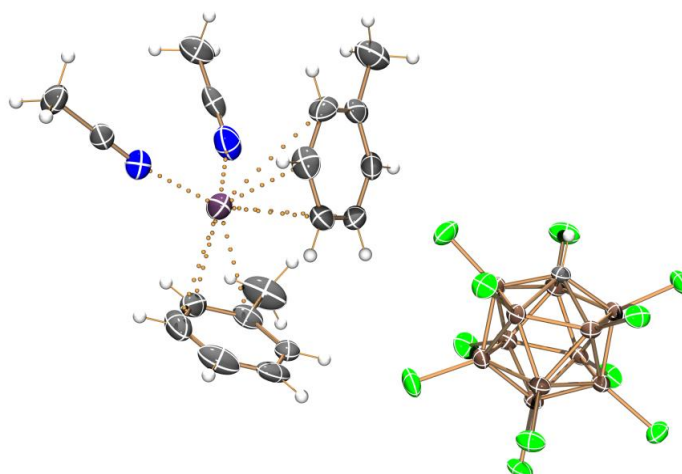


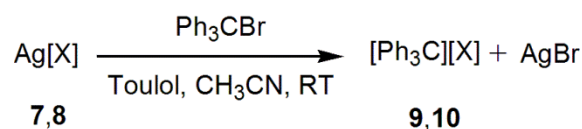
Abbildung 12. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $\mathbf{8} \cdot 2(\text{Toluol}, \text{CH}_3\text{CN})$ im Kristall. Fehlorderungen nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Farbcode: Bor braun, Chlor grün, Kohlenstoff grau, Silber violett, Stickstoff blau, Wasserstoff weiß.

In der Kristallstruktur ist das Silberatom tetraedrisch von den Lösungsmittelmolekülen umgeben. Die zwei Stickstoffatome befinden sich jeweils mit Abständen von 2.264(2) Å und 2.286(3) Å im Bereich von van-der-Waals-Wechselwirkungen (vgl. $\sum r_{vdW}(\text{Ag-N}) = 3.27$ Å, $\sum r_{kov}(\text{Ag-N}) = 1.99$ Å).^[16,49,50] Auf gleiche Art und Weise verhält es sich mit den

koordinierenden Kohlenstoffatomen der Toluol-Moleküle (2.507(3) - 3.298(3) Å) (vgl. $\sum r_{vdw}(\text{Ag-C}) = 3.42 \text{ \AA}$, $\sum r_{kov}(\text{Ag-C}) = 2.03 \text{ \AA}$).^[16,49,50] Damit wird das Silberatom einmal η^3 durch das eine Toluol-Molekül stabilisierend koordiniert und einmal η^4 . Der dichteste Abstand zwischen dem Silberkation und dem Anion beträgt 3.926 Å (vgl. $\sum r_{vdw}(\text{Ag-Cl}) = 3.47 \text{ \AA}$).^[48,49] Die Solvathülle um das Kation verhindert somit eine stärkere Kontraktion des Abstands zwischen dem Silberkation und dem Carborat-Käfig. Ein Toluol-Molekül ist in Form einer leichten Drehung fehlgeordnet.

3.1.6 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Cl}_6]$ und $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}]$

Die Darstellung des sechsfach **9** bzw. elffach chlorierten **10** Triphenylmethylum-Salzes erfolgt nach der Syntheseroute von Reed *et al.* ausgehend von den jeweiligen Silbersalzen **7**, **8** (Gleichung 6).^[56]



Gleichung 6. Darstellung von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Cl}_6]$ (**9**) und $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}]$ (**10**), X = $\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Cl}_6$, $\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}$.

Für beide Anionen konnten jeweils über Nacht bei 5 °C erstmalig Einkristalle aus der jeweiligen Reaktionslösung für die Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden. Dabei kristallisiert das $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Cl}_6]$ (**9**) (Abbildung 13) solvatfrei in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, währenddessen das $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}]$ (Abbildung 15) als Bis(Toluol)-Solvat **10**·2Toluol ebenfalls in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ kristallisiert. Das sechsfach chlorierte Derivat kann ebenfalls als Acetonitril-Solvat (**9**· CH_3CN) kristallisiert werden (Abbildung 14).

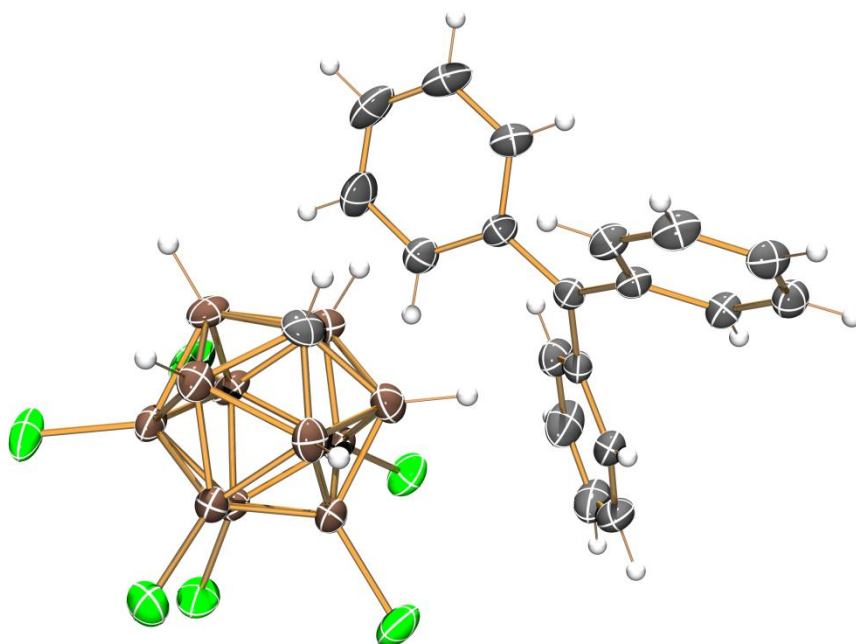


Abbildung 13. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **9** im Kristall. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Farbcode: Bor braun, Chlor grün, Kohlenstoff grau, Wasserstoff weiß.

In der Kristallstruktur von **9** liegt das zentrale Kohlenstoffatom im Triphenylmethyliumkation annähernd in einer planaren Bindungssphäre vor. Mit Bindungswinkeln um das zentrale Kohlenstoffatom von $119.3(2)^\circ$, $119.8(2)^\circ$ und $120.9(2)^\circ$ ist die Abweichung des Kations zur C_3 -Symmetrie äußerst gering. Die $C_{\text{Ph}}\text{-C}$ -Bindungen sind mit Bindungslängen von $1.440(3) \text{ \AA}$, $1.443(3) \text{ \AA}$ und $1.444(3) \text{ \AA}$ im Bereich einer typischen C-C-Einfachbindung (vgl. $\sum r_{kov}(\text{C-C}) = 1.50 \text{ \AA}$).^[48] Die C-C-Bindungslängen ($1.372(4) - 1.415(3) \text{ \AA}$) der Phenylringe liegen alle im Bereich typischer konjugierter Doppelbindungen (vgl. $\sum r_{kov}(\text{C-C}) = 1.50 \text{ \AA}$, $\sum r_{kov}(\text{C=C}) = 1.34 \text{ \AA}$).^[48] Der kürzeste Abstand zwischen dem Kation (Phenyl-Kohlenstoffatom) und dem Anion (Chloratom) ist mit 3.327 \AA im Bereich von van-der-Waals-Wechselwirkungen anzusehen (vgl. $\sum r_{vdW}(\text{C-Cl}) = 3.45 \text{ \AA}$).^[49,50] Für das Acetonitril-Solvat **9**·CH₃CN ergeben sich ähnliche Werte wie für das solvatreie Derivat. Die $C_{\text{Ph}}\text{-C}$ -Bindungsabstände betragen $1.441(3) \text{ \AA}$, $1.444(3) \text{ \AA}$, $1.447(3) \text{ \AA}$ und die Bindungswinkel um das Zentralatom $120.0(2)^\circ$, $120.6(2)^\circ$ sowie $119.4(2)^\circ$. Da im nächsten Schritt der Syntheseroute das Trimethylsilylium *closo*-Carborat dargestellt werden soll, stören jegliche Lewis-Basen, sodass das Acetonitril der Solvatverbindung **9**·CH₃CN im Hochvakuum bei 85°C über einen Zeitraum 24 h entfernt werden muss.

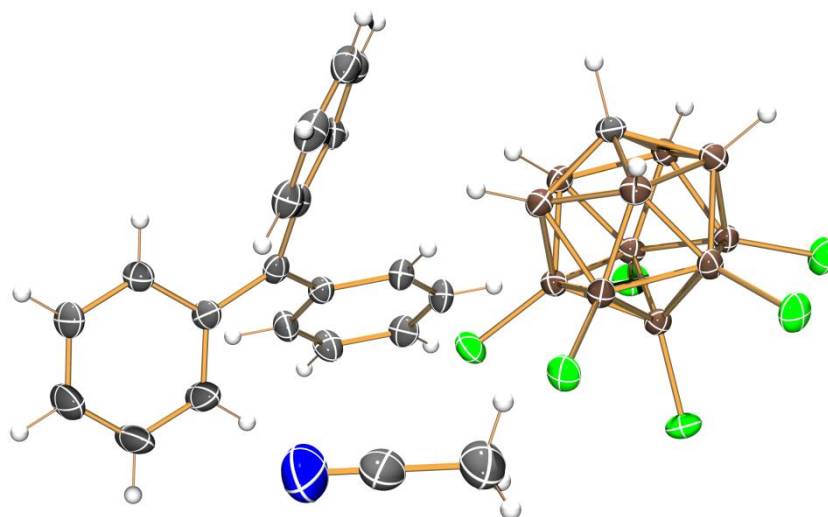


Abbildung 14. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **9**-CH₃CN im Kristall. Fehlordnungen nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Farbcode: Bor braun, Chlor grün, Kohlenstoff grau, Stickstoff blau, Wasserstoff weiß.

Das zentrale Kohlenstoffatom im Triphenylmethylkation des elffach chlorierten Carborats **10**·2Toluol liegt annähernd in einer planaren Bindungssphäre vor. Mit Bindungswinkeln von 120.1(2)°, 120.0(2)° und 119.9(2)° ist die Abweichung zur C₃-Symmetrie noch einmal geringer ausgeprägt, als die des sechsfach substituierten Derivates **9**. Dies kann bereits als ein Zeichen von noch schwächeren attraktiven Wechselwirkungen mit dem Anion angesehen werden. Die Bindungslängen- sowie Bindungswinkelsituation im Kation entspricht insgesamt der des Kations vom sechsfach chlorierten Carborat **9**. Der dichteste Abstand zwischen dem Kation (Kohlenstoff vom Phenylring) und Anion (Chloratom) ist mit 3.53 Å außerhalb des Bereichs von van-der-Waals-Wechselwirkungen anzusehen (vgl. $\sum r_{vdW}(C-Cl) = 3.45$ Å).^[49,50] Die äußerst schwachen Wechselwirkungen im Festkörper führen somit dazu, dass das zentrale Kohlenstoffatom des Kations eine annähernd der Gasphase entsprechende Koordinationssphäre besitzen kann. Dies spiegelt sich auch im Abstand des zentralen Kohlenstoffatoms zur Ebene wieder, welche die drei *ipso*-C_{Ph}-Atome der Phenylringe aufspannen. Für das elffach chlorierte Derivat **10**·2Toluol beträgt er 0.004(3) Å, während der Abstand für das sechsfach Chlorierte **9** etwas mehr vom Idealwert abweicht (0.014(3) Å). Ein Toluol-Molekül des elffach chlorierten Carborats ist in der Kristallstruktur wieder in Form einer Drehung fehlgeordnet.

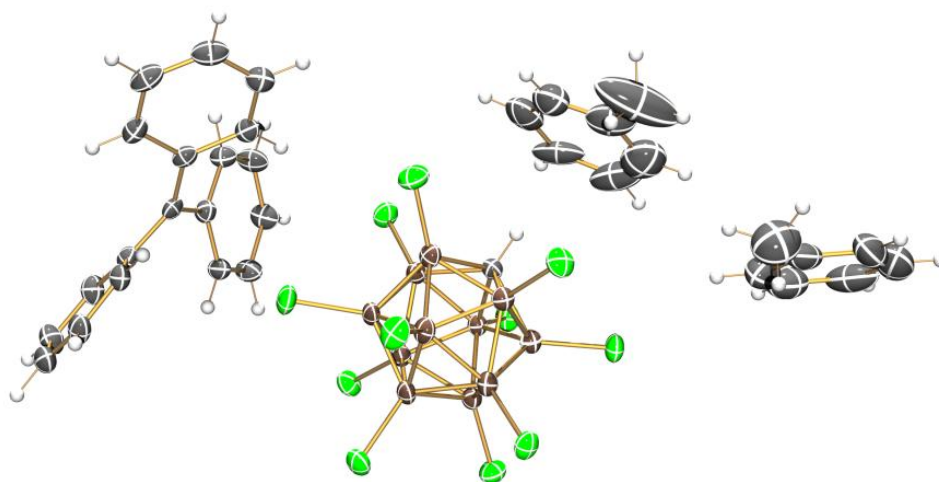
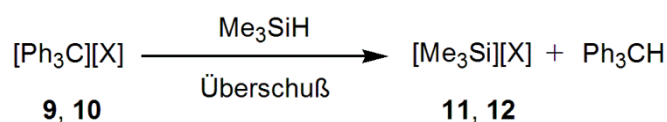


Abbildung 15. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **10**·2Toluol im Kristall. Fehlordnungen nicht dargestellt. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Farbcode: Bor braun, Chlor grün, Kohlenstoff grau, Wasserstoff weiß.

3.1.7 Synthese von $[Me_3Si][CHB_{11}H_5Cl_6]$ und $[Me_3Si][CHB_{11}Cl_{11}]$

Die Darstellung des sechsfach **11** bzw. elffach **12** chlorierten Trimethylsilyliumsalzes erfolgt nach der Syntheseroute von Reed *et al.*, ausgehend von den jeweiligen Triphenylmethyliumsalzen **9**, **10** (Schema 7).^[56]

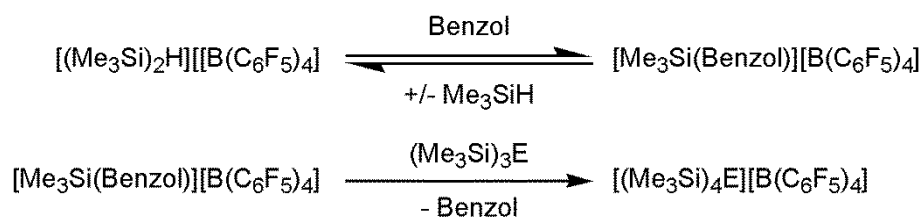


Schema 7. Darstellung von $[Me_3Si][CHB_{11}H_5Cl_6]$ (**11**) und $[Me_3Si][CHB_{11}Cl_{11}]$ (**12**), X = $CHB_{11}H_5Cl_6$, $CHB_{11}Cl_{11}$.

Im Hochvakuum wird auf das jeweilige Tritylsalz **9**, **10** Trimethylsilan aufkondensiert. Die entstehende Suspension wird über Nacht gerührt und nicht reagiertes Trimethylsilan im Hochvakuum abkondensiert. Das Produkt wird durch mehrfache Rückkondensation von *n*-Hexan und der damit einhergehenden Extraktion des Tritylens aufgereinigt. Die große Reaktivität des Trimethylsilylium-Salzes äußert sich in einer sehr raschen Farb- und Habitusänderung unter Einfluss von Sauerstoff oder Feuchtigkeit. So führt selbst zu langes anschließendes Trocknen im Hochvakuum zu einer bräunlichen Verfärbung sowie zum Zerlaufen zu einem Öl des ansonsten farblosen, kristallinen Produkts.

3.2 Synthese und Charakterisierung des $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_3(\text{Si}\{\text{H}\}\text{Me}_2)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

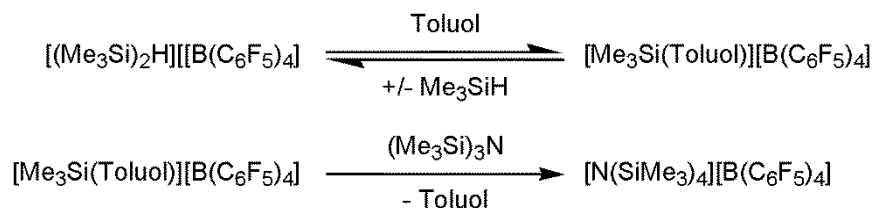
Bereits bekannte homoleptisch silylierte Onium-Verbindungen existieren zum Beispiel vom Phosphor und Arsen. Jene Phosphonium- bzw. Arsonium-Ionen konnten durch Drieß *et al.* strukturell und NMR-analytisch charakterisiert werden.^[4] Die Synthese erfolgt ausgehend vom homoleptischen Silylphosphan bzw. Silylarsan. Diese werden in einem aromatischen Lösungsmittel (Benzol) mit $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ unter $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ -Übertragung zu den resultierenden homoleptisch silylierten Onium-Ionen umgesetzt (Gleichung 7).



Gleichung 7. Darstellung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{E}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, E = P, As.

Analog dieser Synthesen sollte zunächst versucht werden, die homoleptische Silylverbindung des Stickstoffs zu erzeugen. Bereits 1966 versuchte N. Wiberg^[3] das $[(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}]^+$ -Ion darzustellen, doch weder ihm noch Drieß gelang die Synthese.

Für die Darstellung des Tetrakis(trimethylsilyl)ammoniumsalzes wird das Tris(trimethylsilyl)amin in Analogie zu Drieß mit dem $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ -Übertragungsreagenz in Form des $[\text{Me}_3\text{Si}(\text{Toluol})]^+$ -Wheland-Komplexes umgesetzt (Gleichung 8).



Gleichung 8. Darstellung von $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$.

Tris(trimethylsilyl)amin (**13**) kann mit dem $[\text{Me}_3\text{Si}(\text{Toluol})]^+$ -Addukt des Tetrakis(pentafluorophenyl)borats in Toluol umgesetzt werden. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse können bei -40 °C aus der Reaktionslösung gewonnen werden. Jedoch kommt es nicht, wie erwartet, zur Bildung des homoleptischen Silylammonium-Ions

sondern zum Austausch einer Methyl-Gruppe, welche durch ein Proton substituiert wird. Das Salz kristallisiert als farblose Plättchen in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Abbildung 16). Die Bindungslängen vom zentralen Stickstoff zu den Silizium-Atomen (1.889(2) Å, 1.899(2) Å, 1.891(2) Å, 1.870(2) Å) liegen alle im Bereich einer typischen N-Si Einfachbindung (vgl. $\sum r_{kov}(\text{N-Si}) = 1.87 \text{ \AA}$).^[16] Dennoch sind sie, im Gegensatz zur Ausgangsverbindung dem Tris(trimethylsilyl)amin, stark aufgeweitet (vgl. $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$: $d(\text{N-Si}) = 1.755(3) \text{ \AA}$).^[58] Dies geht einher mit einer Änderung der Koordinationsumgebung des Stickstoffs auf Grund des größeren sterischen Anspruchs von nun vier Liganden. Die Struktur ändert sich von einer trigonal-planaren Struktur hin zu einer tetraedrischen Anordnung der Trimethylsilylgruppen.

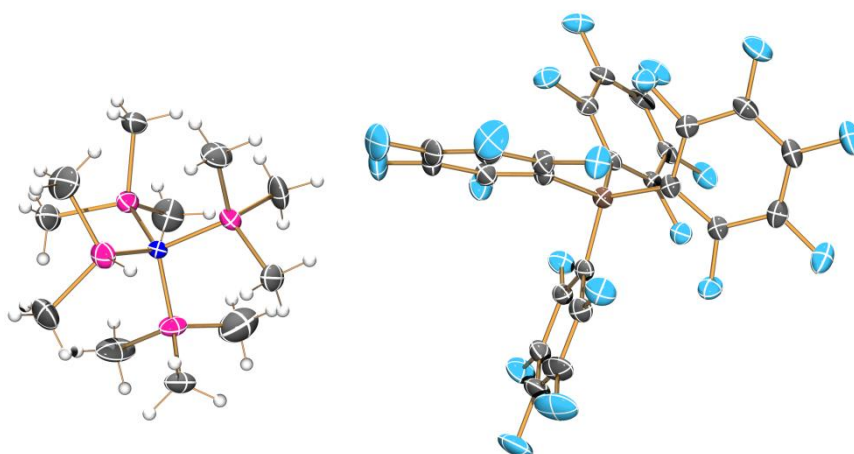
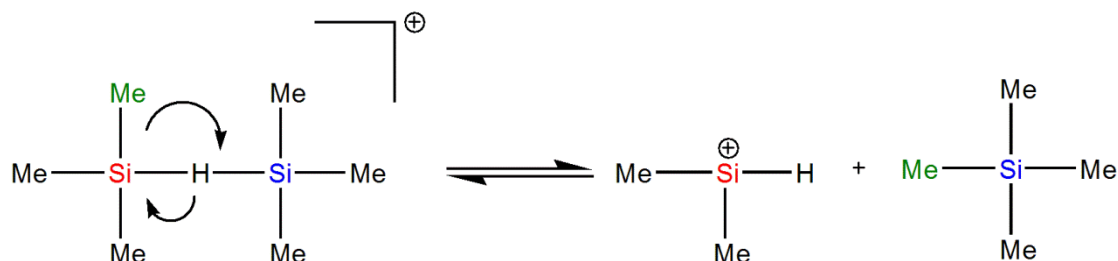


Abbildung 16. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **14** im Kristall. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 153 K. Farbcode: Bor braun, Fluor hellblau, Kohlenstoff grau, Silizium pink, Stickstoff blau, Wasserstoff weiß.

Die Frage, warum es zum Austausch einer Methylgruppe mit einem Proton kommt, kann durch verschiedene Ursachen erklärt werden. Eine Möglichkeit besteht in einer Silylium-Ionen katalysierten Methyl-Proton-Austauschreaktion des eingesetzten Silylierungsreagenzes.^[59] Zunächst wird das $[\text{Me}_3\text{Si-H-SiMe}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ der Gleichung 8 folgend in Toluol suspendiert. Dabei wird eine $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ -Gruppe auf die stärkere Lewis-Base dem Toluol übertragen, während gleichzeitig ein Molekül Trimethylsilan freigesetzt wird. Diese Gleichung kann als eine Gleichgewichtsreaktion aufgefasst werden, sodass es auch zur Rückreaktion kommen kann und das Trimethylsilylium-Ion wieder ein Addukt mit dem Trimethylsilan bildet. Dabei kann es zum Austausch einer Methylgruppe mit dem

hydridischen Wasserstoffatom des Trimethylsilans kommen, wobei Tetramethylsilan und das $[\text{Me}_2\text{SiH}]^+$ -Kation gebildet werden (Schema 8). Dieser durch Silylium-Kationen katalysierte Prozess ist in den reinen Silanen Me_3SiH und Et_3SiH beobachtet worden und führt zu einem Silangemisch aus R_4Si , R_3SiH und R_2SiH_2 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$).



Schema 8. Methyl-Proton-Austauschreaktion am Beispiel des Trimethylsilyliumtrimethylsilans.^[59]

Das so entstandene kleinere $[\text{Me}_2\text{SiH}]^+$ -Ion ist thermodynamisch um $-14.48 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei der Bindungsbildung mit dem Amin begünstigt. Auch aus kinetischer Sicht ist es für einen Angriff am $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$, der zur Ausbildung von **14** anstelle des homoleptisch silylierten Derivates führt, favorisiert (cf. $\Delta H_{298 \text{ K}}^0(\mathbf{14}^+) = -116.56 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_4]^+ = -102.09 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).^[59]

Der kürzeste Abstand zwischen dem Kation (Methylgruppe) und dem Anion (Fluor-Atom) beträgt 3.197 \AA (vgl. $\sum r_{vdW}(\text{C-F}) = 3.17 \text{ \AA}$).^[49,50] Dies bestätigt, dass auch das Tetrakis(pentafluorophenyl)borat zur Reihe der äußerst schwachkoordinierenden Anionen gehört. Unter anderem ermöglichen es erst die schwachen attraktiven Wechselwirkungen des Ionenpaares, dass es zur Bildung des Silylammonium-Ions kommen kann.

3.3 Synthese und Charakterisierung des $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2(\text{H})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

Da die erste Synthese zur Bildung des homoleptisch silylierten Ammonium-Ions bereits vielversprechend aber nicht zielführend verlief, sollte in einem zweiten Versuch mit einem anderen Lösungsmittel erneut die Darstellung des homoleptischen Ammoniumsalzes versucht werden. Die Wahl fiel dabei auf das in der Chemie der schwachkoordinierenden Anionen etablierte 1,2-Dichlorbenzol. Seine Eigenschaften als polarisiertes, aromatisches Lösungsmittel sollten sich dabei zu Nutze gemacht werden. Vor allem die Fähigkeit, eine homogene Phase mit ionischen Verbindungen zu bilden, unterscheidet das Dichlorbenzol von anderen typischen Lösemitteln, welche in der Regel während der Reaktion zu einem zweiphasigen System. Die Synthese in Toluol folgte dem Reaktionschema (Gleichung 8) des vorherigen Versuchs, mit dem Unterschied, dass Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse aus 1,2-Dichlorbenzol gewonnen werden sollten. Als Produkt konnte jedoch ein weiteres Ammoniumsalz das $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2(\text{H})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**15**) erhalten werden. Es kristallisiert mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit als 1,2-Dichlorbenzol-Solvat **15**·1,2-DCB in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Abbildung 17). Der Austausch von zwei Trimethylsilylgruppen durch Protonen am Stickstoff-Zentrum, kann zum einen auch durch den in Schema 8 angedeuteten Austausch von Methylgruppen mit Protonen am Silizium-Zentrum erklärt werden. In einem weiteren Schritt muss es dann zum Austausch eines Wasserstoffatoms dieser Silizium-Zentren mit dem Stickstoff selbst kommen. Denkbar wäre in diesem Fall auch, dass die Wasserstoffatome am Stickstoff durch hydrolytische Prozesse in das System gelangt sind.

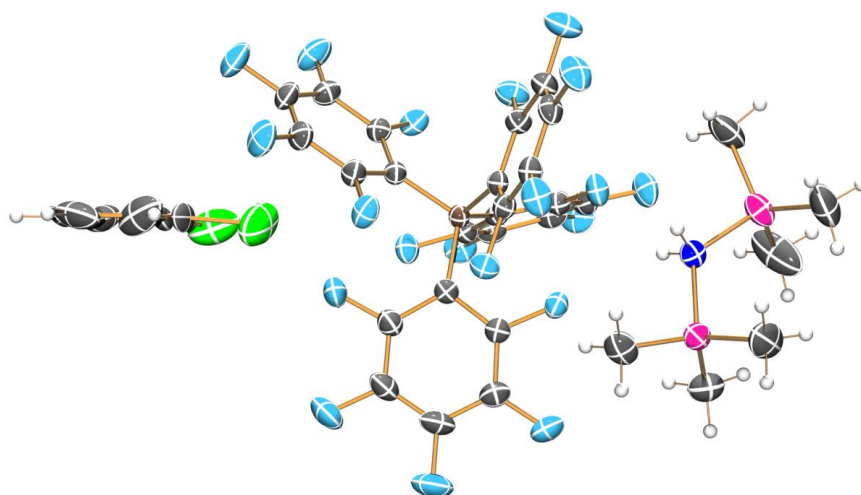


Abbildung 17. ORTEP-Darstellung der monomeren Molekülstruktur von **15**·1,2-DCB im Kristall. Fehlorderungen nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Farbcode: Bor braun, Chlor grün, Fluor hellblau, Kohlenstoff grau, Silizium pink, Stickstoff blau, Wasserstoff weiß.

Die Bindungslängen vom zentralen Stickstoff zu den Silizium-Atomen (1.858(2) Å, 1.869(2) Å, 1.829(9) Å, 1.865(9) Å, 1.871(2) Å, 1.871(2) Å) liegen alle im Bereich einer typischen N-Si-Einfachbindung. Sie sind jedoch auf Grund des geringeren sterischen Anspruchs durch die beiden Protonen, im Gegensatz zum vierfach silylierten Derivat **14**, etwas verkürzt (vgl. $\sum r_{kov}(\text{N-Si}) = 1.87 \text{ \AA}$).^[16] Der kürzeste Abstand zwischen Kation (Methylgruppe) und Anion (Fluor-Atom) beträgt 3.161 Å (vgl. $\sum r_{vdW}(\text{C-F}) = 3.17 \text{ \AA}$).^[49,50] Die Substitution von zwei sperrigen $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ -Gruppen durch Protonen führt somit zu stärkeren attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Ionenpaaren.

In einem weiteren Experiment konnten auch Einkristalle eines silylierten Ammonium-Salzes mit dem sechsfach-chlorierten Carborat als Anion erhalten werden. Allerdings handelte es sich bei dem Versuch um eine Testreaktion mit Resten des sechsfach chlorierten Carborats **11**, sodass die Stöchiometrie abgeschätzt werden musste. Ferner war keine weitere Analytik, bis auf die Röntgeneinkristallstrukturanalyse, auf Grund der gering vorhandenen Mengen möglich. Der Versuchsablauf entsprach dem der zur Synthese des Tetrakis(pentafluorophenyl)borat-Anions angewendet wurde. Einkristalle konnten aus einer aufkonzentrierten Lösung bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ gewonnen werden. Das $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{NH}][\text{CHB}_{11}\text{H}_{4.97}\text{Cl}_{6.03}]$ (**16**) kristallisiert solvatfrei in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* (Abbildung 18). Es handelt sich um ein weiteres Trimethylsilyl-Proton-

substituiertes Mitglied in der Reihe der silylierten Ammonium-Salze. Eine $[\text{Me}_3\text{Si}]$ -Gruppe in Verbindung **16** ist gegen ein Proton substituiert. Auch hier liegt die Ursache für die Substitution womöglich in der in Schema 8 angedeuteten Austauschreaktion. Allerdings muss in diesem Fall die Protonenquelle eine andere als das Trimethylsilan sein, da das Carborat zumindest im Fall des elffach chlorierten Carborat-Anions direkt an das Anion koordiniert. Dies konnte in einer Reaktion mit dem Triethylsilylium-Kation in der Arbeitsgruppe um C. Reed gezeigt werden.^[60] Für das hexachloro substituierte Derivat **11** kann dies allerdings anders aussehen, sodass ein Versuch mit dem elffach chlorierten Carborat **12** als $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ -Überträger, für die Synthese des Tetrakis(trimethylsilyl)ammonium-Ions unumgänglich ist.

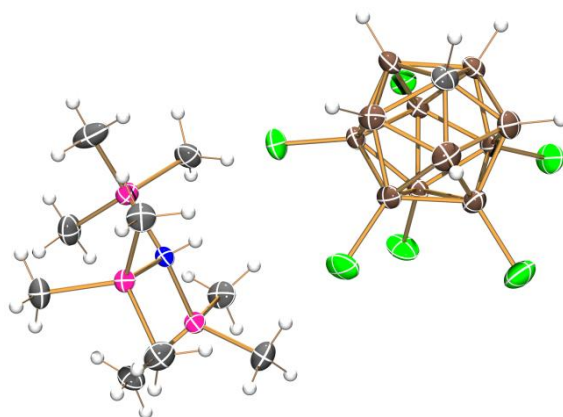
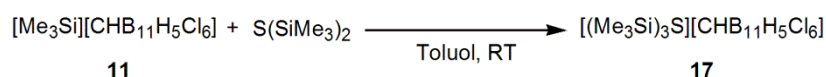


Abbildung 18. ORTEP-Darstellung der monomeren Molekülstruktur von **16** im Kristall. Fehlorderungen nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Farbcode: Bor braun, Chlor grün, Kohlenstoff grau, Silizium pink, Stickstoff blau, Wasserstoff weiß.

Die Bindungslängen- und Bindungswinkelsituation von **16** entspricht der der vorherigen Borat-Salze **14**, **15**·1,2-DCB. Die N-Si Bindungslängen liegen ebenfalls alle im typischen Bereich einer N-Si Einfachbindung mit Werten von 1.8722(2) Å, 1.8840(2) Å und 1.8859(2) Å (vgl. $\sum r_{kov}(\text{N-Si}) = 1.87 \text{ \AA}$).^[16] Der kürzeste Abstand zwischen dem Anion (Chlor-Atom) und dem Kation (Stickstoff-Atom) beträgt 3.527 Å (vgl. $\sum r_{vdW}(\text{N-Cl}) = 3.35 \text{ \AA}$).^[49,50] In diesem Fall wird deutlich, dass das sechsfach chlorierte Carborat stärker koordinierend wirkt als das Tetrakis(pentafluorophenyl)borat.

3.4 Synthese und Charakterisierung des $[\text{S}(\text{SiMe}_3)_3][\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Cl}_6]$

In Analogie zur Darstellung des homoleptischen Silylammoniumsalzes soll die Darstellung des Tris(trimethylsilyl)sulfonium-Salzes erfolgen. Bisher konnte diese Verbindung nur NMR-analytisch von Prakash *et al.* untersucht werden.^[3] Die Synthese erfolgte diesmal ausgehend vom $[\text{Me}_3\text{Si}][\text{CHB}_{11}\text{H}_{4.91}\text{Cl}_{6.09}]$ als $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ -Überträger mit dem Hexamethyldisilathian (Gleichung 9).



Gleichung 9. Darstellung von 17.

Da als Edukt das sechsfach chlorierte Carborat **11** eingesetzt wurde und dessen Chlorierung nicht selektiv verlief, entstand ein partiell „überchloriertes“ Anion, was sich in einer Besetzungsfehlordnung in der Kristallstruktur erkennen lässt (vgl. Kapitel 3.1.4). Das Tris(trimethylsilyl)sulfonium-Salz kann als Toluol-Solvat **17**·Toluol direkt aus der Reaktionslösung gewonnen werden. Es kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Abbildung 19).

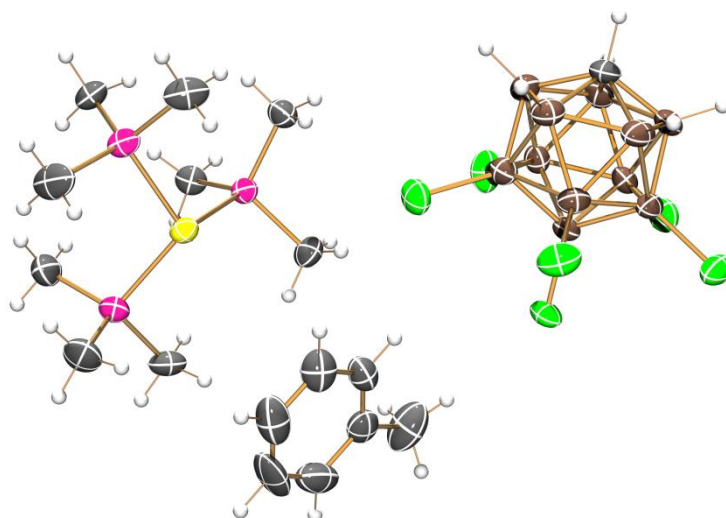
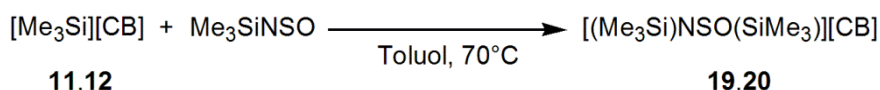


Abbildung 19. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **17**·Toluol im Kristall. Fehlordnungen nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Farbcode: Bor braun, Chlor grün, Kohlenstoff grau, Schwefel gelb, Silizium pink, Stickstoff blau, Wasserstoff weiß.

Die S-Si-Bindungsabstände liegen alle (2.2431(9) Å, 2.2629(9) Å, 2.2468(9) Å) im typischen Bereich einer S-Si-Einfachbindung (vgl. $\sum r_{kov}(\text{S-Si}) = 2.19 \text{ Å}$).^[16] Die leichte Aufweitung der Bindungslängen, auch im Gegensatz zur Ausgangsverbindung, ist im gesteigerten sterischen Anspruch begründet (vgl. $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$: $d(\text{S-Si}) = 2.154(1) \text{ Å}$).^[61] Eine Stabilisierung des Schwefels durch das Toluol kann ausgeschlossen werden, da der kürzeste Abstand 4.004 Å beträgt und somit außerhalb des Bereichs von möglichen van-der-Waals-Wechselwirkungen liegt (vgl. $\sum r_{vdW}(\text{C-S}) = 3.50 \text{ Å}$).^[49,50] Der kürzeste Abstand zwischen dem Kation (Methylgruppe) und dem Anion (Chloratom) beträgt 3.829 Å und liegt damit ebenfalls außerhalb des Bereichs von van-der-Waals-Wechselwirkungen (vgl. $\sum r_{vdW}(\text{C-Cl}) = 3.45 \text{ Å}$).^[49,50] Dies kann abermals als ein Indiz für die äußerst schwachen attraktiven Wechselwirkungen zwischen dem Carborat-Anion und dem Sulfonium-Kation gedeutet werden.

3.5 Synthese und Charakterisierung von $[(\text{Me}_3\text{Si})\text{NSO}(\text{SiMe}_3)][\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Cl}_6]$ und $[(\text{Me}_3\text{Si})\text{NSO}(\text{SiMe}_3)][\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}]$

Neben dem Chalkogen Schwefel und dem Pnictogen Stickstoff, konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, dass auch das Pseudohalogen $[\text{NSO}]^-$ erfolgreich silyliert werden kann. Ausgehend vom Me_3SiNSO (**18**), welches nach einer Vorschrift von J. D. Woollins *et al.*^[62] synthetisiert wird, kann ebenfalls eine $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ -Gruppe auf das silylierte Pseudohalogen übertragen werden (Gleichung 10).



Gleichung 10. Darstellung von $[(\text{Me}_3\text{Si})\text{NSO}(\text{SiMe}_3)][\text{CHB}_{11}\text{H}_{4.95}\text{Cl}_{6.05}]$ (**19**) und $[(\text{Me}_3\text{Si})\text{NSO}(\text{SiMe}_3)][\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}]$ (**20**), $\text{CB} = \text{CHB}_{11}\text{H}_{4.95}\text{Cl}_{6.05}$, $\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}$.

Das Trimethylsilylsulfinylamin (**18**) kann mit den Trimethylsilylium-Salzen des sechsfach **11** sowie elffach **12** chlorierten Carborats umgesetzt werden. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse können jeweils aus den aufkonzentrierten Reaktionslösungen gewonnen werden. Dabei kristallisiert das $[(\text{Me}_3\text{Si})\text{NSO}(\text{SiMe}_3)][\text{CHB}_{11}\text{H}_{4.95}\text{Cl}_{6.05}]$ (**19**) solvatfrei in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ (Abbildung 20). Die Einführung einer weiteren $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ -Gruppe führt zu auffallenden Änderungen in den Bindungslängen des entstanden Kations. Die S-O-Bindung entspricht mit einer Länge von 1.5310(17) Å der einer polarisierten S-O-Einfachbindung mit Doppelbindungscharakter (vgl. $d^*(\text{S-O}) = 1.70$ Å, $d^*(\text{S=O}) = 1.46$ Å).^[63]

Aufgrund von großen Elektronegativitätsunterschieden kommt es zu einer Polarisierung der Bindung zwischen den Atomen. Diese Polarisierung führt in der Regel zu einer Bindungslängenverkürzung. Diese Verkürzung wurde für einige Elemente nicht berücksichtigt, sodass es zu einer Fehlinterpretation der Kovalenzradien gekommen ist. Dies wird zum Beispiel an den Kovalenzradien des Schwefelatoms für eine Einfachbindung (1.03 Å), Doppelbindung (0.94 Å) und Dreifachbindung (0.95 Å) deutlich.^[16] Schomaker und Trueblood haben eine Formel entwickelt, die die Bindungslängenverkürzung unter Einbezug der Kovalenzradien und Elektronegativitäten berücksichtigt (Gleichung 11).

$$d_{AB}^* = r_A + r_B - c|\chi_A - \chi_B|$$

Gleichung 11. Korrekturformel zur Bestimmung der Bindungslänge: r = Kovalenzradius, c = Proportionalitätsfaktor, $|\chi_A - \chi_B|$ = Absolutwert der Elektronegativitätsdifferenz.

In der Kristallstruktur von **19** beträgt der Abstand zwischen N-S 1.450(2) Å. Dies ist bemerkenswert, da die Bindungslänge somit zwischen dem einer N≡S-Dreifachbindung und einer polarisierten Doppelbindung liegt (vgl. $d^*(\text{N}=\text{S}) = 1.49 \text{ \AA}$, $d^*(\text{N}\equiv\text{S}) = 1.37 \text{ \AA}$).^[63] Warum es zu dieser so drastischen Verkürzung kommt, kann nicht abschließend geklärt werden. Jedoch tritt dieselbe Problematik dieser Bindungslängenverkürzung auch bei der Arbeitsgruppe um G. M. Sheldrick für die Verbindungen [NS][SbF₆] und [NS][Sb₂F₁₁] auf.^[64] Eine mögliche Ursache kann die Orbitalkontraktion aufgrund des Kationen-Charakters sein. So kommt es zu einer besseren Überlappung der Orbitale der freien Elektronenpaare am Stickstoff und Schwefel. Dies führt zu einer Verkürzung der Bindungslänge zwischen den beiden Atomen.

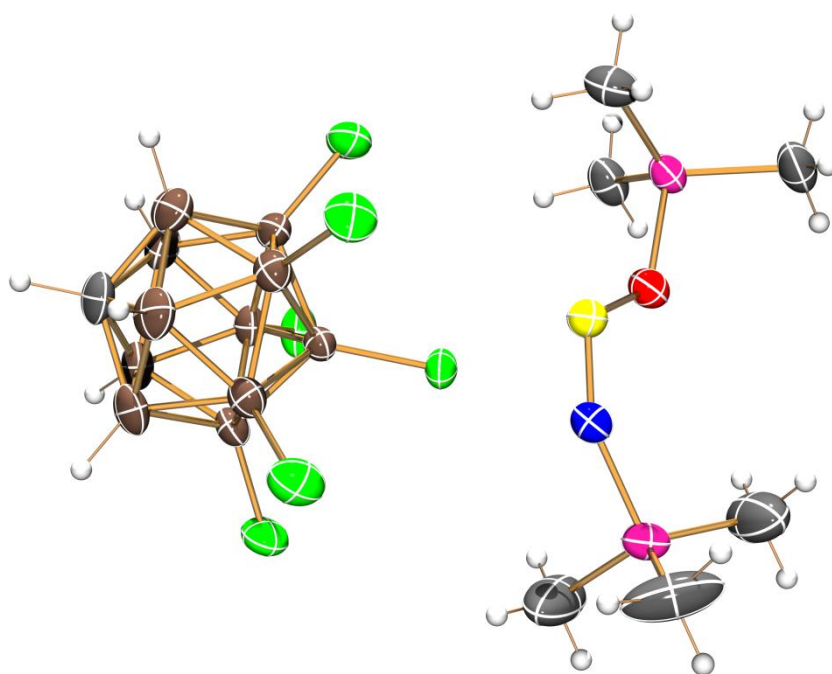


Abbildung 20. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **19** im Kristall. Fehlorderungen nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Farbcode: Bor braun, Chlor grün, Kohlenstoff grau, Sauerstoff rot, Schwefel gelb, Silizium pink, Stickstoff blau, Wasserstoff weiß.

Dasselbe Phänomen der Bindungslängenverkürzung der N-S-Bindung tritt noch einmal etwas verstärkt beim elffach chlorierten Derivat, dem [(Me₃Si)NSO(SiMe₃)] [CHB₁₁Cl₁₁] (**20**), auf, welches als η^6 (Toluol)-Addukt des Schwefelatoms in der orthorhombischen Raumgruppe *Cmc*₂₁ kristallisiert (Abbildung 21). Obwohl die Struktur durch eine Symmetrieoperation, einer formellen translationsbedingten Inversion am Schwefelzentrum stark belastet ist, finden

sich ähnliche Werte wieder. Der S-O Bindungsabstand beträgt 1.578(3) Å und ist somit mit dem des sechsfach chlorierten Derivats **19** vergleichbar (vgl. $d^*(\text{S-O}) = 1.70 \text{ Å}$, $d^*(\text{S=O}) = 1.46 \text{ Å}$, **19**: $d(\text{S-O}) = 1.5311(2) \text{ Å}$).^[63] Die Bindungslänge der S-N-Bindung ist diesmal kürzer als die einer S≡N-Dreifachbindung mit 1.337(4) Å (vgl. $d^*(\text{N≡S}) = 1.37 \text{ Å}$, **19**: $d(\text{N≡S}) = 1.450(2) \text{ Å}$).^[63] Neben der Fehlordnung kann auch die Koordination des Toluols zum Schwefel für die Bindungslängenverkürzung verantwortlich sein, da sie abermals Elektronendichte in das System induziert und eine weitere Polarisierung der N-S-Bindung forciert.

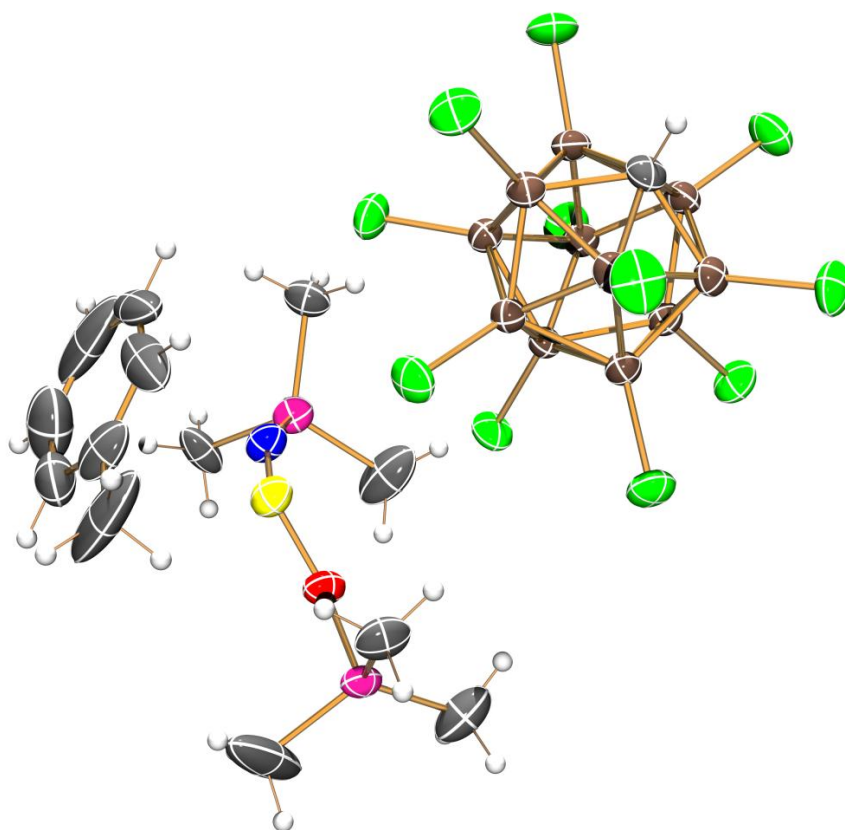


Abbildung 21. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **20**-Toluol im Kristall. Fehlordnungen nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Farbcode: Bor braun, Chlor grün, Kohlenstoff grau, Sauerstoff rot, Schwefel gelb, Silizium pink, Stickstoff blau, Wasserstoff weiß.

Weitergehende Untersuchungen mit anderen analytischen Methoden, die ein Lösen oder Handhaben unter Nicht-Schutzgasbedingungen erfordern, führen unweigerlich zur sofortigen Hydrolyse und somit zum Zersetzen der synthetisierten, äußerst labilen Sulfinylammoniumsalze **19**, **20**.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der Arbeit war es mit Hilfe von schwachkoordinierenden Anionen, insbesondere dem Carborat-Anion, homoleptisch silylierte Onium-Ionen zu synthetisieren und zu charakterisieren. Im Rahmen dessen war es möglich, den Syntheseweg vom NaBH_4 und $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ bis zum $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}]$ (**10**) vollständig zu beschreiben und mit analytischen Daten komplett zu unterlegen. Um zu einem Abschluß zu kommen steht noch die analytische Aufklärung des Trimethylsilylium-Überträgers, $[\text{Me}_3\text{Si}][\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}]$ (**12**), aus. Dies gestaltet sich jedoch aufgrund der äußerst großen Reaktivität sehr schwierig. NMR-Untersuchungen in der kondensierten Phase, führen unweigerlich zu Wheland-Intermediaten insofern es sich um aromatische Lösemittel handelt. Halogenierte oder sauerstoffhaltige Lösemittel sind ebenfalls keine geeigneten Lösemittel, da sie freie Elektronenpaare besitzen, welche sofort in Wechselwirkung mit dem super Lewis-sauren $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ treten und kovalente Bindungen bilden.

Die Carborat-Synthese stellt dennoch einen entscheidenden Punkt auf dem Weg zur Stabilisierung des Trimethylsilylium-Ions dar. So konnten die schwachkoordinierenden Eigenschaften des Carboratkäfigs aufgezeigt werden. Diese spiegeln sich sehr gut in den großen Abständen zwischen den Kationen und dem Carborat-Anion wider.

Die erhaltenen $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ -Salze konnten für die erfolgreiche Silylierung des Hexamethyldisilathians zum homoleptischen Sulfonium-Salz eingesetzt werden. Auch das Pseudohalogen Me_3SiNSO (**18**) konnte erfolgreich silyliert und analytisch untersucht werden. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass das Tris(trimethylsilyl)amin (**13**) nicht ohne Weiteres zu einem homoleptischen Kation umgesetzt werden kann. Auf Grund einer möglichen Silylium-Ion katalysierten Methyl-Protonen-Austauschreaktion des Silylierungsreagenzes kommt es zu einer Vielzahl an möglichen Reaktionsprodukten.

Die Problematik der Labilität der hergestellten Onium-Salze zeigt sich auch deutlich in der Analytik, speziell in IR- und NMR-Messungen unter Einfluss der Atmosphäre (O_2 , H_2O) neigen die Verbindungen oftmals zur Umlagerung/Zersetzung respektive zur Entstehung von Hydrolyseprodukten.

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 hydrolyseempfindlicher Substanzen wurde in einer Drybox unter Inertgasatmosphäre (Argon) 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 5).^[65] Dichlormethan CH_2Cl_2 , wurde analog zu einer Literaturvorschrift^[66] gereinigt und ebenso wie CD_2Cl_2 erst über Phosphorpentoxid (P_4O_{10}), dann über Calciumhydrid (CaH_2) getrocknet und destilliert. Tetrahydrofuran, Diglyme, Diethylether und Toluol wurden über Na/Benzophenon getrocknet und frisch destilliert. *n*-Hexan, sowie *n*-Pentan wurden über Na/Benzophenon/Tetraglyme getrocknet und frisch destilliert. 1,2-Dichlorbenzol und Chloroform wurden über P_4O_{10} getrocknet und frisch destilliert. Ethanol wurde über Natrium frisch destilliert. Acetonitril wurde über CaH_2 getrocknet und frisch destilliert. Ausgangsverbindungen wurden entweder über den Chemikalienhandel erhalten oder nach bekannten Vorschriften aus der Literatur hergestellt.

Tabelle 5: Eingesetzte Chemikalien, deren Herkunft und Reinigung.

Substanz	Herkunft	Reinigung
Me_3SiCl (99 %)	Merck	Über P_4O_{10} destilliert
Me_3SiH	Synthetisiert ^[1]	über CaH_2 gelagert
$\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$	Synthetisiert ^[67]	Feststoffdestillation
$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	Synthetisiert ^[1,24]	
BCl_3 (99.9 %)	Aldrich	
C_6BrF_5 (99 %)	Alfa Aeser	
AlCl_3 (subl., +98 %).	Riedel-de-Haën	Subl. 120 °C (HV)
SOCl_2 (+99.5 %)	Acros	destilliert

SO ₂ Cl ₂ (z. Syn. 98 %)	Merck	destilliert
CsOH·H ₂ O (98 %, Cs ₂ CO ₃ ≤0.5 %)	Alfa Aeser	
NaOH (Plätzchen Ph. Eur. 98.8 %)	VWR	
KOH (Plätzchen z.A. min. 85 %)	Th. Geyer	
NaH (Öl-Dispersion 57-63 %)	Alfa Aeser	Extraktion mit <i>n</i> -Hexan
Trimethylaminhydrochlorid (98 %)	TCI	
NaBH ₄ (Pulver, 98 %)	ABCR	
<i>n</i> -Butyllithium (2.5M in <i>n</i> -Hexan)	Acros	
Ph ₃ CBr (98 %)	Alfa Aeser	
Ph ₃ CCl (purum., ≥97 %)	Fluka	Aus <i>n</i> -Hexan umkristallisiert
Natrium Stücke (99 %)	Aldrich	
Benzophenon (GC, 99 %)	Aldrich	
CaH ₂ (extra pure, ca. 93 %, 0-2 mm Korngröße)	Acros	
Cl ₂ (2.8, >99.8 Vol.%)	Air Liquide	
Trifluormethansulfonsäure	Fluorochem	destilliert
Essigsäure (100 %)	VWR	
CsCl (99.5 %)	Fluka, BioChemica	
Na ₂ SO ₃	VK Labor- u. Feinchemikalien	
P ₄ O ₁₀ (Pulver, ≥99 %)	Carl Roth	
KI (z. Analyse)	VEB Laborchemie Apolda	
I ₂ (subl.)	Altbestand	Sublimiert als KI- Verreibung
1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan	Merck	destilliert
Digylme (99 %, stabl. mit 100 ppm BHT)	Alfa Aeser	destilliert über Na/ Benzophenon
AgNO ₃	Altbestand	
Ethanol		destilliert über Natrium

BF ₃ ·OEt ₂	BASF	destilliert
Li[AlH ₄] (95 %)	ABCR	
1,2-Dichlorbenzol (zur Synthese ≥98 %)	Merck	destilliert über P ₄ O ₁₀ anschließend über CaH ₂ destilliert
Kieselgur (geglüht, gereinigt)	Riedel-de-Haën	
Aceton-d ₆ (99.9 %)	Euriso-Top	gelagert über Molsieben
CD ₃ CN (99.8 %)	Aldrich	destilliert über CaH ₂
Benzol-d ₆ (99.9 %)	Euriso-Top	destilliert über Natrium
DMSO-d ₆ (99.9 %)	Euriso-Top	destilliert über CaH ₂
Toluol-d ₈ (99.9 %)	Euriso-Top	destilliert über Natrium
CD ₂ Cl ₂ (99.9 %)	Euriso-Top	destilliert über P ₄ O ₁₀ , anschließend über CaH ₂

5.2 Analysenmethoden

Einkristallstrukturanalyse

Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden in Fomblin YR-1800 (Alfa Aesar) bei Raumtemperatur selektiert. Alle Proben wurden während der Messung auf 173(2) K oder 153(2) K (**14**, [(Me₃Si)₃N(Si{H}Me₂)[B(C₆F₅)₄]) gekühlt. Die Daten wurden auf einem Bruker-Nonius Apex X8 CCD Diffraktometer oder einem Bruker Apex Kappa-II Diffraktometer mit monochromatischer (Graphit) Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) aufgenommen. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden (*SHELXS-97*)^[68] gelöst und durch *full-matrix least squares* Prozeduren (*SHELXL-97*)^[69] verfeinert. Semi-empirische Absorptionskorrekturen wurden angewendet (*SADABS*).^[70] Alle Nicht-Wasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoff-Atome wurden, insofern sie nicht frei verfeinert werden konnten, rechnerisch eingefügt.

NMR-Spektroskopie

²⁹Si-INEPT-¹⁹F{¹H}-, ¹H, ¹⁵N-HMBC-, ¹⁴N{¹H}-, ¹³C{¹H}-, ¹¹B-, und ¹H-NMR-Spektren wurden auf einem Bruker AVANCE 250 Spektrometer, auf einem Bruker AVANCE 300 Spektrometer oder auf einem Bruker AVANCE 500 Spektrometer aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden intern auf die verwendeten deuterierten Lösungsmittel oder protischen Verunreinigungen kalibriert. ²⁹Si-NMR: extern Me₄Si: 0 ppm, ¹⁹F-NMR: extern CCl₃F, ¹H, ¹⁵N-HMBC-NMR: 1/3 Vol.% CH₃NO₂ / Lösemittel, ¹⁴N{¹H}-NMR: extern 1/3 Vol.% CH₃NO₂ / Lösemittel, ¹³C{¹H}-NMR: DMSO-d₆: (CD₃) 39.5 ppm; CD₂Cl₂: 54.0 ppm; Aceton-d₆: (CD₃) 29.84 ppm; CD₃CN: (CD₃) 1.32 ppm; Toluol-d₈: (CD₃) 20.43 ppm; Benzol-d₆: 128.06 ppm, ¹¹B-NMR: extern BF₃·OEt₂: 0 ppm, ¹H-NMR: DMSO-d₆: (CD₃) 2.5 ppm, CD₂Cl₂: 5.32 ppm; Aceton-d₆: (CD₃) 2.05 ppm; CD₃CN: (CD₃) 1.94 ppm; Toluol-d₈: (CD₃) 2.08 ppm; Benzol-d₆: 7.16 ppm.

Die chemische Verschiebung $\delta(^{15}\text{N})$ wurde intern auf die "Einheitsskala"^[71] mit $\Xi(^{15}\text{N}) = 10.136767 \text{ MHz}$ kalibriert. Die Spektren wurden auf Nitromethan (CH₃NO) bei 0 ppm referenziert.^[72]

IR-Spektroskopie

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

Raman-Spektroskopie

Für die Aufnahme der Spektren wurde entweder ein a) Bruker VERTEX 70 FT-IR mit RAM II FT-Raman-Modul ausgerüstet mit einem Nd:YAG-Laser (1064 nm) verwendet oder ein b) LabRAM HR 800 Horiba Jobin YVON, ausgestattet mit einem BX40 Mikroskop (Fokus 1 μm) oder einer Olympus Mplan 50xNA 0.70 Linse. Zur Anregung 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 Flash EA 1112 Analysator von Thermo Quest.

Schmelzpunkt

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert (EZ-Melt, Stanford Research Systems). Heizrate 20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (Klärpunkte werden angegeben).

DSC

DSC: 823e von Mettler-Toledo (Heizrate 5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) wurde verwendet.

Massenspektrometrie

Verwendet wurde ein Finnigan MAT 95-XP von Thermo Electron.

5.3 Quantenchemische Rechnungen

Sämtliche Rechnungen wurden mit dem Programm *Gaussian09*^[73] durchgeführt. Die Rechnungen wurden alle mit der DFT-Methode PBE1PBE^[74] durchgeführt. Ferner wurden folgende Basissätze verwendet: H – aug-cc-pvDZ^[75], C; Si – aug-cc-pwCVDZ.^[75,76] Sämtliche Strukturen wurden vollständig optimiert und durch eine Frequenzanalyse als Minima bestätigt. Es sei darauf hingewiesen, dass alle Berechnungen für isolierte Moleküle in der Gasphase durchgeführt wurden. Die berechneten Eigenschaften können sich zum Teil erheblich von denen in kondensierter Phase bzw. Lösung unterscheiden.

Im Folgenden sind die Z-Matrizen der optimierten Strukturen angegeben. Es wird jeweils nur das energetisch günstigste Isomer betrachtet.

[Me₃Si]⁺ C₁

Si	-0.000039	-0.000847	-0.017064
C	1.57015	-0.934281	-0.004002
C	0.025775	1.825093	0.016075
C	-1.595996	-0.889575	-0.003969
H	1.48175	-1.909266	-0.499078
H	-0.867793	2.241709	0.498256
H	-2.412743	-0.28031	-0.411343
H	2.397562	-0.355393	-0.434062
H	0.937725	2.21832	0.482941
H	-1.539153	-1.855951	-0.520528
H	1.827236	-1.128401	1.054213
H	0.02056	2.175294	-1.033044
H	-1.844168	-1.101573	1.052929

[Me₃Si(Naphthalin)]⁺

C	3.75479	0.027067	0.621583
C	2.869155	1.075436	0.498419
C	1.609469	0.875304	-0.103261
C	1.272888	-0.438213	-0.57249
C	2.208576	-1.497149	-0.434274
C	3.427353	-1.265948	0.152173
H	0.964369	2.940987	0.054281
H	4.727304	0.194827	1.083981

H	3.137156	2.068253	0.85835
C	0.679346	1.941426	-0.273338
C	0.02675	-0.634147	-1.187391
H	1.947803	-2.48911	-0.803102
H	4.148863	-2.074904	0.256896
C	-0.917217	0.407071	-1.277332
C	-0.538242	1.730057	-0.854364
H	-0.216944	-1.616106	-1.594957
H	-1.235975	2.55308	-0.998248
H	-1.731535	0.301908	-2.002291
C	-2.825197	-1.909314	-0.246003
C	-1.152495	-0.367928	1.892348
C	-3.467172	1.050593	0.36841
H	-3.257903	-1.852216	-1.253375
H	-2.07213	-2.706434	-0.227199
H	-3.635514	-2.21008	0.435264
H	-0.616191	0.564963	2.102876
H	-1.847782	-0.539753	2.728136
H	-0.435568	-1.197039	1.882571
H	-4.264437	0.716616	1.049991
H	-3.086485	2.006432	0.747125
H	-3.927043	1.212097	-0.614916
Si	-2.163287	-0.274218	0.341981

[Me₃Si(Phenanthren)]⁺

C	1.743985	3.194056	-0.318898
C	1.847493	1.904764	-0.801204
C	0.766766	1.013195	-0.691347
C	-0.450717	1.438522	-0.098115
C	-0.520994	2.756453	0.39792
C	0.554259	3.615752	0.293859
C	0.875641	-0.348239	-1.198794
C	-1.583229	0.527843	-0.050586
C	-1.481779	-0.764423	-0.654325
C	-0.270077	-1.150471	-1.26075
C	-2.589106	-1.649414	-0.661046
H	-2.483463	-2.623259	-1.139537
C	-3.775336	-1.282084	-0.073924
C	-3.875694	-0.017934	0.536829
C	-2.811023	0.864163	0.547738
H	2.579779	3.885036	-0.420262

H	2.764026	1.575816	-1.290354
H	-1.435377	3.119652	0.860389
H	0.473193	4.631444	0.67839
H	-0.223028	-2.113443	-1.770354
H	-4.62956	-1.956982	-0.077105
H	-4.813784	0.274969	1.007801
H	-2.942712	1.830719	1.027028
H	1.684731	-0.561434	-1.905438
C	3.481618	-0.859604	0.398367
C	0.812271	-1.083745	1.965965
C	1.656568	-3.291288	-0.073135
H	3.98377	-1.01537	-0.564612
H	3.546366	0.198628	0.675302
H	4.036392	-1.436825	1.154214
H	-0.246537	-1.365411	1.93026
H	1.277234	-1.660564	2.78006
H	0.892346	-0.021556	2.225658
H	2.324073	-3.853648	0.596392
H	0.651037	-3.716963	0.031734
H	2.010772	-3.465358	-1.097965
Si	1.733347	-1.495052	0.410506

[Me₃Si(Anthracen)]⁺

C	3.640267	-1.674471	0.050042
C	2.451158	-2.118768	0.569065
C	1.234081	-1.471914	0.220253
C	1.248581	-0.326111	-0.63596
C	2.479949	0.092176	-1.164158
C	3.644982	-0.575066	-0.835552
C	0.000211	-1.984111	0.644538
C	0.000032	0.376942	-0.904115
C	-1.248246	-0.326495	-0.635927
C	-1.233709	-1.472067	0.220326
C	-2.45074	-2.118962	0.569226
H	-2.419129	-2.980718	1.235675
C	-3.639906	-1.674966	0.050044
C	-3.644639	-0.575802	-0.83587
C	-2.479589	0.091506	-1.164411
H	0.000275	-2.862638	1.294005
H	4.575221	-2.172266	0.301338
H	2.419647	-2.980667	1.235311

H	2.513408	0.935885	-1.851771
H	4.588518	-0.248441	-1.272926
H	-0.00013	0.946303	-1.842793
H	-4.574802	-2.172792	0.301469
H	-4.58817	-0.249338	-1.273391
H	-2.513063	0.935096	-1.852191
C	-1.527846	2.9661	0.053545
C	0.000309	1.275232	2.14492
C	1.526263	2.967232	0.052821
H	-1.583656	3.29468	-0.992552
H	-2.458092	2.447755	0.312644
H	-1.472735	3.873483	0.673263
H	0.892769	0.67632	2.364907
H	0.000698	2.125964	2.842255
H	-0.892106	0.676514	2.365634
H	1.471111	3.874296	0.673003
H	2.457039	2.449354	0.310899
H	1.580982	3.296301	-0.993184
Si	-0.000338	1.959442	0.412548

[Me₃Si(Benzol)]⁺

C	1.006282	-1.224302	-0.778759
C	2.103243	-1.218276	0.067666
C	2.644429	0.000165	0.488429
C	2.102943	1.21844	0.067608
C	1.005981	1.224137	-0.778831
C	0.407079	-0.000168	-1.175907
H	0.596042	-2.165331	-1.143515
H	2.55687	-2.156052	0.384714
H	3.51444	0.000289	1.145786
H	2.556322	2.15635	0.384616
H	0.595506	2.165044	-1.143643
H	-0.269399	-0.000271	-2.037263
Si	-1.309608	-0.000006	0.192519
C	-2.198508	-1.548581	-0.314968
H	-1.685567	-2.459502	0.015766
H	-3.187392	-1.533581	0.169014
H	-2.371195	-1.605716	-1.397328
C	-2.198342	1.548637	-0.31505
H	-3.187389	1.533568	0.168593
H	-1.685503	2.459509	0.015981

H	-2.370664	1.605925	-1.397461
C	-0.693592	-0.000037	1.937034
H	-1.584062	-0.000753	2.585524
H	-0.109749	-0.893591	2.185111
H	-0.110837	0.894108	2.185516

[Me₃Si(Toluol)]⁺

C	-2.359749	0.005077	0.01461
C	-1.731452	1.215944	-0.329217
C	-0.51473	1.220682	-0.981782
C	0.156728	-0.001471	-1.265486
C	-0.520835	-1.221238	-0.980798
H	-2.226369	2.158967	-0.099509
H	-0.063795	-2.166377	-1.272764
C	-3.666012	0.001489	0.733454
H	-4.186628	0.959923	0.639216
H	-4.316421	-0.803208	0.370235
H	-3.496186	-0.183354	1.805403
C	-1.736975	-1.210284	-0.329955
H	-2.237133	-2.150931	-0.100629
H	-0.053961	2.163741	-1.274721
Si	1.640188	-0.000455	0.284507
C	0.789634	-0.001723	1.930423
H	0.179716	-0.897872	2.092299
H	1.576257	0.001851	2.700493
H	0.172855	0.889927	2.091123
C	2.605931	1.546747	-0.071605
H	3.511264	1.526868	0.553837
H	2.938067	1.609317	-1.116022
H	2.05303	2.459177	0.181978
C	2.604306	-1.548226	-0.07373
H	3.507905	-1.531493	0.554343
H	2.049285	-2.460483	0.175769
H	2.939171	-1.608236	-1.117401
H	0.929236	-0.003435	-2.042228

[Me₃Si-H-SiMe₃]⁺ C₂

H	0.000019	-0.000004	-0.400034
Si	-1.59754	0.00041	-0.042149
Si	1.597573	-0.000422	-0.042138

C	-2.260531	-0.658694	-1.639888
H	-3.357304	-0.717034	-1.563086
H	-2.023457	-0.001517	-2.485674
H	-1.891753	-1.668976	-1.856316
C	2.260457	0.662423	-1.638368
H	3.357136	0.721793	-1.561008
H	2.024395	0.006611	-2.485494
H	1.890736	1.672742	-1.853023
C	1.718921	1.132094	1.418041
H	1.167774	0.756109	2.289049
H	2.777532	1.203921	1.711219
H	1.376206	2.147541	1.183671
C	-1.919689	1.792046	0.294223
H	-2.999899	1.925331	0.459446
H	-1.404576	2.146504	1.19542
H	-1.638757	2.4271	-0.555267
C	-1.71917	-1.135145	1.415642
H	-2.777688	-1.206526	1.709277
H	-1.377532	-2.150414	1.178984
H	-1.167216	-0.761474	2.287145
C	1.919984	-1.792739	0.290356
H	1.63997	-2.42585	-0.560879
H	3.00006	-1.926177	0.456326
H	1.404061	-2.149422	1.190217

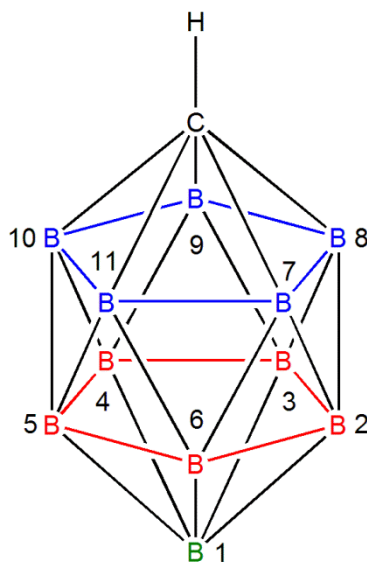
[Me₃Si-H₂]⁺

Si	0.003787	0.00081	-0.052102
H	-0.404026	-0.112781	-2.027815
C	0.4641	1.767128	0.148596
H	0.498403	1.97201	1.232287
H	1.458821	1.992786	-0.255304
H	-0.279336	2.445746	-0.287911
C	-1.759123	-0.478767	0.15398
H	-2.453005	0.262686	-0.26117
H	-1.980864	-1.47246	-0.254605
H	-1.945739	-0.525117	1.240753
C	1.296581	-1.287723	0.148712
H	1.003588	-2.247402	-0.295061
H	2.270105	-0.974202	-0.248129
H	1.423909	-1.453126	1.23218
H	0.34578	0.096691	-2.053526

5.4 Präparation der NMR-Proben

Da es sich bei den synthetisierten Onium-Ionen um höchst labile Verbindungen handelt, muss der Kontakt mit der Umgebung (Wasser, Sauerstoff) vermieden werden. Da es zur Hydrolyse kommt und die Si-E-Bindung, zu Gunsten eines Silanols, respektive Siloxans gebrochen wird. So müssen NMR-Messungen in zuvor dreimal evakuierten und ausgeheizten NMR-Röhrchen aufgenommen werden. Aufgrund der Lewis-Acidität und stärkeren Lewis-Basizität von typischen NMR-Lösemitteln (CD_2Cl_2 , CD_3CN , C_6D_6) werden die Onium-Ionen in 1,2-Dichlorbenzol gelöst und extern auf Aceton- d_6 referenziert. Dies geschieht durch eine Rohr-in-Rohr-Apparatur, wobei sich im äußeren NMR-Röhrchen das deuterierte Lösungsmittel befindet. Der Außen-Durchmesser des inneren Röhrchens ist dabei der, des Innen-Durchmesser des äußeren Röhrchens. Eine Verjüngung des inneren Röhrchens im Messbereich führt dazu, dass genügend deuteriertes Lösemittel im Außen-Röhrchen zur Referenzierung zur Verfügung steht.

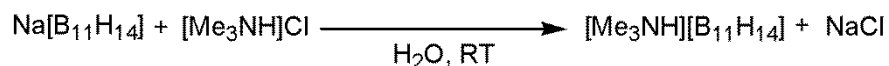
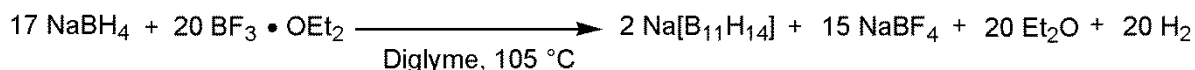
5.5 Nummerierungsschema ^{11}B -NMR-Spektren



(Reste an den Boratomen der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet); [Nummerierung] blau – *ortho*-Ring [7-11], rot – *meta*-Ring [2-6], grün – *antipodales* Boratom [1].

5.6 Darstellung der Verbindungen

5.6.1 Darstellung von $[Me_3NH][nido-B_{11}H_{14}]$ (**1**)



Gepulvertes Natriumborhydrid ($NaBH_4$) (60 g, 1.59 mol) wird in trockenem Diglyme (500 mL) suspendiert und auf $105^\circ C$ erwärmt. Der 2 L Kolben wird mit einem KPG-Rührer, einem Tropftrichter, sowie einem Rückflußkühler mit eisgekühltem Diethylether-Auffangkolben versehen. Bortrifluorid-Diethyletherat, $BF_3 \cdot OEt_2$ (250 mL, 2.03 mol) wird über einen Zeitraum von 5 h, zur gerührten Suspension, unter H_2 -Entwicklung, hinzu getropft. Es wird 1 h bei $105^\circ C$ nachgerührt. Die abgekühlte, gelbe Suspension wird über Nacht unter Schutzgasatmosphäre stehen gelassen. Nach einer Filtration (G2), wird das klare, gelbe Filtrat zunächst am Rotationsverdampfer eingeeengt. Anschließend erfolgt die Trocknung im Hochvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) bei $70^\circ C$ für 3 h. Die resultierende sehr zähe und gelbe Suspension wird bei $0^\circ C$ vorsichtig mit dest. H_2O (insgesamt 150 mL), unter sehr starker Wärmeentwicklung, versetzt. Die annähernd pH-neutrale Lösung wird solange mit 10 %-iger $NaOH$ -Lösung versetzt bis der pH-Wert von ~ 8 erreicht ist. Diese Suspension wird nun in eine Lösung von Trimethylaminhydrochlorid (45 g, 0.47 mol) und 100 mL dest. H_2O gerührt. Der entstandene flockige Niederschlag wird über eine Fritte (G2) abgesaugt und in Aceton/ H_2O (1:9) umkristallisiert. Abschließend wird das farblose Produkt im Hochvakuum bei $65^\circ C$ für 24 h getrocknet. Ausbeute: 11.23 g (58.14 mmol, 31.08 % basierend auf $NaBH_4$).

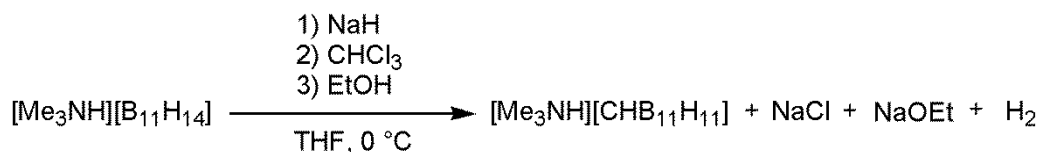
(**1**) $C_3H_{24}B_{11}N$ (193.15 g/mol). **Smp.** $237^\circ C$ (Zer.). **EA** ber. (gef.), %: C, 18.65 (17.91); H, 12.52 (12.21); N, 7.25 (7.59). **1H -NMR** ($25^\circ C$, Aceton- d_6 , 300.13 MHz): $\delta = -3.59$ (b, 3H, BH), 0.39-2.81 (m, 11H, BH), 3.21 (s, 9H, NCH_3 , $^1J(^1H-^{13}C) = 143.5$ Hz), 8.41 (b, 1H, NH). **^{11}B -NMR** ($25^\circ C$, Aceton- d_6 , 96.29 MHz): $\delta = -17.08$ (b, $B^{7-11}H$), -15.44 (b, $B^{2-6}H$), -13.31 (b, $B^{12}H$). **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** ($25^\circ C$, Aceton- d_6 , 75.47 MHz): $\delta = 46.17$ (s, NCH_3). **$^{14}N\{^1H\}$ -NMR** ($25^\circ C$, Aceton- d_6 , 36.13 MHz): $\delta = -349$ $\Delta\nu_{1/2} = 21$ Hz. **1H , ^{15}N -HMBC-NMR** ($25^\circ C$,

Aceton-d₆, 50.69 MHz): $\delta = -349$ $\Delta\nu_{1/2} = 21$ Hz. **IR** (ATR, 16 Scans, 25 °C, cm⁻¹): 3166 (s), 3035 (w), 2963 (w), 2744 (m), 2494 (s), 2350 (w), 2339 (w), 1465 (s), 1448 (m), 1427 (w), 1412 (m), 1384 (m), 1251 (w), 1229 (w), 1193 (m), 1031 (m), 1012 (m), 972 (s), 930 (m), 883 (w), 810 (m), 772 (w), 715 (m), 675 (w), 665 (w), 640 (m), 545 (m). **Raman** (633 nm, 6 mW, 100 s, 4 Scans, 25 °C, cm⁻¹): 3181 (2), 3049 (3), 3030 (5), 2969 (10), 2950 (2), 2929 (1), 2887 (1), 2813 (1), 2747 (1), 2554 (10), 2518 (8), 2241 (1), 1718 (1), 1467 (1), 1449 (1), 1414 (1), 1252 (1), 1230 (1), 1143 (1), 1048 (1), 1010 (1), 976 (1), 925 (1), 897 (1), 815 (6), 771 (3), 718 (10), 678 (1), 594 (1), 553 (3), 458 (1), 400 (1), 306 (1), 254 (1), 83 (2). **MS** (CI⁺, m/z (%)): 101 (10), 189 (100) [B₁₁H₁₄+*Isobutan*]⁺, 302 (15).

* (C) mit Pb₃O₄

(2) H₂₄B₄Na₂O₁₇ (385.40 g/mol). **IR** (ATR, 32 Scans, 25 °C, cm⁻¹): 3191 (w), 2638 (w), 2372 (w), 1650 (w), 1328 (s), 997 (s), 979 (s), 860 (s), 698 (s). **Raman** (633 nm, 12 mW, 30 s, 6 Scans, 25 °C, cm⁻¹): 3575 (2), 3448 (3), 3332 (2), 3179 (1), 2948 (1), 1638 (1), 1405 (1), 1336 (1), 1156 (1), 1035 (1), 945 (3), 854 (1), 811 (1), 756 (1), 573 (10), 486 (1), 383 (1), 349 (2), 280 (1), 189 (1), 157 (1), 126 (1), 105 (1), 80 (1).

5.6.2 Darstellung von $[Me_3NH][closo-CHB_{11}H_{11}]$ (**3**)



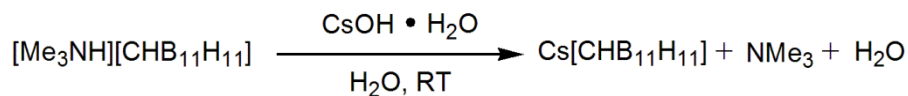
In einem eisgekühlten (0 °C), mit Tropftrichter und Rückflusskühler ausgestattetem 2 L Kolben wird Trimethylammonium-tetradecahydroundecaborat (**1**) (20.5 g, 0.11 mol) in trockenem Tetrahydrofuran (200 mL) gelöst. Zur gerührten, gelben Lösung wird portionsweise aktiviertes Natriumhydrid, NaH (25.2 g, 1.05 mol) über einen Zeitraum von 0.5 h gegeben. Nachdem 1 h bei RT nachgerührt wurde, wird das THF im HV ($1 \cdot 10^{-3}$ bar) abgezogen und für 2 h bei 60 °C getrocknet. Es wird frisches THF (300 mL) auf den grauen Feststoff gegeben. Nach erfolgter Zugabe von Chloroform $CHCl_3$ (44.58 g, 0.37 mol) über 0.5 h wird eine weitere Stunde nachgerührt und anschließend der Kolben erneut auf 0 °C gekühlt. Es wird unter einsetzender H_2 -Entwicklung Ethanol (48.37 g, 1.05 mol) über einen Zeitraum von 3 h zur gerührten, kalten Lösung zugetropft. Die hellbraune Suspension wird 1h bei RT nachgerührt und über Nacht unter Schutzgasatmosphäre stehen gelassen. Nach erfolgtem Quenchen mit dest. H_2O (350 mL) wird das THF am Rotationsverdampfer abgezogen. Die resultierende, bräunliche Lösung wird über Kieselgur filtriert (G3) und anschließend im Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird erneut in 150 mL dest. H_2O aufgenommen, über Kieselgur filtriert (G3), und zu einer wässrigen Lösung von Trimethylaminhydrochlorid (29 g, 0.3 mol) gegeben. Der sofort ausfallende, farblose Niederschlag verklebt als bald zu einem braunen klebrigen Feststoff. Nach erneuter Filtration (G2), wird der Filtrerrückstand in 100 mL CH_3OH gelöst und aus insgesamt 220 mL dest. H_2O umkristallisiert. Es wird wiederrum filtriert (G2), wobei der Filtrerrückstand mit 20 mL CH_3CN aufgenommen und bis zur Trockene am Rotationsverdampfer eingengt wird. Der braune Rückstand wird mit einer wässrigen Lösung von 36 g KOH versetzt und am Rotationsverdampfer auf ein Minimum reduziert. Anschließend wird die gelbe Suspension für 1 h am HV bei RT getrocknet. Der gelbe, sehr zähe Rückstand wird mit 50 mL dest. H_2O aufgenommen und viermal mit je 60 mL Diethylether (Et_2O) extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden am Rotationsverdampfer bis zur Trockene zu einem farblosen Öl eingengt. Zu einer wässrigen Lösung von $[Me_3NH]Cl$ (10 g, 0,1 mol) wird dieses gegeben. Der farblose Niederschlag wird über eine Fritte (G2) abgezogen und viermal mit je 25 mL Et_2O gewaschen. Der farblose Filtrerrückstand wird 1 h im HV bei RT getrocknet.

Abschließend wird erneut aus wenig CH₃OH/H₂O umkristallisiert und die erhaltenen farblosen Kristalle über eine Fritte (G3) abgezogen. Das farblose kristalline Produkt wird für 24 h im HV bei 65 °C getrocknet. Ausbeute: 0.27 g (1.31 mmol, 1.24 %).

C₄H₂₂B₁₁N (203.14 g/mol). **Smp.** 350 °C (Zer.). **EA** ber. (gef.), %^{*}: C, 23.65 (24.02); H, 10.92 (10.86); N, 6.89 (6.89). **¹H-NMR** (25 °C, Aceton-d₆, 300.13 MHz): δ = 0.54-2.59 (m, 12H, CH/BH), 3.21 (s, 9H, NCH₃, ¹J(¹H-¹³C) = 143.3 Hz), 8.43 (b, 1, NH). **¹¹B-NMR** (25 °C, Aceton-d₆, 96.29 MHz): δ = -16.22 (d, B²⁻⁶H, ¹J(¹¹B-¹H) = 151 Hz), -13.13 (d, B⁷⁻¹¹H, ¹J(¹¹B-¹H) = 136 Hz), -6.71 (d, B¹²H, ¹J(¹¹B-¹H) = 138 Hz). **¹³C{¹H}-NMR** (25 °C, Aceton-d₆, 75.47 MHz): δ = 46.14 (s, NCH₃), 51.46 (b, CH). **¹⁴N{¹H}-NMR** (25 °C, Aceton-d₆, 36.13 MHz): δ = -349 Δv_{1/2} = 23 Hz. **¹H, ¹⁵N-HMBC-NMR** (25 °C, Aceton-d₆, 50.69 MHz): δ = -349 Δv_{1/2} = 23 Hz. **IR** (ATR, 16 Scans, 25 °C, cm⁻¹): 3169 (s), 3037 (w), 2964 (w), 2744 (w), 2530 (s), 2506 (s), 2351 (w), 1466 (m), 1449 (m), 1427 (w), 1413 (m), 1384 (m), 1251 (w), 1230 (w), 1145 (w), 1087 (m), 1063 (m), 1019 (m), 973 (s), 885(w), 852 (m), 811 (w), 789 (w), 763 (w), 747 (m), 715 (s), 665 (w), 629 (w), 588 (w), 571 (w), 549 (w). **Raman** (785 nm, 65 mW, 200 s, 4 Scans, 25 °C, cm⁻¹): 3179 (1), 3027 (2), 2965 (3), 2946 (1), 2923 (1), 2881 (1), 2810 (1), 2743 (1), 2549 (7), 2519 (5), 1462 (1), 1444 (1), 1408 (1), 1040 (1), 1003 (1), 970 (2), 924 (1), 897 (1), 808 (7), 764 (3), 710 (10), 670 (1), 586 (1), 547 (3), 494 (1), 450 (1), 393 (2). **MS** (Cl⁻, m/z (%)): 133 (7) [B₁₁H₁₄]⁻, 143 (100) [CHB₁₁H₁₁]⁻, 177 (25), 199 (2) [CHB₁₁H₁₁+Isobutan]⁻. **MS** (Cl⁺, m/z (%)): 61 (100), 102 (11), 116 (7) [Me₃NH+Isobutan]⁺, 145 (13), 263 (95), 297 (15).

* (H,N) mit Pb₃O₄

5.6.3 Darstellung von Cs[CHB₁₁H₁₁] (4)

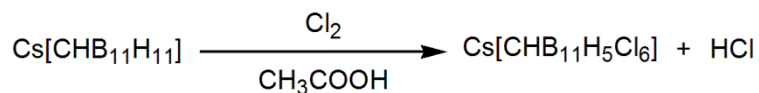


Trimethylammonium-1-hydro-1-carba-*closo*-undecahydrundecaborat (**2**) (0.27 g, 1.31 mmol) wird in 50 mL dest. H₂O suspendiert und zum Sieden gebracht. Zur klaren, heißen Lösung wird eine wässrige Lösung von Cäsiumhydroxid-Hydrat (0.44 g, 2.63 mmol) gegeben. Nachdem 0.5 h bei RT gerührt wurde, wird die Lösung am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt. Anschließend wird der farblose Feststoff weitere 2 h im HV (1·10⁻³ mbar) bei RT getrocknet. Das Rohprodukt wird erneut in 50 mL dest. H₂O aufgenommen und viermal mit je 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt. Das farblose Produkt wird für 12 h im HV bei 65 °C getrocknet. Ausbeute: 0.15 g (0.54 mmol, 41.09 %).

CH₁₂B₁₁Cs (275.93 g/mol). **Smp.** 517 °C. **EA** ber. (gef.), %*: C, 4.35 (4.56); H, 4.38 (4.14). **¹H-NMR** (25 °C, Aceton-d₆, 300.13 MHz): δ = 0.59-2.59 (m, 12H, CH/BH). **¹¹B-NMR** (25 °C, Aceton-d₆, 96.29 MHz): δ = -16.18 (d, B²⁻⁶H, ¹J(¹¹B-¹H) = 151 Hz), -13.11 (d, B⁷⁻¹¹H, ¹J(¹¹B-¹H) = 137 Hz), -6.69 (d, B¹²H, ¹J(¹¹B-¹H) = 142 Hz). **¹³C{¹H}-NMR** (25 °C, Aceton-d₆, 75.47 MHz): δ = 51.43 (b, CH). **IR** (ATR, 16 Scans, 25 °C, cm⁻¹): 3058 (w), 2927 (w), 2856 (w), 2510 (s), 2352 (w), 1309 (w), 1214 (w), 1145 (w), 1089 (m), 1064 (w), 1024 (s), 972 (w), 891 (w), 854 (w), 757 (w), 715 (s), 588 (w). **Raman** (473 nm, 6 mW, 40 s, 8 Scans, 25 °C, cm⁻¹): 3059 (1), 3048 (1), 2580 (5), 1144 (1), 1091 (1), 1025 (1), 986 (1), 945 (1), 926 (1), 890 (1), 860 (1), 761 (10), 715 (1), 676 (1), 632 (1), 586 (2), 570 (2), 547 (1), 497 (1), 338 (1), 190 (1). **MS** (CI⁻, m/z (%)): 128 (85), 133 (17) [B₁₁H₁₄]⁻, 143 (6) [CHB₁₁H₁₁]⁻, 149 (25), 215 (100). **MS** (CI⁺, m/z (%)): 69 (23), 75 (100), 81 (12), 85 (24).

* (C,H) mit Pb₃O₄

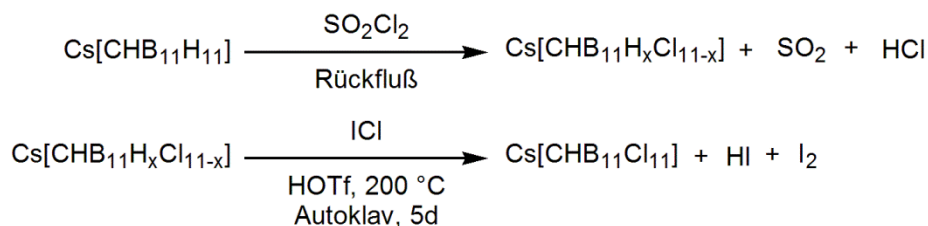
5.6.4 Darstellung von Cs[CHB₁₁H₅Cl₆] (5)



In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Überdruckventil werden 7 g Cäsium-1-hydro-1-carba-*closo*-undecahydrundecaborat (**3**) (25.37 mmol) in 200 mL Eisessig gelöst. Über ein Einleitrohr wird Chlorgas langsam durch die Lösung geleitet. Die Lösung wird im Ölbad auf 70 °C für 12 h erwärmt. Der Chlorierungsgrad kann hierbei mittels ¹¹B-NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Nicht abreagiertes Chlorgas wird durch eine NaOH/Na₂SO₃-Lösung geleitet. Die hellgrüne Lösung wird zunächst am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt bevor der Rückstand für 1 h im HV (1·10⁻³ mbar) bei 65 °C getrocknet wird. Der Feststoff wird in 350 mL dest. H₂O aufgenommen und mit NaOH-Lösung neutralisiert. Die Lösung wird nun zweimal über eine G2 Fritte mit Kieselgur filtriert. Das Filtrat wird mit 3 g einer wässrigen CsCl-Lösung versetzt. Es fällt sofort ein weißer, sich verklebender Niederschlag aus. Eine Nachkristallisation erfolgt bei 5 °C im Kühlschrank über Nacht. Die Lösung wird erneut über eine G2 Fritte filtriert und der Rückstand in wenig Wasser umkristallisiert. Ausbeute: 7.48 g (15.51 mmol, 61.17 %)

CH₆B₁₁Cl₆Cs (482.6 g/mol). ¹H-NMR (25 °C, DMSO-d₆, 300.13 MHz): δ = 0.77-2.85 (m, 6H, CH/BH). ¹¹B-NMR (25 °C, DMSO-d₆, 96.29 Hz): δ = -23.45 (d, B²⁻⁶H, (¹¹B-¹H) = 162 Hz), -5.94 (s, B⁷⁻¹¹Cl), 0.82 (s, B¹²Cl).

5.6.5 Darstellung von Cs[CHB₁₁Cl₁₁] (**6**)

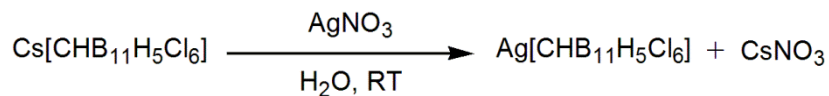


In einen Kolben mit Cäsium-1-hydro-1-carba-*closo*-undecahydroundecaborat (**3**) (0.86 g, 3.12 mmol) wird bei -196 °C etwa 90 mL Sulfurylchlorid SO₂Cl₂ aufkondensiert. Mit einem Rückflusskühler versehen, wird das Reaktionsgemisch auf RT gebracht und anschließend im Argongegenstrom 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach etwa der Hälfte der Zeit fällt ein farbloser Niederschlag aus, währenddessen sich das SO₂Cl₂-Volumen um die Hälfte reduziert hat. Im HV (1·10⁻³ mbar) wird das restliche Sulfurylchlorid entfernt und 1 h bei 60 °C getrocknet. Der leicht gelbe Feststoff wird in dest. H₂O (50 mL) aufgenommen und viermal mit je 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden am Rotationsverdampfer zu einem braunen Öl eingengt.

Dieses wird in ein PTFE-Einsatz eines V4A-Edelstahlautoklaven überführt und im Argongegenstrom mit ICl (25.3 g, 0.157 mol) und Trifluormethansulfonsäure (30 g, 0.20 mol) versetzt. Der Autoklav wird für fünf Tage bei 200 °C im Ofen erhitzt. Nachdem das Reaktionsgemisch in einen Kolben unter Argongegenstrom überführt wurde, werden das entstandene Iod, die überschüssige HOTf, sowie weitere Nebenprodukte im HV zunächst für 30 Minuten bei 70 °C und weitere 24 h bei 160 °C entfernt. Es verbleibt ein braunes Pulver im Kolben, welches mit 75 mL dest. H₂O aufgenommen und über eine G2 Fritte sowie anschließend über eine G3 Fritte mit Kieselgur filtriert wird. Das leicht grünliche Filtrat wird am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt, anschließend erneut in 50 mL dest. H₂O aufgenommen und viermal mit je 40 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt. Aus wenig Diethylether kann das Cäsiumsalz kristallisiert werden.

CHB₁₁Cl₁₁Cs (654.83 g/mol). **¹H-NMR** (25 °C, Aceton-d₆, 300.13 MHz): δ = 4.31 (b, 1H, CH). **¹¹B-NMR** (25 °C, Aceton-d₆, 96.29 MHz): δ = -12.94 (s, B²⁻⁶Cl), -9.84 (s, B⁷⁻¹¹Cl), -2.41 (s, B¹²Cl). **¹³C{¹H}-NMR** (25 °C, Aceton-d₆, 75.47 MHz): δ = 47.59 (s, CH). **IR** (ATR, 16 Scans, 25 °C, cm⁻¹): 3022 (w), 2991 (w), 1608 (w), 1307 (w), 1245 (w), 1120 (s), 1010 (s), 958 (m), 898 (w), 715 (m), 671 (m), 582 (w), 530 (s). **MS** (CI⁻, m/z (%)): 127 (59), 148 (34), 286 (100), 324 (11), 380 (12). **MS** (CI⁺, m/z (%)): 75 (21), 173 (6), 276 (11), 520 (100) [CB₁₁Cl₁₁]⁺.

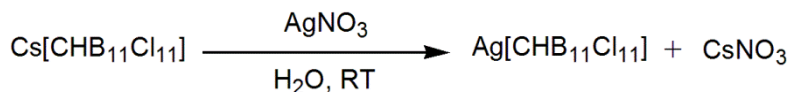
5.6.6 Darstellung von $\text{Ag}[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Cl}_6]$ (7)



Es werden 7.48 g Cäsium-1-hydro-1-carba-*closo*-hexachloropentahydroendecaborat (4) (15.5 mmol) in 100 mL dest. H_2O zum Sieden gebracht. Zu der heißen Lösung werden 3.16 g (18.6 mmol) einer wässrigen Silbernitratlösung gegeben. Die sofort schwarz werdende Lösung, wird heiß zweimal über je eine G4 Fritte filtriert. Die Lösung wird am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingedunstet und anschließend für 1 h im HV ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) bei 70°C getrocknet. Das so erhaltene gräuliche Rohprodukt wird in 25 mL Toluol aufgenommen und nochmals über eine G4 Fritte mit Kieselgur filtriert. Das Produkt wird durch Zugabe von *n*-Hexan ausgefällt und über eine G4 Fritte abgetrennt. Nachdem flüchtige Bestandteile 1 h im HV bei 70°C entfernt wurden, wird nochmals aus 50 mL dest. H_2O umkristallisiert. Das so erhaltene Produkt wird 5 h im HV bei 70°C getrocknet. Ausbeute: 2.14 g (4.68 mmol, 30.17 %).

$\text{CH}_6\text{AgB}_{11}\text{Cl}_6$ (457.57 g/mol). $^1\text{H-NMR}$ (25°C , Toluol- d_8 , 300.13 MHz): $\delta = 1.14\text{-}3.36$ (m, 6H, CH/BH). $^{11}\text{B-NMR}$ (25°C , Toluol- d_8 , 96.29 Hz): $\delta = -22.79$ (d, $B^{2-6}\text{H}$, $^1J(^{11}\text{B}-^1\text{H}) = 166$ Hz), -5.78 (s, $B^{7-11}\text{Cl}$), -0.15 (s, $B^{12}\text{Cl}$).

5.6.7 Darstellung von Ag[CHB₁₁Cl₁₁] (**8**)

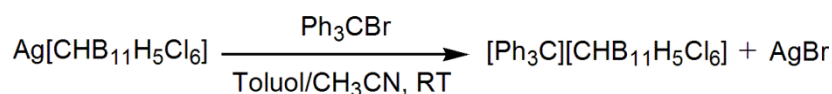


Cäsium-1-hydro-1-carba-*closo*-undecachloroundecaborat (**5**) (0.267 g, 0.41 mmol) wird in 40 mL 60 °C warmen dest. H₂O gelöst. Die klare Lösung wird mit drei Tropfen konz. HNO₃ angesäuert und anschließend mit einer wässrigen Lösung von Silbernitrat (0.139 g, 0.82 mmol) versetzt. Nach Zugabe von 3 mL Acetonitril fällt sofort ein weißer Niederschlag aus. Die Suspension wird für 15 Minuten gerührt und das Produkt anschließend viermal aus je 90 mL Toluol extrahiert. Die vereinigten Toluolphasen werden am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt und der entstandene farblose Feststoff anschließend im HV (1·10⁻³ mbar) für 3 h bei 70 °C getrocknet. Der Feststoff wird mit wenig Toluol gewaschen. Einkristalle des [Ag(Toluol)₂(Acetonitril)₂][CHB₁₁H₁₁] können für die Röntgenstrukturanalytik, durch erneutes Umkristallisieren aus Toluol/Acetonitril bei 5 °C gewonnen werden.

CHAgB₁₁Cl₁₁ (629.79 g/mol). **Smp.** 196 °C (Zer). **EA** ber. (gef.), %^{*}: C, 3.11 (3.25); H, 0.31 (0.67); N, 0.73 (0.74). **¹H-NMR** (25 °C, Aceton-d₆, 300.13 MHz): δ = 4.32 (b, 1H, CH). **¹¹B-NMR** (25 °C, Aceton-d₆, 96.29 MHz): δ = -12.94 (s, B²⁻⁶Cl), -9.84 (s, B⁷⁻¹¹Cl), -2.44 (s, B¹²Cl). **¹³C{¹H}-NMR** (25 °C, Aceton-d₆, 75.47 MHz): δ = 47.61 (b, CH). **IR** (ATR, 16 Scans, 25 °C, cm⁻¹): 3022 (m), 1251 (w), 1118 (s), 1006 (s), 954 (m), 898 (m), 709 (m), 671 (m), 582 (m), 5285 (s). **Raman** (784 nm, 17 mW, 15 s, 6 Scans, 25 °C, cm⁻¹): 320 (2), 306 (4), 294 (2), 128 (4), 71 (10). **MS** (CI⁻, m/z (%)): 106 (12), 128 (80), 245 (80), 350 (80), 450 (38), 828 (100). **MS** (CI⁺, m/z (%)): 77 (8), 160 (6), 260 (23), 520 (100) [CB₁₁Cl₁₁]⁺.

* AgCHB₁₁Cl₁₁ · 1/3 CH₃CN

5.6.8 Darstellung von $[Ph_3C][CHB_{11}H_5Cl_6]$ (**9**)



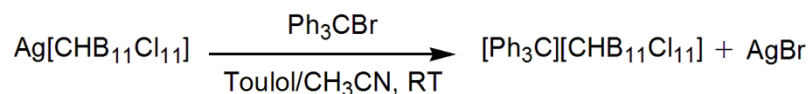
In 2.5 mL Toluol sowie weiteren 1.5 mL Acetonitril wird Silber-1-hydro-*closo*-1-carba-hexachloropentahydrododecaborat (**6**) (2 g, 4.437 mmol) gelöst. Zu dieser Lösung wird eine Lösung aus weiteren 2.5 mL Toluol, sowie 1.5 mL Acetonitril und Triphenylmethylbromid (1.41 g, 4.37 mmol) gegeben. Sofort fällt AgBr in der roten Lösung aus. Nachdem 1 h bei RT nachgerührt wurde, wird die Lösung mittels G4 Fritte filtriert. Die Lösung wird auf ein Minimum eingengt, sodass Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse im Kühlschrank bei 5 °C über Nacht gewonnen werden können. Der Überstand wird mit einer Spritze abgenommen und das Produkt für 11 h im HV ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) bei 85 °C getrocknet. Ausbeute: 2.4 g (4.05 mmol, 92.59 %)

9 $C_{20}H_{21}B_{11}Cl_6$ (593.02 g/mol). **Smp.** 230 °C (Zer.). **EA** % ber. (gef.)^{*}: C, 40.51 (40.29); H, 3.57 (3.76). **¹H-NMR** (25 °C, CD₃CN, 300.13 MHz): δ = 0.77-2.93 (m, 6H, CH/BH), 7.72 (dd, 6H, *o*-CH, $^3J(^1H-^1H)$ = 7.89 Hz, $^4J(^1H-^1H)$ = 1.1 Hz), 7.88 (dt, 6H, *m*-CH, $^3J(^1H-^1H)$ = 7.71 Hz, $^4J(^1H-^1H)$ = 1.1 Hz), 8.29 (dt, 3H, *p*-CH, $^3J(^1H-^1H)$ = 7.55 Hz, $^4J(^1H-^1H)$ = 1.2 Hz). **¹¹B-NMR** (25 °C, CD₃CN, 96.29 Hz): δ = -23.31 (d, $B^{2-6}H$, $^1J(^{11}B-^1H)$ = 163.66 Hz), -6.03 (s, $B^{7-11}Cl$), 0.56 (s, $B^{12}Cl$). **¹³C{¹H}-NMR** (25 °C, CD₃CN, 75.47 MHz): δ = 32.76 (b, CH), 131.15 (s, *m*-CH), 141.22 (s, *ipso*-C), 144.08 (s, *o*-CH), 144.14 (s, *p*-CH), [teilweise Überlagerung des *o*- und *p*-CH], 213.02 (s, CPh₃). **IR** (ATR, 25 °C, 8 Scans, cm⁻¹): 3058 (m), 2593 (m), 2350 (w), 1581 (s), 1481 (m), 1450 (s), 1353 (s), 1292 (s), 1182 (m), 1164 (m), 1139 (m), 1132 (m), 1099 (w), 1076 (m), 1031(m), 1016 (s), 987 (s), 973(m), 941 (m), 914 (m), 862 (s), 835 (m), 819 (m), 806 (m), 765 (m), 748 (m), 734 (m), 698 (s), 649 (m), 621 (m), 607 (s), 572 (m), 532 (m). **MS** (Cl⁻, m/z (%)): 315 (8) [CHB₁₁H₆Cl₅]⁻, 349 (100) [CHB₁₁H₅Cl₆]⁻, 363 (10), 384 (2) [CHB₁₁H₄Cl₇]⁻, 738 (12), 755 (11). **MS** (Cl⁺, m/z (%)): 79 (27) [C₆H₇]⁺, 167 (100) [HCPh₂]⁺, 223 (3) [HCPh₂+*Isobutan*]⁺, 243 (2) [Ph₃C]⁺.

* (C,H) mit Pb₃O₄

9·CH₃CN (634.07 g/mol). **IR** (ATR, 25 °C, 8 Scans, cm⁻¹): 3058 (m), 2937 (w), 2838 (w), 2713 (w), 2593 (m), 2254 (w), 2186 (w), 1997 (w), 1581 (s), 1481 (m), 1450 (s), 1419 (m), 1353 (s), 1292 (s), 1182 (m), 1166 (m), 1132 (m), 1099 (m), 1076 (m), 1031 (m), 1016 (s), 987 (s), 973 (m), 941 (s), 914 (m), 862 (s), 835 (m), 819 (m), 806 (m), 765 (s), 748 (m), 732 (m), 698 (s), 649 (m), 621 (m), 607 (s), 572 (m),

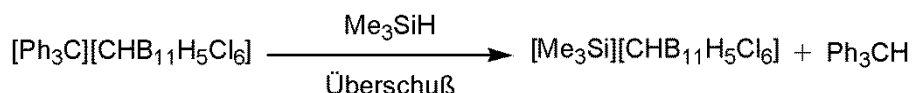
5.6.9 Darstellung von $[Ph_3C][CHB_{11}Cl_{11}]$ (**10**)



In einer Lösung aus 5 mL Toluol und 1 mL Acetonitril wird Silber-1-hydro-1-carba-*closo*-undecachloroundecaborat (**7**) (82 mg, 0.13 mmol) gelöst. Zu dieser Lösung wird eine weitere Lösung aus 1 mL Toluol und 0.5 mL Acetonitril und Triphenylmethylbromid (50 mg, 0.15 mmol) gegeben. Sofort fällt ein Niederschlag in der rötlichen Lösung aus. Nachdem 1 h bei RT nachgerührt wurde, wird die Suspension mittels G4 Fritte filtriert. Die Lösung wird auf ein Minimum eingengt, sodass Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse über Nacht bei 5 °C gewonnen werden können. Der Überstand wird mit einer Spritze abgenommen und die Kristalle mit jeweils 1 mL *n*-Hexan und Toluol gewaschen. Anschließend erfolgt die Trocknung im HV ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) für 4 h bei 85 °C.

$C_{20}H_{16}B_{11}Cl_{11}$ (765.25 g/mol). **Smp.** 207 °C (Zer.) **1H -NMR** (25 °C, CD_3CN , 300.13 MHz): δ = 4.07 (b, 1H, *CH*), 7.71 (dd, 6H, *o-CH*, $^3J(^1H-^1H) = 8.51$ Hz, $^4J(^1H-^1H) = 1.2$ Hz), 7.88 (t, 6H, *m-CH*, $^3J(^1H-^1H) = 7.82$ Hz, $^4J(^1H-^1H) = 1.3$ Hz), 8.29 (dt, 3H, *p-CH*, $^3J(^1H-^1H) = 7.45$ Hz, $^4J(^1H-^1H) = 1.3$ Hz). **^{11}B -NMR** (25 °C, CD_3CN , 96.29 MHz): δ = -7.83 (s, $B^{2-6}Cl$), -4.74 (s, $B^{7-11}Cl$), 2.69 (s, $B^{12}Cl$). **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (25 °C, CD_3CN , 75.47 MHz): δ = 47.41 (b, *CH*), 131.15 (s, *m-CH*), 141.24 (s, *ipso-CH*), 144.09 (s, *o-CH*), 144.14 (s, *p-CH*), [teilweise Überlagerung des *o*- und *p-CH*]. **IR** (ATR, 16 Scans, 25 °C, cm^{-1}): 3043 (m), 3022 (w), 1577 (s), 1479 (m), 1448 (s), 1353 (s), 1313 (w), 1292 (m), 1184 (m), 1118 (s), 1008 (s), 993 (s), 952 (s), 914 (m), 902 (m), 844 (m), 837 (m), 806 (m), 767 (m), 738 (m), 702 (s), 671 (m), 659 (m), 621 (m), 607 (m), 580 (m), 528 (s). **MS** (Cl^+ , m/z (%)): 92 (18) $[H_3CPh]^+$, 135 (11), 167 (100) $[HCPh_2]^+$, 244 (41) $[CPh_3]^+$, 520 $[CB_{11}Cl_{11}]^+$.

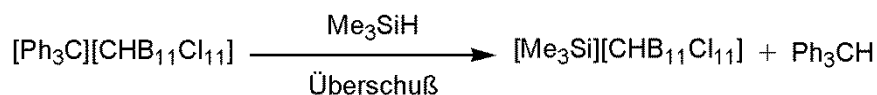
5.6.10 Darstellung von $[Me_3Si][CHB_{11}H_5Cl_6]$ (**11**)



Im Überschuss eingesetztes Trimethylsilan wird im HV ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) auf Triphenylmethylum-1-hydro-*closo*-1-carba-hexachloropentahydrododecaborat (**8**) (1 g, 1.74 mmol) kondensiert. Die Suspension wird für 12 h gerührt und anschließend das Trimethylsilan im HV entfernt. Im Anschluss wird das Produkt achtmal mit 10 mL *n*-Hexan durch Umkondensation im HV gewaschen. Das Lösemittel wird im HV entfernt und das Produkt für eine weitere Stunde bei 50 °C getrocknet.

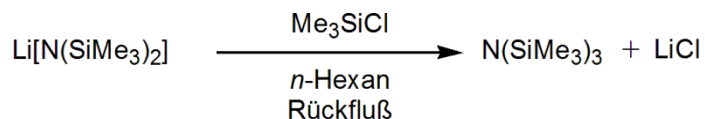
$C_4H_{15}B_{11}Cl_6Si$ (422.89 g/mol). **IR** (ATR, 8 Scans, 25 °C, cm^{-1}): 3064 (w), 2912 (w), 2605 (w), 2350 (w), 1278 (w), 1128 (m), 1074 (m), 1031 (s), 1016 (s), 991 (s), 939 (m), 912 (m), 864 (s), 819 (s), 748 (m), 730 (m), 651 (m).

5.6.11 Darstellung von $[Me_3Si][CHB_{11}Cl_{11}]$ (**12**)



Im Überschuss eingesetztes Trimethylsilan wird im HV ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) auf Triphenylmethylum-*closo*-1-hydro-1-carba-hexachloropentahydrododecaborat (**9**) kondensiert und 0.5 h gerührt. Die Suspension wird zunächst mintgrün bevor sie farblos wird. Anschließend wird das Trimethylsilan im HV entfernt. Nun wird das Produkt siebenmal mittels wiederholter Rückkondensation mit 10 mL *n*-Hexan gewaschen. Das Lösemittel wird im HV entfernt und das Produkt für eine weitere Stunde bei 50 °C getrocknet.

5.6.12 Darstellung von $N(\text{SiMe}_3)_3$ (**13**)

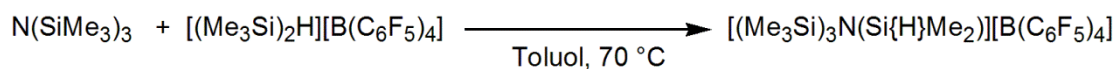


In 60 mL *n*-Hexan werden 10 g Lithium-bis(trimethylsilyl)amid (59.78 mmol) gelöst und auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Über einen Zeitraum von 15 Minuten wird Trimethylsilylchlorid (6.49 g, 59.78 mmol) zur Lösung getropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf RT gebracht und für 110 h unter Rückfluss gekocht und weitere 500 h gerührt. Das entstandene Tris(trimethylsilyl)amin wird vom Lithiumchlorid durch Filtration (G4) getrennt. Das durch eine erste Destillation aufgereinigte Rohprodukt ($174\text{ }^\circ\text{C}$) wird als klare Flüssigkeit erhalten. Dieses wird nochmals im HV ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) destilliert. Ausbeute: 8.16 g (34.94 mmol, 58.43 %).

$\text{C}_9\text{H}_{27}\text{NSi}_3$ (233.57 g/mol). **Smp.** $72\text{ }^\circ\text{C}$. **Sdp.** $225\text{ }^\circ\text{C}$. **EA** ber. (gef.), %^[1]: C, 46.28 (46.03); H, 11.65 (12.02); N, 6.00 (5.90). **$^1\text{H-NMR}$** ($25\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): $\delta = 0.18$ (s, 9H, SiCH_3 , $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 118.2$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{29}\text{Si}) = 6.5$ Hz). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** ($25\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 75.47 MHz): $\delta = 5.72$ (s, CH_3 , $^1J(^{13}\text{C}-^{29}\text{Si}) = 56.4$ Hz). **$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** ($25\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 36.13 MHz): $\delta = -345$ $\Delta\nu_{1/2} = 158$ Hz. **^1H , $^{15}\text{N}\text{-HMBC-NMR}$** ($25\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 50.69 MHz): $\delta = -345$ $\Delta\nu_{1/2} = 158$ Hz. **$^{29}\text{Si}\text{-INEPT-NMR}$** ($25\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 59.62 MHz): $\delta = 2.38$ (dec, SiCH_3 , $^2J(^{29}\text{Si}-^1\text{H}) = 6.5$ Hz). **IR** (ATR, 32 Scans, $25\text{ }^\circ\text{C}$, cm^{-1}): 2954 (w), 2900 (w), 1436 (w), 1403 (w), 1348 (w), 1259 (m), 1249 (s), 906 (s), 837 (s), 815 (s), 763 (m), 673 (m), 619 (m). **Raman** (785 nm, 65 mW, 20 s, 5 Scans, $25\text{ }^\circ\text{C}$, cm^{-1}): 2957 (1), 2900 (2), 1408 (1), 1267 (1), 1246 (1), 915 (1), 831 (1), 749 (1), 671 (3), 656 (10), 616 (1), 431 (4). **MS** (Cl^+ , m/z (%)): 104 (2), 183 (8), 211 (2), 310 (100).

* (H,N) mit Pb_3O_4

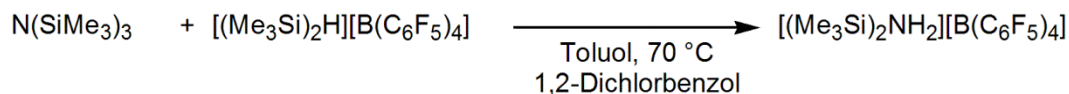
5.6.13 Darstellung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}(\text{Si}\{\text{H}\}\text{Me}_2)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**14**)



Bis(trimethylsilyl)hydronium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat (165 mg, 0.2 mmol) wird in 2 mL Toluol suspendiert, nach dreimaligem Entgasen bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ wird der Kolben auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Zu diesem wird eine Lösung von Tris(trimethylsilyl)amin (**12**) (46.7 mg, 0.2 mmol) in 1 mL Toluol gegeben. Die Suspension wird auf etwa $70\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt bis zwei homogene Phasen entstanden sind. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse werden bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gewonnen. Ausbeute: 89 mg (91.6 mmol, 45.83 %)

$\text{C}_{35}\text{H}_{34}\text{BF}_{20}\text{NSi}_4$ (971.77 g/mol). **Smp.** $152\text{ }^\circ\text{C}$ (Zer.). **EA** % ber. (gef.): C, 43.26 (43.41); H, 3.53 (3.17); N, 1.44 (1.36). **^{11}B -NMR** ($-80\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 160.46 Hz): $\delta = -17.04$ (s, *B*-Ph^f). **$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR** ($-80\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 125.76 MHz): $\delta = 123.09$ (br, *ipso*-C), 135.92 (dm, *m*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 248.7$ Hz), 137.80 (dm, *p*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 240.7$ Hz), 147.49 (dm, *o*-CF, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 240.7$ Hz). **^{19}F -NMR** ($25\text{ }^\circ\text{C}$, 1,2-DCB, ext. ref. Aceton- d_6 , 282.38 MHz): $\delta = -167.31$ (t, *m*-CF, $^3J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 18.5$ Hz), -163.46 (t, *p*-CF, $^3J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 20.9$ Hz), -133.06 (d, *o*-CF, $^3J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 20.3$ Hz). **IR** (ATR, 8 Scans, $25\text{ }^\circ\text{C}$, cm^{-1}): 3270 (w), 3226 (w), 3195 (w), 2964 (w), 2914 (w), 2192 (w), 1643(m), 1511 (m), 1461 (s), 1456 (s), 1413 (m); 1382 (w), 1373 (m), 1270 (m), 1081 (s), 973 (s), 914 (m), 869 (s), 823 (s), 800 (s), 733 (s), 756 (s), 727 (m), 682 (m), 661 (m), 642 (m), 624 (m), 609 (m), 601 (m), 572 (m). **MS** (CI^+ , m/z (%)): 90 (100) $[\text{Me}_3\text{SiNH}_3]^+$, 132 (32) $[\text{Me}_2(\text{H})\text{SiNH}_3+\text{Isobutan}]^+$, 146 (29) $[\text{Me}_3\text{SiNH}_3+\text{Isobutan}]^+$, 162 (33) $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}_2]^+$, 220 (3) $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}(\text{H})(\text{Si}(\text{H})\text{Me}_2)]^+$, 277 (15) $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}(\text{H})(\text{Si}(\text{H})\text{Me}_2)+\text{Isobutan}]^+$, 512 (60) $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^+$.

5.6.14 Darstellung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**15**)



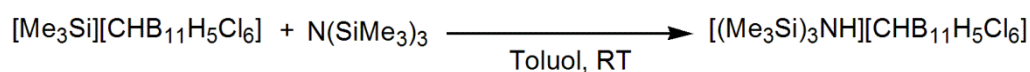
In 2 mL Toluol werden (165 mg, 0.2 mmol) Bis(trimethylsilyl)hydronium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat suspendiert. Nachdem der Kolben dreimal im HV ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) evakuiert wurde, wird eine Lösung aus 1 mL Toluol und Tris(trimethylsilyl)amin (**12**) (46.7 mg, 0.2 mmol) hinzugegeben. Die Suspension wird auf etwa 70 °C erwärmt bis zwei homogene Phasen entstanden sind. Da auch nach drei Tagen bei –40 °C keine Kristalle für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse erhalten wurden, wird die obere Toluolphase mit einer Spritze abgenommen, und der verbleibende gelbe Öltropfen im HV ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) für 1 h bei 65 °C getrocknet. Der Rückstand wird mit 0.5 mL 1,2-Dichlorbenzol versetzt und Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse werden bei 5 °C erhalten.

$\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{BCl}_2\text{F}_{20}\text{NSi}_2$ (988.44 g/mol). **Zer.** 224 °C. **EA** % ber. (gef.)^[1]: C, 43.74 (43.53); H, 2.45 (2.78); N, 1.42 (1.39). **¹H-NMR** (25 °C, 1,2-DCB, ext. ref. Aceton-d₆, 300.13 MHz): $\delta = -1.21$ (s, 18H, CH₃, $^2J(^1\text{H}-^{29}\text{Si}) = 6.79$ Hz, $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 122.02$ Hz), 1.81 (b, 2H, NH₂). **¹¹B-NMR** (25 °C, 1,2-DCB, ext. ref. Aceton-d₆, 96.29 MHz): $\delta = -17.63$ (s, B-Ph^f). **¹³C{¹H}-NMR** (25 °C, 1,2-DCB, ext. ref. Aceton-d₆, 75.47 MHz): $\delta = -1.35$ (s, NSiCH₃). **¹⁹F-NMR** (25 °C, 1,2-DCB, ext. ref. Aceton-d₆, 282.38 MHz): $\delta = -167.18$ (t, *m*-CF, $^3J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 18.4$ Hz), -163.22 (t, *p*-CF, $^3J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 20.8$ Hz), -133.24 (d, *o*-CF, $^3J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 18.3$ Hz). **²⁹Si-INEPT-NMR** (25 °C, 1,2-DCB, ext. ref. Aceton-d₆, 59.52 MHz): $\delta = 31.81$ (dec, NSiCH₃, $^2J(^{29}\text{Si}-^1\text{H}) = 6.8$ Hz). **¹H, ¹⁵N-HMBC-NMR** (25 °C, 1,2-DCB, ext. ref. Aceton-d₆, 500.13 MHz, 50.69 MHz): $\delta = -345$ (NH₂, $^1J(^{15}\text{N}-^1\text{H}) = 60$ Hz). **IR** (ATR, 16 Scans, 25 °C, cm⁻¹): 3311 (w), 3266 (w), 3222 (w), 2960 (w), 2912 (w), 1643 (m), 1573 (w), 1558 (w), 1531 (w), 1511 (m), 1456 (s), 1411 (m), 1382 (m), 1373 (m), 1340 (w), 1268 (m), 1147 (w), 1128 (m), 1083 (s), 1060 (m), 1035 (m), 973 (s), 906 (m), 869 (m), 844 (m), 821 (s), 802 (m), 773 (s), 754 (s), 725 (m), 682 (m), 659 (s), 609 (m), 601 (m), 572 (m), 555 (m). **Raman** (785 nm, 65 mW, 80 s, 8 Scans, 25 °C, cm⁻¹): 2972 (1), 2914 (1), 1646 (1), 1383 (1), 1372 (1), 1127 (1), 1039 (1), 819 (2), 774 (1), 767 (1), 755 (1), 683 (1), 660 (1), 650 (1), 583 (10), 575 (1),

515 (1), 490 (5), 474 (4), 448 (6), 422 (4), 393 (4), 357 (1), 349 (1), 344 (1), 285 (1), 275 (1), 248 (1), 228 (1). **MS** (Cl^+ , m/z (%)): 90 (55) $[\text{Me}_3\text{SiNH}_3]^+$, 147 (4) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2]^+$, 162 (16) $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}_2]^+$, 227 (9), 278 (13), 296 (8), 362 (10), 512 (100) $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^+$, 529 (32).

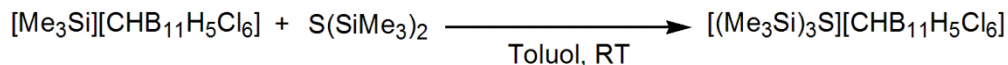
* ($\text{C}_7\text{H}_7\text{N}$) mit Pb_3O_4 für $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}(\text{H})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$

5.6.15 Darstellung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{NH}][\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Cl}_6]$ (**16**)



In 1 mL Toluol wird Trimethylsilylium-*closo*-1-hydro-1-carba-hexachloro-hexahydrundecaborat (**10**) suspendiert. Zur gerührten Lösung wird 1 mL einer Lösung von Tris(trimethylsilyl)amin in Toluol (**12**) gegeben. Das zweiphasige System, bestehend aus einer braunen öligen Phase und einer gelblichen Toluolphase wird über Nacht in einem Isopropanol-gefüllten Dewar auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gebracht. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse können so gewonnen werden.

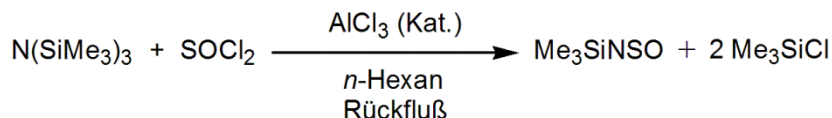
5.6.16 Darstellung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{S}][\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Cl}_6]$ (**17**)



In 1.5 mL Toluol werden 84 mg Trimethylsilylium-1-hydro-1-carba-*closo*-hexachlorohexahydrundecaborat (**10**) (0.2 mmol) suspendiert. Zur gerührten Suspension wird Hexamethyldisilathian (35.69 mg, 0.2 mmol) gegeben. Leichtes Erwärmen auf 50 °C führt zur Ausbildung einer braunen Ölphase und anschließendes langsames Abkühlen auf Raumtemperatur führt zur Bildung von nadelförmigen Kristallen. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse können auf diese Weise gewonnen werden.

$\text{C}_{17}\text{H}_{40.91}\text{B}_{11}\text{Cl}_{6.09}\text{SSi}_3$ (696.57 g/mol). **Smp.** 165 °C (Zer.). **EA** % ber. (gef.): C, 19.97 (19.88); H, 5.53 (5.29); S, 5.33 (5.25). **$^1\text{H-NMR}$** (25 °C, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): $\delta = 0.42$ (s, 27H, SiCH_3 , $^2J(^1\text{H}-^{29}\text{Si}) = 6.97$, $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 120.78$ Hz), 0.92-3.21 (m, 6H, CH/BH). **$^{11}\text{B-NMR}$** (25 °C, CD_2Cl_2 , 96.29 Hz): $\delta = -23.25$ (d, B^{2-6}H , $^1J(^{11}\text{B}-^1\text{H}) = 164$ Hz), -6.04 (s, B^{7-11}Cl), 0.52 (s, B^{12}Cl). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (25 °C, CD_2Cl_2 , 75.47 MHz): $\delta = 3.47$ (s, SiCH_3 , $^1J(^{13}\text{C}-^{29}\text{Si}) = 57.61$ Hz), 32.84 (b, CH). **$^{29}\text{Si-INEPT-NMR}$** (25 °C, CD_2Cl_2 , 59.62 MHz): $\delta = 31.66$ (dec, SiCH_3 , $^2J(^{29}\text{Si}-^1\text{H}) = 6.98$ Hz). **IR** (ATR, 8 Scans, 25 °C, cm^{-1}): 3056 (w), 3025 (w), 2958 (w), 2906 (w), 2601 (m), 2472 (w), 1602(w), 1494 (w), 1462 (w), 1455 (w), 1415 (w), 1382 (w), 1317 (w), 1259 (m), 1178 (w), 1132 (m), 1078 (w), 1031 (m), 1016 (s), 989 (m), 941 (m), 910 (w), 862 (s), 810 (s), 767 (m), 748 (m), 734 (m), 696 (m), 649 (m), 621 (m), 570 (w).

5.6.17 Darstellung von Me_3SiNSO (**18**)

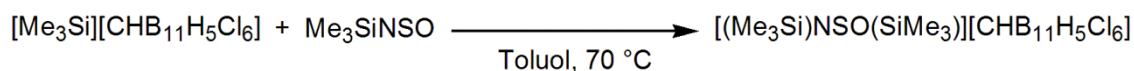


Tris(trimethylsilyl)amin (**12**) (12 g, 51.38 mmol) und sublimiertes Aluminiumtrichlorid (0.4 g) werden in 5 mL *n*-Hexan suspendiert. Zur gerührten Suspension wird über einen Zeitraum von 1 h Thionylchlorid (6.11 g, 51.38 mmol) bei 40 °C hin zugegeben. Nachdem die nun orangefarbene Suspension 3 h unter Rückfluss erhitzt wurde, wird das Reaktionsgemisch mittels Destillationsbrücke mit Vigreux-Kolonne (12 cm) destilliert. Die erste Fraktion (85 °C Ölbadtemperatur), bestehend aus *n*-Hexan und Trimethylsilylchlorid, kann verworfen werden. Die weiteren Fraktionen werden in einer zweiten Destillation nochmals aufgereinigt. Das so erhaltene Rohprodukt (Sdp. 105-107 °C) wird schlussendlich bei -50 °C im HV ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) als leicht gelbliche Flüssigkeit abkondensiert. Ausbeute: 1.6 g (11.83 mmol, 23.37 %).

$\text{C}_3\text{H}_9\text{NOSSi}$ (135.26 g/mol). **Sdp.** 105-107 °C. **EA** ber. (gef.), %: C, 26.64 (26.58); H, 6.71 (6.72); N, 10.36 (10.25). **$^1\text{H-NMR}$** (25 °C, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): $\delta = 0.35$ (s, 9H, SiCH_3 , $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 120.5$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{29}\text{Si}) = 7.1$ Hz). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (25 °C, CD_2Cl_2 , 75.47 MHz): $\delta = 0.96$ (s, SiCH_3 , $^1J(^{13}\text{C}-^{29}\text{Si}) = 57.9$ Hz). **$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (25 °C, CD_2Cl_2 , 36.14 MHz): $\delta = -44$ $\Delta\nu_{1/2} = 60$ Hz. **$^{29}\text{Si-INEPT-NMR}$** (25 °C, CD_2Cl_2 , 59.62 MHz): $\delta = 7.21$ (dec, SiCH_3 , $^2J(^1\text{H}-^{29}\text{Si}) = 7.1$ Hz). **IR** (ATR, 16 Scans, 25 °C, cm^{-1}): 3145 (w), 3052 (w), 2964 (w), 2902 (w), 1411 (w), 1290 (s), 1251 (s), 1124 (m), 838 (s), 761 (s), 700 (w), 642 (m), 568 (m). **Raman** (785 nm, 65 mW, 60 s, 6 Scans, 25 °C, cm^{-1}): 2971 (1), 2908 (6), 2790 (1), 1421 (1), 1304 (1), 1267 (1), 1132 (10), 856 (1), 769 (1), 708 (1), 650 (5), 621 (1), 581 (2), 518 (1), 500 (1), 366 (1), 239 (2), 195 (3), 158 (2), 100 (5), 96 (5), 83 (6). **MS** (Cl^+ , m/z (%)): 63 (37) $[\text{HNSO}]^+$, 69 (100), 73 (5) $[\text{SiMe}_3]^+$, 91 (35) $[\text{HSiNSO}]^+$, 135 (11) $[\text{Me}_3\text{SiNSO}]^+$, 136 (13) $[\text{Me}_3\text{SiNSO-H}]^+$.

* (C,H,N) mit Pb_3O_4

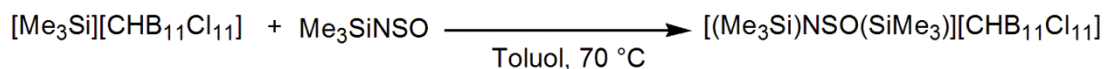
5.6.18 Darstellung von $[(\text{Me}_3\text{Si})\text{NSO}(\text{SiMe}_3)][\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Cl}_6]$ (**19**)



Trimethylsilylium-1-hydro-*closo*-1-carba-hexachloropentahydrododecaborat (**10**) (84 mg, 0.2 mmol) wird in 1 mL Toluol gelöst und dreimal bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ im HV ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) evakuiert. Zu dieser Suspension wird *N*-(trimethylsilyl)sulfinylamin (**13**) (27 mg, 0.2 mmol) gegeben. Die Suspension wird nun auf $70\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt bis der gesamte Feststoff in Lösung geht. Langsames Abkühlen auf RT führt zu Kristallen für die Röntgenstrukturanalyse.

$\text{C}_7\text{H}_{23.95}\text{B}_{11}\text{Cl}_{6.05}\text{NOSSi}_2$ (559.67 g/mol). ^{11}B -NMR ($25\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 96.29 MHz): $\delta = -23.16$ (d, $B^{2-6}\text{H}$, $^1J(^{11}\text{B}-^1\text{H}) = 162\text{ Hz}$), -6.04 (s, $B^{7-11}\text{Cl}$), 0.49 (s, $B^{12}\text{Cl}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($25\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 75.48 MHz): $\delta = 32.89$ (b, CH).

5.6.19 Darstellung von $[(\text{Me}_3\text{Si})\text{NSO}(\text{SiMe}_3)][\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}]$ (**20**)



Trimethylsilylium-1-hydro-1-carba-*closo*-undecachloroundecaborat (**11**) (0.157 g, 0.264 mmol) wird in 2 mL Toluol suspendiert, für 5 min gerührt und einmal im Hochvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entgast. *N*-(trimethylsilyl)sulfinylamin (**13**) (35.68 mg, 0.264 mmol) wird zur braunen Suspension gegeben, die sofort erstarrt. Leichtes Erwärmen auf 70 °C und anschließendes Abkühlen auf RT führen zu Kristallen für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse.

$\text{C}_7\text{H}_{19}\text{B}_{11}\text{Cl}_{11}\text{NOSSi}_2$ (730.37 g/mol). **$^1\text{H-NMR}$** (25 °C, Toluol, ext. ref. CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): $\delta = 2.44$ (s, 3H, CH_3 , $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 126.25$ Hz), 3.17 (b, 1H, CH), 7.17-7.42 (m, 5H, Ph). **$^{11}\text{B-NMR}$** (25 °C, Toluol, 96.29 Hz): $\delta = -12.79$ (s, B^{7-11}Cl), -9.83 (s, B^{2-6}Cl), -2.33 (s, B^{12}Cl). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (25 °C, Toluol, ext. ref. CD_2Cl_2 , 75.47 MHz): $\delta = 21.83$ (s, Ph- CH_3), 47.81 (b, CH), 125.94 (s, *ipso*-C-Ph), 128.86 (*m*-C-Ph), 129.68 (*o*-C-Ph), 138.62 (*p*-C-Ph). **MS** (Cl^+ , m/z (%)): 69 (5) $[(\text{CH}_2)_2\text{SiNH}]^+$, 71 (4) $[\text{Me}_2\text{SiCH}]^+$, 91 (9) $[\text{Me}_3\text{SiOH}_2]^+$, 92 (17) $[\text{H}_2\text{SiNSO}]^+$, 163 (100) $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{OH}]^+$, 279 (4).

5.7 Daten zu den Röntgenstrukturanalysen

Tabelle 6: Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **1**, **3** und **6**·2OEt₂.

	1	2	3
Chem. Formel	C ₃ H ₂₄ B ₁₁ N	H ₂₀ B ₄ Na ₂ O ₁₇	C ₄ H ₂₂ B ₁₁ N
M [g·mol ⁻¹]	193.14	381.38	203.14
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	trigonal	monoklin	trigonal
Raumgruppe	<i>R</i> $\bar{3}c$	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>R</i> $\bar{3}c$
<i>a</i> [Å]	10.332(4)	11.8549(6)	10.3485(6)
<i>b</i> [Å]	10.332(4)	10.5698(5)	10.3485(6)
<i>c</i> [Å]	21.099(7)	12.1789(7)	21.1487(16)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	106.836(3)	90
γ [°]	120	90	120
<i>V</i> [Å ³]	1950.5(10)	1460.65(13)	1961.41(19)
<i>Z</i>	6	4	6
$\rho_{\text{ber.}}$ [g·cm ⁻³]	0.987	1.734	1.032
μ [mm ⁻¹]	0.04	0.23	0.05
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173	173	173
Gesammelte Reflexe	3499	12854	3688
Unabhängige Reflexe	495	2629	471
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	394	2017	403
<i>R</i> _{int.}	0.053	0.049	0.024
<i>F</i> (000)	624	792	648
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [$F^2 > 2\sigma(F^2)$])	0.056	0.035	0.052
w <i>R</i> ₂ (F^2)	0.155	0.091	0.15
GooF	1.090	1.024	1.179
Parameter	45	147	42

Tabelle 7: Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **6**·2OEt₂, **8**·2(Toluol,CH₃CN) und **9**.

	6 ·2OEt ₂	8 ·2(Toluol,CH ₃ CN)	9
Chem. Formel	C ₉ H ₂₁ B ₁₁ Cl ₁₁ CsO	C ₁₉ H ₂₃ AgB ₁₁ Cl ₁₁ N ₂	C ₂₀ H ₂₁ B ₁₁ Cl ₆
M [g·mol ⁻¹]	803.83	896.12	592.98
Farbe	farblos	farblos	gelb
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	\bar{P}	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	26.6955(13)	10.0338(2)	9.7294(3)
<i>b</i> [Å]	10.5552(4)	12.6411(3)	21.1862(7)
<i>c</i> [Å]	22.0131(11)	14.8128(4)	13.7313(4)
α [°]	90	98.312(1)	90
β [°]	97.001(1)	102.792(1)	91.244(1)
γ [°]	90	92.510(1)	90
<i>V</i> [Å ³]	6156.5(5)	1807.35(7)	2829.75(15)
<i>Z</i>	8	2	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g·cm ⁻³]	1.733	1.647	1.392
μ [mm ⁻¹]	2.17	1.39	0.62
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173	173	173
Gesammelte Reflexe	44138	45558	27901
Unabhängige Reflexe	8975	9981	7308
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6023	6404	5116
<i>R</i> _{int.}	0.054	0.048	0.045
<i>F</i> (000)	3104	880	1192
<i>R</i> ₁ ($R [F^2 > 2\sigma(F^2)]$)	0.046	0.039	0.050
w <i>R</i> ₂ (F^2)	0.122	0.074	0.131
GooF	1.010	1.010	1.045
Parameter	360	428	338

Tabelle 8: Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **9**·CH₃CN, **10**·2Toluol und **14**.

	9 ·CH ₃ CN	10 ·2Toluol	14
Chem. Formel	C ₂₂ H ₂₄ B ₁₁ Cl ₆ N	C ₃₄ H ₃₂ B ₁₁ Cl ₁₁	C ₃₅ H ₃₄ BF ₂₀ NSi ₄
M [g·mol ⁻¹]	634.03	949.46	971.80
Farbe	gelb	gelb	farblos
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> [Å]	15.0043(5)	9.3344(4)	12.0593(3)
<i>b</i> [Å]	9.2406(3)	21.0342(9)	19.9706(5)
<i>c</i> [Å]	22.7560(8)	22.4360(12)	16.6264(4)
α [°]	90	90	90
β [°]	100.944(2)	91.276(2)	90.121(2)
γ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	3097.71(18)	4404.0(4)	4004.15(17)
<i>Z</i>	4	4	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g·cm ⁻³]	1.360	1.432	1.612
μ [mm ⁻¹]	0.57	0.72	0.27
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173	173	153
Gesammelte Reflexe	47637	56210	53749
Unabhängige Reflexe	9012	10638	11637
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6006	6543	7951
<i>R</i> _{int.}	0.076	0.095	0.059
<i>F</i> (000)	1280	1912	1968
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [$F^2 > 2\sigma(F^2)$])	0.044	0.045	0.054
w <i>R</i> ₂ (F^2)	0.102	0.098	0.143
GooF	1.018	1.018	1.017
Parameter	362	540	565

Tabelle 9: Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **15**·1,2-DCB, **16** und **17**·Toluol.

	15 ·1,2-DCB	16	17 ·Toluol
Chem. Formel	C _{31.5} H ₂₁ BCl _{0.5} F ₂₀ NSi ₂	C ₁₀ H _{33.97} B ₁₁ Cl _{6.03} NSi ₃	C ₁₇ H _{40.91} B ₁₁ Cl _{6.09} SSi ₃
M [g·mol ⁻¹]	878.21	585.12	696.45
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	\bar{P}	<i>Pnma</i>	<i>P2₁/n</i>
<i>a</i> [Å]	9.4685(4)	11.9196(12)	10.3018(5)
<i>b</i> [Å]	16.8474(8)	19.313(2)	12.9930(6)
<i>c</i> [Å]	22.8103(11)	25.631(3)	27.1470(13)
α [°]	10.829(2)	90	90
β [°]	91.594(2)	90	90.554(3)
γ [°]	97.697(2)	90	90
<i>V</i> [Å ³]	3536.4(3)	5900.6(11)	3633.5(3)
<i>Z</i>	4	8	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g·cm ⁻³]	1.649	1.317	1.273
μ [mm ⁻¹]	0.27	0.71	0.65
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173	173	173
Gesammelte Reflexe	91991	68105	53382
Unabhängige Reflexe	18757	10926	10606
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	12152	7243	6344
<i>R</i> _{int.}	0.047	0.076	0.084
<i>F</i> (000)	1754	2403	1438
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [$F^2 > 2\sigma(F^2)$])	0.052	0.044	0.049
w <i>R</i> ₂ (F^2)	0.131	0.118	0.123
GooF	1.006	1.010	1.020
Parameter	1095	314	416

Tabelle 10: Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **19** und **20**·Toluol.

	19	20·Toluol
Chem. Formel	C ₇ H _{23.95} B ₁₁ Cl _{6.05} NOSSi ₂	C ₁₄ H ₂₇ B ₁₁ Cl ₁₁ NOSSi ₂
M [g·mol ⁻¹]	559.67	822.47
Farbe	farblos	gelb
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P2</i> ₁	<i>Cmc2</i> ₁
<i>a</i> [Å]	10.8807(4)	16. 5230(5)
<i>b</i> [Å]	11.8993(4)	12. 2398(4)
<i>c</i> [Å]	11.2798(4)	18. 0856(5)
α [°]	90	90
β [°]	108.262(2)	90
γ [°]	90	90
<i>V</i> [Å ³]	1386.87(8)	3657.60(19)
<i>Z</i>	2	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g·cm ⁻³]	1.34	1.494
μ [mm ⁻¹]	0.79	0.98
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173	173
Gesammelte Reflexe	24766	23272
Unabhängige Reflexe	9418	6210
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	7140	4871
<i>R</i> _{int.}	0.049	0.048
<i>F</i> (000)	565	1648
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)])	0.043	0.039
w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.095	0.089
GooF	0.991	1.023
Parameter	272	264

5.8 Ausgewählte Atomabstände und Winkel der Verbindungen

Schema 9. Nummerierungsschema von **1**.

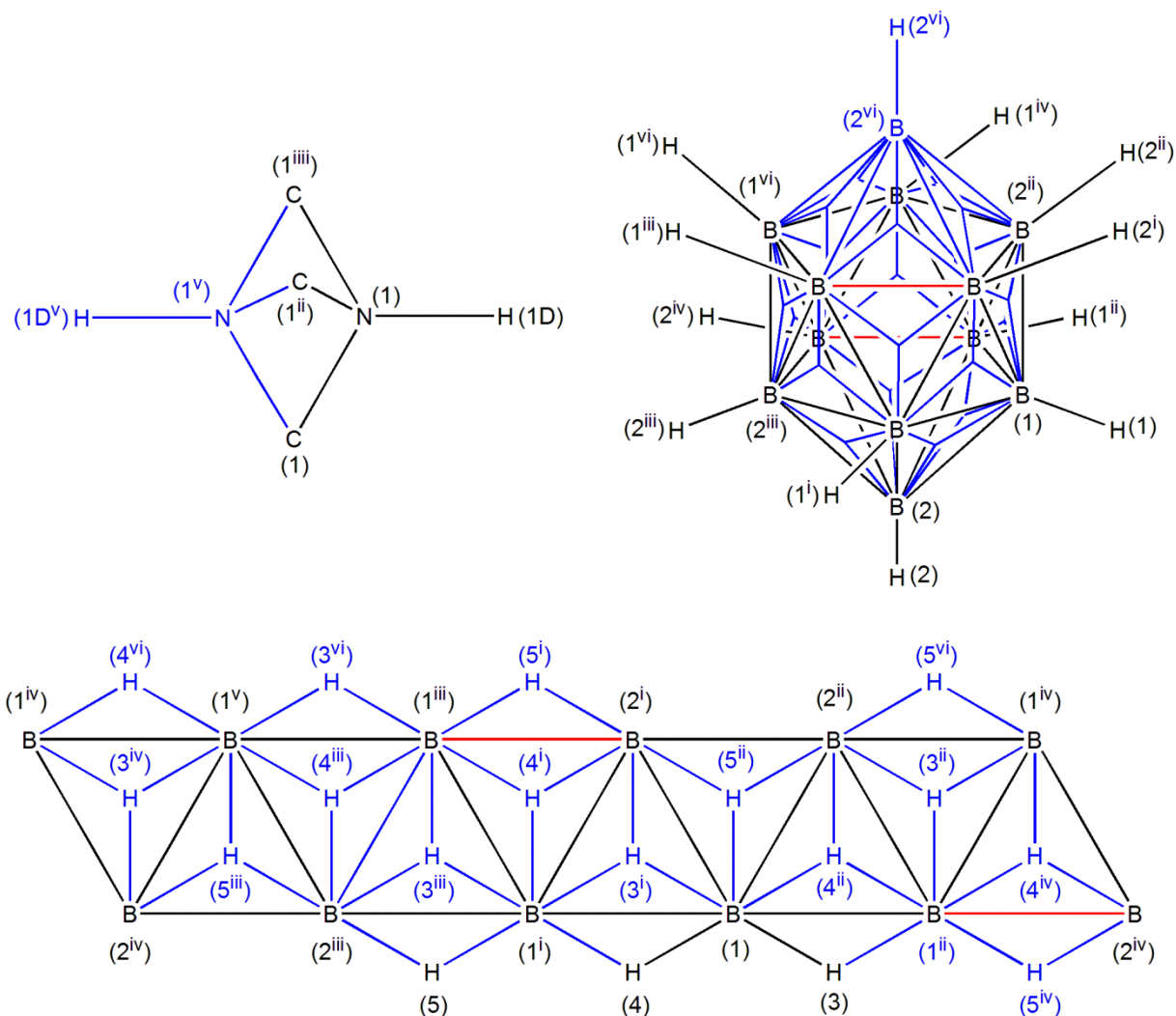


Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **1**.

N1-C1	1.504(2)	B2-B2 ⁱⁱⁱ	1.799(3)
B1-B1 ⁱ	1.8040(2)	B2-B2 ^{iv}	1.799(3)
B1-B1 ⁱⁱ	1.804(2)	B2-B1 ⁱⁱ	1.808(2)
B1-B2	1.823(2)	B2-B1 ⁱⁱ	1.818(2)
B1-B2 ⁱ	1.808(2)	C1-N1-H1D	110.6
B1-B2 ⁱⁱ	1.818(2)		

Symmetrie Code: (i) $x-y, x-1, -z$; (ii) $y+1, -x+y+1, -z$; (iii) $-y+1, x-y-1, z$; (iv) $-x+y+2, -x+1, z$; (v) $x-y, -y, 0.5-z$; (vi) $2-x, -y, -z$.

Schema 10. Nummerierungsschema von **2**.

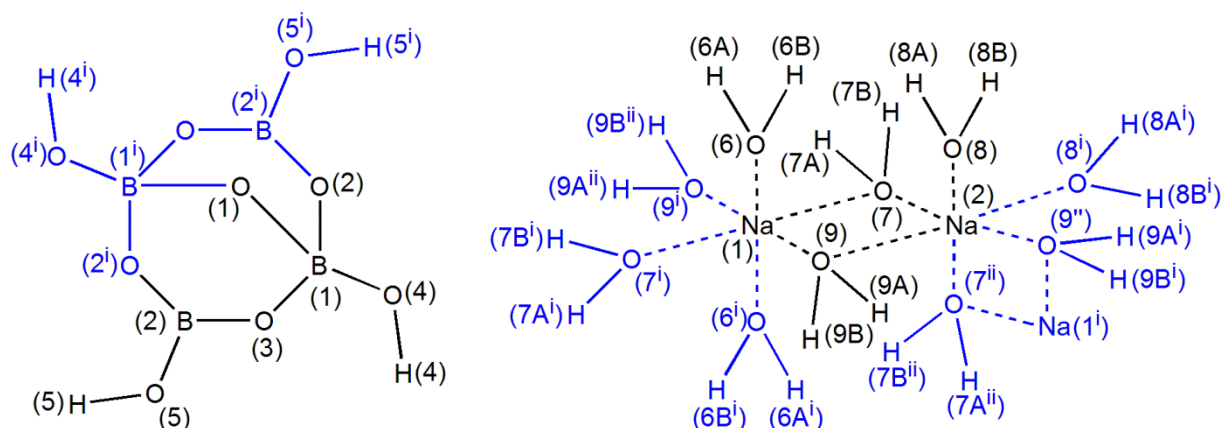


Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **2**.

B1-O1	1.4628(2)	O1-B1-O2	108.63(8)
B1-O2	1.5022(1)	O1-B1-O3	109.43(8)
B1-O3	1.4864(2)	O3-B2-O5	117.85(9)
B1-O4	1.4402(2)	O4-B1-O1	111.65(9)
B2-O3	1.3621(2)	O4-B1-O2	107.68(8)
B2-O5	1.3740(2)	O4-B1-O3	110.96(8)
Na1-O6	2.3727(9)	B2-O3-B1	116.61(8)
Na1-O7	2.4040(8)		
Na1-O9	2.3918(9)		
Na1-Na2	3.4421(4)		
Na2-O7	2.3950(2)		
Na2-O8	2.4129(2)		
Na2-O9	2.4370(8)		

Symmetrie Code: (i) $-x-1, y, -z+1/2$; (ii) $-x, -y, -z+1$; (iii) $-x, y, -z+1/2$.

Schema 11. Nummerierungsschema von **3**.

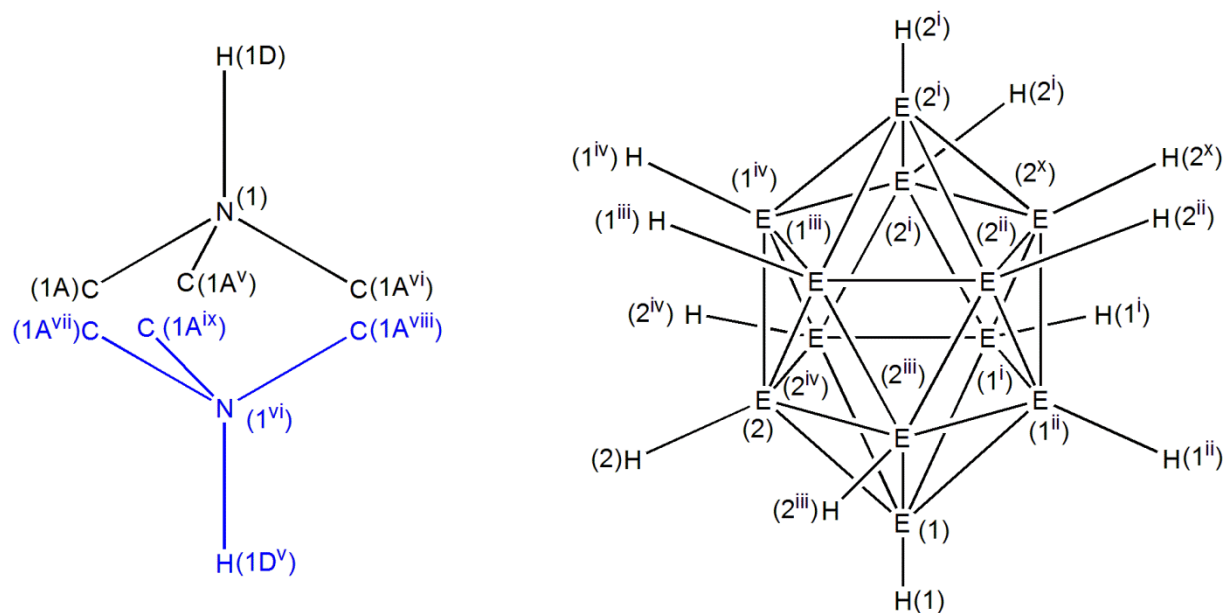


Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **3**, E = B,C.

N1-C1A	1.547(6)	B1-B2	1.7982(2)
N1-H1D	0.99(8)	B1-B1 ⁱ	1.784(2)
C1A-N1-H1D	113.4(5)	B1-B1 ⁱⁱ	1.784(2)
		B1-B2 ⁱⁱⁱ	1.7879(2)
		B1-B2 ^{iv}	1.7937(2)
		B2-B1 ⁱⁱⁱ	1.7937(2)
		B2-B1 ^{iv}	1.7879(2)
		B2-B2 ⁱⁱⁱ	1.7832(2)

Symmetrie Code: (i) $-x+y+2, -x+1, z$; (ii) $-y+1, x-y-1, z$; (iii) $x-y, x-1, -z$; (iv) $y+1, -x+y+1, -z$; (v) $y+1/3, x-1/3, -z+1/6$; (vi) $x-y+1/3, -y+2/3, -z+1/6$; (vii) $-x+4/3, -x+y+2/3, -z+1/6$; (viii) $-y+1, x-y, z$; (ix) $-x+y+1, -x+1, z$; (x) $2-x, -y, z$.

Schema 12. Nummerierungsschema von **6·2OEt₂**.

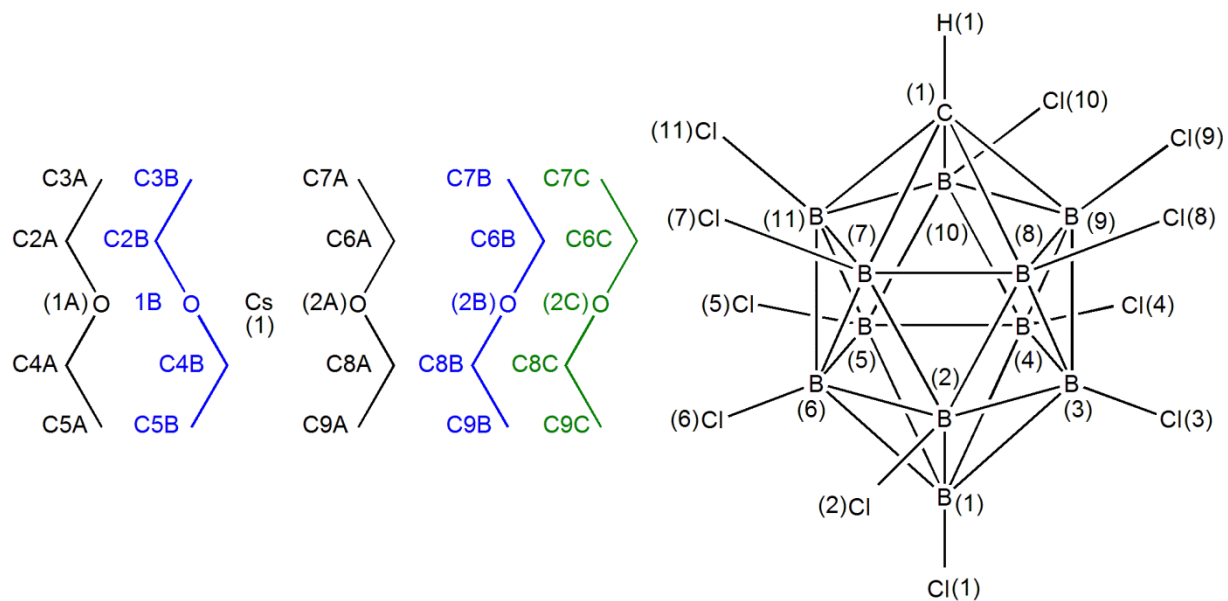


Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **6·2OEt₂**.

Cs1-O1A	3.062(7)	Cs1-Cl9	3.814(2)
Cs1-O2A	3.117(2)	O1A-Cs1-O2A	148.1(3)

Schema 13. Nummerierungsschema von **8**·2(Toluol,CH₃CN).

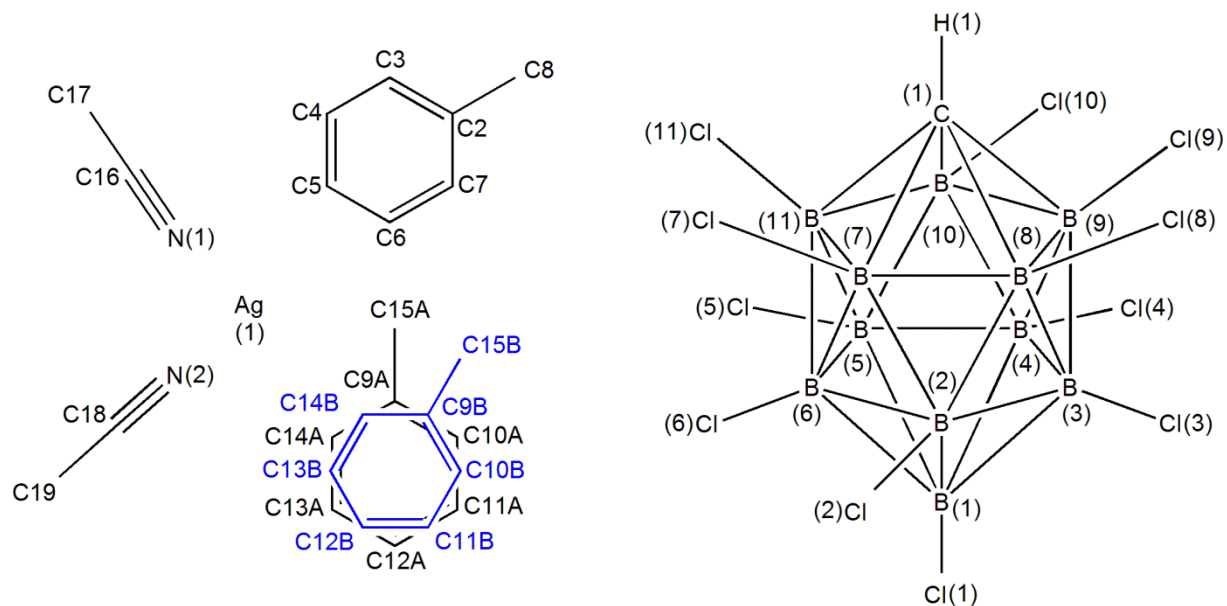


Tabelle 15: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **8**·2(Toluol,CH₃CN).

Ag1-N2	2.264(2)	N2-Ag1-C4	98.26(8)
Ag1-N1	2.286(3)	N2-Ag1-C5	124.51(9)
Ag1-C4	2.649(3)	N2-Ag1-N1	99.53(9)
Ag1-C5	2.507(3)	N1-Ag1-C14A	104.96(2)
Ag1-C14A	2.54(3)	N2-Ag1-C14A	111.49(2)
N1-Ag1-C4	99.80(9)	C5-Ag1-C14A	107.10(2)
N1-Ag1-C5	107.36(9)	C14A-Ag1-C4	136.91(2)

Schema 14. Nummerierungsschema von **9**.

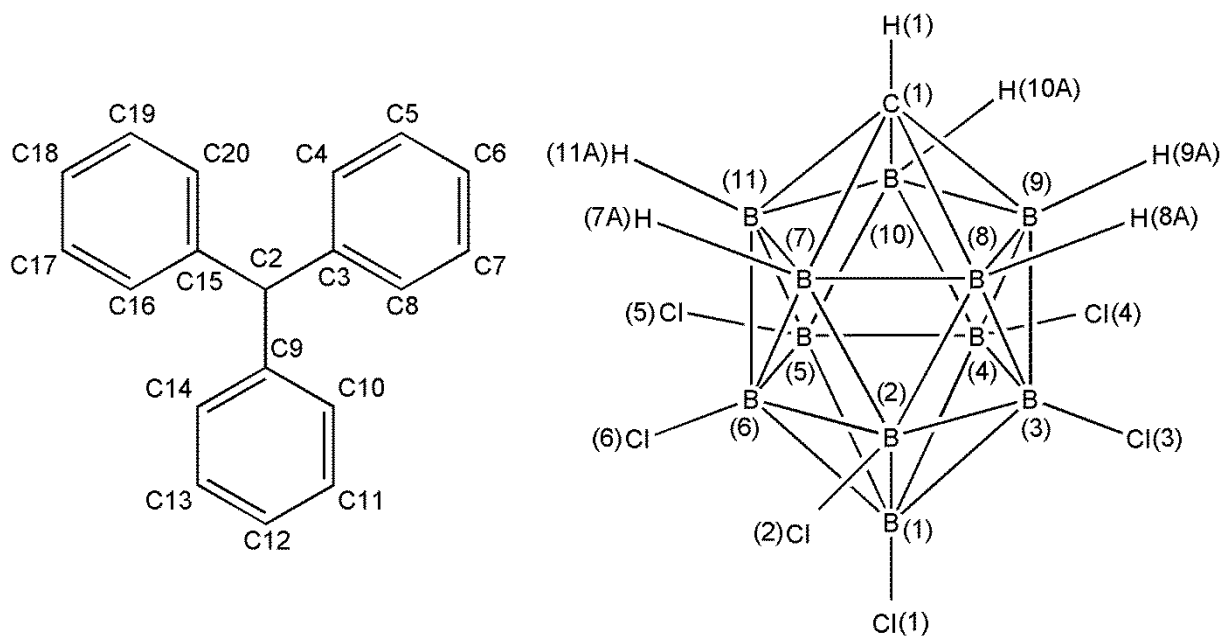


Tabelle 16: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **9**.

C2-C3	1.443(3)	C11-C12	1.371(5)
C2-C9	1.444(3)	C12-C13	1.385(4)
C2-C15	1.440(3)	C13-C14	1.382(4)
C3-C4	1.412(3)	C15-C20	1.405(4)
C3-C8	1.415(3)	C15-C16	1.405(4)
C4-C5	1.373(3)	C16-C17	1.372(4)
C5-C6	1.387(4)	C17-C18	1.379(5)
C7-C8	1.377(4)	C18-C19	1.382(5)
C9-C10	1.410(4)	C19-C20	1.375(4)
C9-C14	1.410(4)	C3-C2-C9	120.9(2)
C10-C11	1.377(4)	C15-C2-C3	119.3(2)
		C15-C2-C9	119.8(2)

Schema 15. Nummerierungsschema von **9**·CH₃CN.

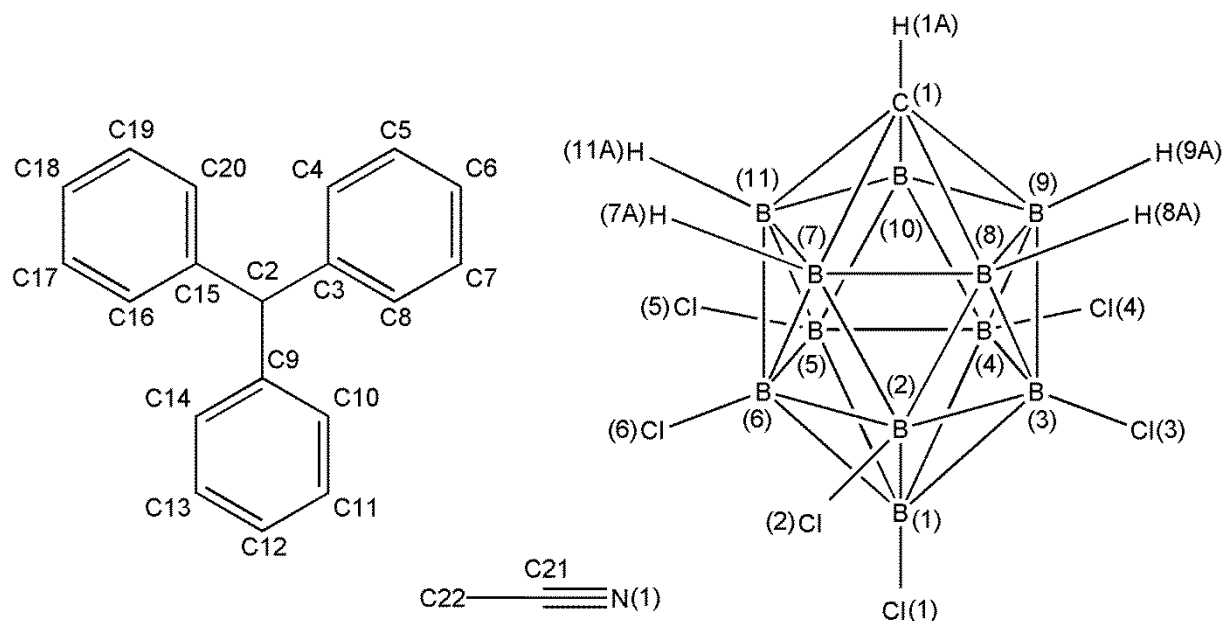


Tabelle 17: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **9**·CH₃CN.

C2-C3	1.441(3)	C10-C9-C2	120.88(2)
C2-C9	1.447(3)	C10-C11-C12	120.1(2)
C2-C15	1.444(3)	C11-C10-C9	120.6(2)
C3-C4	1.407(3)	C12-C13-C14	120.0(2)
C3-C8	1.415(2)	C13-C12-C11	120.6(2)
C4-C5	1.380(3)	C13-C14-C9	120.4(2)
C5-C6	1.386(3)	C14-C9-C2	120.88(2)
C6-C7	1.388(3)	C14-C9-C10	118.28(2)
C7-C8	1.374(3)	C16-C15-C2	119.72(2)
C9-C10	1.410(3)	C16-C17-C18	119.9(2)
C9-C14	1.405(3)	C17-C16-C15	120.4(2)
C10-C11	1.373(3)	C17-C18-C19	120.5(2)
C11-C12	1.383(3)	C19-C20-C15	120.0(2)
C12-C13	1.379(3)	C20-C15-C2	121.59(2)

C13-C14	1.382(3)	C20-C15-C16	118.72(2)
C15-C16	1.414(3)	C20-C19-C18	120.5(2)
C15-C20	1.403(3)	C3-C2-C9-C10	34.9(3)
C16-C17	1.376(3)	C3-C2-C9-C14	-145.40(2)
C17-C18	1.382(3)	C3-C2-C15-C20	33.0(3)
C18-C19	1.386(3)	C3-C2-C15-C16	-146.3(2)
C19-C20	1.377(3)	C9-C2-C3-C4	-150.97(2)
C3-C2-C9	120.62(2)	C9-C2-C3-C8	29.3(3)
C3-C2-C15	119.97(2)	C9-C2-C15-C16	34.0(3)
C15-C2-C9	119.44(2)	C9-C2-C15-C20	-146.6(2)
C4-C3-C2	120.76(2)	C15-C2-C3-C4	29.4(3)
C4-C3-C8	118.42(2)	C15-C2-C3-C8	-150.39(2)
C4-C5-C6	119.9(2)	C15-C2-C9-C10	-145.43(2)
C5-C4-C3	120.57(2)	C15-C2-C9-C14	34.3(3)
C5-C6-C7	120.6(2)		
C7-C8-C3	120.42(2)		
C8-C3-C2	120.85(2)		
C8-C7-C6	120.11(2)		

Schema 16. Nummerierungsschema von **10·2Toluol**.

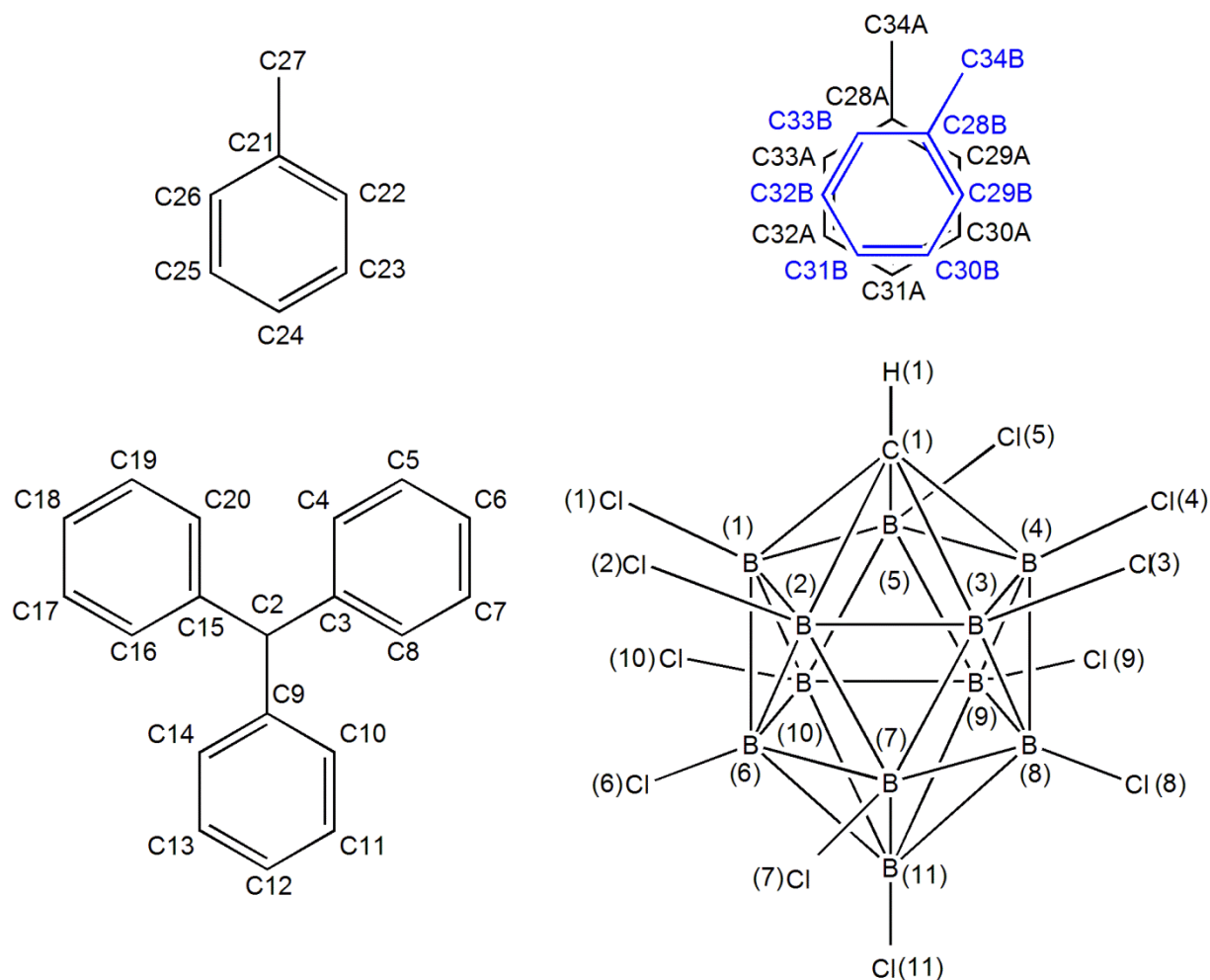


Tabelle 18: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **10·2Toluol**.

C2-C9	1.433(4)	C10-C9-C2	120.8(2)
C2-C3	1.448(4)	C11-C10-C9	120.6(3)
C2-C15	1.442(4)	C11-C12-C13	120.8(3)
C3-C4	1.407(4)	C12-C11-C10	120.0(3)
C3-C8	1.407(4)	C13-C14-C9	120.8(3)
C4-C5	1.373(4)	C14-C9-C2	121.3(3)
C5-C6	1.384(4)	C14-C13-C12	119.8(3)
C6-C7	1.381(4)	C16-C15-C2	121.7(2)

C7-C8	1.369 (4)	C16-C15-C20	118.5(3)
C9-C14	1.410(4)	C16-C17-C18	120.0(3)
C9-C10	1.410(4)	C17-C18-C19	120.3(3)
C10-C11	1.377(4)	C19-C20-C15	120.1(3)
C11-C12	1.374(4)	C20-C15-C2	119.8(2)
C12-C13	1.386(4)	C20-C19-C18	120.6(3)
C13-C14	1.370(4)	C9-C2-C3-C4	149.1(3)
C15-C16	1.409(4)	C15-C2-C3-C4	-30.5(4)
C15-C20	1.410(4)	C9-C2-C3-C8	-30.9(4)
C16-C17	1.380(4)	C15-C2-C3-C8	149.6(3)
C17-C18	1.383(4)	C15-C2-C9-C14	-35.5(4)
C18-C19	1.385(4)	C3-C2-C9-C14	145.0(3)
C19-C20	1.376(4)	C15-C2-C9-C10	143.6(3)
C9-C2-C3	120.1(2)	C3-C2-C9-C10	-35.9(4)
C9-C2-C15	120.0(2)	C9-C2-C15-C16	150.1(3)
C15-C2-C3	119.9(2)	C3-C2-C15-C16	-30.4(4)
C4-C3-C2	120.9(2)	C9-C2-C15-C20	-33.2(4)
C4-C3-C8	118.5(2)	C3-C2-C15-C20	146.4(2)
C4-C5-C6	119.8(3)	C9-C2-C15-C16	150.1(3)
C5-C4-C3	120.6(3)	C3-C2-C15-C16	-30.4(4)
C7-C6-C5	120.5(3)	C9-C2-C15-C20	-33.2(4)
C7-C8-C3	120.1(3)	C3-C2-C15-C20	146.4(2)
C8-C3-C2	120.6(2)		
C8-C7-C6	120.5(3)		

Schema 17. Nummerierungsschema von **14**.

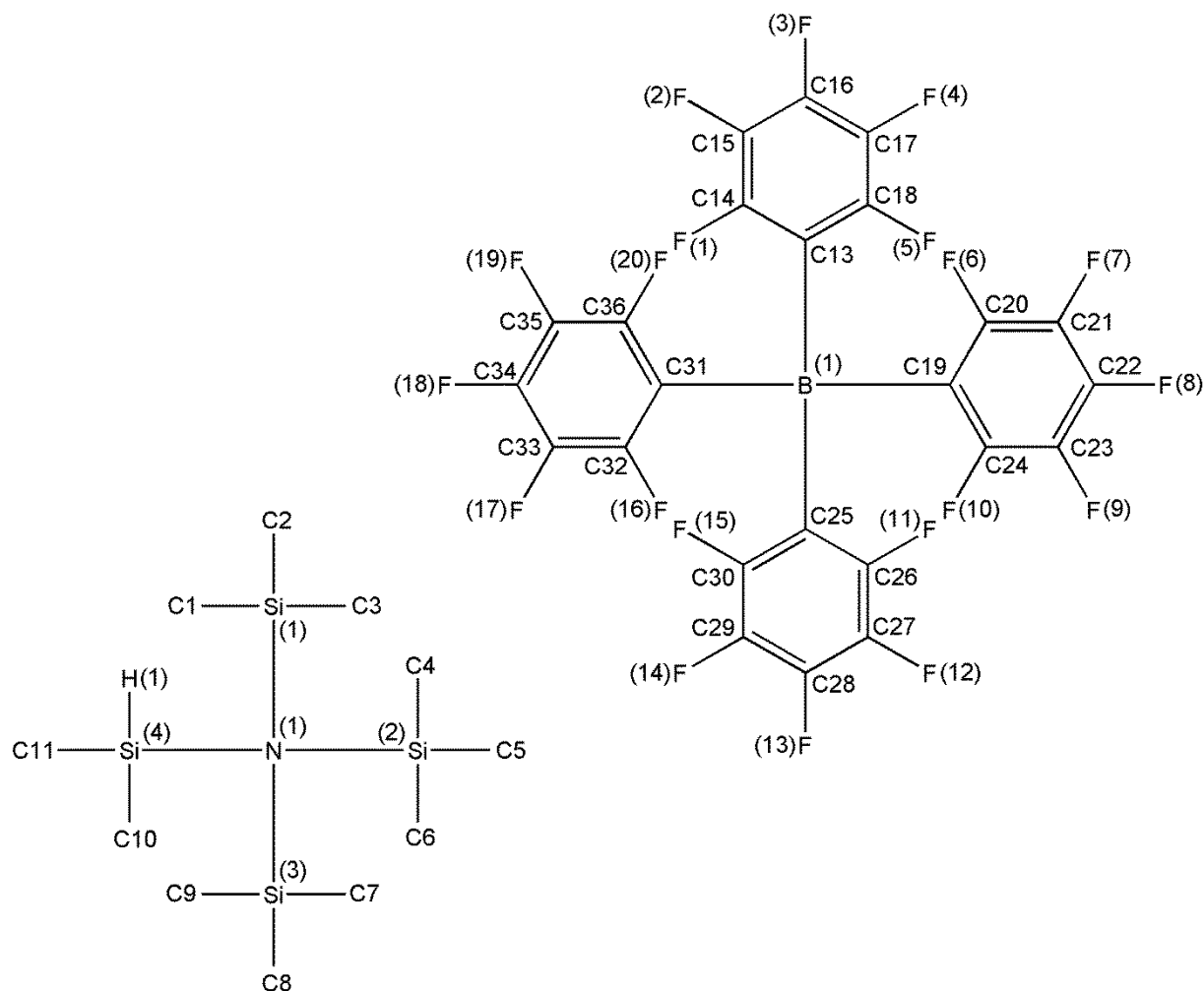


Tabelle 19: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **14**.

N1-Si1	1.889(2)	Si1-N1-Si2	112.27(2)
N1-Si2	1.899(2)	Si1-N1-Si3	110.27(2)
N1-Si3	1.891(2)	Si3-N1-Si2	107.92(2)
N1-Si4	1.870(2)	Si4-N1-Si1	111.24(2)
Si1-C1	1.862(4)	Si4-N1-Si2	106.32(2)
Si1-C2	1.847(3)	Si4-N1-Si3	108.69(2)
Si1-C3	1.866(4)	C1-Si1-C3	109.92(2)

Si2-C4	1.837(4)	C2-Si1-C1	107.32(2)
Si2-C5	1.856(3)	C2-Si1-C3	107.37(2)
Si2-C6	1.856(3)	C4-Si2-C5	107.94(2)
Si3-C7	1.855(4)	C4-Si2-C6	107.19(2)
Si3-C8	1.826(6)	C6-Si2-C5	108.72(2)
Si3-C9	1.855(3)	C8-Si3-C7	103.3(3)
Si4-C10	1.848(4)	C8-Si3-C9	110.6(2)
Si4-C11	1.854(4)	C9-Si3-C7	109.46(2)
Si4-H1	1.49(5)	C10-Si4-C11	109.1(2)
		C10-Si4-H1	100(2)
		C11-Si4-H1	105(2)

Schema 18. Nummerierungsschema von **15**-1,2-DCB.

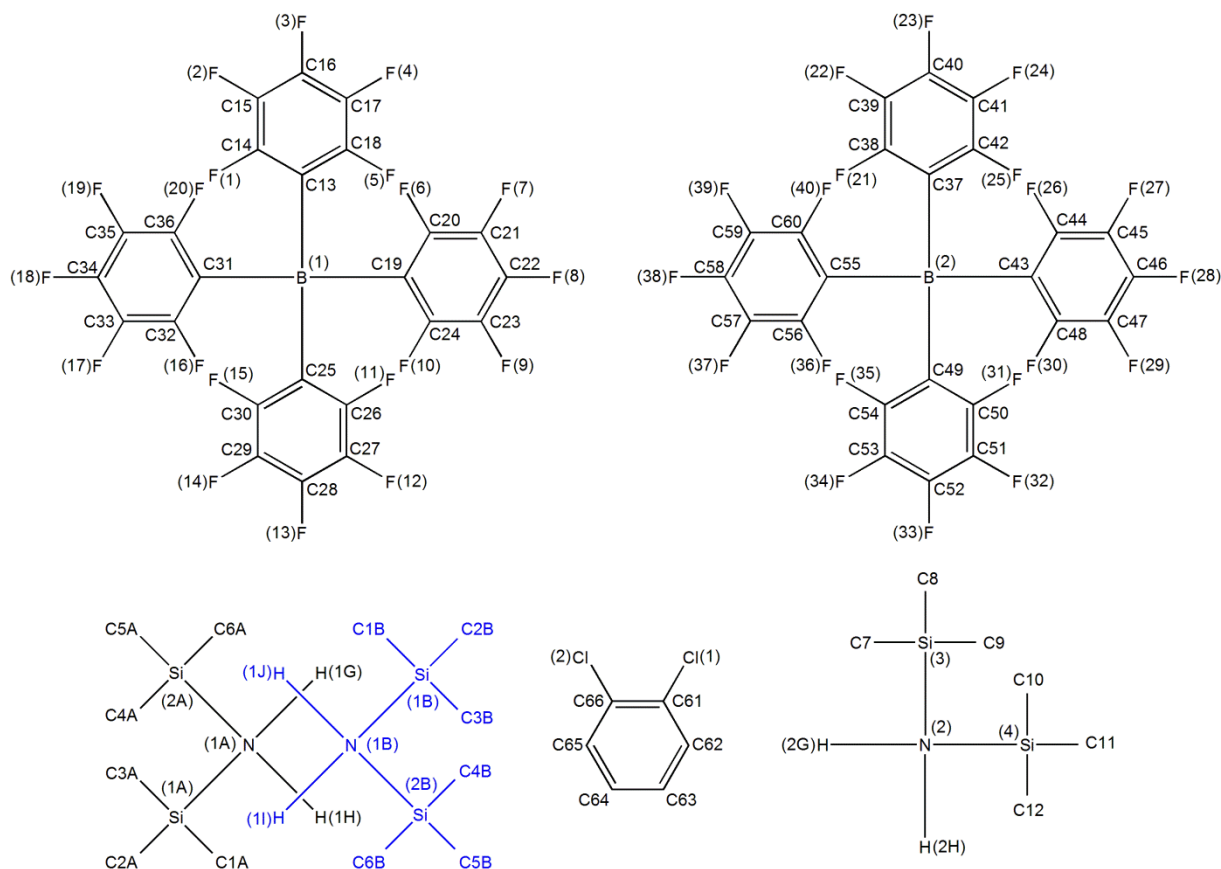


Tabelle 20: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **15**-1,2-DCB.

Si1A-C1A	1.829(3)	C1B-Si1B-C2B	110.7(9)
Si1A-C2A	1.838(3)	C3B-Si1B-C1B	115.6(2)
Si1A-C3A	1.831(3)	C3B-Si1B-C2B	110.6(9)
Si1A-N1A	1.858(2)	N1B-Si1B-C1B	104.9(8)
Si2A-C4A	1.839(3)	N1B-Si1B-C2B	108.3(8)
Si2A-C5A	1.831(4)	C3B-Si1B-N1B	106.3(8)
Si2A-C6A	1.829(4)	C5B-Si2B-C4B	115.0(2)
Si2A-N1A	1.869(2)	C5B-Si2B-C6B	114.3(9)
N1A-H1G	0.87(4)	C6B-Si2B-C4B	111.6(9)
N1A-H1H	0.86(4)	C4B-Si2B-N1B	106.6(9)

Si1B-C1B	1.834(9)	C5B-Si2B-N1B	103.7(8)
Si1B-C2B	1.848(9)	C6B-Si2B-N1B	104.6(8)
Si1B-C3B	1.821(9)	Si1B-N1B-Si2B	131.1(8)
Si1B-N1B	1.829(9)	C8-Si3-C7	110.24(2)
Si2B-C4B	1.844(2)	C8-Si3-C9	115.7(2)
Si2B-C5B	1.821(2)	C9-Si3-C7	113.2(2)
Si2B-C6B	1.830(9)	C7-Si3-N2	104.02(2)
Si2B-N1B	1.865(9)	C8-Si3-N2	106.98(2)
Si3-C7	1.842(3)	C9-Si3-N2	105.76(2)
Si3-C8	1.830(3)	C11-Si4-C10	114.11(2)
Si3-C9	1.831(4)	C11-Si4-C12	114.34(2)
Si3-N2	1.871(2)	C12-Si4-C10	109.66(2)
Si4-C10	1.841(3)	C10-Si4-N2	107.59(2)
Si4-C11	1.837(3)	C11-Si4-N2	105.25(2)
Si4-C12	1.837(3)	C12-Si4-N2	105.24(2)
Si4-N2	1.871(2)	Si3-N2-Si4	126.12(2)
N2-H2G	0.85(3)		
N2-H2H	0.91(3)		
C5A-Si2A-C4A	114.68(2)		
C6A-Si2A-C4A	111.3(2)		
C6A-Si2A-C5A	113.3(2)		
C4A-Si2A-N1A	107.15(2)		
C5A-Si2A-N1A	102.21(2)		
C6A-Si2A-N1A	107.34(2)		
Si1A-N1A-Si2A	128.48(2)		

Schema 19. Nummerierungsschema von **16**.

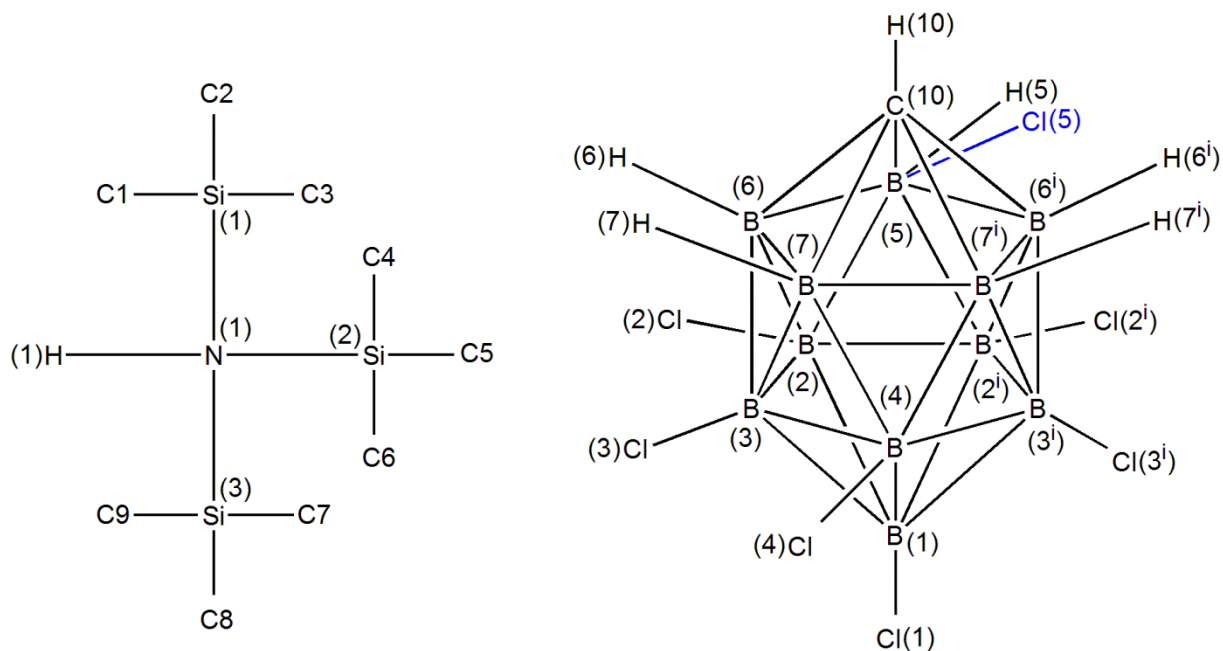


Tabelle **21**: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **16**.

N1-H1	0.78(2)	Si2-N1-Si1	117.00(8)
N1-Si1	1.8859(2)	Si3-N1-Si1	114.90(8)
N1-Si2	1.8840(2)	Si3-N1-Si2	114.53(8)
N1-Si3	1.8722(2)	C1-Si1-C2	112.30(2)
Si1-C1	1.852(2)	C3-Si1-C1	107.87(2)
Si1-C2	1.859(2)	C3-Si1-C2	111.22(2)
Si1-C3	1.849(2)	C4-Si2-C5	114.08(2)
Si2-C4	1.850(2)	C6-Si2-C4	106.55(2)
Si2-C5	1.851(2)	C6-Si2-C5	109.11(2)
Si2-C6	1.845(2)	C7-Si3-C9	107.14(2)
Si3-C7	1.851(2)	C8-Si3-C7	113.32(2)
Si3-C8	1.851(2)	C8-Si3-C9	110.76(2)
Si3-C9	1.851(2)		

Si1-N1-H1	101.8(2)		
Si2-N1-H1	104.0(2)		
Si3-N1-H1	101.8(2)		

Symmetrie Code: (i) $x, -y+3/2, z$; (ii) $x, -y+1/2, z$.

Schema 20. Nummerierungsschema von **17-Toluol**.

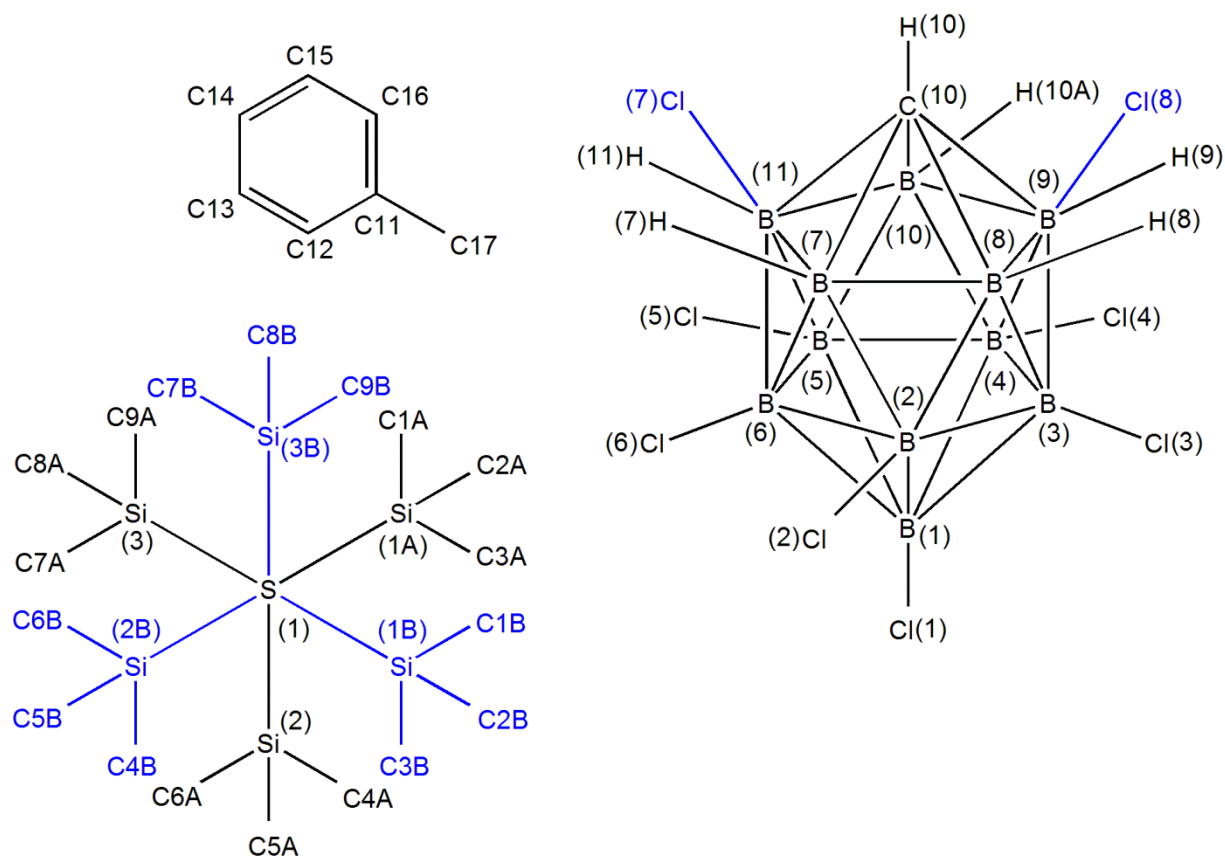


Tabelle 22: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **17-Toluol**.

S1-Si1A	2.2431(9)	Si2B-C4B	1.842(2)
S1-Si2	2.2629(9)	Si2B-C5B	1.848(2)
S1-Si3	2.2468(9)	Si2B-C6B	1.833(2)
S1-Si1B	2.280(2)	Si3-C7A	1.852(4)
S1-Si2B	2.150(9)	Si3-C8A	1.851(3)
S1-Si3B	2.316(2)	Si3-C9A	1.860(4)
Si1A-C1A	1.849(3)	Si3B-C7B	1.848(2)
Si1A-C2A	1.838(3)	Si3B-C8B	1.854(2)
Si1A-C3A	1.845(5)	Si3B-C9B	1.863(2)
Si1B-C1B	1.851(2)	Si1A-S1-Si2	107.15(3)

Si1B-C2B	1.838(2)	Si1A-S1-Si3	109.63(4)
Si1B-C3B	1.848(2)	Si3-S1-Si2	109.84(4)
Si2-C4A	1.843(3)	Si1B-S1-Si3B	106.4(4)
Si2-C5A	1.846(3)	Si2B-S1-Si1B	110.1(4)
Si2-C6A	1.831(3)	Si2B-S1-Si3B	109.8(4)

Schema 21. Nummerierungsschema von **19**.

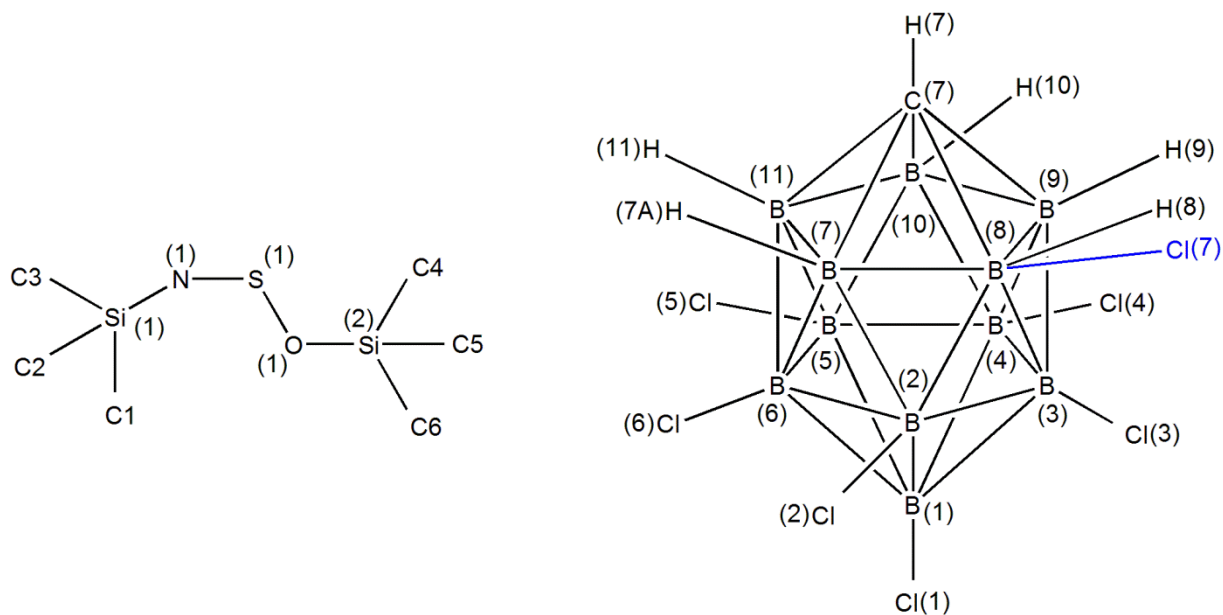


Tabelle 23: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **19**.

S1-N1	1.450(2)	C2-Si1-C1	113.4(2)
S1-O1	1.5311(2)	C2-Si1-C3	116.4(2)
N1-Si1	1.811(2)	C2-Si1-N1	104.57(2)
Si1-C1	1.841(4)	C3-Si1-C1	111.6(2)
Si1-C2	1.804(4)	N1-Si1-C1	107.24(2)
Si1-C3	1.827(4)	N1-Si1-C3	102.40(2)
O1-Si2	1.7819(2)	C5-Si2-C4	113.35(2)
Si2-C4	1.841(3)	C5-Si2-C6	114.20(2)
Si2-C5	1.832(3)	C6-Si2-C4	115.35(2)
Si2-C6	1.832(3)	O1-Si2-C4	105.78(2)
N1-S1-O1	115.14(2)	O1-Si2-C5	103.92(2)
S1-N1-Si1	148.08(2)	O1-Si2-C6	102.53(2)
S1-O1-Si2	128.93(2)		

Schema 22. Nummerierungsschema von **20**-Toluol.

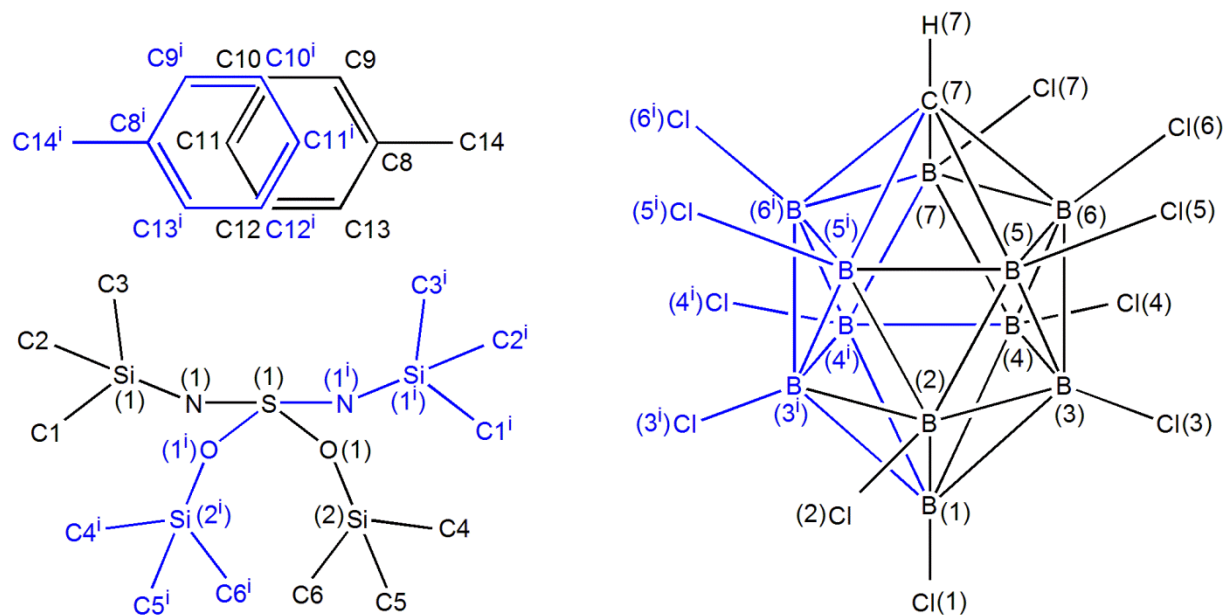


Tabelle 24: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **20**-Toluol.

S1-N1	1.337(4)	N1-Si1-C1	101.8(3)
S1-O1	1.578(3)	N1-Si1-C2	105.6(5)
N1-Si1	1.805(5)	N1-Si1-C3	107.7(4)
O1-Si2	1.775(4)	C1-Si1-C2	115.0(7)
Si1-C1	1.833(8)	C3-Si1-C1	115.5(6)
Si1-C2	1.873(2)	C3-Si1-C2	110.2(7)
Si1-C3	1.823(9)	O1-Si2-C4	101.1(4)
Si2-C4	1.819(9)	O1-Si2-C5	102.3(7)
Si2-C5	1.79(2)	O1-Si2-C6	106.8(3)
Si2-C6	1.811(8)	C5-Si2-C4	118.7(9)
N1-S1-O1	117.5(2)	C5-Si2-C6	111.5(9)
S1-N1-Si1	152.6(3)	C6-Si2-C4	114.4(5)
S1-O1-Si2	136.8(2)		

Symmetrie Code: (i) $-x+2, y, z$.

6 Schemataverzeichnis

<i>Schema 1.</i> Typischer S _N 1-Reaktionsverlauf mit Bildung des reaktiven Carbenium-Intermediats.	2
<i>Schema 2.</i> oben: Bartlett-Condon-Schneider-Hydridtransferreaktion, mitte: Bildung des Wheland-Komplexes, unten: [Me ₃ Si] ⁺ -Übertragung auf die stärkere Lewis-Base, X = F,Cl,Br,I,CN,N ₃	7
<i>Schema 3.</i> Abbaureaktion des Tetrakis(pentafluorophenyl)borat-Anions.	7
<i>Schema 4.</i> Darstellung von 3.	17
<i>Schema 5.</i> Darstellung von Cs[CHB ₁₁ H ₁₁] (4).	19
<i>Schema 6.</i> a) Darstellung von Cs[CHB ₁₁ H ₅ Cl ₆] (5), b) Darstellung von Cs[CHB ₁₁ Cl ₁₁] (6), c) Darstellung von Cs[CHB ₁₁ Cl ₁₁] (6) aus partiell chlorierten Cäsiumcarboratsalzen.	19
<i>Schema 7.</i> Darstellung von [Me ₃ Si][CHB ₁₁ H ₅ Cl ₆] (11) und [Me ₃ Si][CHB ₁₁ H ₅ Cl ₆] (12), X = CHB ₁₁ H ₅ Cl ₆ , CHB ₁₁ Cl ₁₁	29
<i>Schema 8.</i> Methyl-Proton-Austauschreaktion am Beispiel des Trimethylsilyliumtrimethylsilans.	32
<i>Schema 9.</i> Nummerierungsschema von 1.	81
<i>Schema 10.</i> Nummerierungsschema von 2.	82
<i>Schema 11.</i> Nummerierungsschema von 3.	83
<i>Schema 12.</i> Nummerierungsschema von 6·2OEt ₂	84
<i>Schema 13.</i> Nummerierungsschema von 8·2(Toluol,CH ₃ CN).	85
<i>Schema 14.</i> Nummerierungsschema von 9.	86
<i>Schema 15.</i> Nummerierungsschema von 9·CH ₃ CN.	87
<i>Schema 16.</i> Nummerierungsschema von 10·2Toluol.	89
<i>Schema 17.</i> Nummerierungsschema von 14.	91
<i>Schema 18.</i> Nummerierungsschema von 15·1,2-DCB.	93
<i>Schema 19.</i> Nummerierungsschema von 16.	95
<i>Schema 20.</i> Nummerierungsschema von 17·Toluol.	97
<i>Schema 21.</i> Nummerierungsschema von 19.	99
<i>Schema 22.</i> Nummerierungsschema von 20·Toluol.	100

7 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1. ORTEP-Darstellung des $[\text{Me}_3\text{Si}]$ -Kations. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 223 K.	3
Abbildung 2. σ p-Stabilisierung eines Kohlenstoff-Zentrums vs. σ p-Stabilisierung eines Silizium-Zentrums.....	4
Abbildung 3. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 2 im Kristall. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Verlängerter Ausschnitt aus der Zick-Zack-Struktur des Kations. Farbcode: Bor braun, Natrium grün, Sauerstoff rot, Wasserstoff weiß.	13
Abbildung 4. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $[\text{Et}_3\text{NBz}][\text{B}_{11}\text{H}_{14}]$ im Kristall. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 165 K. Rot <i>endo</i> -Wasserstoffatom, Grün Bor-Bor verbrückte Wasserstoffatome.	15
Abbildung 5. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 1 im Kristall. Fehlordnungen nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Farbcode: Bor braun, Kohlenstoff grau, Stickstoff blau, Wasserstoff weiß.	16
Abbildung 6. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 3 im Kristall. Fehlordnungen nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Farbcode: Bor braun, Kohlenstoff grau, Stickstoff blau, Wasserstoff weiß.	18
Abbildung 7. Schematische Darstellung des <i>closo</i> -Borats (Reste an den Boratomen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet); [Nummerierung] blau: <i>ortho</i> -Ring [7-11], rot: <i>meta</i> -Ring [2-6], grün: <i>antipodales</i> Boratom [1].	20
Abbildung 8. ^{11}B -NMR-Spektren Zeitlicher Reaktionsverlauf der Chlorierung von (4).....	21
Abbildung 9. ^{11}B -NMR-Spektrum: 4 nach 38 h Refluxieren in SO_2Cl_2 und 67 h in SbCl_5	22
Abbildung 10. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 6-2 OEt_2 im Kristall. Fehlordnungen nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Farbcode: Bor braun, Cäsium violett, Chlor grün, Kohlenstoff grau, Sauerstoff rot, Stickstoff blau, Wasserstoff weiß.	23
Abbildung 11. ^{11}B -NMR-Spektren: a) $[\text{Me}_3\text{NH}][\text{nido-B}_{11}\text{H}_{14}]$ (1), b) $\text{Cs}[\text{closo-CHB}_{11}\text{H}_{11}]$ (4), c) $\text{Cs}[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Cl}_6]$ (5), d) $\text{Cs}[\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}]$ (6).....	24
Abbildung 12. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 8-2(Toluol, CH_3CN) im Kristall. Fehlordnungen nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Farbcode: Bor braun, Chlor grün, Kohlenstoff grau, Silber violett, Stickstoff blau, Wasserstoff weiß.	25
Abbildung 13. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 9 im Kristall. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Farbcode: Bor braun, Chlor grün, Kohlenstoff grau, Wasserstoff weiß.	27
Abbildung 14. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 9- CH_3CN im Kristall. Fehlordnungen nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Farbcode: Bor braun, Chlor grün, Kohlenstoff grau, Stickstoff blau, Wasserstoff weiß.	28

<i>Abbildung 15.</i> ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 10·2Toluol im Kristall. Fehlordnungen nicht dargestellt. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Farbcode: Bor braun, Chlor grün, Kohlenstoff grau, Wasserstoff weiß.	29
<i>Abbildung 16.</i> ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 14 im Kristall. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 153 K. Farbcode: Bor braun, Fluor hellblau, Kohlenstoff grau, Silizium pink, Stickstoff blau, Wasserstoff weiß.	31
<i>Abbildung 17.</i> ORTEP-Darstellung der monomeren Molekülstruktur von 15·1,2-DCB im Kristall. Fehlordnungen nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Farbcode: Bor braun, Chlor grün, Fluor hellblau, Kohlenstoff grau, Silizium pink, Stickstoff blau, Wasserstoff weiß.	34
<i>Abbildung 18.</i> ORTEP-Darstellung der monomeren Molekülstruktur von 16 im Kristall. Fehlordnungen nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Farbcode: Bor braun, Chlor grün, Kohlenstoff grau, Silizium pink, Stickstoff blau, Wasserstoff weiß.	35
<i>Abbildung 19.</i> ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 17·Toluol im Kristall. Fehlordnungen nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Farbcode: Bor braun, Chlor grün, Kohlenstoff grau, Schwefel gelb, Silizium pink, Stickstoff blau, Wasserstoff weiß.	36
<i>Abbildung 20.</i> ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 19 im Kristall. Fehlordnungen nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Farbcode: Bor braun, Chlor grün, Kohlenstoff grau, Sauerstoff rot, Schwefel gelb, Silizium pink, Stickstoff blau, Wasserstoff weiß.	39
<i>Abbildung 21.</i> ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 20·Toluol im Kristall. Fehlordnungen nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Farbcode: Bor braun, Chlor grün, Kohlenstoff grau, Sauerstoff rot, Schwefel gelb, Silizium pink, Stickstoff blau, Wasserstoff weiß.	40

8 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Vergleich der Bindungslängen [Å] von [(<i>t</i> -Bu) ₃ C][Sb ₂ F ₁₁], [Ph ₃ C][ClO ₄] und [(<i>t</i> -Bu) ₃ Si][CHB ₁₁ H ₅ Br ₆], Ph ₃ SiOCIO ₃	4
Tabelle 2: Mittlere Bindungsdissoziationsenergien von E-A-Einfachbindungen (E = C, Si; A = H, C, Si, N, O, Halogen) in kcal·mol ⁻¹	5
Tabelle 3: ¹³ C-Shift des α-C-Atoms vom Mesityloxid bei Protonierung [ppm] und νNH [cm ⁻¹].....	9
Tabelle 4: Trimethylsilylaffinitäten und Protonenaffinitäten (TMSA-Werte s. Kapitel 5.3).....	11
Tabelle 5: Eingesetzte Chemikalien, deren Herkunft und Reinigung.....	42
Tabelle 6: Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen 1, 3 und 6·2OEt ₂	76
Tabelle 7: Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen 6·2OEt ₂ , 8·2(Toluol,CH ₃ CN) und 9.....	77
Tabelle 8: Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen 9·CH ₃ CN, 10·2Toluol und 14.....	78
Tabelle 9: Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen 15·1,2-DCB, 16 und 17·Toluol.....	79
Tabelle 10: Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen 19 und 20·Toluol.....	80
Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von 1.	81
Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von 2.	82
Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von 3, E = B,C.....	83
Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von 6·2OEt ₂	84
Tabelle 15: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von 8·2(Toluol,CH ₃ CN).	85
Tabelle 16: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von 9.	86
Tabelle 17: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von 9·CH ₃ CN.	87
Tabelle 18: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von 10·2Toluol.	89
Tabelle 19: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von 14.	91
Tabelle 20: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von 15·1,2-DCB.	93
Tabelle 21: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von 16.	95
Tabelle 22: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von 17·Toluol.	97
Tabelle 23: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von 19.	99
Tabelle 24: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von 20·Toluol.	100

9 Gleichungsverzeichnis

<i>Gleichung 1.</i> Hydridabspaltung unter Bildung eines Silylium-Ions (WCA = weakly coordinating anion).	6
<i>Gleichung 2.</i> Die Protonenaffinität.....	10
<i>Gleichung 3.</i> Die TMS-Affinität, LB = Lewis-Base.....	10
<i>Gleichung 4.</i> Darstellung von $\text{Na}[\text{B}_{11}\text{H}_{14}]$ und wässrige Aufarbeitung zu 1.....	12
<i>Gleichung 5.</i> Darstellung von $\text{Ag}[\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}]$ (8).....	25
<i>Gleichung 6.</i> Darstellung von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Cl}_6]$ (9) und $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}]$ (10), $\text{X} = \text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Cl}_6$, $\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}$	26
<i>Gleichung 7.</i> Darstellung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{E}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, $\text{E} = \text{P}, \text{As}$	30
<i>Gleichung 8.</i> Darstellung von $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	30
<i>Gleichung 9.</i> Darstellung von 17.	36
<i>Gleichung 10.</i> Darstellung von $[(\text{Me}_3\text{Si})\text{NSO}(\text{SiMe}_3)][\text{CHB}_{11}\text{H}_{4.95}\text{Cl}_{6.05}]$ (19) und $[(\text{Me}_3\text{Si})\text{NSO}(\text{SiMe}_3)][\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}]$ (20), $\text{CB} = \text{CHB}_{11}\text{H}_{4.95}\text{Cl}_{6.05}$, $\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}$	38
<i>Gleichung 11.</i> Korrekturformel zur Bestimmung der Bindungslänge: $r =$ Kovalenzradius, $c =$ Proportionalitätsfaktor.....	38

10 Literaturverzeichnis

- [1] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7444-7447.
- [2] A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7276-7281.
- [3] N. Wiberg, K. H. Schmid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, *345*, 93-105.
- [4] M. Drieß, R. Barmeyer, C. Monsé, K. Merz, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2366-2369.
- [5] G. K. Surya Prakash, C. Bae, Q. Wang, G. Rasul, G. A. Olah, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7646-7649.
- [6] D. J. Harvey, M. G. Horning, P. Vouros, *Org. Mass Spectr.* **1971**, *5*, 599-604.
- [7] J. B. Lambert, W. J. Schulz Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1671-1672.
- [8] G. A. Olah, L. Heiliger, X.-Y. Li, G. K. Surya Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5991-5995.
- [9] G. K. Surya Prakash, S. Keyaniyan, R. Aniszfeld, L. Heiliger, G. A. Olah, R. C. Stevens, H.-K. Choi, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5123-5126.
- [10] K.-C. Kim, C. A. Reed, D. W. Elliott, L. J. Mueller, F. Tham, L. Lin, J. B. Lambert, *Science* **2002**, *297*, 825-827.
- [11] E. Kraka, C. P. Sosa, J. Gräfenstein, D. Cremer, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *279*, 9-16.
- [12] L. Pauling, *The Nature Of The Chemical Bond*, Cornell University Press, **1960**, 93.
- [13] A. H. Gomes de Mesquita, C. H. MacGillavey, K. Eriks, *Acta Cryst.* **1965**, *18*, 437-443.
- [14] Z. Xie, R. Bau, A. Benesi, C. A. Reed, *Organometallics* **1995**, *14*, 3933-3941.
- [15] S. Hollenstein, T. Laube, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7240-7245.
- [16] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770-12779.
- [17] C. Douvris, O. V. Ozerov, *Science* **2008**, *321*, 1188-1190.
- [18] E. Riedel, *Anorganische Chemie* 6. Auflage, Walter de Gruyter Berlin New York, **2004**.
- [19] J. B. Lambert, L. Kania, W. Schilf, J. A. McConell, *Organometallics* **1991**, *10*, 2578-2584.
- [20] I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 490-502.
- [21] P. D. Bartlett, F. E. Condon, A. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1531-1539.
- [22] M. Nava, C. A. Reed, *Organometallics* **2011**, *30*, 4798-4800.
- [23] G. W. Wheland, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 900-908.
- [24] J. B. Lambert, S. Zhang, C. L. Stern, J. C. Huffman, *Science* **1993**, *260*, 1917-1918.

-
- [25] M. F. Ibad, P. Langer, A. Schulz, A. Villinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 21016-21027.
- [26] A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7276-7281.
- [27] C. A. Reed, Z. Xie, R. Bau, A. Benesi, *Science* **1993**, *262*, 402-404.
- [28] Z. Xie, D. J. Liston, T. Jelínek, V. Mitro, R. Bau, C. A. Reed, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, *4*, 384-386.
- [29] M. Juhasz, S. Hoffmann, E. Stoyanov, K.-C. Kim, C. A. Reed, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5352-5355.
- [30] D. Fărcașiu, A. Ghenciu, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10901-10908.
- [31] E. S. Stoyanov, K.-C. Kim, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8500-8508.
- [32] C. A. Reed, *Chem. Commun.* **2005**, *123*, 1669-1677.
- [33] C. A. Reed, *Chemistry in New Zealand* **2011**, 174-179.
- [34] M. Kuprat, M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger *Organometallics* **2010**, *29*, 1421-1427.
- [35] Ausbeute anhand der Syntheseroute, die in dieser Arbeit beschrieben wird, abgeschätzt.
- [36] F. Reiß, A. Schulz, A. Villinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 261-271.
- [37] T. Küppers, *Beiträge zur Chemie der schwach koordinierenden Anionen [B(CN)₄]⁻, und [1-R-CB₁₁F₁₁] mit R = H, C₂H₅*, Dissertation, Lehrstuhl für Anorganische Chemie Fachbereich C – Mathematik und Naturwissenschaften, Bergische Universität Wuppertal, **2007**.
- [38] S. G. Lias, J. F. Liebman, R. D. Levin, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1984**, *13*, 695-808.
- [39] C.-H. Ottosson, K. J. Szabó, D. Cremer, *Organometallics*, **1997**, *16*, 2377-2385.
- [40] W. H. Knoth, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1274-1275.
- [41] K. Shelly, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3117-3118.
- [42] Z. Xie, J. Manning, R. W. Reed, R. Mathur, P. D. W. Boyd, A. Benesi, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2922-2928.
- [43] D. Stasko, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1148-1149.
- [44] G. B. Dunks, K. Palmer-Ordonez, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1514-1516.
- [45] G. J. Gainsford, T. Kemmitt, C. Higham, *Acta Cryst.* **2008**, *E64*, i24-i25.
- [46] T. D. Getman, J. A. Krause, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2399-2400.
- [47] O. Volkov, K. Radacki, R. Ll. Thomas, N. P. Rath, L. Barton, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 2736-2744.

-
- [48] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441-451.
- [49] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5806-5812.
- [50] A. Franken, B. T. King, J. Rudolph, P. Rao, B. C. Noll, J. Michl, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2001**, *66*, 1238-1249.
- [51] T. Küppers, E. Bernhardt, R. Eujen, H. Willner, C. W. Lehmann, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6462-6465.
- [52] A. Rifat, N. J. Patmore, M. F. Mahon, A. S. Weller, *Organometallics* **2002**, *21*, 2856-2865.
- [53] A. M. Romerosa, *Thermochimica Acta* **1993**, *217*, 123-128.
- [54] E. L. Muetterties, J. H. Balthis, Y. T. Chia, W. H. Knoth, H. C. Miller, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 444-451.
- [55] C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 121-128.
- [56] W. Gu, B. J. McCulloch, J. H. Reibenspies, O. V. Ozerov, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2820-2822.
- [57] Z. Xie, C.-W. Tsang, E. T.-P. Sze, Q. Yang, D. T. W. Chan, T. C. W. Mak, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6444-6451.
- [58] D. G. Anderson, D. W. H. Rankin, H. E. Roberston, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, *1*, 161-164.
- [59] Fabian Reiß, Unveröffentlichte Ergebnisse, Universität Rostock.
- [60] S. P. Hoffmann, T. Kato, F. S. Tham, C. A. Reed, *Chem. Commun.* **2006**, 767-769.
- [61] D. G. Anderson, G. A. Forsyth, D. W. H. Rankin, *J. Mol. Struct.* **1990**, *221*, 45-55.
- [62] E. Parkes, J. D. Woolins, *Inorg. Syn.* **1989**, *25*, 48-49.
- [63] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* 102. Aufl., Walter de Gruyter Berlin New York, **2007**.
- [64] W. C. Clegg, O. Glemser, K. Harms, G. Hartmann, R. Mews, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **1980**, *B37*, 548-552.
- [65] K. Schwetlick, H. Becker, G. Domschke, E. Fanghänel, M. Fischer, K. Gewalt, R. Mayer, D. Pavel, H. Schmidt, *Organikum-Organisch-chemisches Grundpraktikum*, Johann Ambrosius Barth Verlag, **1996**.
- [66] C. B. Fischer, S. Xu, H. Zipse, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5779-5784.

-
- [67] E. H. Amonoo-Neizer, R. A. Shaw, D. O. Skolvin, B. C. Smith, *Inorg. Syn.* **1989**, 8, 19-22.
- [68] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97: Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany **1997**.
- [69] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97: Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany **1997**.
- [70] G. M. Sheldrick, *SADABS. Version 2*. University of Göttingen, Germany **2004**.
- [71] R. K. Harris, B. J. Kimber, *J. Magn. Reson.* **1975**, 17, 174–188.
- [72] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menzes, P. Granger, R. E. Hoffman, K. W. Zilm, *Pure Appl. Chem.* **2008**, 80, 59–84.
- [73] *Gaussian09*, Revision C.01, 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, G. Zheng, J. L. 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, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. 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, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2010**.
- [74] a) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865-3868; b) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 1396; c) C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 6158-6169.
- [75] T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 1007-1023.
- [76] D. E. Woon, T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 1358-1371.