

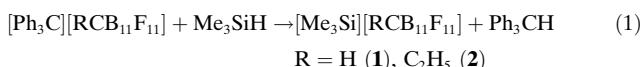
[Me₃Si][RCB₁₁F₁₁] – Synthese und Eigenschaften**

Torsten Küppers, Eduard Bernhardt, Reint Eujen, Helge Willner* und Christian W. Lehmann*

Professor Neil Bartlett zum 75. Geburtstag gewidmet

Zur Erzeugung und Stabilisierung elektrophiler Kationen werden Salze mit chemisch robusten, schwach koordinierenden Anionen oder entsprechende Lewis-Supersäuren benötigt. Zu den gegen Fluoridionen-Abstraktion beständigen schwach koordinierenden Anionen gehören die *closo*-Carborate [RCB₁₁F₁₁]⁻ mit R = H, Alkyl, F.^[1] Salze der Stammverbindung wurden bereits 1967 hergestellt^[2,3] und die fluorierten Derivate 30 Jahre später.^[4] Das [CH₃CB₁₁F₁₁]⁻-Anion ist so inert, dass es sogar das extrem elektrophile Kation [Al(CH₃)₂]⁺ zu stabilisieren vermag.^[5] Obwohl dieses erste Salz eines Dimethylaluminium-Kations von besonderem Interesse ist, wurden bisher keine strukturellen oder spektroskopischen Daten mitgeteilt.

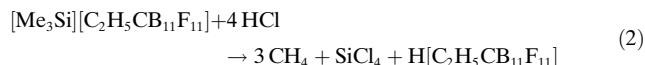
Trimethylsilylverbindungen, Me₃SiX, sind gute Reagenzien zum Austausch der Gruppe X gegen Fluorid oder Chlorid, da sich Me₃SiF und Me₃SiCl schnell bilden und zudem leichtflüchtig sind. Mit der Me₃Si-Gruppe, gebunden an ein schwach koordinierendes Anion als Reagens, sollten neue elektrophile Kationen in kondensierter Phase zugänglich werden. Nachfolgend berichten wir über die Synthese und die Eigenschaften von [Me₃Si][RCB₁₁F₁₁] (R = H (**1**), C₂H₅ (**2**)). Beide Verbindungen werden im letzten Reaktionsschritt durch Umsetzung der Triphenylmethyl-Salze mit Me₃SiH^[6] als Reagens und Lösungsmittel entsprechend Gleichung (1) erhalten.



Die beiden farblosen, hydrolyseempfindlichen Me₃Si-

Verbindungen (IR- und Raman-Spektren: Abbildungen S1 und S2 in den Hintergrundinformationen) lassen sich leicht durch Sublimation im Vakuum ($p < 10^{-2}$ mbar) bei 100 bis 110°C reinigen. Laut Differentialkalorimetrie (DSC) geht [Me₃Si][C₂H₅CB₁₁F₁₁] (**2**) eine endotherme Phasenumwandlung bei 65°C ein, bei der die Kristalle transparent werden, und weist einen Schmelzpunkt von 75°C auf. Ab 220°C tritt eine stark exotherme Zersetzung unter Gasentwicklung auf (DSC: Abbildung S3 in den Hintergrundinformationen). Die gasförmigen Produkte bestehen aus CH₄, SiF₄ und weiteren bisher noch nicht identifizierten Verbindungen. [Me₃Si][HCB₁₁F₁₁] (**1**) weist ebenfalls eine Phasenumwandlung bei 95°C auf (die in Bezug auf den Schmelzvorgang weniger endotherm ist), schmilzt unzersetzt bei 125°C und ist bis 215°C thermisch stabil (stark exotherme Zersetzung, DSC: Abbildung S4 in den Hintergrundinformationen).

Um festzustellen, ob es sich bei **1** und **2** um molekulare Addukte oder um Salze handelt, wurde die Leitfähigkeit von [Me₃Si][C₂H₅CB₁₁F₁₁] (**2**) in einer kleinen Messzelle (Abbildung S5 in den Hintergrundinformationen) unter Argon bestimmt. Für die Schmelze bei 90°C ergibt sich eine Leitfähigkeit von 2.5 mS cm⁻¹. Eine einmolare Lösung in CH₃CN bei Raumtemperatur zeigt ebenfalls einen Wert von 2.5 mS cm⁻¹. Mit diesem Wert liegt [Me₃Si][C₂H₅CB₁₁F₁₁] (**2**) im typischen Bereich für ionische Flüssigkeiten mit Leitfähigkeiten zwischen 1.5 und 8 mS cm⁻¹^[7] und ist, wegen des Schmelzpunktes deutlich unterhalb von 100°C,^[8] als ionische Flüssigkeit einzustufen. Im Unterschied zu den meist reaktionsträgen ionischen Flüssigkeiten ist **2** außerordentlich reaktiv. So reagiert das [Me₃Si]⁺-Ion mit HCl-Gas bei Raumtemperatur schnell und quantitativ nach Gleichung (2) zur freien Säure (IR- und Raman-Spektrum sowie IR-Gasspektren der gasförmigen Reaktionsprodukte: Abbildungen S6 und S7 in den Hintergrundinformationen).



Die Bildung von CH₄ und SiCl₄ ist bemerkenswert, denn im Unterschied zur Reaktion (2) bilden sich bei Umsetzung des Addukts Me₃SiNCB(CN)₃ mit HCl ausschließlich Me₃SiCl und H[B(CN)₄].^[9] Die entstandene neue Säure H[C₂H₅CB₁₁F₁₁] löst sich gut in (CD₃)₂O. Das verbreiterte ¹H-NMR-Signal bei 15.3 ppm spricht für eine hohe Säurestärke. Im IR-Spektrum (Vergleich der IR-Spektren der Cs⁺-, H⁺- und [H(H₂O)_x]⁺-Salze von [C₂H₅CB₁₁F₁₁]⁻: Abbildung S8 in den Hintergrundinformationen) sind neben veränderten Anionenbanden breite intensive Absorptionen bei 1705, 1620 und 920 cm⁻¹ zu erkennen. Dieses Spektrum weist, wie auch der relativ hohe Schmelzpunkt von 185°C (unter Zerset-

[*] Dipl.-Chem. T. Küppers, Dr. E. Bernhardt, Prof. Dr. R. Eujen, Prof. Dr. H. Willner

Fachbereich C – Anorganische Chemie

Bergische Universität Wuppertal

Gaußstraße 20, 42119 Wuppertal (Deutschland)

Fax: (+49) 202-439-3053

E-Mail: willner@uni-wuppertal.de

Homepage: <http://www2.uni-wuppertal.de/FB9/ac/willner/>

Dr. C. W. Lehmann

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung

Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)

Fax: (+49) 208-306-2989

E-Mail: lehmann@mpi-muelheim.mpg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Firma Merck KGaA, Darmstadt, finanziell unterstützt. Dr. J. Geier danken wir für die DFT-Rechnungen und A. Dreier sowie Dr. R. Goddard für die Hilfe bei den Einkristallstrukturanalysen. R = H, C₂H₅.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

zung), auf eine Vernetzung der Anionen über Wasserstoffbrücken hin.

Seit zwei Jahrzehnten sind Silyl-Kationen Gegenstand von zahlreichen spektroskopischen und Strukturuntersuchungen.^[10–13] Als Maß für den Kationencharakter werden dabei der C-Si-C-Bindungswinkel oder die Abweichung von der SiC₃-Planarität sowie die Verschiebung des ²⁹Si-NMR-Signals zu höheren Frequenzen angesehen. Nahezu planare Silyl-Kationen wurden bisher nur bei Salzen mit schwach koordinierenden Anionen und sterisch anspruchsvollen Substituenten am Silicium (z.B. Mesityl)^[13] beobachtet. Um den Einfluss der Koordination von Lösungsmittelmolekülen am Silyl-Kation zu vermeiden, wurden auch Festkörper-²⁹Si-CPMAS-NMR-Messungen ausgeführt.^[6,10–13] Salzschmelzen oder ionische Flüssigkeiten mit Silyl-Kationen, in denen wegen der isotropen Kation-/Anion-Wechselwirkungen planare Silyl-Kationen vorliegen sollten, wurden bisher nicht untersucht. Der niedrige Schmelzpunkt von [Me₃Si][C₂H₅CB₁₁F₁₁] (**2**) ermöglicht daher eine vollständige NMR-spektroskopische Charakterisierung des [Me₃Si]⁺-Ions bei 90°C in flüssiger Phase ohne Verwendung eines Lösungsmittels. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle 1 den berechneten sowie den Literaturdaten^[14] gegenübergestellt.

Verglichen mit den für [Me₃Si][B(C₆F₅)₄] (84.8 ppm)^[6] und [Me₃Si-H-SiMe₃][HCB₁₁Cl₁₁] (85.4 und 82.2 ppm)^[15] mit CPMAS-NMR-Spektroskopie ermittelten $\delta(^{29}\text{Si})$ -Werten ist der Si-Kern von **2** mit $\delta(^{29}\text{Si}) = 138$ ppm deutlich entschirmt, erreicht aber bei Weitem nicht den für das freie Kation berechneten Wert von ca. 400 ppm. Die zum Vergleich für TMS und Trimethylsilylhalogenide durchgeführten Rechnungen^[16] geben die experimentellen Trends wieder, machen jedoch deutlich, dass die Abschirmung des planar koordinierten Si-Atoms im freien Kation durch eine extreme Anisotropie gekennzeichnet ist. Um die experimentellen Verhältnisse möglichst realistisch zu modellieren, wurde ein HF-Molekül über dem Si-Atom mit dem durch die Strukturanalyse ermittelten Si-F-Abstand von 190 pm fixiert. Obwohl die Strukturparameter sich kaum ändern, sinkt die chemische Verschiebung auf etwa 200 ppm, wobei sich die berechnete Anisotropie von 469 auf 175 ppm verringert.

Das [Me₃Si]⁺-Ion eignet sich also bestens dazu, das Koordinationsvermögen von schwach koordinierenden Anionen zu bewerten. Beim Silyl-Kation mit den sterisch anspruchsvollen Mesityl-Liganden werden dagegen die interionischen Wechselwirkungen nivelliert. Unabhängig von der Art des schwach koordinierenden Gegenions, [B-(C₆F₅)₄]⁻^[17] oder [HCB₁₁Me₃Br₆]⁻^[13] sowie in Toluol^[6] betragen die $\delta(^{29}\text{Si})$ -Werte ca. 225 ppm.

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Verschiebungen von [Me₃Si][C₂H₅CB₁₁F₁₁] (**2**) befinden sich mit 0.9 ppm (Referenz CH₃-Gruppe des Anions bei 1.24 ppm in CD₃CN bei Raumtemperatur) bzw. -2.6 ppm in einem für eine Trimethylsilyl-Gruppe normalen Bereich. Überraschend ist die relativ kleine $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ -Kopplung von 53 Hz. Die Rechnungen bestätigen, dass der Wert durch den Fermi-Kontakt(FC)-Term dominiert wird, der im freien Kation jedoch kleiner als in TMS ist, und zusätzlich noch durch einen signifikanten

Tabelle 1: Experimentelle und berechnete NMR-Parameter von Trimethylsilyl-Spezies.^[a]

Parameter ^[b]	Me ₄ Si ^[c]	Me ₃ SiCl ^[c]	Me ₃ SiF ^[c]	[Me ₃ Si] ⁺	[Me ₃ Si] ⁺ ...FH 2 ^[d]
$\sigma(^{29}\text{Si}) \perp$	329	279	277	-231	71
$\sigma(^{29}\text{Si}) \parallel$	329	307	320	237	246
$\delta(^{29}\text{Si})$	0.0	40.4	37.3	404	200
$\delta(^{29}\text{Si}) \text{ exp.}$	0.0	30.3	32.0		138
$\delta(^{13}\text{C})$	0.0	4.3	0.4	14.9	4.7
$\delta(^{13}\text{C}) \text{ exp.}$	0.0	3.4	-0.3		-2.6 ^[e]
$^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$	-43.5	-49.4	-52.8	-31.4	-45.4
$^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}) \text{ (FC)}$	-44.0	-50.7	-54.1	-37.9	-49.2
$ ^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}) \text{ exp.}$	51.0	57.7	60.5		53

[a] Abschirmung σ und chemische Verschiebung δ in ppm, Kopplungskonstante J in Hz. [b] Berechnete Werte aus Lit. [16], GIAO-B3LYP/6-311++G(2d,2p), FC= Fermi-Kontakt-Term. [c] Experimentelle Werte aus Lit. [14]. [d] Diese Arbeit, Messstemperatur 90°C. [e] Referenz DMSO (ext.) bei 39.5 ppm. Anion: $\delta(^{13}\text{C})$: 7.1 (CH₃), 13.6 (CH₂), 24.6 ppm (CB₁₁); Kation: $\delta(^1\text{H})$: 0.9 ppm.

negativen paramagnetischen Spin-Bahn-Term verringert wird. Im HF-komplexierten Kation ist der FC-Term deutlich größer, sodass der berechnete $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ -Wert ebenso wie der experimentelle Wert zwischen denen von TMS und Trimethylsilylchlorid liegt.

Der verhältnismäßig hohe Dampfdruck der beiden neuen Silylsalze ermöglichte das Züchten von Einkristallen in evakuierten verschlossenen Gefäßen bei 85°C (**1**) und 70°C (**2**). Einkristalle, die sich für eine Strukturanalyse durch Röntgenstrahlbeugung eigneten, wurden in einer Trockenbox in wasserfreiem perfluoriertem Polyether unter dem Mikroskop ausgesucht und bei 100 K vermessen. Modelle der jeweiligen Formeleinheiten [Me₃Si][C₂H₅CB₁₁F₁₁] (**2**)^[18] und [Me₃Si][HCB₁₁F₁₁] (**1**)^[19] sind in den Abbildungen 1 und 2 wiedergegeben. Die Me₃Si-Einheiten sind in beiden Fällen an einem *meta*-Fluoratom (relativ zum Gerüstkohlenstoff) koordiniert, obwohl die Ladungsdichte an der *para*-Position höher sein sollte. Dieses unerwartete Verhalten ist vermutlich auf Packungseffekte zurückzuführen. Bei der einzigen direkt vergleichbare Verbindung, [iPr₃Si][C₂H₅CB₁₁F₁₁], ist das Kation in der *para*-Position koordiniert.^[5] Aber auch hierfür werden

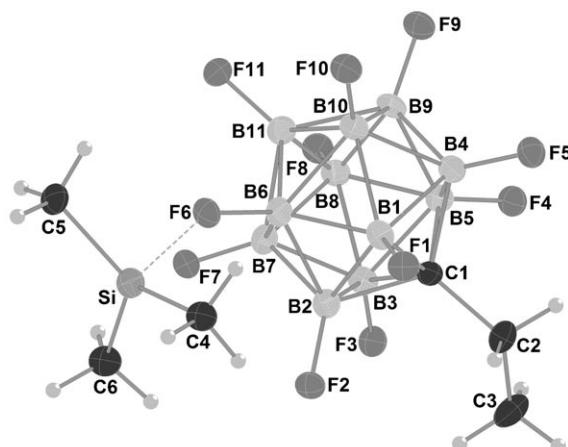


Abbildung 1: Atomanordnung in der asymmetrischen Einheit von [Me₃Si][C₂H₅CB₁₁F₁₁] (**2**). Schwingungsellipsoide entsprechen 25 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

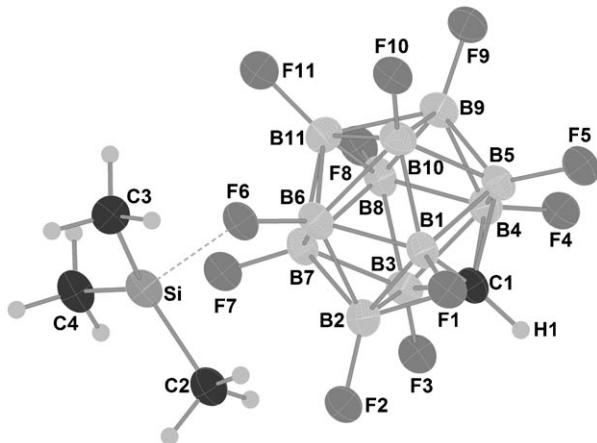


Abbildung 2. Atomanordnung in der asymmetrischen Einheit von $[\text{Me}_3\text{Si}][\text{HCB}_{11}\text{F}_{11}]$ (**1**); Schwingungsellipsoide entsprechen 25 % Aufenthalts wahrscheinlichkeit.

in der Literatur keine strukturellen und spektroskopischen Daten angegeben.

Das $[\text{SiMe}_3]^+$ -Ion in **1** und **2** weist trotz der unterschiedlichen Kristallpackungen nahezu identische intramolekulare Bindungslängen und Abstände auf (Tabelle 2). Wenngleich das Trimethylsilyl-Kation auch in **1** und **2** nicht völlig planar

genden Seite schwach an das Silyl-Kation koordinierenden Carborat-Anions, ist nicht zu beobachten. Auch der Carborat-Käfig zeigt keine systematische Verzerrung infolge der Si···F-Kontakte.

Experimentelles

1 und **2** wurden in sechs bzw. sieben Schritten mit mehreren Umsalzungen zur Reinigung der Zwischenprodukte synthetisiert. Die kommerziell erhältlichen Chemikalien wurden ohne vorherige Reinigung verwendet, die Lösungsmittel wurden wasserfrei bezogen. Sämtliche Umsetzungen wurden entweder unter trockenem Stickstoff 5.0 (Air Liquide) in einer Schlenk-Apparatur oder in einer Trockenbox (M. Braun, Argon 5.0 (Air Liquide); $\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2 < 1 \text{ ppm}$) vorgenommen.

$\text{Cs}[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]$: 20.0 g (0.1 mol) $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}][\text{B}_{11}\text{H}_{14}]$ wurden ausgehend von $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$ (Fluka, BF_3 -Gehalt ca. 48 %) und NaBH_4 (Fluka, $\geq 98 \%$) nach Literaturangaben^[22, 23] hergestellt und mit 29.1 g (1.21 mol) NaH (Fluka, ca. 60 %; vor Gebrauch mit *n*-Pentan gewaschen) in 200 mL Dimethoxyethan bei 0 °C zu $\text{Na}_2[\text{B}_{11}\text{H}_{13}]$ umgesetzt.^[24] Nach Entfernen von $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ und Dimethoxyethan im Vakuum wurde der Rückstand erneut in 400 mL Dimethoxyethan suspendiert, bei 0 °C mit 30 mL (0.37 mol) CHCl_3 versetzt und anschließend langsam mit 125 mL *n*-Butanol unter H_2 -Entwicklung unter anderem zu $\text{Na}[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]$ umgesetzt.^[24] Nach Zugabe von 1 L Wasser wurden die organischen Phasen am Rotationsverdampfer entfernt, und das Produktgemisch wurde mit 10.0 g (0.10 mol) $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{HCl}$ (Fluka, $\geq 98 \%$) als $[\text{Me}_3\text{NH}]^+$ -Salz gefällt. Zur Abtrennung des nichtumgesetzten $[\text{B}_{11}\text{H}_{14}]^-$ wurde das Salz mit 200 g 20-proz. KOH-Lösung deprotoniert und das $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$ -Salz dreimal mit je 150 mL Et_2O extrahiert. Die Etherphase wurde vollständig eingeengt und das Produkt erneut aus wässriger Lösung als $[\text{Me}_3\text{NH}]^+$ -Salz gefällt und anschließend mit zwei Äquivalenten $\text{CsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Fluka, $\geq 95 \%$) in 30 mL H_2O umgesetzt. Nach vollständiger Trocknung und Extraktion mit Diethylether (3 × 50 mL) wurden 2.09 g (7.6 mmol) reines $\text{Cs}[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]$ erhalten (7.6 % Ausbeute).

$\text{Cs}[\text{RCB}_{11}\text{F}_{11}]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{C}_2\text{H}_5$): $\text{Cs}[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]$ wurde in Anlehnung an eine Literatursynthese fluoriert.^[5] Dazu wurden 4.14 g (15.0 mmol) $\text{Cs}[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]$ in einen 250-mL-PFA-Kolben mit 25 mL wasserfreier Flusssäure bei 45 °C innerhalb eines Tages vorfluoriert. Die Suspension wurde bei -78 °C unter kräftigem Rühren langsam (0.2 mmol pro Minute) mit Fluor (Solvay) umgesetzt. Nach dem Aufbau eines F_2 -Drucks im Kolben von ca. 1 bar erfolgte die weitere Reaktion bei Raumtemperatur. Die Prozedur wurde so lange wiederholt, bis die Suspension kein Fluor mehr aufnahm. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile wurde das Produkt in 50 mL CH_3CN aufgenommen, filtriert, eingeengt, in 200 mL Wasser gelöst und mit $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{HCl}$ gefällt. Ausbeute: 4.80 g (12.0 mmol) $[\text{Me}_3\text{NH}][\text{HCB}_{11}\text{F}_{11}]$ (80 %). Die anschließende Umsalzung mit wässriger CsOH -Lösung (2 Äquiv.) zum Cs^+ -Salz und Extraktion mit Et_2O (3 × 50 mL) ergab eine Ausbeute von rund 60 %. Die Alkylierung von $[\text{Me}_3\text{NH}][\text{HCB}_{11}\text{F}_{11}]$ zu $\text{Cs}[\text{C}_2\text{H}_5\text{CB}_{11}\text{F}_{11}]$ erfolgt nach Literaturangaben^[5] mit einer Ausbeute von ca. 75 %.

$[\text{Ph}_3\text{C}][\text{RCB}_{11}\text{F}_{11}]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{C}_2\text{H}_5$): In einer Trockenbox wurden 3.23 g (6.8 mmol) $\text{Cs}[\text{HCB}_{11}\text{F}_{11}]$ und 2.54 g (7.9 mmol) Ph_3CBr (Aldrich, 98 %) in eine spezielle Filterapparatur (Abbildung S9 in den Hintergrundinformationen) eingefüllt. Nach Aufkondensieren von 30 mL CH_2Cl_2 wurde die Suspension zwei Tage bei Raumtem-

Tabelle 2: Vergleich ausgewählter Bindungsparameter von Me_3Si -Baueinheiten.

Verbindung	Winkelsumme C-Si-C [°]	Abweichung von der Planarität [Å] ^[a]	mittl. Abstand Si-C [Å]	Abstand Si-X [Å]	X
$[\text{Me}_3\text{Si}][\text{HCB}_{11}\text{F}_{11}]^{[b]}$	354.4(3)	0.250	1.821(7)	1.901(4)	F
$[\text{Me}_3\text{Si}][\text{C}_2\text{H}_5\text{CB}_{11}\text{F}_{11}]^{[b]}$	354.4(3)	0.253	1.823(5)	1.878(3)	F
$[\text{Me}_3\text{Si}-\text{H}-\text{SiMe}_3][\text{HCB}_{11}\text{Cl}_{11}]^{[c]}$	350.1(7)	0.339	1.839(1)	1.62(2)	H
	349.9(6)	0.341	1.838(1)	1.60(2)	H
$\text{Me}_3\text{SiNCB}(\text{CN})_2\text{F}^{[d]}$	349.9(1)	0.341	1.835(2)	1.872(2)	N
$\text{Me}_3\text{SiF}^{[e]}$	334.5(2)	0.551	1.848(1)	1.600(1)	F

[a] Abstand des Si-Atoms zur Ebene der drei Methyl-C-Atome im Me_3Si -Fragment. [b] Diese Arbeit. [c] Lit. [15]. [d] Lit. [20]. [e] Lit. [21].

ist, erreicht die Summe der drei C-Si-C-Winkel mit 354.4(3)° einen deutlich größeren Wert als bei den ebenfalls aufgeführten Me_3Si -Addukten. Eine genauere Betrachtung der intermolekularen Kontakte zeigt, dass das Si-Atom in **1** und **2** neben dem kleinen Si···F-Abstand von 1.878(3) bzw. 1.901(4) Å einen zweiten Si···F-Kontakt zu einem weiteren Carborat-Anion an der gegenüberliegenden Seite bildet, der nur 2.922(4) Å im Fall des $[\text{C}_2\text{H}_5\text{CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$ -Anions und sogar nur 2.796(5) Å für das $[\text{HCB}_{11}\text{F}_{11}]^-$ -Anion beträgt und damit deutlich kürzer ist als übliche Si···F-Abstände mit Abständen zwischen 3.2 und 3.6 Å. Die Summe der beiden Si···F-Abstände für jedes Silyl-Kation ist innerhalb von 0.1 Å gleich. Ebenfalls vorhandene F···HCH₂Si-Kontakte auf der Rückseite des Kations schirmen das zentrale Siliciumatom jedoch nicht ab. Ein Vergleich der B-F-Abstände in den beiden Käfigen zeigt, dass die koordinierende B-F-Bindung signifikant länger ist (um 0.085(8) bzw. 0.103(6) Å) als die übrigen B-F-Bindungen (1.37(2) bzw. 1.37(1) Å). Eine solche Verlängerung der B-F-Bindung des zweiten, auf der gegenüberlie-

peratur gerührt, anschließend filtriert und mehrfach mit 30 mL CH_2Cl_2 gewaschen, die immer wieder vom Filtrat auf den Rückstand zurückkondensiert wurden. Nach vollständiger Extraktion wurde das Filtrat bis zur Trockne eingeengt und mit 30 mL *n*-Pantan extrahiert, um überschüssiges Ph_3CBr abzutrennen. Es wurden 1.17 g zitronengelbes $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{HCB}_{11}\text{F}_{11}]$ (2.0 mmol, 30%) erhalten. Die analoge Umsetzung von $\text{Cs}[\text{C}_2\text{H}_5\text{CB}_{11}\text{F}_{11}]$ verlief quantitativ.

$[\text{Me}_3\text{Si}][\text{RCB}_{11}\text{F}_{11}]$ ($\text{R} = \text{H}$ (**1**), C_2H_5 (**2**)): Im letzten Reaktionsschritt wurden die Trityl-Salze in der Filterapparatur mit 10 mL Me_3SiH als Reaktant und Lösungsmittel quantitativ zu den Silyl-Salzen **1** und **2** umgesetzt. Ph_3CH wurde durch mehrmaliges Zurückkondensieren des Me_3SiH und Filtern abgetrennt. Zur Reinigung wurden die Silyl-Verbindungen abschließend bei 110°C im Vakuum ($p < 10^{-2}$ mbar) sublimiert.

Eigene Einkristalle für die Strukturbestimmung durch Röntgenstrahlbeugung wurden durch Sublimation in abgeschmolzenen Glasampullen erhalten. Dazu wurden einige mg Substanz in einem Glasrohr (6 × 1 mm) im Hochvakuum eingeschmolzen und im Ölbad bei 85°C (**1**) oder 70°C (**2**) einige Tage temperiert. Dabei schieden sich kleine, farblose Kristalle an den kälteren Bereichen der Glasampullen ab.

$\text{H}[\text{RCB}_{11}\text{F}_{11}]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{C}_2\text{H}_5$): In einer Trockenbox wurden 106 mg (0.24 mmol) sublimiertes $[\text{Me}_3\text{Si}][\text{C}_2\text{H}_5\text{CB}_{11}\text{F}_{11}]$ (**2**) in ein zylindrisches Reaktionsgefäß ($V = 2.5$ mL), versehen mit einem rotationssymmetrischen PTFE-Ventil (VNMR/10, J. Young),^[25] eingefüllt. Nach Aufkondensieren von 0.8 mmol wasserfreiem HCl-Gas und Erwärmen auf Raumtemperatur wurde ein verklumpter Feststoff erhalten. Von den gasförmigen Produkten wurde nach 15 Stunden Reaktionszeit ein IR-Spektrum aufgenommen (Abbildung S7 in den Hintergrundinformationen). Neben wenig HCl-Gas wurden ausschließlich CH_4 und SiCl_4 im Molverhältnis 3:1 identifiziert, wie durch ein Referenzspektrum einer entsprechenden Mischung belegt werden konnte. Das verklumpte Reaktionsprodukt ließ sich durch Schütteln mit ca. 0.5 mL flüssigem wasserfreiem HCl bei -55°C auflösen und von der Glaswandung ablösen. Nach einigen Minuten wurde das HCl bei -55°C abgepumpt, der Reaktor auf Raumtemperatur erwärmt und evakuiert. Der nun fein verteilte Rückstand wurde nochmals mit 0.8 mmol HCl-Gas 5 Stunden bei Raumtemperatur behandelt. Nach dem Entfernen der flüchtigen Produkte verblieben 89 mg (0.24 mmol) beigebarenes $\text{H}[\text{C}_2\text{H}_5\text{CB}_{11}\text{F}_{11}]$ in quantitativer Ausbeute. Analog wurde $\text{H}[\text{HCB}_{11}\text{F}_{11}]$ durch Umsetzung von **1** mit HCl-Gas erhalten.

Eingegangen am 15. März 2007,
veränderte Fassung am 2. Mai 2007
Online veröffentlicht am 20. Juli 2007

Stichwörter: Borcluster · Carborane · Ionische Flüssigkeiten · Silyl-Kationen · Strukturaufklärung

- [1] M. Finze, E. Bernhardt, M. Zähres, H. Willner, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 490–505.
- [2] W. H. Knoth, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1274–1275.
- [3] W. H. Knoth, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 598–605.
- [4] S. V. Ivanov, J. J. Rockwell, O. G. Polyakov, C. M. Gaudinski, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4224–4225.
- [5] S. H. Strauss, S. V. Ivanov (Colorado State University Research Foundation, Fort Collins, CO), WO 02/36557A2, **2002**.
- [6] J. B. Lambert, S. Zhang, S. M. Ciro, *Organometallics* **1994**, *13*, 2430–2443.

- [7] N. V. Ignat'ev, U. Welz-Biermann, A. Kucheryna, G. Bissky, H. Willner, *J. Fluorine Chem.* **2005**, *126*, 1150–1159.
- [8] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3926–3945; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772–3789.
- [9] T. Küppers, E. Bernhardt, C. W. Lehmann, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [10] J. B. Lambert, L. Kania, S. Zhang, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1191–1201.
- [11] 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.
- [12] C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 325–332.
- [13] K.-C. Kim, C. A. Reed, D. W. Elliott, L. J. Mueller, F. Tham, L. Lin, J. B. Lambert, *Science* **2002**, *297*, 825–827.
- [14] R. K. Harris, B. J. Kimber, *J. Magn. Reson.* **1975**, *17*, 174–188.
- [15] S. P. Hoffmann, T. Kato, F. S. Tham, C. A. Reed, *Chem. Commun.* **2006**, 767–769.
- [16] Gaussian 03 (Revision B.04): M. J. Frisch et al., siehe Hintergrundinformationen.
- [17] J. B. Lambert, Y. Zhao, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 389–391; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 400–401.
- [18] Kristallstrukturanalyse von $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}][\text{C}_2\text{H}_5\text{CB}_{11}\text{F}_{11}]$ (**2**): $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{B}_{11}\text{F}_{11}\text{Si}$, Bruker AXS Proteum2, $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$), Messtemperatur 100 K. Farblose Kristalle, erhalten durch Sublimation bei 70°C, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 7.384(1)$, $b = 25.491(4)$, $c = 10.037(1) \text{ \AA}$, $\beta = 110.063(2)^\circ$, $V = 1774.6(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.655 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Cu}_{\text{K}\alpha}) = 2.131 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 872$, 16057 gemessene Reflexe ($3.47^\circ \leq \theta \leq 64.71^\circ$). Integration mit Proteum2/SAINT (V7.23A, 1997–2005 Bruker Analytical X-ray Systems), Strukturlösung mit Direkten Methoden und Kristallstrukturverfeinerung auf F^2 basierend mit 2888 unabhängigen Reflexen (1275 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$), 262 Variablen, 0 Restraints (SHELXS-97). Alle Atome (außer Wasserstoffatomen) wurden anisotrop verfeinert. $R1 = 0.0666$ ($I > 2\sigma(I)$).
- [19] Kristallstrukturanalyse von $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}][\text{HCB}_{11}\text{F}_{11}]$ (**1**): $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{B}_{11}\text{F}_{11}\text{Si}$, Bruker AXS Proteum2, $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$), Messtemperatur 100 K. Farblose Kristalle, erhalten durch Sublimation bei 85°C, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 11.923(3)$, $b = 7.611(2)$, $c = 17.945(4) \text{ \AA}$, $\beta = 103.487(2)^\circ$, $V = 1583.6(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.737 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Cu}_{\text{K}\alpha}) = 2.342 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 808$, 14184 gemessene Reflexe ($3.81^\circ \leq \theta \leq 65.32^\circ$). Integration mit Proteum2/SAINT, Strukturlösung mit Direkten Methoden und Kristallstrukturverfeinerung auf F^2 basierend auf 2658 unabhängigen Reflexen (960 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$), 249 Variablen (SHELXS-97). Alle Atome (außer Wasserstoffatomen) wurden anisotrop verfeinert. $R1 = 0.0726$ ($I > 2\sigma(I)$). CCDC-638665 (**2**) und -638666 (**1**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [20] E. Bernhardt, M. Berkei, H. Willner, M. Schürmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 677–685.
- [21] B. Rempfer, H. Oberhammer, N. Auner, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3893–3897.
- [22] G. B. Dunks, K. Palmer-Ordonez, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1514–1516.
- [23] G. B. Dunks, K. Barker, E. Hedaya, C. Hefner, K. Palmer-Ordonez, P. Remec, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1692–1697.
- [24] A. Franken, B. T. King, J. Rudolph, P. Rao, B. C. Noll, J. Michl, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2001**, *66*, 1238–1249.
- [25] W. Gomblér, H. Willner, *Int. Lab.* **1984**, *14*, 84.