

Universität
Rostock



Traditio et Innovatio

Protonierung, Silylierung und Lewis- Addukte planarer, cyanidbasierter Pseudohalogenide

Kumulative Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von Jonas Surkau, geboren am 02.11.1996 in Ratzeburg

Rostock, 11.09.2024

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2021 bis September 2024 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, Universität Rostock, Institut für Chemie
2. Gutachter: Prof. Dr. Carsten von Hänisch, Philipps-Universität Marburg, Institut für Chemie
3. Gutachter: Prof. Dr. Konstantin Karaghiosoff, Ludwig-Maximilians-Universität München, Department Chemie

Datum der Einreichung: 11.09.2024

Datum der Verteidigung: 07.01.2025

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.

Aus Datenschutzgründen enthält diese Erklärung keine Originalunterschrift

Danksagungen

Mein ganz besonderer Dank gilt **Prof. Dr. Axel Schulz** für seine dauernde Unterstützung und die „offene Tür“ bei allen Fragen und Herausforderungen. Ich bedanke mich, dass er mir dieses herausfordernde und gleichzeitig sehr spannende Thema anvertraut, mir – wann immer nötig – den Rücken gestärkt und gleichzeitig große wissenschaftliche Freiheit eingeräumt hat. Die konstruktiven, wertschätzenden und unkomplizierten Gespräche schätze ich sehr.

Dr. Jonas Bresien möchte ich für die sehr hilfreichen Diskussionen bei Herausforderungen in der experimentellen Laborarbeit sowie für die Einarbeitung in und die Unterstützung bei quantenchemischen Rechnungen danken.

Mara Elén Rohregger, Sebastian Stork, Alrik Ekkehard Wolfgang Hähnel und Joshua Sorst danke ich für ihre engagierte Arbeit im Rahmen ihrer Abschlussarbeiten beziehungsweise Praktika.

Ich möchte der **Deutschen Forschungsgemeinschaft** für die Finanzierung dieses Promotionsprojekts und dem **HPC-Team** des ITMZ der Universität Rostock für die Bereitstellung und Betreuung der Hochleistungsrechner danken, die für quantenchemische Rechnungen genutzt wurden.

Dr. Dirk Michalik und **Heike Borgwaldt** danke ich für die Durchführung der NMR-spektroskopischen Messungen, ersterem insbesondere für die Tieftemperatur-Messungen sowie die Diskussion der Ergebnisse, denn insbesondere bei der Untersuchung der Tautomerie diverser Verbindungen waren die (2D-)NMR-Spektren oft von großer Bedeutung.

Dr. Alexander Villinger möchte ich für das Lösen und Verfeinern von Einkristallstrukturdaten sowie für die Einweisung in die Verwendung der Stahl-Schlenkline und **Isabel Schicht** für die Einkristallröntgenstrukturanalyse sowie die Einarbeitung in die Durchführung der Messungen danken.

Für die Durchführung der Elementaranalysen sowie die Unterstützung bei allen Fragen bezüglich Infrarotspektroskopie und *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) bedanke ich mich bei **Jana Pittner** und **Angela Weihs**. Für die Massenspektrometrie diverser Proben danke ich **Dr. Marcus Klahn**. Außerdem gilt mein Dank der **Glasbläserei**, der **elektrischen** und **mechanischen Werkstatt**.

Paul Goschnick und **Jana Unger** danke ich für die Unterstützung in allgemeinen Laborangelegenheiten und **Nadja Kohlmann** für die Unterstützung bei organisatorischen und administrativen Dingen, die somit den Arbeitsalltag leichter gemacht haben.

Seit der Anfertigung meiner Bachelor-Arbeit in der Abteilung Anorganische Chemie habe ich viele nette, jederzeit hilfsbereite Kolleginnen und Kollegen kennenlernen dürfen und habe die Zusammenarbeit mit ihnen sehr genossen. Für Rat und Tat in unterschiedlichster Form möchte ich mich bei **Dr. Ronald Wustrack, Dr. Jörg Harloff, Dr. Liesa Eickhoff, Dr. Edgar Zander, Dr. Kevin Bläsing, Dr. Henrik Beer, Peter Fritz, Mirko Rippke** sowie bei den aktuellen und ehemaligen Kolleginnen und Kollegen **Dr. Sebastian Berthold, Cornelius Knuth, Pascal Kramer, Dr. Justin Kröger, Karsten Paul Lüdtke, Leon Ohms, Yannic Pilopp, Jan Rosenboom, Lea Schweidt, Dr. Tim Suhrbier, Dr. Lilian Sophie Szych** und **Leon Maurice Teichmeier** ganz herzlich bedanken.

Ein besonderer Dank gilt meinen **Eltern** und meinen **Freunden**, die über all die Jahre Unterstützung geboten, Geduld und Verständnis gezeigt sowie Halt, Kraft und Zuversicht gegeben haben.

Zusammenfassung

Die Synthese von $\text{HC}(\text{CN})_3$ wurde optimiert und Addukte mit der Lewis-Säure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ gebildet, welche eine Substitutionsreaktion an aromatischen Kohlenwasserstoffen eingingen, deren Reaktionsmechanismus quantenmechanisch untersucht wurde. Aufgrund der thermischen Instabilität des $\text{HC}(\text{CN})_3$ wurde als Alternative Malonodinitril ($\text{H}_2\text{C}(\text{CN})_2$) untersucht, wobei die Lewis-Addukte isoliert wurden.^[1] Der Austausch einer Cyanid-Gruppe des $\text{HC}(\text{CN})_3$ durch eine Acetylgruppe führte zum Enol-Isomer $\text{MeC}(\text{OH})=\text{C}(\text{CN})_2$ anstelle des erwarteten Keto-Isomers $\text{MeC}(\text{O})-\text{CH}(\text{CN})_2$, wobei die Tautomerie theoretisch wie experimentell untersucht wurde.^[2] Die Silylierung der planaren Pseudohalogenide $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ und $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ verknüpft das Konzept der Pseudohalogenide mit dem des „schweren organometallischen Protons“. Während die Protonierung von $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ am zentralen Kohlenstoffatom erfolgte, fand die Silylierung von $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ und $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ an den terminalen Stickstoffatomen statt (Silyl-Tautomerie^[3]). Die dreifache Silylierung des Anions $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ führte zur Bildung des hochsymmetrischen Dikations $[\text{C}(\text{CN}\cdot\text{SiMe}_3)_3]^{2+}$, wobei die Schützung aller Cyanid-Gruppen zu einer höheren thermischen Stabilität führte.^[4]

Summary

The synthesis of $\text{HC}(\text{CN})_3$ was optimized and adducts of the Lewis acid $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ were formed, leading to a substitution reaction on aromatic hydrocarbons. The reaction mechanism was investigated computationally. Due to the thermal instability of $\text{HC}(\text{CN})_3$, malonodinitrile ($\text{H}_2\text{C}(\text{CN})_2$) was investigated as an alternative isolating its Lewis adducts.^[1] The replacement of a cyanide group of $\text{HC}(\text{CN})_3$ by an acetyl group led to the enol isomer $\text{MeC}(\text{OH})=\text{C}(\text{CN})_2$ instead of the expected keto isomer $\text{MeC}(\text{O})-\text{CH}(\text{CN})_2$ and the tautomerism was investigated both theoretically and experimentally.^[2] The silylation of the planar pseudohalides $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ and $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ combines the concepts of pseudohalides and the "heavy organometallic proton". While the protonation of $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ occurred at the central C atom, the silylation of $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ and $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ took place at the terminal N atoms (silyl tautomerism^[3]). The triple silylation of the anion $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ resulted in the formation of the highly symmetric dication $[\text{C}(\text{CN}\cdot\text{SiMe}_3)_3]^{2+}$ increasing the thermal stability by protection of all cyanide groups.^[4]

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation	1
2	Einleitung	3
2.1	Säuren und Basen nach Brønsted und Lewis	3
2.2	Konzept der Pseudohalogenide und ihre planaren Vertreter	7
2.2.1	Konzept der Pseudohalogenide	7
2.2.2	Cyanid-Anion als klassisches, lineares Pseudohalogenidanion	8
2.2.3	Nicht-klassische Pseudohalogenidanionen	9
2.3	Das Trimethylsilylkation $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ als „schweres organometallisches Proton“	12
3	Ergebnisse und Diskussion	15
3.1	Synthese von Pseudohalogenwasserstoffsäuren als Brønsted-Säuren	15
3.2	Bildung von Lewis-Addukten der Brønsted-Säuren	18
3.3	Elektrophile aromatische Substitution	20
3.4	$\text{H}_2\text{C}(\text{CN})_2$ und $\text{Me}(\text{HO})\text{CC}(\text{CN})_2$ anstelle von $\text{HC}(\text{CN})_3$	24
3.5	Silylierung statt Protonierung	30
3.6	Lewis-Addukte und mehrfache Silylierung von $\text{Me}_3\text{Si}[\text{C}(\text{CN})_3]$ und $\text{Me}_3\text{Si}[\text{N}(\text{CN})_2]$	34
4	Zusammenfassung und Ausblick	39
5	Referenzen	41
6	Publikationen	51
6.1	A Lewis Acid Stabilized Ketenimine in an Unusual Variant of the Electrophilic Aromatic Substitution	53
6.2	On the Keto-Enol-Tautomerism of 2-(1-Hydroxyethylidene)malononitrile and Its Lewis Adduct Formation with $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	65
6.3	Tricyanomethane or Dicyanoketenimine – Silylation makes the Difference	73
7	Anhang	81
7.1	Synthese von unpublizierten Verbindungen	81

7.1.1	Arbeitstechnik	81
7.1.2	Analysenmethoden.....	82
7.1.3	Silberdicyanamid $\text{Ag}[\text{N}(\text{CN})_2]$	83
7.1.4	Protonierung von $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$	85
7.1.5	$\text{Me}_3\text{Si}[\text{N}(\text{CN})_2]$	88
7.1.6	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Lewis-Addukt des protonierten Dicyanamids.....	95
7.1.7	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Lewis-Addukt des $\text{Me}_3\text{Si}[\text{C}(\text{CN})_3]$	98
7.1.8	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Lewis-Addukt des $\text{Me}_3\text{Si}[\text{N}(\text{CN})_2]$	107
7.1.9	Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Si}[\text{N}(\text{CN})_2]$ mit Acetylen	111
7.1.10	Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Si}[\text{N}(\text{CN})_2]$ mit Silbertetrafluorborat	114
7.1.11	Mehrfache Silylierung des $\text{Me}_3\text{Si}[\text{N}(\text{CN})_2]$	117
7.2	Kristallographische Details.....	121
7.3	Unveröffentlichte quantenchemische Ergebnisse	123
7.3.1	Optimierte Strukturen (xyz-Daten)	135
7.4	Lebenslauf.....	214

Abkürzungsverzeichnis

Äq.	Äquivalent	INEPT	<i>insensitive nuclei enhancement by polarization transfer</i>
as	antisymmetrisch		
ATR	<i>attenuated total reflection</i> (abgeschwächte Totalreflexion)	IR	Infrarot
		konz.	konzentriert
BB	Brønsted-Base	LB	Lewis-Base
ber.	berechnet	LS	Lewis-Säure
BS	Brønsted-Säure	Lsg.	Lösung
CAS	<i>chemical abstracts service</i>	<i>m</i>	<i>meta</i>
CC	<i>coupled-cluster</i>	Mes	Mesityl (= 2,4,6-Trimethylphenyl)
COSY	<i>correlated spectroscopy</i>		
DFT	Dichtefunktionaltheorie	MO	<i>molecular orbital</i> (Molekülorbital)
Diss.	Dissoziation		
DMAP	4-Dimethylaminopyridin	NBO	<i>natural bond orbital</i> (natürliches Bindungsorbital)
DSC	<i>differential scanning calorimetry</i> (Dynamische Differenzkalorimetrie)	NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> (Kernresonanz)
Dur	Duryl (= 2,3,5,6-Tetramethylphenyl)	NRT	<i>natural resonance theory</i> (natürliche Resonanztheorie)
EA	Elementaranalyse	<i>o</i>	<i>ortho</i>
EAS	elektrophile aromatische Substitution	<i>p</i>	<i>para</i>
		Ph	Phenyl
EXSY	<i>exchange spectroscopy</i>	Ref.	Referenz
FLP	frustriertes Lewis-Paar	RT	Raumtemperatur
gef.	gefunden	SMD	<i>solvation model density</i>
GIAO	<i>gauge-independent AO</i>	Solv.	Solvatation
HA	Brønsted-Säure HA mit Anion [A] [−]	Tol	Tolyl
HMBC	<i>heteronuclear multiple bond correlation</i>	WCA	<i>weakly coordinating anion</i> (schwach koordinierendes Anion)
HSQC	<i>heteronuclear single quantum coherence</i>	Xyl	Xylyl (= Dimethylphenyl)
		[Y] [−]	Pseudohalogenid

Maßeinheiten

In dieser Arbeit werden die im Internationalen Einheitensystem (SI) gültigen Maßeinheiten verwendet. Alle davon abweichenden Einheiten und deren Umrechnung in SI-Einheiten sind im Folgenden aufgeführt:

Größe	Einheit	Bezeichnung	Umrechnung in SI-Einheiten
Frequenz	MHz	Megahertz	$1 \text{ MHz} = 1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$
	Hz	Hertz	$1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$
Länge	Å	Ångström	$1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$
Leistung	mW	Milliwatt	$1 \text{ mW} = 1 \times 10^{-3} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-1}$
Temperatur	°C	Grad Celsius	$\vartheta/^{\circ}\text{C} = T/\text{K} - 273.15$
Volumen	mL	Milliliter	$1 \text{ mL} = 1 \text{ cm}^3 = 1 \times 10^{-6} \text{ m}^3$
Wärmemenge	kJ	Kilojoule	$1 \text{ kJ} = 1 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2}$
Wellenzahl	cm^{-1}	reziproke Zentimeter	$1 \text{ cm}^{-1} = 100 \text{ m}^{-1}$
Zeit	h	Stunde	$1 \text{ h} = 3.6 \times 10^3 \text{ s}$
	min	Minute	$1 \text{ min} = 60 \text{ s}$
	d	Tag	$1 \text{ d} = 24 \text{ h} = 1440 \text{ min}$

Strukturformelverzeichnis

Abk.	Strukturformel
B	$B(C_6F_5)_3$
TCM	
DCA	
H-TCM· <i>n</i> $B(C_6F_5)_3$	
H-DCK· <i>n</i> $B(C_6F_5)_3$	
H-DCA· <i>n</i> $B(C_6F_5)_3$	
H-CCI· <i>n</i> $B(C_6F_5)_3$	
1Ar· <i>n</i> $B(C_6F_5)_3$	
H-MN· <i>n</i> $B(C_6F_5)_3$	

Abk.	Strukturformel
H-AMN	
H-HEM· <i>n</i> $B(C_6F_5)_3$	
TMS-TCM· <i>n</i> $B(C_6F_5)_3$	
TMS-DCK· <i>n</i> $B(C_6F_5)_3$	
[TMS ₃ -TCM] ²⁺	$[C(CN \cdot SiMe_3)_3]^{2+}$
TMS-DCA	
TMS-CCI· <i>n</i> $B(C_6F_5)_3$	

1 Motivation

Das Konzept der Pseudohalogenide wurde in den 1920er Jahren von L. Birckenbach und K. Kellermann entwickelt und seitdem ständig erweitert.^[5,6] Doch bereits 1782 veröffentlichte W. Scheele eine Publikation zum Cyanid-Anion, dem linearen und kleinsten Pseudohalogenid-anion.^[7] Cyanwasserstoff (HCN) wiederum ist eine wichtige Industriechemikalie und somit als Pseudohalogenwasserstoffsäure nicht nur im experimentellen Kontext von Interesse.^[8] Insbesondere für die planaren Pseudohalogenidanionen $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ und $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ sind bisher nicht alle charakteristischen Eigenschaften eines Pseudohalogenids nachgewiesen worden. Ein vorrangiges Ziel dieser Arbeit ist es daher, durch die Synthese und -optimierung der Brønsted-Säuren, deren vollständiger Charakterisierung und der detaillierten Untersuchung ihrer Eigenschaften diese Nachweise zu erbringen. Eine besondere Herausforderung stellt dabei die hohe Tendenz zur Zersetzung und die Notwendigkeit, die erforderlichen Arbeiten bei niedrigen Temperaturen durchzuführen, dar.^[1]

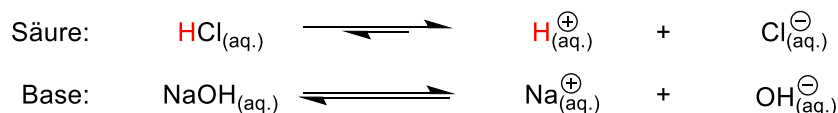
Bei einigen linearen Pseudohalogeniden wurde das Proton durch das sterisch anspruchsvollere Trimethylsilylkation ausgetauscht, z.B. HCN und $\text{Me}_3\text{Si-CN}$ ^[9] oder HN_3 und $\text{Me}_3\text{Si-N}_3$.^[10,11] Diese gewissermaßen schweren Homologen zeichnen sich durch ähnliche chemische Eigenschaften aus, wobei sie zumeist einfacher in der Handhabung sind. Dieses Konzept des „schweren organometallischen Protons“ soll auf die planaren Pseudohalogenide übertragen werden, um so diese Stoffklasse zu vervollständigen. Ergänzt wird dies um die mehrfache Silylierung der Pseudohalogenide und die damit verbundene Synthese (mehrfach) positiv geladener Ionen und die Untersuchung ihrer Eigenschaften.^[4]

Bei der Protonierung und Silylierung der Pseudohalogenidanionen liegt zudem ein Fokus auf der Untersuchung der Tautomerie sowie der beteiligten Isomere. Nach jahrzehntelangen Diskussionen galt 1978 die Position des Protons im C_4HN_3 und die Tautomerie der Brønsted-Säure als geklärt und das Dicyanketenimin-Tautomer $\text{HN}=\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$ als das stabilere Isomer.^[5] Die Veröffentlichung der Kristallstruktur des Tricyanmethans $\text{HC}(\text{CN})_3$ 2017 und die im Folgenden dargestellten vertiefenden Untersuchungen unter Anwendung der Einkristall-röntgenstrukturanalyse, der Raman- und IR-Spektroskopie sowie vielfältiger NMR-spektroskopischer Experimente widerlegten hingegen das damalige Resümee.^[1,12]

2 Einleitung

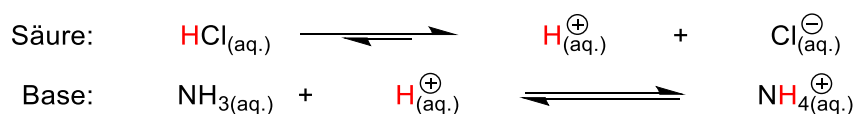
2.1 Säuren und Basen nach Brønsted und Lewis

Im Jahr 1883 veröffentlichte der schwedische Chemiker S. Arrhenius seine Definition von **Säuren** (Abgabe von Wasserstoff-Kationen beziehungsweise Protonen) und **Basen** (Abgabe von negativ geladenen Hydroxid-Anionen) in wässriger Lösung sowie der Neutralisation als Reaktion eines Protons mit einem Hydroxid-Anion unter Bildung von Wasser und einem Salz, einer Verbindung aus dem Anion der Säure und dem Kation der Base (Schema 1).^[13]



Schema 1. Dissoziation einer Säure sowie Base nach S. Arrhenius in wässriger Lösung.^[13]

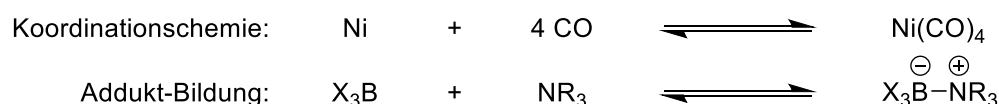
Der dänische Chemiker J. N. Brønsted und der englische Chemiker T. M. Lowry veröffentlichten 1923 unabhängig voneinander eine verallgemeinerte Definition des Säure- und Base-Begriffs. Demnach sind **Brønsted-Säuren** (BS) Protonen-Donatoren (Protonen abgebende Verbindungen) und **Brønsted-Basen** (BB) Protonen-Akzeptoren (Protonen aufnehmende Verbindungen), unabhängig von wässrigen Lösungen oder bestimmten Stoffklassen (z.B. Hydroxiden), sondern allgemeingültig für Wasserstoff-Verbindungen und wasserstoffhaltige Lösungsmittel (Schema 2).^[14,15] Säure-Base-Reaktionen sind Protonenübertragungsreaktionen und zugleich Gleichgewichtsreaktionen (beeinflusst durch die Säurestärken und Konzentrationen der beteiligten Reaktionspartner). Außerdem können Säuren und Basen kationisch, neutral oder auch anionisch sein („Neutral-Säure“: HCl, „Anionen-Säure“: $[\text{HSO}_4]^-$, „Kationen-Säure“: $[\text{NH}_4]^+$, „Neutral-Base“: NH_3 , „Anionen-Base“: $[\text{ClO}]^-$, „Kationen-Base“: $[\text{Al}(\text{OH}_2)_5\text{OH}]^{2+}$).



Schema 2. Definition einer Säure als Protonen-Donator und einer Base als Protonen-Akzeptor nach J. N. Brønsted und T. M. Lowry.^[14,15]

Es sei an dieser Stelle ergänzt, dass das Proton in wässrigen Lösungen immer hydratisiert vorliegt (als $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ oder als Oxonium-Ion $[\text{H}_3\text{O}]^+$ beziehungsweise Hydronium-Ion $[\text{H}_3\text{O} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}]^+ = [\text{H}_9\text{O}_4]^+$, wie es ebenfalls in der Literatur diskutiert wurde).^[16–18]

G. N. Lewis' noch allgemeinere Definition von **Lewis-Säuren** (LS) als Elektronenpaar-Akzeptoren und **Lewis-Basen** (LB) als Elektronenpaar-Donatoren ist weder auf wässrige Lösungen, noch auf die Übertragung von Protonen oder die Bildung von Ionen beschränkt (Schema 3). Sie lässt sich auch in der Koordinationschemie und bei der Beschreibung sogenannter Addukte oder **Lewis-Paare** anwenden, wobei es zur Bildung einer dativen Bindung zwischen einer LB und LS kommt, bei der die LB die Elektronen für die Wechselwirkung bereitstellt.^[19]

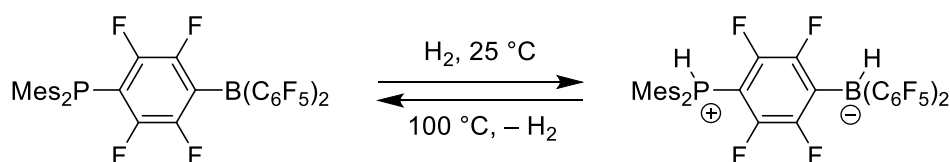


Schema 3. Beispiele für die Reaktion einer Lewis-Säure (Ni, BX_3) mit einer Lewis-Base (CO, NR_3) unter Bildung einer Koordinationsverbindung ($\text{Ni}(\text{CO})_4$) oder eines Lewis-Adduktes ($\text{X}_3\text{B}-\text{NR}_3 = \text{X}_3\text{B}^{\ominus} \cdot \text{NR}_3^{\oplus}$).^[19]

In Abhängigkeit von der gewählten Säure-Base-Theorie und den betrachteten Eigenschaften können ausgewählte Substanzen unterschiedliche Funktionen übernehmen (Cyanwasserstoff kann sowohl BS als auch LB sein).

Bezogen auf die Hauptgruppenchemie sind Verbindungen der Gruppe 13-Elemente (ER_3 , E = Triel) typische Beispiele für Lewis-Säuren. Bei den Gruppe 13-Elementen sind insbesondere Bor, Aluminium und Gallium zu nennen. Während das einfachste Boran, das BH_3 ,^[20–22] als Dimer vorliegt, finden insbesondere Halogen-, Alkyl- und Aryl-substituierte Borane als LS Anwendung.

Besondere Bedeutung hat das 1963 von A. G. Massey, A. J. Park und F. G. A. Stone publizierte **Tris(pentafluorphenyl)boran** $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**B**) mit drei perfluorierten Aryl-Substituenten erlangt. Diese LS ist sterisch anspruchsvoll, kommerziell erhältlich, thermisch stabil bis circa 270 °C, in vielen organischen Lösungsmitteln löslich sowie relativ inert, insbesondere einigermaßen tolerant gegenüber Sauerstoff, kann jedoch ein Addukt mit Wasser bilden. Die Perfluorierung der Substituenten erhöht die Lewis-Acidität, sodass $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ähnlich Lewis-acide ist wie BF_3 , jedoch keine reaktiven Bor-Fluor-Bindungen besitzt.^[23,24] Die Kombination sterisch anspruchsvoller LS mit sterisch anspruchsvollen LB kann die Ausbildung von Lewis-Paaren verhindern, sodass **frustrierte Lewis-Paare (FLP)** gebildet werden.



Schema 4. Bor-haltiges FLP zur reversiblen Aktivierung von molekularem Wasserstoff.^[25–27]

Besonders bekannt ist das FLP $\text{Mes}_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_4)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$, welches bei der Reaktion von Trimesitylphosphan (PMes_3) und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ entsteht, aufgrund der Möglichkeit zur heterolytischen Spaltung molekularen Wasserstoffs unter milden Reaktionsbedingungen (Bildung eines Zwitterions) und der reversiblen Freisetzung in einer thermischen Rückreaktion (Schema 4);^[25–27] die Einsetzbarkeit von FLPs wird intensiv auch für die Aktivierung anderer Moleküle untersucht, wie etwa CO_2 .^[28–30] $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ findet aber auch in vielen katalytischen Reaktionen Anwendung (Ziegler-Natta Olefin-Polymerisation,^[31,32] reduktive Alkylierung von Alkoxybenzolen,^[33] Diels-Alder-Reaktionen,^[34,35] (Mukaiyama-)Aldol-(ähnliche-) und Michael-Reaktion,^[36,37] Hydrosilylierung von C–O-Bindungen^[38]).

Von verschiedenen sterisch anspruchsvollen LS sind Anionen hergestellt worden (vgl. $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), bei denen es sich oft um sog. **schwach koordinierende Anionen** (*weakly coordinating anions*, WCAs, ursprünglich „nicht koordinierende Anionen“) handelt. WCAs sind Ionen mit einer sehr schwachen Wechselwirkung zu anderen Ionen und Molekülen sowie einer geringen Basizität. Starke elektrostatische Wechselwirkungen zu den Gegenionen werden unterdrückt, indem die Ladung stark delocalisiert wird, das Zentrum durch große, nicht nucleophile und chemisch robuste/inerte Substituenten abgeschirmt wird und nur noch schwächere Wechselwirkungen über die äußeren Atome ermöglicht werden.^[39] Eine Konsequenz ist dabei auch die zunehmende Löslichkeit dieser Ionen in wenig bis unpolaren Lösungsmitteln. Isolierte Ionen sind vorher lediglich in der Gasphase zugänglich gewesen. Doch mithilfe der WCAs können auch elektrophile, stark Lewis-acide Kationen in kondensierter Phase untersucht werden („Pseudo-Gasphasen-Bedingungen“ in kondensierter Phase).^[40]

Bei der sogenannten **Lewis-Superacidität** wird zwischen harten und weichen Lewis-Supersäuren unterschieden. Diese qualitative Klassifizierung in „hart“ und „weich“ geht dabei auf das HSAB-Konzept von R. G. Pearson aus dem Jahr 1963 (HSAB = *hard and soft acids and bases*) zurück,^[41] das später um eine quantitative Betrachtung mit Hilfe der chemischen Härte η ergänzt wurde.^[42] Nach einer von L. Greb im Jahr 2018 eingeführten Definition sind harte LS dann Supersäuren, wenn ihre Lewis-Acidität (betrachtet wird die Fluorid-Ionen-

Affinität) die von Antimonpentafluorid (SbF_5) übersteigt, während weiche Lewis-Supersäuren eine höhere Hydrid-Ionen-Affinität als die von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ aufweisen.^[43,44]

Tabelle 1. Berechnete pK_S -Werte für verschiedene BS und deren $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Addukte (experimentelle Werte in Klammern; zur Berechnung von pK_S -Werten siehe Kapitel 7.3).

Substanz	pK_S (Gasphase)	pK_S (H_2O)	pK_S (MeCN)
$\text{HCN}^{[45]}$	249.1 (251.5)	10.9 (9.2)	21.4
$\text{HCN} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^{[45]}$	202.6	-3.2	6.9
$\text{H}_2\text{O}^{[46]}$	282.4 (281.3)	-	47.0
$\text{H}_2\text{O} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^{[46]}$	204.8	-	4.4
$\text{HO}_2\text{PPh}_2^{[46]}$	237.0	-	20.3
$\text{HOPPh}_2\text{O} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^{[46]}$	210.0	-	7.9
$\text{HCl}^{[45,46]}$	235.7 (240.5)	-3.9 (-7)	5.8 (8.5)

Durch die Kombination einer Brønsted-aciden LB, wie zum Beispiel einer Pseudohalogenwasserstoffsäure, mit einer LS kann die BS kinetisch stabilisiert werden. Am Beispiel von Cyanwasserstoff war es durch Zugabe von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ möglich, ein HCN -Dimer zu kristallisieren und die Polymerisation der BS zu verlangsamen. Die Kombination der BS mit der LS bewirkt aber auch eine deutliche Verstärkung der Acidität: HCN ist eine schwache BS, doch mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ändert sich die Acidität um ca. 14 Einheiten (in den Bereich von Chlorwasserstoff, Tabelle 1).^[45] Wird durch die Koordination der LS die Acidität der BS höher als die von 100 %iger Schwefelsäure, so handelt es sich um eine **Brønsted-Supersäure**.^[47] Schon 2000 und detaillierter 2016 konnte gezeigt werden, dass auch im Falle von Wasser die Acidität durch Koordination von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ deutlich erhöht wird und Wasser damit ähnlich acide wird wie HCl .^[46,48] Neben der höheren Polarität der Wasserstoffbindung (Tieffeldverschiebung des Signals im ^1H -NMR-Spektrum, Verschiebung der Schwingungsbanden zu höheren Wellenzahlen) führt die veränderte elektronische Struktur in Form einer stärkeren Delokalisation von Elektronendichte außerdem zu einer besseren Stabilisierung des Anions nach der Protonenabgabe. Eine weitere typische Kombination ist Fluorwasserstoff HF (BS, LB) und Antimonpentafluorid SbF_5 (LS),^[49] womit z.B. Cyanwasserstoff oder die Metall-Komplexe $[\text{M}(\text{CN})_8]^{4-}$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$) protoniert werden können ($[\text{HCNH}][\text{SbF}_6]^{[50]}$ bzw. $[\text{M}(\text{CNH})_8][\text{SbF}_6]_4$).^[51]

2.2 Konzept der Pseudohalogenide und ihre planaren Vertreter

2.2.1 Konzept der Pseudohalogenide

Wie die erstmals 1925 vorgeschlagene Bezeichnung „**Pseudohalogen(-gruppe)**“ bereits andeutet, handelt es sich hierbei um Moleküle beziehungsweise Atomgruppen, die in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften vielfältige Gemeinsamkeiten mit den Halogenen (vgl. siebte Hauptgruppe) aufweisen (Abbildung 1). Während sich „Pseudohalogen“ immer auf ein Radikal oder eine Neutralverbindung bezieht, bezeichnet die Endung „-id“ (Pseudohalogenid) in Analogie zu den Halogeniden immer ein Anion.

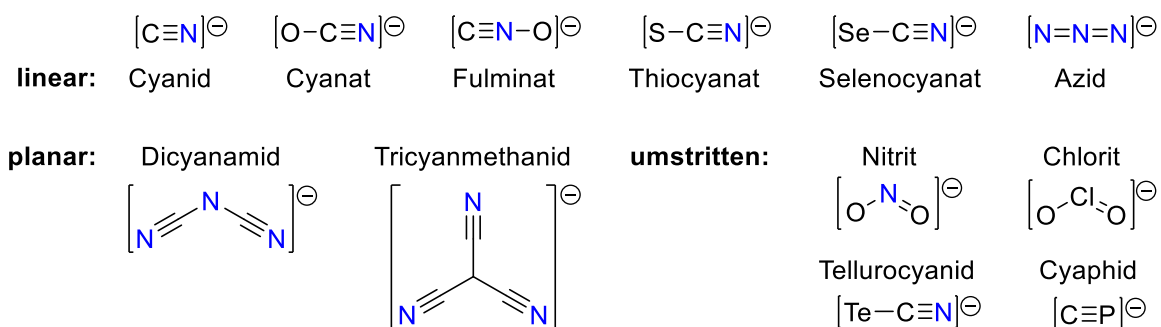


Abbildung 1. Klassische, lineare Pseudohalogenide Cyanid,^[7] Cyanat,^[52–55] Fulminat,^[56,57] Thiocyanat,^[58] Selenocyanat,^[58] Azid,^[59,60] nicht-klassische, planare Pseudohalogenide Dicyanamid^[61,62] und Tricyanmethanid^[63] sowie die umstrittenen Anionen Nitrit,^[5,64] Chlorit,^[5,65] Tellurocyanid^[66–68] und Cyaphid^[69–71] (es wird immer nur eine mögliche Grenzstruktur dargestellt und auf die Darstellung freier Elektronenpaare verzichtet).

Entsprechend des Pseudohalogenkonzepts bilden (Pseudo-)Halogenide (i) mit Silber(I)-, Quecksilber(I)- und Blei(II)-Kationen schwerlösliche Salze, (ii) mit Protonen die entsprechenden (Pseudo)Halogenwasserstoffsäuren, (iii) mit Metallen Metall(pseudo)-halogenide und mit Nichtmetallen analoge Nichtmetall(pseudo)halogenide sowie (iv) homologe wie heterologe Inter(pseudo)halogenverbindungen (z.B. Dicyan $(\text{CN})_2$ oder Tetracyanmethan $\text{NC}-\text{C}(\text{CN})_3$). Auch sind (v) diverse Metall(pseudo)halogen-Komplexe bekannt. Außerdem führt (vi) die Oxidation der (Pseudo)Halogenide zu den entsprechenden (Pseudo)Halogenen (Ausnahmen: $\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2$ und $(\text{NNN})_2$ sind bisher nicht bekannt).^[5] Neben diesen Gemeinsamkeiten gibt es aber auch Unterschiede zwischen den beiden Gruppen: es gibt mehr Pseudohalogenide als Halogenide, die Mehratomigkeit der Pseudohalogenide ermöglicht

nicht nur eine Mesomeriestabilisierung der negativen Ladung, sondern hat auch größere Ionenradien, andere sterische Eigenschaften sowie das Auftreten von Ligandenbrücken (Verbrückung von zwei Metallzentren über lineare Anionen ($[\text{CN}]^-$, $[\text{OCN}]^-$, $[\text{SCN}]^-$, $[\text{NNN}]^-$) oder ein Brückenkopfatom ($[\text{OCN}]^-$, $[\text{NNN}]^-$))^[72] oder einer Mehrzähnigkeit (insbesondere bei größeren Pseudohalogeniden, $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ und $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$) zur Folge. Außerdem ermöglicht sie eine gewisse Ambivalenz, es stehen also verschiedene Donoratome (zumeist Kohlenstoff und Stickstoff) beziehungsweise mehrere Atome zur Bindungsbildung zur Verfügung, sodass es deutlich mehr Kombinationsmöglichkeiten und eine größere Zahl von Isomeren gibt.^[73–77]

Auch Nitrit $[\text{NO}_2]^-$ und Chlorit $[\text{ClO}_2]^-$ wurden als Pseudohalogenide vorgeschlagen. Während das Nitrit sowohl Ähnlichkeiten mit den Halogeniden (schwerlösliche Silbersalze und Silberkomplexe, $\text{M}[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]$) wie den Pseudohalogeniden (Dinitrit reagiert mit Metallen zu Metallnitriten) zeigt, bildet das Chlorit den Übergang zu den Oxo-Anionen.^[5,64,65] Auch das Tellurocyanid-Anion $[\text{TeCN}]^-$ wird als Pseudohalogenidanion diskutiert, hat aber nur untergeordnete experimentelle Bedeutung.^[66–68] Das erst seit kurzer Zeit experimentell zugängliche Cyaphid-Anion $[\text{CP}]^-$ kann ebenfalls der Gruppe der Pseudohalogenide zugerechnet werden.^[69–71]

2.2.2 Cyanid-Anion als klassisches, lineares Pseudohalogenidanion

Das kleinste und zugleich am längsten bekannte Pseudohalogenidanion stellt das lineare **Cyanid-Anion** $[\text{CN}]^-$ dar.^[7] Dabei kann eine kovalente Bindung sowohl zum Kohlenstoff- (R-CN , Nitril) als auch zum Stickstoffatom (R-NC , Isonitril) gebildet werden.

Von industrieller Bedeutung ist insbesondere Cyanwasserstoff.^[8] Es handelt sich dabei in wässriger Lösung um eine schwache BS, die aufgrund des freien Elektronenpaares am terminalen Stickstoff gleichzeitig aber auch eine LB ist. Im Labormaßstab erfolgt die Darstellung meist ausgehend von den gut handhab- und lagerbaren Alkalimetallcyanidsalzen ($\text{M} = \text{Natrium, Kalium}$). Durch Zugabe starker anorganischer Säuren, z.B. konzentrierter Schwefelsäure, erfolgt die Protonierung.^[78] Ist wasserfreier Cyanwasserstoff erforderlich, kann die Protonierung auch mittels organischer Säuren, z.B. Stearinsäure, unter vermindertem Druck zur Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts erfolgen.^[79] Im großtechnischen Maßstab erfolgt die Darstellung hingegen ausgehend von den Gasen Methan, Ammoniak und je nach Verfahren auch Sauerstoff (Degussa-/BMA-Verfahren,^[80] Andrussow-Verfahren^[81–83]).

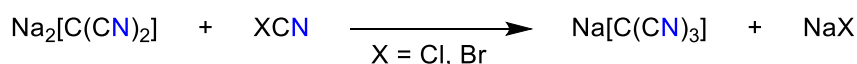
Cyanwasserstoffsäure zählt zu den am weitesten verbreiteten und gebräuchlichsten Pseudohalogenwasserstoffsäuren. Als sogenannter C1-Baustein hat es eine hohe industrielle

Relevanz: (I) 1,4-Dicyanobutan aus Butadien (Hydrocyanierung),^[84] (II) Acetoncyanhydrin,^[85] (III) Aminosäure DL-Methionin für die Futtermittelproduktion,^[86] (IV) Cyanurchlorid für Pflanzenschutzmittel^[87,88] seien als Beispiele genannt.

Die Cyanid-Chemie hat ihren Ursprung bereits im späten 18. Jahrhundert, war dann insbesondere in der Mitte des 20. Jahrhunderts von großem wissenschaftlichen Interesse und erhielt kürzlich durch die Synthese des Cyaphid-Anions $[\text{CP}]^-$ ^[69–71] einen neuen Impuls.

2.2.3 Nicht-klassische Pseudohalogenidanionen

Als nicht-klassische, Resonanz-stabilisierte Pseudohalogenidanionen werden im Wesentlichen die planaren Anionen **Dicyanamid** $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ (DCA) und **Tricyanmethanid** $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ (TCM) bezeichnet. Letzteres ist mit sieben Atomen, davon vier Kohlenstoff- und drei Stickstoffatomen, das wohl komplexeste Pseudohalogenidanion. Erste Untersuchungen fanden bereits Ende des 19. Jahrhunderts statt. 1896 veröffentlichte H. Schmidtman die Synthese des Natriumsalzes ausgehend von Chlorcyan und dem Natrium Salz des Malonodinitrils ($\text{Na}_2[\text{C}(\text{CN})_2]$, Schema 5). Durch Zugabe verdünnter Schwefelsäure sei dann das Tricyanmethan $\text{HC}(\text{CN})_3$ als protonierte Form erhalten worden.^[63]

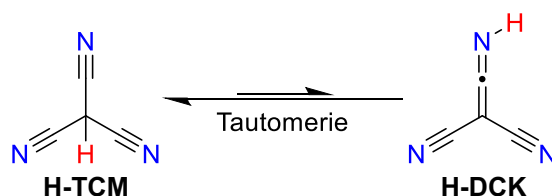


Schema 5. Synthese des Natriumtricyanmethanids nach H. Schmidtman ($\text{X} = \text{Cl}$) sowie A. Hantzsch und G. Osswald ($\text{X} = \text{Br}$).^[63,89]

1899 verglichen A. Hantzsch und G. Osswald das Nitroform-Anion ($[\text{C}(\text{NO}_2)_3]^-$) mit dem von H. Schmidtman hergestellten TCM-Anion und trugen somit wesentlich zur Charakterisierung bei. Schon damals betonten sie die starke Neigung zur Polymerisation, sodass die Verbindung lediglich als Reinstoff oder in wasserfreien Lösungsmitteln stabil sei; sie betonten auch die besondere Säurestärke des Tricyanmethans, die mit der von Trichloressigsäure vergleichbar sei. Sie modifizierten die Synthese insofern, dass sie das leichter zu handhabende Bromcyan als Cyanid-Quelle einsetzten (Schema 5).^[89]

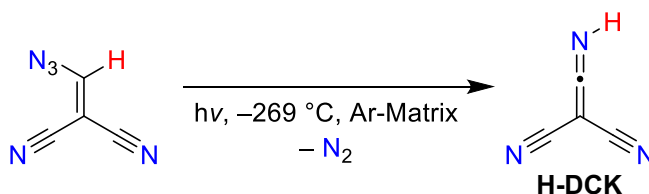
L. Birckenbach und K. Kellermann schlugen 1925 die Aufnahme des Anions in die Gruppe der Pseudohalogenidanionen vor (schwerlösliches Silbersalz, Komplexbildung, Organometall-Verbindungen,^[64] Halogenpseudohalogen-^[90–92] und Interpseudohalogen-Verbindungen^[93]; Dimer $[\text{C}(\text{CN})_3]_2$ ^[94]).^[73,92] In einem umfangreichen Übersichtswerk zu den Pseudohalogeniden im Jahr 1979 wurde nochmal die außerordentliche Säurestärke der BS ($\text{HC}(\text{CN})_3$:

$pK_s(\text{H}_2\text{O}) = -5.1$; HCl : $pK_s(\text{H}_2\text{O}) = -5.9$) betont.^[5] Im Gegensatz dazu beträgt die Säurestärke von Cyanwasserstoff (HCN) in Wasser (= Blausäure) lediglich $pK_s(\text{H}_2\text{O}) = 9.2$,^[95] womit es die schwächste der Pseudohalogenwasserstoffsäuren ist. Der signifikante Unterschied kann auf die Stabilisierung der negativen Ladung des TCM-Anions durch Delokalisation zurückgeführt werden. Diese ist zudem ursächlich für die Planarität des Anions in den Alkali- und Erdalkalimetallsalzen. Diese Salze zeichnen sich wie die Salze der anderen Pseudohalogenide durch eine gute Lagerbarkeit aus, während die wenigen, bekannten Verbindungen des TCM-Anions mit kovalenten Bindungen schnell polymerisieren. Es können vier signifikante mesomere Grenzformen für das TCM-Anion geschrieben werden und die Ladungsverteilung im $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ wird mit $N = -1.11$, $C_{\text{CN}} = +0.79$ und $C_{\text{zentral}} = -0.04$ angegeben.^[96-98] Strittig war jedoch lange Zeit noch die Tautomerie der neutralen Wasserstoff-Verbindung (Schema 6), da das Wasserstoffatom sowohl am zentralen Kohlenstoff- als auch am terminalen Stickstoffatom gebunden sein kann. So resümierte H. Köhler 1978: „Wir wissen heute, daß die Verbindung, wasserfrei nicht als Cyanoform, $\text{HC}(\text{CN})_3$, sondern als **Dicyanketenimin**, $\text{HN}=\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$, vorliegend, (...) starken Mineralsäuren nahe kommt.“^[5] und bezog sich dabei unter anderem auf eine Publikation von S. Trofimenko.^[90] 2017 wurde schließlich die Molekülstruktur im Festkörper von K. Banert *et al.* publiziert, die eindeutig eine Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung zeigt.^[12]



Schema 6. Tautomerie am Beispiel von Tricyanmethan (links) und Dicyanketenimin (rechts).^[1,12]

Lediglich durch Bestrahlung eines Azids in einer Argon-Matrix konnte das Isomer **H-DCK** bisher IR-spektroskopisch beobachtet werden (Schema 7).^[99]



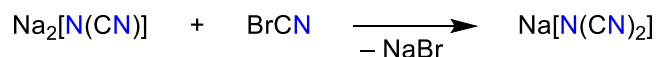
Schema 7. **H-DCK** wurde durch die Bestrahlung eines Azids IR-spektroskopisch nachgewiesen.^[99]

Die Pseudohalogenwasserstoffsäure kombiniert zudem beide Säure-Base-Theorien: nach Brønsted/Lowry handelt es sich um eine starke Säure, die aufgrund der freien Elektronenpaare an den terminalen Stickstoffatomen aber auch eine LB ist. Die Anwesenheit von Wasser,

Alkoholen, primären oder sekundären Aminen und Halogenwasserstoffsäuren führt dabei zu den entsprechenden Additionsprodukten.^[63,100,101] Die einzige bisher bekannte Organosilicium-Verbindung des TCM-Anions ist $\text{Ph}_3\text{Si-NCC(CN)}_2$ (nur IR-Daten vorhanden),^[102] wobei von den schwereren Tetrelen ebenfalls Verbindungen bekannt sind ($\text{Ph}_3\text{Pb-NCC(CN)}_2$,^[103] $\text{R}_3\text{Sn-NCC(CN)}_2$, $\text{R} = \text{Ph}$,^[92,104] Et ,^[104] Me ^[105,106]).

Verwendung findet das TCM-Anion unter anderem als Ligand in Metallkomplexen. Hierbei kann das Anion ein-, zwei- oder dreizählig sein, mehrere Metallzentren verbrücken und tritt aufgrund der Planarität in Folge der Delokalisation aber nie chelatisierend auf. Die Koordination erfolgt dabei zumeist über das Stickstoffatom in Form einer hart-hart-Wechselwirkung (HSAB-Konzept) mit C_{2v} -Symmetrie und folglich drei zu erwartenden CN-Banden in Schwingungsspektren.^[98,107,108] Demgegenüber gibt es nur wenige Beispiele für eine Koordination über das Kohlenstoffatom (HSAB: weich; R-C(CN)_3 , $\text{R} = \text{F, Cl, Br, H, Me, Et, Ph, CN, OSiMe}_3, \dots$) mit entsprechender C_{3v} -Symmetrie und zwei CN-Banden,^[12,93,109–112] während für das freie Anion (D_{3h} -Symmetrie) nur eine (zweifach entartete) Bande erwartet wird.

Dicyanamid $[\text{N(CN)}_2]^-$ wurde erstmals 1922 ausführlich von W. Madelung und E. Kern beschrieben und aufgrund der Ähnlichkeit zum $[\text{C(CN)}_3]^-$ und $[\text{OCN}]^-$ den Pseudohalogeniden zugeordnet. Das Alkalimetallsalz $\text{Na}[\text{N(CN)}_2]$ wurde ausgehend von einer alkalischen Lösung von Cyanamid ($\text{Na}_2[\text{N(CN)}]$) unter Zugabe von Bromcyan synthetisiert (Schema 8).^[61]



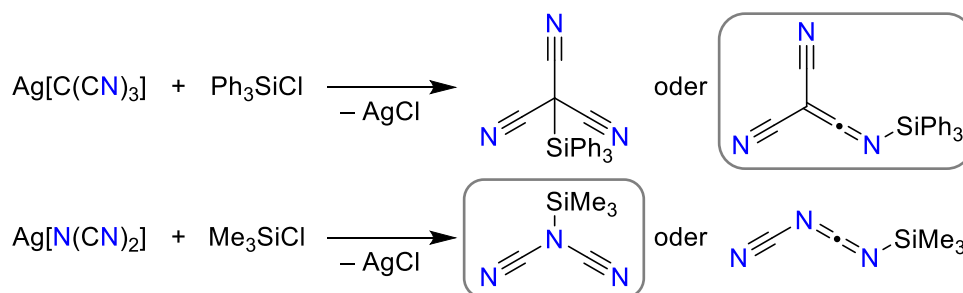
Schema 8. Synthese des Natriumdicyanamids nach W. Madelung und E. Kern.^[61]

Das Salz $\text{Na}[\text{N(CN)}_2]$ ist stabil, gut lagerbar, farblos und kristallin.^[61,62] Neben der thermischen Trimerisierung^[113] der Alkalimetallsalze sind unter anderem auch die Additionsreaktionen mit Alkoholen, Aminen und Halogenwasserstoffsäuren,^[61,114–117] Salze mit Kationen der fünften Hauptgruppe,^[118–121] das schwerlösliche Silbersalz sowie die Eigenschaften als Komplexligand^[64,122] als typische Eigenschaften der Pseudohalogenide untersucht worden. Das Dimer wurde bisher nur theoretisch behandelt.^[123–125] 1977 wurde zudem die erste Molekülstruktur im Kristall für das Kaliumsalz publiziert.^[126] Das Dicyanamidanion ist ein oft verwendeter Ligand, koordiniert aufgrund der höheren Ladungsdichte am terminalen Stickstoffatom bevorzugt über dieses, kann aber auch als zwei-, drei- oder vierzähliger Brückenligand fungieren.^[127] Metall-Dicyanamid-Verbindungen sind zahlreich und zumeist salzartig, wohingegen kovalente Verbindungen bisher nur von Elementen der dritten und vierten Hauptgruppe bekannt sind. So sind Verbindungen des Siliciums, Germaniums, Zinns

und Bleis mit Aryl- und Alkylsubstituenten bekannt, wobei zum Teil nach wie vor unklar ist, ob diese an das zentrale oder terminale Stickstoffatom binden, da oftmals nur IR-Daten vorliegen ($R_3Si-N(CN)_2$, $R = Ph, OPh, CH_3$; $Ph_2Si\{N(CN)_2\}_2$; $Aryl_3M-NCNCN$, $M = Ge, Sn, Pb$).^[127,128] Für die Me_3Si -substituierte Verbindung wird eine Polymerisation bei Temperaturen oberhalb von 5 °C angegeben.^[102]

2.3 Das Trimethylsilylkation $[Me_3Si]^+$ als „schweres organometallisches Proton“

Aufgrund der niedrigen Schmelz- und Siedepunkte (Smp. = -13 °C,^[45] Sdp. = 26 °C^[129]), der hohen Toxizität und der starken Tendenz zur Oligo- und Polymerisation ist Cyanwasserstoff als farblose Flüssigkeit insbesondere im Labor schwer zu handhaben. Daher sind die Pseudohalogentrimethylsilane (Me_3Si-Y) im Sinne schwerer Homologe der Wasserstoffsäuren synthetisiert und charakterisiert worden. Das Proton durch ein Trimethylsilylkation zu substituieren, resultiert in anderen physikalischen Eigenschaften, macht die Substanzen dadurch oft besser handhabbar, abgesehen vom sterischen Anspruch verändert es die anderen chemischen Eigenschaften jedoch nur geringfügig. Aufgrund ähnlicher Eigenschaften des Protons und des $[Me_3Si]^+$ -Kations wird dieses auch als „schweres organometallisches Proton“ bezeichnet. Gleichzeitig ist es eine Elektronenmangel-Verbindung (die Oktettregel ist für das Siliciumatom nicht erfüllt, leeres p_z -Orbital) und somit isoelektronisch zu den Boranen, sodass es sich beim „schweren organometallischen Proton“ auch um eine kationische LS handelt.

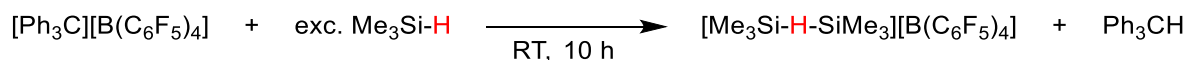


Schema 9. Übertragung von Silyliumionen auf planare Pseudohalogenidanionen.^[102]

Bezogen auf die planaren, sterisch anspruchsvollen Pseudohalogenidanionen TCM und DCA gibt es lediglich eine Publikation aus dem Jahr 1968, die die Übertragung eines $[R_3Si]^+$ -Kations auf die Pseudohalogenidanionen ausgehend von ihren Silbersalzen und Chlortrimethyl- bzw. Chlortriphenylsilan anhand von IR-spektroskopischen Daten diskutiert. Dabei betonen die

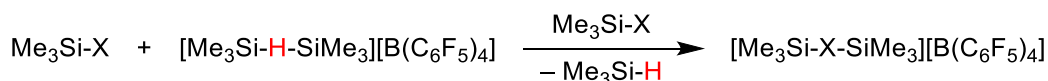
Autoren ausdrücklich, dass es anhand der Daten kaum möglich ist, verlässliche Aussagen über die jeweils vorliegenden Isomere zu treffen (Schema 9). Im Falle des TCM-Anions gehen die Autoren von einer Bindungsbildung am terminalen Stickstoffatom aus, während sie im Falle des DCA-Anions eine Bindungsbildung am zentralen Stickstoffatom vermuten.^[102]

Als Silyl-Kationen-Quellen werden insbesondere Halogensilane verwendet, sodass Alkalimetall- oder Silberhalogenide als Nebenprodukte gebildet werden. Wird jedoch ein Silyl-Kation mit möglichst geringer Wechselwirkung zum Anion benötigt, so findet oft die Verbindung $[\text{Me}_3\text{Si-H-SiMe}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ Verwendung. Aufgrund des WCAs als Gegenion ist das Kation kaum stabilisiert und leicht zugänglich (s. Kapitel 2.1). In der Verbindung liegt ein zusätzliches Äquivalent Trimethylsilan vor, das in der Synthese im Überschuss zum Einsatz kommt (Schema 10). In aromatischen Lösungsmitteln wird das Trimethylsilan verdrängt und das Kation durch das π -System des Aromaten stabilisiert.^[130–132]



Schema 10. Synthese einer häufig verwendeten Trimethylsilyl-Kationen-Quelle.^[130–132]

In Analogie zu den Haloniumionen $[\text{H-X-H}]^+$ ($\text{X}^- = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$)^[133] war es möglich, die entsprechenden zweifach silylierten Verbindungen ausgehend von den Halogentrimethylsilanen darzustellen (Schema 11).^[134,135] Später konnte diese Reaktivität auch für die Pseudohalogenidanionen $[\text{CN}]^-$, $[\text{OCN}]^-$, $[\text{SCN}]^-$ und $[\text{NNN}]^-$ beobachtet werden.^[136]

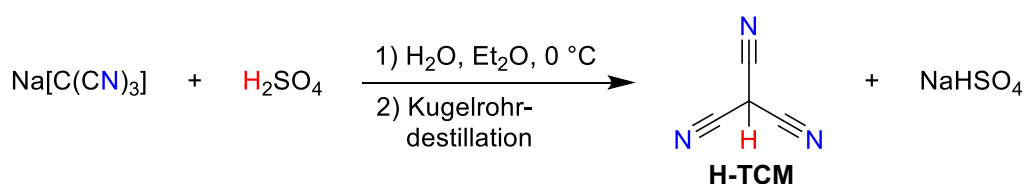


Schema 11. Zweifach silylierte Oniumionen der Halogenide ($\text{X}^- = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$) und ausgewählter Pseudohalogenide ($[\text{X}]^- = [\text{CN}]^-, [\text{OCN}]^-, [\text{SCN}]^-, [\text{NNN}]^- = [\text{Y}]^-$).^[134–136]

Bei der Kombination eines Silyliumkations $[\text{R}_3\text{Si}]^+$ und eines Pseudohalogenidanions $[\text{Y}]^-$ wird formal ein Neutramolekül ($\text{R}_3\text{Si-Y}$) gebildet, das in der folgenden Diskussion der Ergebnisse als „silylierter Pseudohalogenwasserstoff“ bezeichnet werden soll. Es sei explizit darauf hingewiesen, dass noch weitere Möglichkeiten der Nomenklatur bestehen (z.B. silyliertes Pseudohalogenid, Silylpseudohalogen, Silyliumpseudohalogenid), die auf unterschiedliche Weise Bezug zu der bestehenden, aber teilweise missverständlichen Nomenklatur nehmen (vgl. Chlortrimethylsilan vs. Trimethylsilylchlorid). In Anlehnung an die zweifach silylierten (Pseudo-)Haloniumionen (Schema 11) wird das Dikation $[\text{C}(\text{CN} \cdot \text{SiMe}_3)_3]^{2+}$ im Folgenden als trisilyliertes oder persilyliertes Pseudohaloniumion bezeichnet.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese von Pseudohalogenwasserstoffsäuren als Brønsted-Säuren



Schema 12. Optimierte Synthese von **H-TCM** (vgl. Synthese von HCN in Kapitel 2.2.2).^[1]

Die Synthese von Tricyanmethan $\text{HC}(\text{CN})_3$ (**H-TCM**) war bereits Literatur-bekannt und eine Molekülstruktur im Einkristall 2017 veröffentlicht worden. Jedoch ermöglichte die darin beschriebene Vorgehensweise nur die Herstellung sehr kleiner Mengen.^[12] Um die Eigenschaften und die Reaktivität der Verbindung weiter untersuchen zu können, musste zunächst die Synthese optimiert werden. Eine wesentliche Herausforderung war dabei die Isolierung des farblosen, kristallinen Produkts, die mithilfe einer Kugelrohrdestillation im Rahmen einer Synthese ausgehend von 2 g $\text{Na}[\text{C}(\text{CN})_3]$ gelang (Schema 12).^[1]

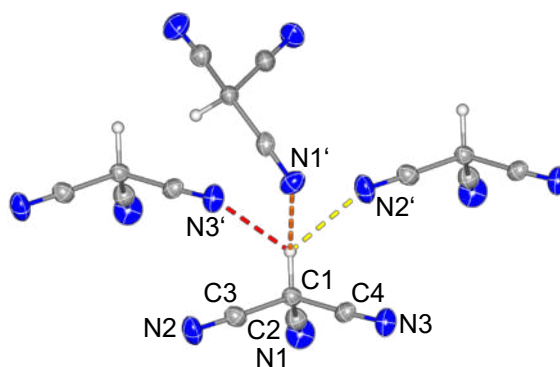


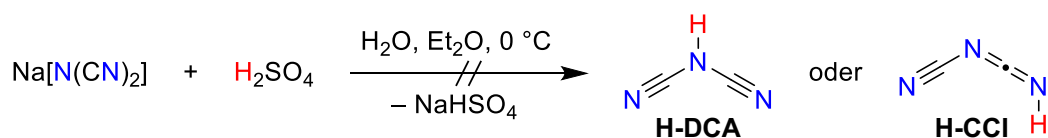
Abbildung 2. Molekülstruktur von **H-TCM** im Kristall. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit bei 123 K.^[1]

Die Synthese in einem Zwei-Phasen-System erfolgte an Luft (Schema 12), während der isolierte, kristalline Feststoff unter Schutzgasbedingungen und in der Kälte (min. -40°C) gelagert wurde, da selbst im Festkörper bei RT innerhalb von Stunden Polymerisation auftrat.

Diese erfolgte in Lösung deutlich schneller, was auf die Abwesenheit von stabilisierenden Wasserstoffbrückenbindungen in Lösung zurückzuführen ist (Abbildung 2). Diese bestehen zwischen der CH-Einheit und drei verschiedenen CN-Gruppen von drei unterschiedlichen Nachbarmolekülen, wurden jedoch aufgehoben, sobald sich das **H-TCM** in Lösung befand.^[1]

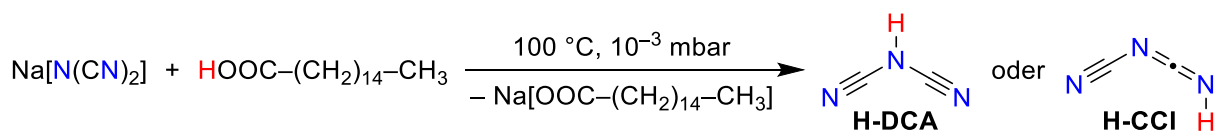
Die NMR-Daten zeigten zudem, dass das HC-Isomer auch in Lösung die dominierende Spezies war. Das Signal im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta = 5.27$ ppm konnte auch mittels 2D-NMR-Experimenten eindeutig dem am Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatom zugeordnet werden, wobei dieses Signal eine Temperaturabhängigkeit zeigte. Unter Erwärmung der Probe kam es nicht nur zu einer Signalverschiebung im ^1H -NMR-Spektrum ($\delta(273\text{ K}) = 5.27$ ppm, $\delta(298\text{ K}) = 5.22$ ppm), sondern auch zu einer Verringerung der Signalbreite. Aufgrund der magnetischen Äquivalenz der drei Cyanid-Gruppen (das Molekül ist C_{3v} -symmetrisch) wurden dem Molekül lediglich zwei Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum zugeordnet ($\delta(\text{HC}) = 15.7$ ppm, $\delta(\text{CN}) = 104.5$ ppm). Eine Korrelation im ^1H - ^{13}C -HSQC-NMR-Spektrum, welches auf 1J -Kopplungen optimiert ist, wies deutlich auf das HC-Isomer und eine direkte Bindung zwischen dem Wasserstoff- und dem zentralen Kohlenstoffatom hin, während im ^1H - ^{15}N -HMBC-NMR-Spektrum (mit $J = 90$ Hz ebenfalls auf 1J -Kopplungen optimiert) keine Korrelation zu beobachten war. Problematisch können hierbei allerdings breite Signale in den eindimensionalen Spektren sein, da dann unter Umständen Korrelationen nicht sichtbar sind, obwohl eine direkte Bindung zwischen den Atomen vorliegt. Die Bande bei 2881 cm^{-1} im IR-Spektrum wurde der CH-Schwingung zugeordnet, während die Banden bei $2260 - 2287\text{ cm}^{-1}$ im Raman-Spektrum charakteristisch für die Streckschwingungen der CN-Gruppen ($\tilde{\nu}_s(\text{CN})$, $\tilde{\nu}_{as}(\text{CN})$) waren. Mittels Einkristallröntgenstrukturdaten, der Auswertung der CN-Schwingungsbanden in Raman-Spektren und der NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C -, ^1H - ^{13}C - und ^1H - ^{15}N -HSQC- bzw. -HMBC- sowie ^1H - ^1H -EXSY-Experimente) konnte somit in Summe eine detaillierte Aussage über die Tautomerie in fester und flüssiger Phase getroffen werden und korrigierte damit das vorläufige Resümee von 1978 (siehe Kapitel 2.2.3). Die Verbindung ist außerdem stark acide ($\text{p}K_s^{\text{ber.}}(\text{Gasphase}) = 214.8$, $\text{p}K_s^{\text{ber.}}(\text{H}_2\text{O}) = -5.4$, $\text{p}K_s^{\text{ber.}}(\text{MeCN}) = 5.2$), wie die chemische Verschiebung des Signals im ^1H -NMR-Spektrum und quantenchemische Rechnungen in Übereinstimmung mit der Literatur belegten (siehe Anhang, Tabelle 13).^[1]

Die analoge BS des **Dicyanamid-Anions** (**H-DCA** oder **H-CCI**, Schema 13) wurde bisher nicht im präparativen Maßstab isoliert. In ersten Versuchen wurde zunächst der Syntheseweg des $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ auf das DCA-Anion unter Verwendung eines Zwei-Phasen-Systems und konz. Schwefelsäure als Protonenquelle übertragen, was jedoch nicht erfolgreich war (Schema 13).



Schema 13. Reaktion zur Protonierung des DCA-Anions mittels konz. Schwefelsäure (vgl. Synthese von HCN in Kapitel 2.2.2).

In Anlehnung an die alternative Synthese von Cyanwasserstoff im Labormaßstab mittels Stearinsäure wurde das Natriumdicyanamid mit Stearinsäure mehrere Stunden unter Rühren und vermindertem Druck erwärmt, wobei in einem zweiten, über ein Krümmrohr verbundenen Kolben Tropfen einer farblosen Flüssigkeit erhalten wurden (Schema 14, s. Kapitel 7.1.4).

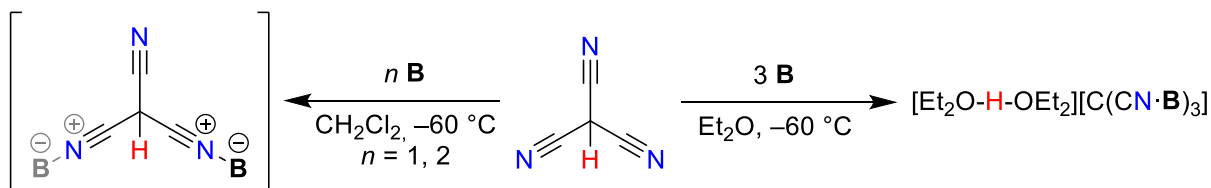


Schema 14. Reaktion zur Protonierung des DCA-Anions mittels Stearinsäure (vgl. Synthese von HCN in Kapitel 2.2.2 und Synthesevorschrift in Kapitel 7.1.4).

Im ^1H -NMR-Spektrum unter Verwendung von deuteriertem Dichlormethan wurden zwei Singulets beobachtet - ein schmales Singulett bei $\delta(^1\text{H}, \text{CH}_2\text{Cl}_2) = 1.71 \text{ ppm}$ sowie ein breites Singulett $\delta(^1\text{H}, \text{CH}_2\text{Cl}_2) = 4.80 \text{ ppm}$, wobei die Wasserstoffatome intra- oder intermolekular austauschten (Korrelation im ^1H - ^1H -EXSY-NMR-Spektrum, Kapitel 7.1.4). Jedoch wurden keine Korrelationen in ^1H - ^{15}N -2D-Spektren beobachtet, wobei hierfür sowohl die Signaltbreite als auch eine Abwesenheit der NH-Spezies verantwortlich sein konnten. Zwei weitere Signale wurden Diethylether zugeordnet, aus welchem die Stearinsäure umkristallisiert worden war. Aufgrund der vermuteten hohen Dynamik der Wasserstoffatome wurden die Messungen in deuteriertem DMSO als stärker koordinierendem Lösungsmittel wiederholt. In $\text{DMSO}-d_6$ wurden ein breites Signal im ^1H -NMR-Spektrum ($\delta(^1\text{H}, \text{DMSO}-d_6) = 5.40 \text{ ppm}$) sowie eine Korrelation im ^1H - ^{15}N -NMR-Spektrum als Indiz für eine HN-Verbindung beobachtet. Aufgrund eines einzelnen Signals für die CN-Gruppen im ^{13}C -NMR-Spektrum wurde für $\text{DMSO}-d_6$ das höhersymmetrische Isomer **H-DCA** vermutet, während in CD_2Cl_2 womöglich beide Isomere nebeneinander vorlagen (**H-DCA** und **H-CCI**). Aufgrund der geringen Ausbeute trotz erheblicher Reaktionszeiten war bisher keine Isolierung der BS möglich, es wurde jedoch die kinetische Stabilisierung durch Adduktbildung wie im Folgenden beschrieben untersucht.

3.2 Bildung von Lewis-Addukten der Brønsted-Säuren

Aufgrund der begrenzten thermischen Stabilität der BS **H-TCM** bezüglich Polymerisation sollte diese durch Adduktbildung mit einer sterisch anspruchsvollen LS kinetisch stabilisiert werden, wie es bereits für HCN gezeigt wurde (vgl. Kapitel 2.1).^[45] Dazu wurde die Säure mit zwei Äquivalenten von $B(C_6F_5)_3$ in Dichlormethan beziehungsweise Diethylether umgesetzt (Schema 15, vgl. auch Schema 18).^[1]

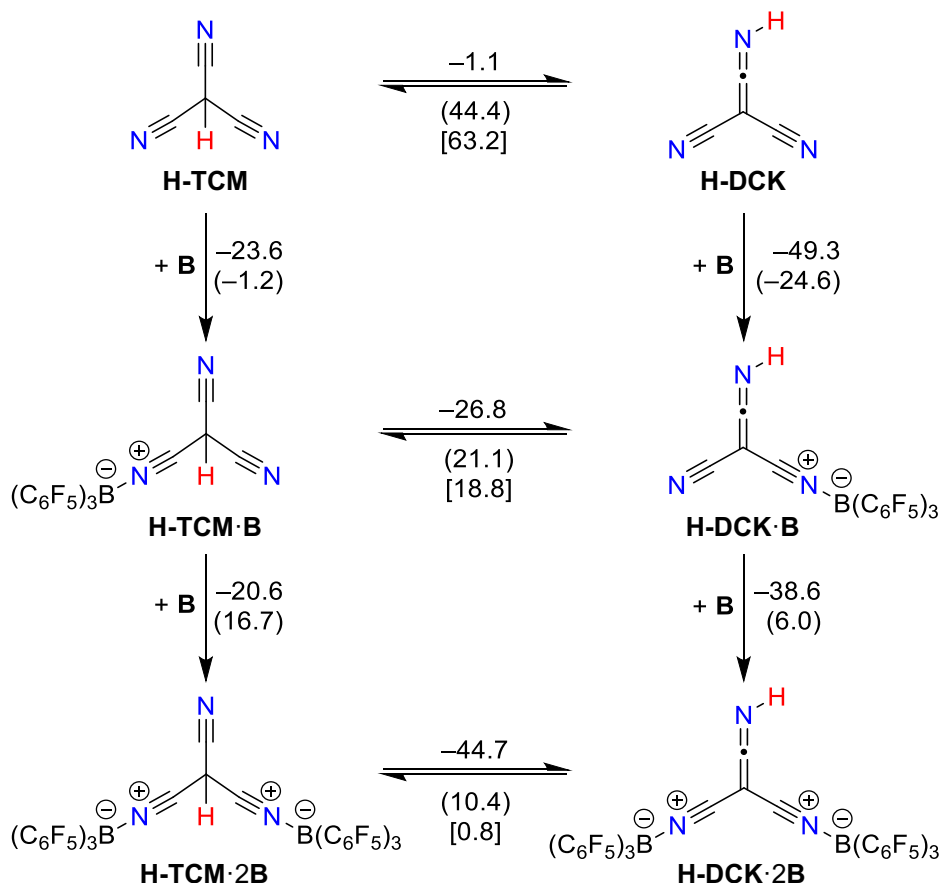


Schema 15. Adduktbildung des Tricyanmethans mit **B** = $B(C_6F_5)_3$.^[1]

Aus Dichlormethan konnte lediglich ein oranges Pulver erhalten werden. In Diethylether kam es zu einer Protonierung des Lösungsmittels unter Bildung des Meerwein-ähnlichen Salzes $[Et_2O-H-OEt_2][C\{CN\cdot B(C_6F_5)_3\}_3]$ mit einem WCA aus dem TCM-Anion und drei Äquivalenten Lewis-Säure.^[1]

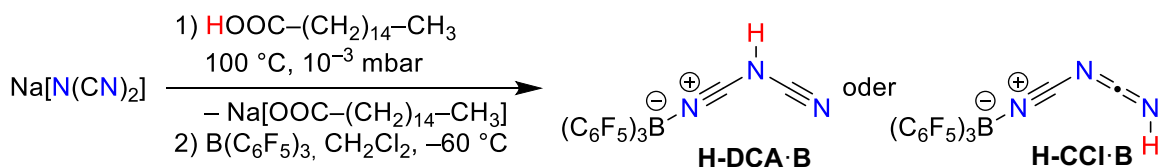
Quantenchemische Rechnungen zeigen, dass die Gegenwart der LS eine Steigerung der Acidität in den Bereich von Supersäuren (vgl. 2.1, Tabelle 13) und die Bildung eines Meerwein-ähnlichen Salzes (Schema 15) bewirkt. Bereits die Pseudohalogenwasserstoffsäure $HC(CN)_3$ ist stark acide (pK_s (Gasphase, $HC(CN)_3$) = 214.8, vgl. Kapitel 2.2.3) und durch die Adduktbildung mit der LS wird diese Acidität in den Bereich der Supersäuren erhöht (pK_s (Gasphase, $HC(CN)_3 \cdot 2B(C_6F_5)_3$) = 177.7, Tabelle 13)^[1], wie es bereits für Cyanwasserstoff und H_2O beobachtet worden ist (vgl. Tabelle 1).^[46] Die DFT-Daten für die Tautomerie und Adduktbildung erscheinen hingegen wenig verlässlich, da trotz einer Energiedifferenz von 1.1 kJ mol^{-1} (Gasphase) für das tautomere Gleichgewicht **H-TCM/H-DCK** nur eines der beiden Tautomere experimentell beobachtet werden konnte. Eine Energiedifferenz zwischen beiden Tautomeren von 44.4 kJ mol^{-1} (Gasphase) auf Basis der *coupled-cluster*-Daten steht somit in besserer Übereinstimmung. Insbesondere bei der Betrachtung der (Di-)Addukte und ihrer Tautomerie sind Daten für die Gasphase nicht hilfreich, sodass Benzol als Lösungsmittel (SMD-Modell) berücksichtigt wurde. Insbesondere für die Tautomere des Diaddukts mit einer Energiedifferenz von 0.8 kJ mol^{-1} (CC, C_6H_6) kann so die Beobachtung beider Spezies in den NMR-Spektren erklärt werden (Schema 16). Denn neben dem Signal für das (Di-)Addukt vom **H-TCM** wurde ein sehr breites und temperatursensitives Signal in CD_2Cl_2 NMR-spektroskopisch beobachtet

($\delta(\text{HN}, \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3) = 9.15$; $\delta(\text{HN}, 2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3) = 7.67$ ppm). Aufgrund der Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von Temperatur, Konzentration und pH-Wert waren die absoluten Werte jedoch nur begrenzt vergleichbar. Dass es sich bei den jeweiligen Signalen um Signale der Addukte der beiden Tautomere handelte, wurde insbesondere auf Korrelationen in den ^1H - ^1H -EXSY-NMR-Spektren zurückgeführt. Mit der (Di-)Adduktbildung ging zudem eine erhöhte Empfindlichkeit gegenüber Temperatur im Sinne einer beschleunigten Polymerisation an den ungeschützten CN-Gruppen einher.^[1]



Schema 16. Adduktbildung des **H-TCM** mit $\text{B} = \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und Verschiebung des tautomeren Gleichgewichts in Folge der Adduktbildung ($\Delta_{\text{R}}G^\circ$ in kJ mol^{-1} , PBE0-D3/def2-SVP, DLPNO-CCSD(T)/def2-TZVP//PBE0-D3/def2-SVP in der Gasphase in runden Klammern und in C_6H_6 (SMD-Modell, $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$) in eckigen Klammern).^[1]

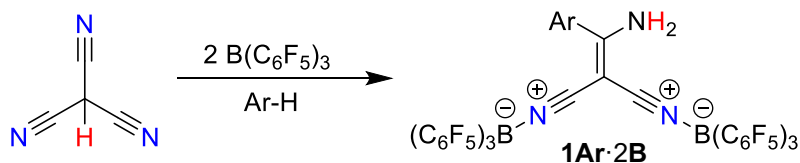
Im Falle der BS des DCA-Anions war ebenfalls eine Stabilisierung angestrebt, in Bezug auf die beiden Signale im ^1H -NMR-Spektrum mit CD_2Cl_2 (siehe Kapitel 3.1) womöglich sogar eine Verschiebung des tautomeren Gleichgewichts zu einem der beiden Tautomere **H-DCA** oder **H-CCI**. Dazu wurde $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in Dichlormethan suspendiert und auf diese Suspension die BS aufkondensiert (Schema 17, siehe Kapitel 7.1.6).



Schema 17. Adduktbildung des $\text{H}[\text{N}(\text{CN})_2]$ mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (siehe Kapitel 7.1.6).

Eine Isolierung und vollständige Charakterisierung des Reaktionsprodukts war bisher nicht möglich, jedoch ist es NMR-spektroskopisch untersucht worden (s. Abbildung 20). Im ^1H -NMR-Spektrum wurde ein breites Signal bei $\delta(^1\text{H}, \text{CH}_2\text{Cl}_2) = 6.57$ ppm erhalten, wobei es sich nicht um ein an Kohlenstoff gebundenes Wasserstoffatom handelte. Somit reduzierte sich die Anzahl der Signale in Gegenwart der LS und CD_2Cl_2 von zwei (vor Zugabe von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) auf ein Signal (ein Äq. $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), wobei das Signal um etwa $\Delta\delta = 1.77$ ppm verschoben war. Im ^{11}B -NMR-Spektrum wurde eine deutliche Verschiebung des Signals der LS beobachtet ($\delta(^{11}\text{B}) = 6.6$ ppm, $\delta(^{11}\text{B}, \text{reines } \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3) = 59.7$ ppm),^[1] die eindeutig auf eine veränderte Struktur mit einem tetravalenten Boratom und somit auf eine Adduktbildung hindeutet. Auch die Signale im ^{19}F -NMR-Spektrum zeigten eine deutliche Verschiebung im Vergleich zum Spektrum von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. Im ^{13}C -NMR-Spektrum konnte aufgrund der geringen Konzentration und des Einflusses der benachbarten Stickstoffatome auf die Signale der Kohlenstoffatome nur der Signalsatz der gebundenen LS beobachtet werden. Um die Adduktbildung und den damit verbundenen Einfluss auf die Tautomerie oder zumindest die elektronische Situation endgültig zu klären, müssen weitere Untersuchungen erfolgen. Dass durch eine Adduktbildung auch die Reaktivität der BS beeinflusst werden kann, konnte am Beispiel des **H-TCM** im Folgenden gezeigt werden.

3.3 Elektrophile aromatische Substitution



Schema 18. Elektrophile aromatische Substitution (EAS) von **H-TCM** an Aromaten ($\text{Ar-H} = \text{Ph-H}, \text{Tol-H}, \text{Xyl-H}, \text{Mes-H}$) in Gegenwart von zwei Äquivalenten $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.^[1]

Die Adduktbildung zwischen der BS **H-TCM** und zwei Äq. von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ verändert nicht nur die elektronische Situation und die Acidität der BS, sondern verschiebt auch das tautomere

Gleichgewicht ein wenig in Richtung des (Di-)Addukts des **H-DCK**. In aromatischen Kohlenwasserstoffen erfolgte dadurch ein elektrophiler Angriff ausgehend vom partiell positiv geladenen Kohlenstoffatom des Ketenimins am Aromaten, der als Lösungsmittel fungierte. Auf diese Weise ließen sich methylierte Aromaten (Toluol, Xylole, Mesitylen) und sogar Benzol substituieren (**1Ar·2B**, Schema 18).^[1]

Grundsätzlich erfolgten die Reaktionen bei möglichst niedrigen Temperaturen (−60 °C), waren aber durch die Schmelzpunkte der Lösungsmittel limitiert. Eine Ausnahme stellte Durol (1,2,4,5-Tetramethylbenzol) dar, da diese Verbindung bei RT als Feststoff und nicht als Flüssigkeit vorliegt und somit nicht als Lösungsmittel der Reaktion eingesetzt werden konnte. Da eine Substitutionsreaktion an einem Fluor-substituierten Kohlenstoffatom nicht beobachtet werden konnte, wurde die Reaktion in Hexafluorbenzol als Lösungsmittel durchgeführt und Durol in stöchiometrischen Mengen eingesetzt. Ein Gemisch aus Fluorbenzol und *n*-Hexan wurde zudem zur Kristallisation einiger Reaktionsprodukte verwendet (Abbildung 3).^[1]

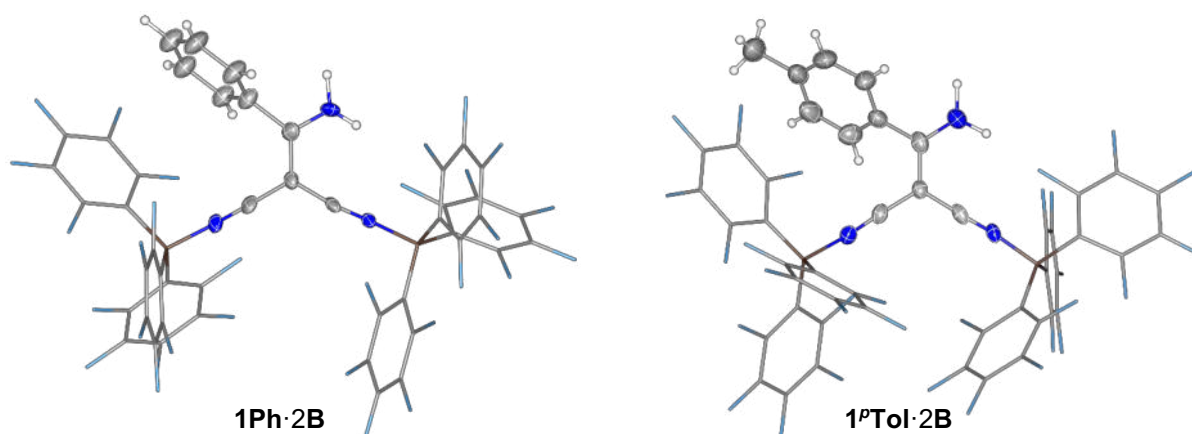
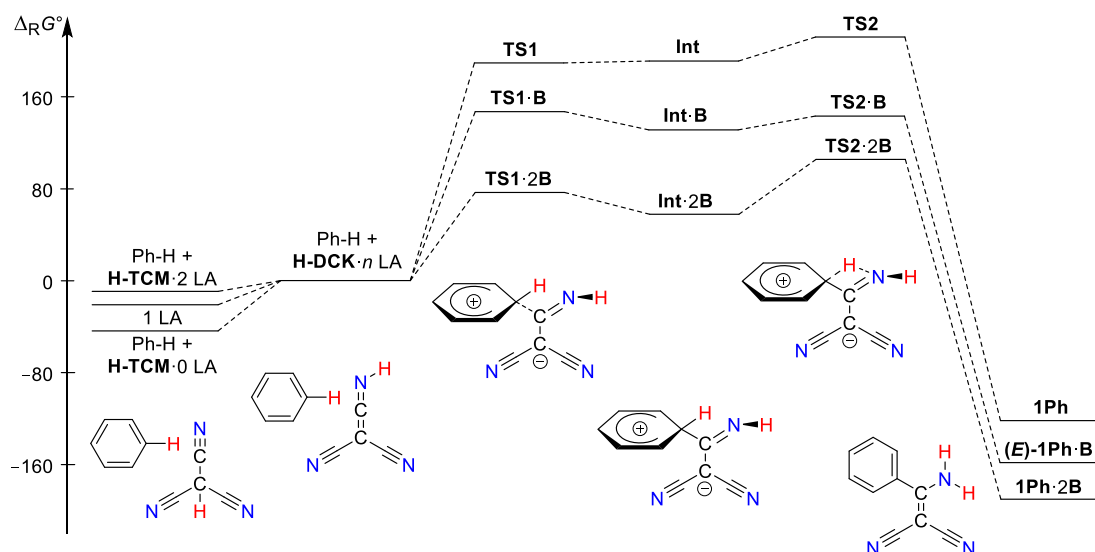


Abbildung 3. Reaktionsprodukte **1Ph·2B** (links) und **1pTol·2B** (rechts) der EAS an Benzol (links) sowie Toluol (rechts) bei zwei Äq. $B(C_6F_5)_3$ ($B(C_6F_5)_3$ zur besseren Übersicht als *wire-stick* dargestellt; Farbcode: grau: C; hellgrau: H; blau: N; dunkelbraun: B; stahlblau: F).^[1]

Die elektrophile aromatische Substitution (EAS) lief zudem regioselektiv ab, sodass am Beispiel von Toluol ausschließlich das Substitutionsprodukt mit der Methyl-Gruppe in *p*-Position beobachtet wurde. In Gegenwart von einem Äquivalent $B(C_6F_5)_3$ erfolgte die EAS ebenfalls in guten Ausbeuten, wobei die einfach Lewis-Säure-substituierten Addukte erhalten wurden (vgl. Abbildung 5, links). Dabei koordinierte $B(C_6F_5)_3$ selektiv an die Cyanid-Gruppe in (*E*)-Position. Wurde die Konzentration der LS weiter reduziert (10 mol %), erfolgte kein vollständiger Umsatz zu **1Ar·*n*B**, sodass ein Einsatz der LS in katalytischen Mengen nicht zielführend war. In Abwesenheit von $B(C_6F_5)_3$ fand zudem keine Reaktion zwischen **H-TCM** und den aromatischen Kohlenwasserstoffen statt. Auch in Gegenwart anderer LS (BPh_3 , BCl_3 ,

GaCl₃) konnte keine Reaktion beobachtet werden. Die Möglichkeit zur Substitution von methylierten Aromaten unter milden Bedingungen (−60 °C) und in kurzen Reaktionszeiten bleibt somit bisher auf B(C₆F₅)₃ in stöchiometrischen Mengen beschränkt.^[1]



Schema 19. Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus für die EAS an Benzol in Gegenwart von n Äq. B(C₆F₅)₃ ($n = 0, 1, 2$; RHF DLPNO-CCSD(T)/def2-TZVP//PBE0-D3/def2-SVP; $\Delta_R G^\circ$ in kJ mol^{−1}).^[1]

Im Rahmen dieser Publikation wurde auch der Reaktionsmechanismus mittels quantenchemischer Rechnungen genauer untersucht (Schema 19). Ausgehend vom **H-TCM** erfolgt zunächst eine Isomerisation zum Tautomer **H-DCK**, wobei die Energiedifferenz zwischen den beiden Tautomeren durch B(C₆F₅)₃ erheblich verkleinert wird. Es erfolgt ein elektrophiler Angriff des partiell positiv geladenen Kohlenstoffatoms der BS am Aromaten unter Aufhebung der Aromatizität (Übergangszustand **TS1**, Abbildung 4).^[1]

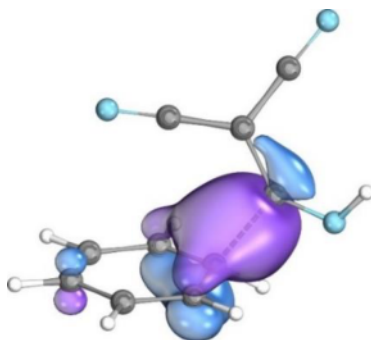
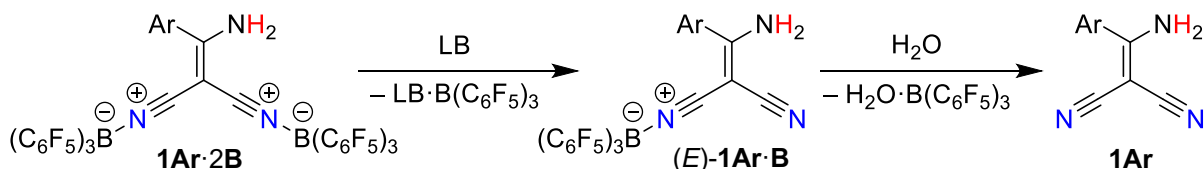


Abbildung 4. Intrinsisches Bindungsortital (IBO) der Bindung zwischen dem Kohlenstoffatom des Aromaten und dem partiell positiv geladenen Kohlenstoffatom des Ketenimin-Tautomers im **TS1** (Farbcode: grau: C; hellgrau: H; blau: N).^[1]

Unter C–C-Bindungsbildung wird das Intermediat **Int· n B**, auch als σ - oder Wheland-Komplex bezeichnet, erhalten. Infolge einer Wechselwirkung des freien Elektronenpaares des iminischen

Stickstoffatoms mit dem Wasserstoffatom im **TS2·nB** erfolgt im letzten Schritt eine intramolekulare Wasserstoff-Verschiebung unter Rearomatisierung und Ausbildung einer Amino-Gruppe (**1Ph·nB**; $n = 0, 1, 2$; Schema 19). Diese EAS aus einer Additionsreaktion und intramolekularen H-Verschiebung unterscheidet sich daher von einer elektrophilen aromatischen Substitution (S_EAr) mit Additions- und Eliminierungsreaktion.^[1]



Schema 20. Selektive Abstraktion von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ mit verschiedenen Lewis-Basen (LB = DMAP, CH_3CN oder H_2O zur Abstraktion des zweiten Äquivalents).^[1]

Ausgehend vom zweifach Lewis-Säure-substituierten Reaktionsprodukt **1Ar·2B** war schließlich die selektive Abspaltung der LS untersucht worden (Schema 20). Bei Verwendung der LB DMAP und CH_3CN erfolgt die selektive Abstraktion von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in (Z)-Position. Es wurde somit das gleiche Reaktionsprodukt wie bei der EAS in Gegenwart eines Äquivalents $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ erhalten. Zudem wäre ausgehend von den Lewis-Addukten $\text{LB} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (LB = DMAP, CH_3CN) eine Rückgewinnung der LS möglich. Die Abstraktion der zweiten LS war hingegen nur in Gegenwart von Wasser als LB möglich (Abbildung 5).^[1] Das durch die EAS am Aromaten erhaltene Strukturmotiv „ $-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{C}(\text{CN})_2$ “ ist bereits bekannt und wird insbesondere zur Synthese polycyclischer Aromaten mit Stickstoffatomen als Heteroatomen verwendet.^[137–141]

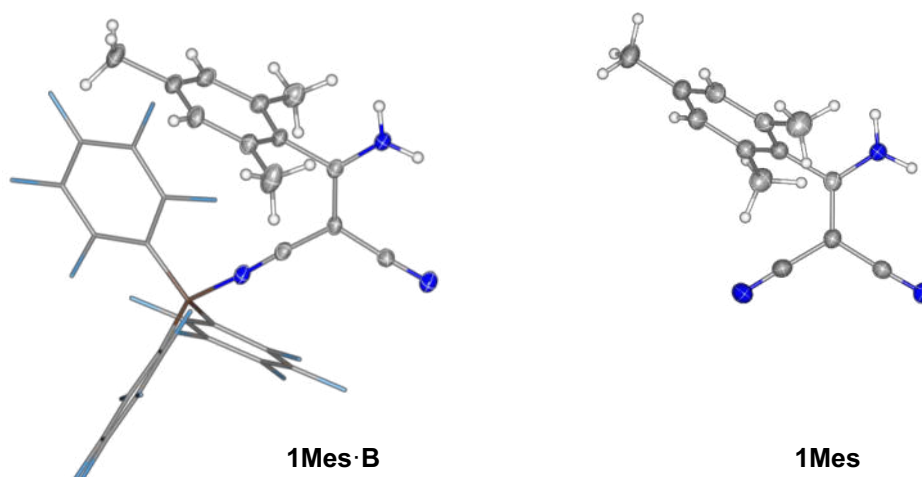
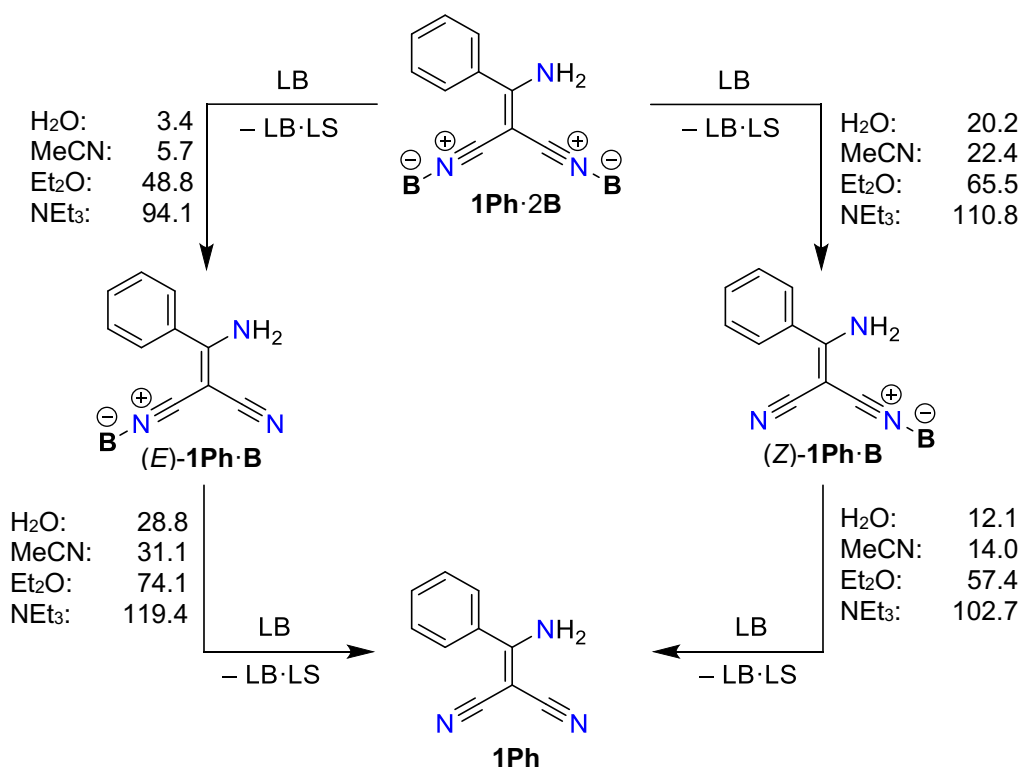


Abbildung 5. Links: **1Mes·B** durch selektive Abstraktion von einem Äq. $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ mit CH_3CN ; Rechts: **1Mes** durch Abstraktion des zweiten Äq. $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ mit H_2O (LS zur besseren Übersicht als *wire-stick* dargestellt; Farbcode: grau: C; hellgrau: H; blau: N; dunkelbraun: B; stahlblau: F).^[1]

Dabei stehen die experimentellen Ergebnisse der selektiven Abstraktion der LS in gutem Einklang mit den Ergebnissen quantenchemischer Rechnungen, die ebenfalls eine Bevorzugung der Abstraktion in (Z)-Position im ersten Schritt und deutlich kleinere Reaktionsenergien für die LB Wasser und Acetonitril als für Diethylether oder Triethylamin ergeben (Schema 21). Dass die Abstraktionen trotz endergoner Reaktionsenergien erfolgen, wird unter anderem auf die Verwendung der LB im deutlichen Überschuss zurückgeführt.^[1]

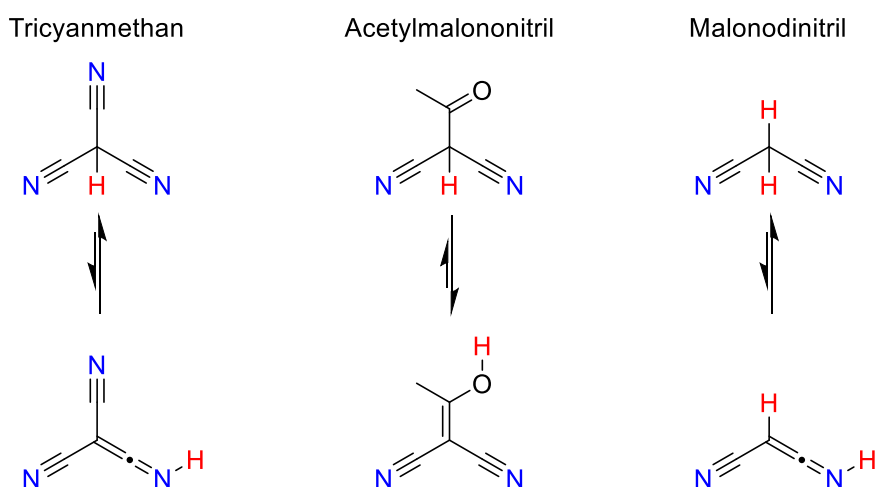


Schema 21. Schrittweise Abstraktion des **B** = B(C₆F₅)₃ mittels verschiedener LB (PBE0-D3/def2-SVP, Δ_RG° in kJ·mol⁻¹).^[1]

3.4 H₂C(CN)₂ und Me(HO)CC(CN)₂ anstelle von HC(CN)₃

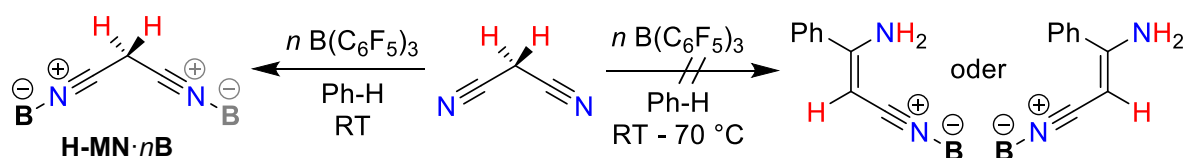
H-TCM neigt zur schnellen Zersetzung in Form von Oligo- und Polymerisation. Diese thermische Empfindlichkeit wird durch die Adduktbildung mit B(C₆F₅)₃ (*n* = 1, 2) deutlich erhöht. Daher sollte eine CN-Gruppe durch einen anderen (elektronenziehenden) Substituenten ersetzt werden, sodass die EAS weiterhin möglich bleibt, aber die Stabilität der Verbindung und damit die Handhabbarkeit vereinfacht wird. Wird eine CN-Gruppe durch ein **Wasserstoffatom** als einfachsten aller denkbaren Substituenten ausgetauscht, wird Malonodinitril H₂C(CN)₂ erhalten (Schema 22, rechts, **H-MN**). Dieser farblose Feststoff

schmilzt bei 32 °C,^[142] ist käuflich erhältlich, an Luft lagerbar, erfordert keine Kühlung und wird in der organischen Chemie routinemäßig verwendet. Eine Tautomerie zwischen der HC-Verbindung und dem Imin (HN-Isomer) wurde bei RT in Lösung nicht beobachtet.^[1]



Schema 22. Links: Tricyanmethan (**H-TCM**) und das HN-Isomer **H-DCK** (unten); Mitte: Acetylmalononitril (**H-AMN**) und das Enol-Tautomer 2-(1-Hydroxyethyliden)malononitril (**H-HEM**, unten); Rechts: Malonodinitril (**H-MN**) sowie dessen in Lösung bei RT bisher nicht beobachtetes HN-Tautomer.^[1,2]

Für das Malonodinitril wurde die Möglichkeit einer elektrophilen aromatischen Substitution in Gegenwart von $B(C_6F_5)_3$ untersucht. Dazu wurde eine Lösung aus Malonodinitril, ein bzw. zwei Äquivalenten von $B(C_6F_5)_3$ und Benzol als Lösungsmittel über mehrere Stunden unter Rühren erwärmt. Zunächst wurde die Reaktion in Gegenwart eines Äquivalents von $B(C_6F_5)_3$ durchgeführt, da die zweite Cyanid-Gruppe aufgrund der erforderlichen Tautomerie zunächst ins Imin und durch die intramolekulare Wasserstoff-Verschiebung zur Rearomatisierung in eine Amino-Gruppe überführt werden sollte. Da die EAS nicht erfolgte, wurde die gleiche Reaktion in Gegenwart von zwei Äquivalenten LS wiederholt, doch die Erhöhung der Elektrophilie durch doppelte Adduktbildung führte ebenfalls nicht zur gewünschten EAS (Schema 23).^[1]



Schema 23. Adduktbildung von **H-MN** mit n Äq. $B = B(C_6F_5)_3$ ($n = 1, 2$) in Benzol.^[1]

Anstelle der Substitutionsprodukte konnten das bisher unbekannte Mono- und Diaddukt aus Malonodinitril und $B(C_6F_5)_3$ isoliert und vollständig charakterisiert werden. Die entsprechenden Molekülstrukturen im Kristall zeigen deutlich, dass beide Wasserstoffatome am zentralen Kohlenstoffatom gebunden sind und die CCN-Einheiten mit und ohne $B(C_6F_5)_3$

annähernd linear sind (Abbildung 6). Die Adduktbildung führte außerdem zu einer reduzierten Elektronendichte in der $\text{H}_2\text{C}(\text{CN})_2$ -Einheit und somit zu einer Entschirmung der Wasserstoffatome, wodurch die Signale der Wasserstoffatome im ^1H -NMR-Spektrum eine Tieffeldverschiebung aufwiesen ($\text{H-MN}\cdot n\text{B}$, $\delta(^1\text{H}, n = 0) = 3.63 \text{ ppm}$, $\delta(^1\text{H}, n = 1) = 4.38 \text{ ppm}$, $\delta(^1\text{H}, n = 2) = 4.69 \text{ ppm}$). Ein analoger Trend wurde für das Signal des zentralen Kohlenstoffatoms im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet, während das Signal der CN-Gruppen einen gegenläufigen Trend zeigte (Hochfeldverschiebung; $\text{H-MN}\cdot n\text{B}$, $\delta(^{13}\text{C}, n = 0) = 109.9 \text{ ppm}$ zu $\delta(^{13}\text{C}, n = 2) = 105.3 \text{ ppm}$). Der Vergleich der chemischen Verschiebungen der Signale in den ^{11}B - und ^{19}F -NMR-Spektren mit den Daten der freien LS war dabei geeignet, um die Adduktbildung, die Gegenwart des vierten Substituenten am Boratom und somit die Verzerrung der Struktur zu verfolgen (vgl. Kapitel 3.2).^[1]

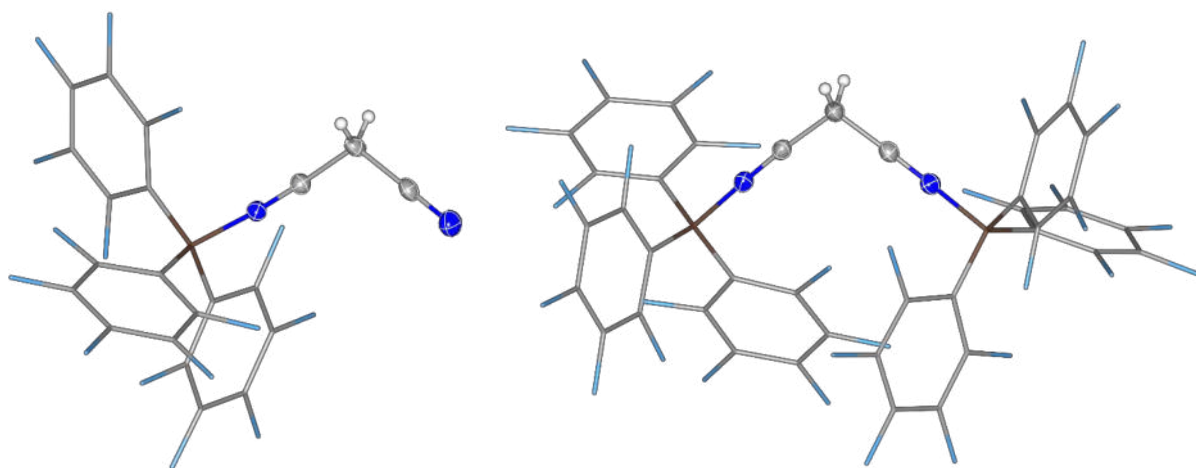
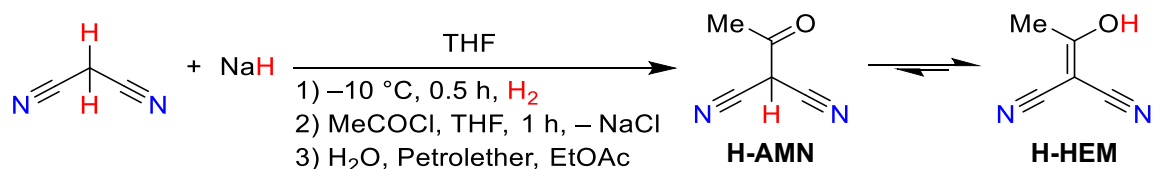


Abbildung 6. Molekülstruktur vom Malonodinitril-Monoaddukt $\text{H-MN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (links) und dem Malonodinitril-Diaddukt $\text{H-MN}\cdot 2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (rechts) im Kristall. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit bei 123 K (LS in der *wire-stick*-Darstellung zur besseren Übersichtlichkeit; Farbcode: grau: C; hellgrau: H; blau: N; dunkelbraun: B; stahlblau: F).^[1]

Durch die Substitution einer CN-Gruppe durch ein Wasserstoffatom im H-TCM zur Bildung des $\text{H-MN}\cdot$ wurde zwar die thermische Stabilität erhöht, jedoch auch die elektronische Situation verändert und die Delokalisation von Elektronendichte minimiert, sodass eine Substitutionsreaktion trotz des ähnlichen Strukturmotivs nicht mehr erfolgte.^[1] Aus diesem Grund wurde in einem zweiten Schritt die elektronenziehende **Acetyl-Gruppe** anstelle eines Wasserstoffatoms eingeführt (Schema 22).^[2] Acetylmalononitril ist ein Literatur-bekannter, käuflich vermeintlich erhältlicher, bei Raumtemperatur stabiler sowie lagerbarer, farbloser Feststoff und wurde nach einer Literaturvorschrift hergestellt (Schema 24).^[143]



Schema 24. Synthese von Acetylmalonodinitril (**H-AMN**) beziehungsweise dessen Enol-Isomers 2-(1-Hydroxyethyliden)malononitril (**H-HEM**) nach Cui *et al.*^[2,143]

Spektroskopische Untersuchungen legten nahe, dass es sich bei dem Feststoff nicht um das gewünschte Keto-Isomer **H-AMN**, sondern um das Enol-Isomer **H-HEM** handelte. Die Autoren der Literaturvorschrift hatten für das einzelne Wasserstoffatom kein ^1H -NMR-Signal angegeben.^[143] In deuteriertem DMSO konnte für das Wasserstoffatom eine Verschiebung von 14.7 ppm publiziert werden. Insbesondere das ^{13}C -NMR-Spektrum mit zwei Signalen für die CN-Gruppen weist eindeutig auf das Enol-Isomer hin, da aufgrund der zentralen C=C-Doppelbindung keine Rotation und somit keine magnetische Äquivalenz der CN-Gruppen gegeben ist (Abbildung 7).^[2]

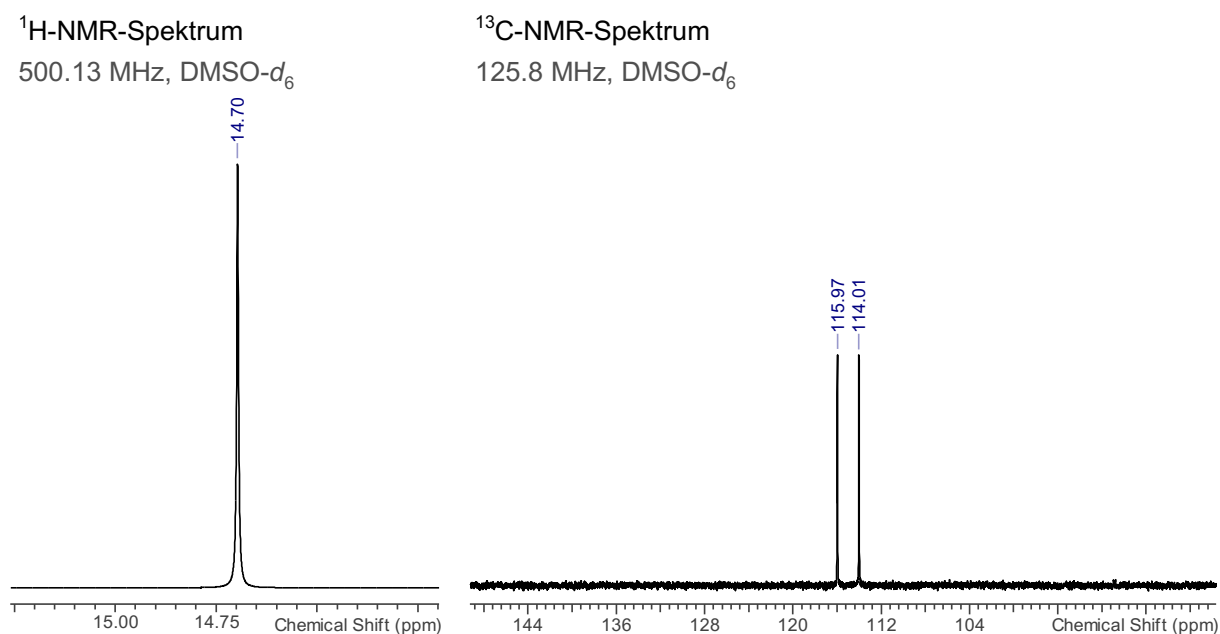


Abbildung 7. Ausschnitte der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **H-HEM** in DMSO- d_6 .^[2]

Auf Grundlage von Einkristallröntgenstrukturdaten konnte das Enol-Isomer im Festkörper eindeutig nachgewiesen werden, wobei es sich um die erste Molekülstruktur dieser seit langem bekannten Verbindung im Kristall handelt (Abbildung 8).^[2]

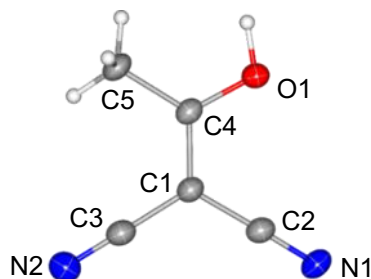
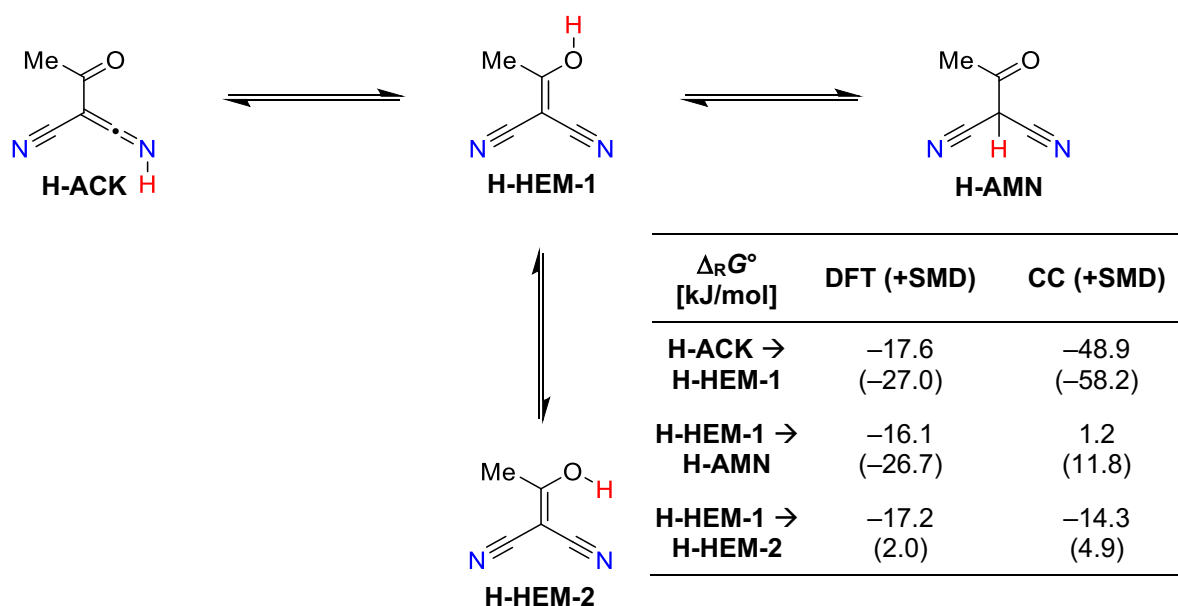


Abbildung 8. Molekülstruktur von **H-HEM** im Kristall. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit bei 123 K.^[2]

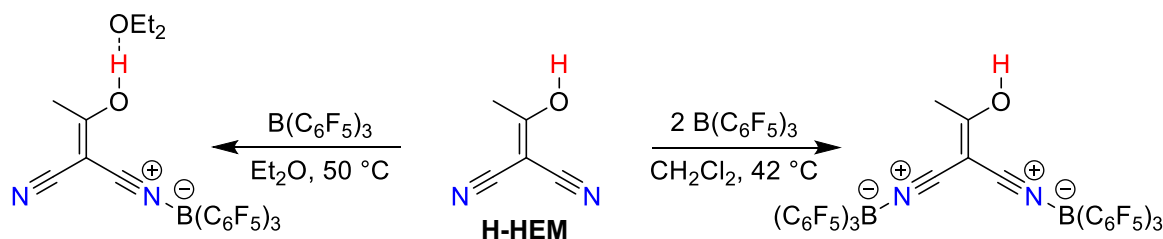
Auch die theoretische Betrachtung mittels quantenchemischer Rechnungen (DFT- und *coupled-cluster*-Methode) weist eindeutig darauf hin, dass das Enol-Isomer das thermodynamisch günstigste Isomer ist. Unterschieden werden kann dabei noch bezüglich der Orientierung der Hydroxy-Gruppe (Schema 25, Verbindung **H-HEM-1** und **H-HEM-2**). Das Enol-Isomer ist in Bezug auf die freie Enthalpie $\Delta_R G^\circ$ gegenüber dem Keto- (**H-AMN**) und Imin-Isomer (**H-ACK**) sowohl in der Gasphase als auch in Lösung (SMD-Modell, DMSO) thermodynamisch begünstigt (Schema 25).^[2]



Schema 25. Tautomerie der Imin-, Enol- und Keto-Isomere (DFT: PBE-D3/def2-QZVP(+SMD), CC: DLPNO-CCSD(T)/def2-QZVP//PBE-D3/def2-QZVP(+SMD), SMD: PBE-D3/def2-QZVP, DMSO, $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$).^[2]

In der Literatur werden beide Isomere beinahe gleichrangig behandelt und so finden sich zu beiden Isomeren mehrere Publikationen.^[143–147] Eine kommerziell erworbene Probe des vermeintlichen **H-AMN** war zudem nach den gleichen Verfahren analysiert worden: alle analytischen Daten stimmten mit denen des synthetisierten **H-HEM** überein, sodass nicht das bestellte Keto-Isomer, sondern das Enol-Isomer geliefert worden war - trotz einer anderen

CAS-Nummer (Keto: 1187-11-7, Enol: 5515-35-5). Es sei erwähnt, dass mehrere Anbieter das Keto-Isomer im Sortiment führen (aber, Santa Cruz Biotechnology, Merck, Th. Geyer, Key Organics), das Enol-Isomer jedoch nicht angeboten wird, obwohl nur dieses *de facto* vorliegt.^[2]



Schema 26. Adduktbildung von **H-HEM** mit einem (links) und zwei Äquivalenten $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (rechts).^[2]

Nach der eindeutigen Charakterisierung des Edukts als **H-HEM** konnten die Lewis-Addukte mit einem und zwei Äquivalenten $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ synthetisiert und charakterisiert werden (Schema 26). Im Falle eines Äq. koordinierte die LS selektiv an die Cyanid-Gruppe in (Z)-Position (Abbildung 9), was in guter Übereinstimmung zu quantenchemischen Rechnungen steht. Auch zeigen diese, dass in Gegenwart der LS das tautomere Gleichgewicht nicht verschoben wird und das Enol-Tautomer das thermodynamisch stabilste Tautomer bleibt. Für die Adduktbildung mit zwei Äq. konnte das nicht-koordinierende Lösungsmittel Dichlormethan verwendet werden. Bei einem Äq. konnte nur Diethylether als Lösungsmittel verwendet werden, welcher über eine Wasserstoffbrückenbindung an das Produktmolekül koordinierte.^[2]

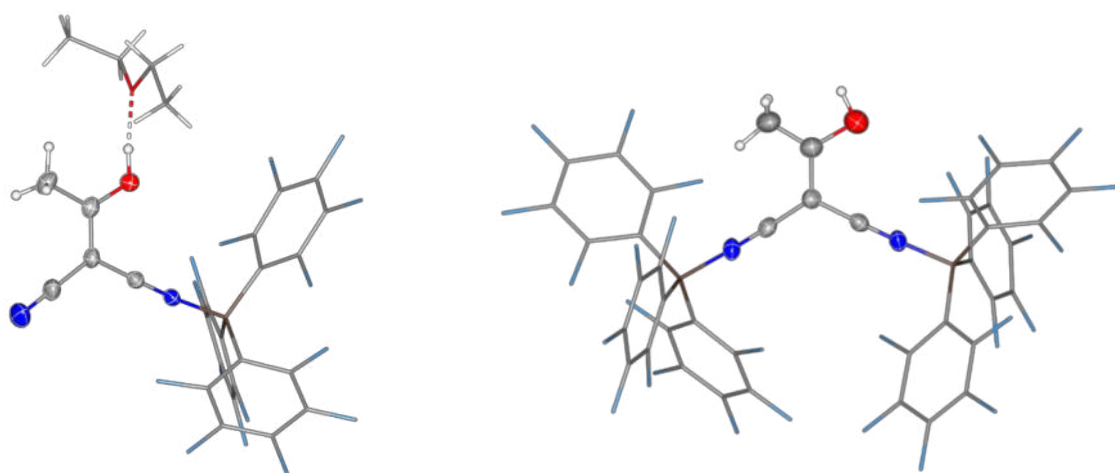


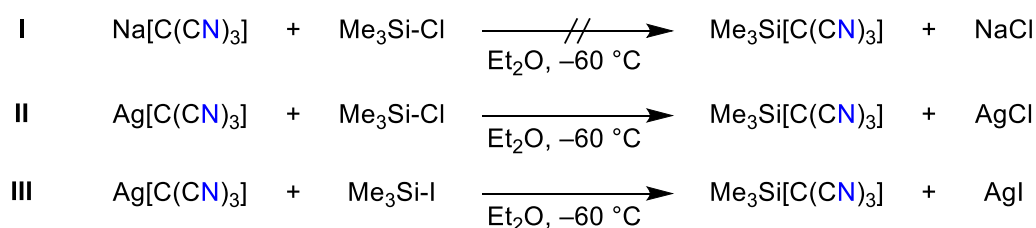
Abbildung 9. Molekülstruktur vom Monoaddukt (Z)-**H-HEM**· $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ mit einer Wasserstoffbrückenbindung zu einem Molekül Diethylether (links) und vom Diaddukt **H-HEM**· $2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (rechts) im Kristall. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit bei 123 K (Farbcode: grau: C; hellgrau: H; rot: O; blau: N; dunkelbraun: B; stahlblau: F).^[2]

Eine Reaktion mit Benzol konnte unabhängig von der Stöchiometrie von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (ein oder zwei Äq.) nicht beobachtet werden, sodass die elektrophile aromatische Substitution wie in

Kapitel 3.3 beschrieben auf das Tricyanmethan in Gegenwart stöchiometrischer Mengen von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ sowie methylierte Aromaten oder Benzol beschränkt blieb.^[2]

3.5 Silylierung statt Protonierung

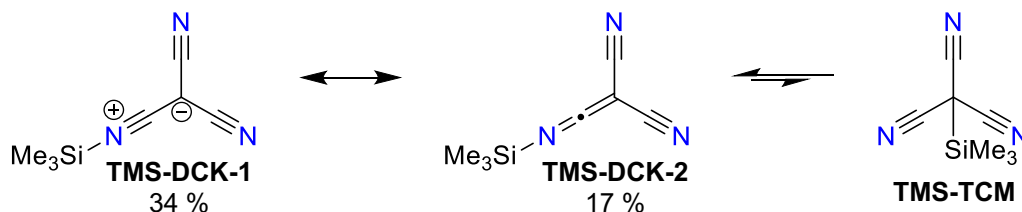
Ziel weiterer Untersuchungen des TCM-Anions war nach der Variation bei der LS (siehe Kapitel 3.2) und des Lewis-basischen Zentrums (siehe Kapitel 3.4) die Variation am Brønsted-aciden Zentrum des $\text{HC}(\text{CN})_3$. Daher sollte anstelle des Protons das sterisch anspruchsvollere Trimethylsilylkation an das TCM-Anion addiert werden. Ausgangspunkt dieser Silylierungsreaktionen an das planare Pseudohalogenidanion war die Umsetzung von $\text{Na}[\text{C}(\text{CN})_3]$ mit Chlortrimethylsilan (Schema 27, Route I), wobei die Bildung von NaCl als Triebkraft für die $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ -Transferreaktion dienen sollte. Da keine Reaktion beobachtet wurde, wurde das Silbersalz des Pseudohalogenidanions, das durch Umsetzung des Natriumsalzes mit AgNO_3 erhalten worden war, eingesetzt (Schema 27, Route II). In diesem Fall sollte die Bildung des schwerlöslichen AgCl der Reaktion als Triebkraft dienen, jedoch wurde nur minimaler Umsatz beobachtet.^[4] Schlussendlich diente Iodtrimethylsilan als $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ -Quelle und die $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ -Transferreaktion erfolgte unter Bildung des noch schwerer löslichen Silberiodids als Triebkraft (Schema 27, Route III). Auf diesem Weg konnte der silylierte Pseudohalogenwasserstoff in Ausbeuten von circa 54 % erhalten werden.^[4]



Schema 27. Untersuchte Synthesewege zur Übertragung eines $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ -Kations auf das TCM-Anion unter Verwendung verschiedener Pseudohalogenidsalze und Silylierungsmittel.^[4]

Auch bei dieser Substanz wurde eine hohe thermische Empfindlichkeit und eine schnelle Polymerisation beobachtet. Spektroskopische Daten, Einkristallröntgenstrukturdaten und quantenchemische Rechnungen wiesen deutlich auf die Bildung des $\text{Me}_3\text{Si-N}$ -Isomers hin (Abbildung 10). Damit wurde im Falle des „schweren organometallischen Protons“ ein anderes Isomer als bei der Protonierung des TCM-Anions erhalten, was somit einen wichtigen Beitrag zum grundlegenden Konzept vom „schweren organometallischen Proton“ leistet. Gleichzeitig

wurde ein Strukturmotiv erhalten, das dem Imin **H-DCK**, das bisher nur in einer Argon-Matrix beobachtet werden konnte (vgl. Schema 7),^[99] sehr ähnelt.^[4]



Schema 28. Signifikante mesomere Grenzformen des **TMS-DCK** Isomers sowie das energetisch höherliegende Isomer **TMS-TCM**.^[4]

Die Bindungssituation im Molekül kann dabei am besten durch die beiden mesomeren Grenzformen **TMS-DCK-1** und **TMS-DCK-2** beschrieben werden (Schema 28). Trotz der Ladungstrennung in **TMS-DCK-1** ist diese die in NBO- und NRT-Rechnungen bevorzugte Grenzstruktur und verdeutlicht dabei am besten den Charakter des Trimethylsilylkations als kationische LS (vgl. Kapitel 2.3), die an das Lewis-basische, terminale Stickstoffatom koordiniert. Der Winkel $\angle(\text{C4}-\text{N3}-\text{Si1}) = 161.62(9)^\circ$ (Abbildung 10) verdeutlicht, dass auch die zweite mesomere Grenzform zur Beschreibung der Bindungssituation erforderlich ist. Zudem ist die Bindung $\text{C1}-\text{C4}$ im Vergleich zu den anderen beiden $\text{C}-\text{C}$ -Bindungen deutlich verkürzt ($d(\text{C1}-\text{C4}) = 1.372(2) \text{ \AA}$ vs. $d(\text{C1}-\text{C2}) = 1.417(2) \text{ \AA}$, $d(\text{C1}-\text{C3}) = 1.419(2) \text{ \AA}$), wohingegen die $\text{C4}-\text{N3}$ -Bindung ($d(\text{C4}-\text{N3}) = 1.156(2) \text{ \AA}$) eindeutig im Bereich einer Dreifachbindung liegt und im Vergleich zu den anderen beiden $\text{C}-\text{N}$ -Dreifachbindungen nur minimal gestreckt ist. Die quantenchemischen Rechnungen verdeutlichen außerdem, dass die Bevorzugung des Isomers **TMS-DCK** nicht auf eine negative Hyperkonjugation, sondern im Wesentlichen auf die geringere Pauli-Abstoßung zwischen der Me_3Si -Gruppe und der $\text{C}(\text{CN})_3$ -Einheit im Falle einer Koordination am terminalen Stickstoffatom im Vergleich zu einer Koordination am zentralen Kohlenstoffatom zurückzuführen ist.^[4]

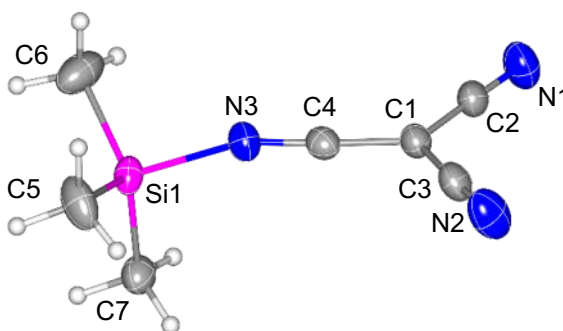
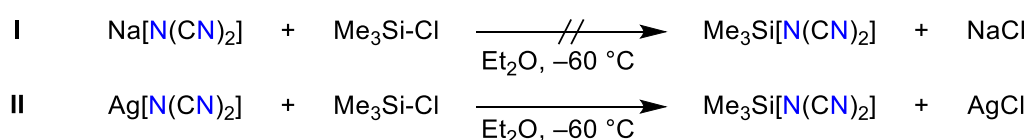


Abbildung 10. Molekülstruktur von **TMS-DCK** im Kristall. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit bei 123 K.^[4]

Aufgrund der Einfachbindungen innerhalb der Trimethylsilyl-Gruppe und zwischen dem Silicium- und Stickstoffatom sowie aufgrund der geringen Größe der Methyl-Gruppen konnte die Me₃Si-Gruppe frei rotieren, die Methyl-Gruppen waren folglich magnetisch äquivalent und im ¹H-NMR-Spektrum trat lediglich ein Singulett bei $\delta(^1\text{H}, \text{CD}_2\text{Cl}_2) = 0.07$ ppm auf. Im Fall des Isomers **TMS-TCM** würden aufgrund der C_{3v}-Symmetrie im ¹³C-NMR-Spektrum zwei Signale (zentrales Kohlenstoffatom und drei magnetisch äquivalente CN-Gruppen) erwartet werden. Durch die Koordination am terminalen Stickstoffatom wird die Symmetrie in **TMS-DCK** deutlich erniedrigt (C_s-Symmetrie). Es wurden drei Signale für die TCM-Einheit und ein weiteres für die magnetisch äquivalenten Methylgruppen erwartet. Dabei konnten alle Atome Signalen zugeordnet werden mit Ausnahme des Kohlenstoffatoms C4 (Benennung gemäß Abbildung 10), das an das Stickstoffatom mit der Me₃Si-Gruppe gebunden ist.^[4]



Schema 29. Untersuchte Synthesewege zur Übertragung eines [Me₃Si]⁺-Kations auf das DCA-Anion unter Verwendung verschiedener Salze des Pseudohalogenidanions (siehe Kapitel 7.1.5).

Analog zur Übertragung des [Me₃Si]⁺-Kations auf das TCM-Anion wurden auch für das DCA-Anion verschiedene Synthesewege untersucht. In Gegenwart des Natriumsalzes Na[N(CN)₂] erfolgte genauso wie beim TCM-Anion keine Reaktion (Schema 29, Route I). Im Gegensatz zum TCM-Anion erfolgte die Übertragung eines [Me₃Si]⁺-Kations auf das DCA-Anion jedoch bei der Verwendung des Silberpseudohalogenidsalzes und Chlortrimethylsilan in Ausbeuten von bis zu 36 % (Schema 29, Route II, s. Kapitel 7.1.5).

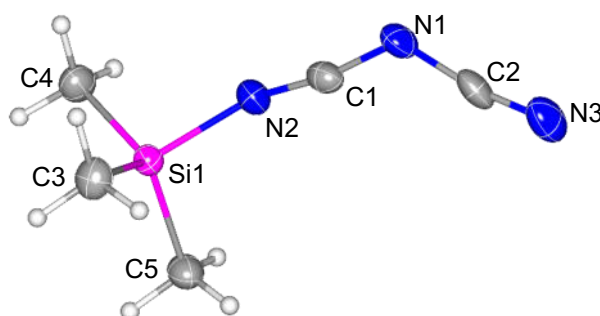
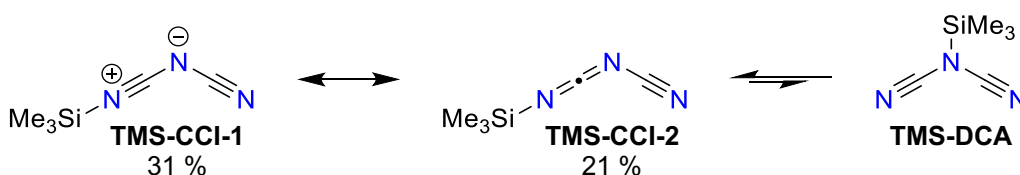


Abbildung 11. Molekülstruktur von **TMS-CCI** im Kristall. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit bei 123 K (siehe auch Kapitel 7.2, Tabelle 3).

Entgegen der bisher einzigen Veröffentlichung zum Me₃Si[N(CN)₂],^[148] die auf IR-spektroskopischen Daten beruht, handelte es sich auf Basis der spektroskopischen Daten sowie einer

Einkristallröntgenstrukturanalyse und den Ergebnissen quantenchemischer Rechnungen nicht um das Isomer $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{CN})_2$ (**TMS-DCA**), sondern analog zum TCM-Anion um das Isomer mit terminal gebundener Me_3Si -Gruppe (**TMS-CCI**, Abbildung 11). Die Synthese konnte auch bei Raumtemperatur durchgeführt werden, jedoch wurde dann anstelle eines farblosen Feststoffs ein hochviskoses Öl erhalten. Die Zersetzungsprodukte infolge von Polymerisation konnten jedoch nicht im NMR-Spektrum beobachtet werden, da sie unlöslich waren.

In dieser Molekülstruktur weisen die Bindungslängen der NCN-Einheit mit dem Me_3Si -Substituenten leichte Abweichungen zu den Bindungslängen der zweiten NCN-Einheit auf. So ist die C1-N1 -Bindung im Vergleich zur N1-C2 -Bindung leicht verkürzt ($d(\text{C1-N1}) = 1.266(3) \text{ \AA}$ vs. $d(\text{N1-C2}) = 1.324(3) \text{ \AA}$), wohingegen die C1-N2 -Bindung minimal gestreckt ist ($d(\text{C1-N2}) = 1.164(2) \text{ \AA}$ vs. $d(\text{C2-N3}) = 1.150(2) \text{ \AA}$). Somit stehen die experimentellen Daten in guter Übereinstimmung mit den beiden möglichen mesomeren Grenzstrukturen, wobei die Struktur **TMS-CCI-1** gemäß der NRT- und NBO-Rechnungen gegenüber **TMS-CCI-2** trotz der Ladungstrennung leicht bevorzugt ist (Schema 30).

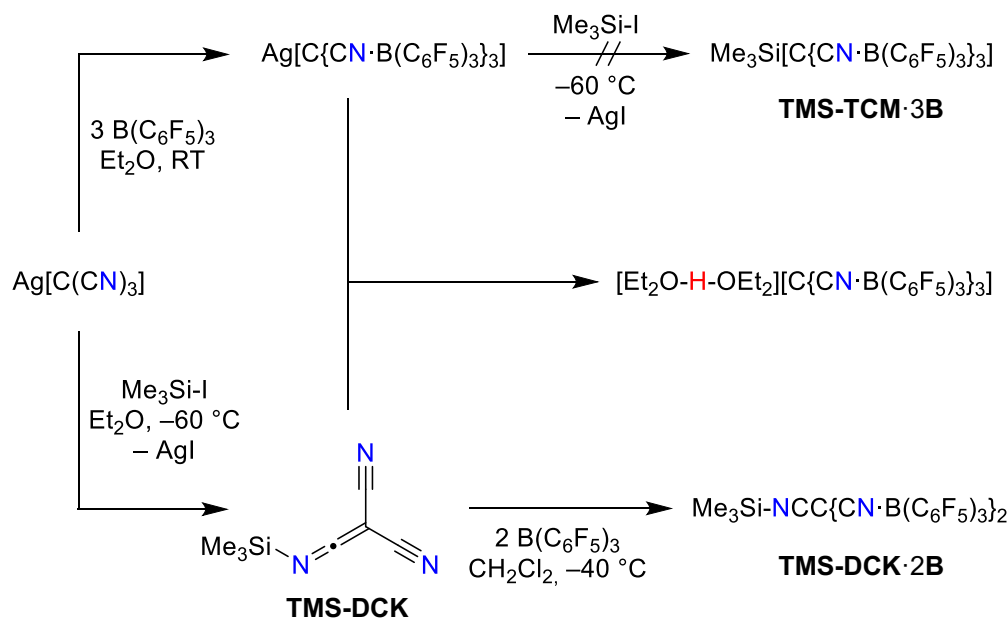


Schema 30. Signifikante mesomere Grenzformen des terminal-substituierten Isomers **TMS-CCI** sowie das energetisch höherliegende zentral-substituierte Isomer **TMS-DCA**.

Analog zum silylierten TCM-Anion wurde auch für **TMS-CCI** ein Signal im ^1H -NMR-Spektrum für die drei magnetisch äquivalenten Methyl-Gruppen erhalten ($\delta(^1\text{H}, \text{CD}_2\text{Cl}_2) = 0.34 \text{ ppm}$). Aufgrund der niedrigeren Symmetrie im Vergleich zum Isomer **TMS-DCA** wurden im ^{13}C -NMR-Spektrum zwei Signale zuzüglich des Signals für die magnetisch äquivalenten Methyl-Gruppen ($\delta(^{13}\text{C}, \text{CD}_2\text{Cl}_2) = 0.0 \text{ ppm}$) erhalten. Während das Signal für die freie CN-Gruppe bei $\delta(^{13}\text{C}, \text{CN}) = 108.2 \text{ ppm}$ ein Singulett war, handelte es sich bei dem Signal für das zweite Kohlenstoffatom des DCA-Anions um ein Multiplett ($\delta(^{13}\text{C}, \text{CN-Si}) = 119.3 \text{ ppm}$). Ursächlich schien hierfür eine Kopplung zu einem der beiden benachbarten ^{14}N -Atome zu sein. Neben den beiden Signalen für die nicht-äquivalenten CN-Einheiten im ^{13}C -NMR-Spektrum bestätigte auch das ^{14}N -NMR-Spektrum mit insgesamt drei Signalen für drei magnetisch nicht-äquivalente Stickstoffatome das Vorliegen des Isomers **TMS-CCI** (Abbildung 18). Auch wenn somit die Vermutung der einzigen veröffentlichten Publikation, dass das **TMS-DCA** das energetisch bevorzugte Isomer sei, endgültig widerlegt ist, kann der Schmelzpunkt von $+5 \text{ }^\circ\text{C}$ bestätigt werden.^[102]

3.6 Lewis-Addukte und mehrfache Silylierung von $\text{Me}_3\text{Si}[\text{C}(\text{CN})_3]$ und $\text{Me}_3\text{Si}[\text{N}(\text{CN})_2]$

Analog zur Adduktbildung der Brønsted-Säuren mit der neutralen LS $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (s. Kapitel 3.2) sollte auch die Reaktivität der silylierten Pseudohalogenwasserstoffe in Gegenwart von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ untersucht werden. Nach der Silylierung des Anions und Umsetzung mit zwei Äq. von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ konnte das Lewis-Diaddukt **TMS-DCK·2B** nicht isoliert und vollständig analysiert werden, allerdings deuteten NMR-spektroskopische Daten auf dessen Bildung hin. In signifikanten Mengen wurde das bereits beschriebene Meerwein-ähnliche Salz $[\text{Et}_2\text{O-H-OEt}_2][\text{C}\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_3]$ als Nebenprodukt gebildet (Schema 31, siehe Kapitel 7.1.7).^[4]

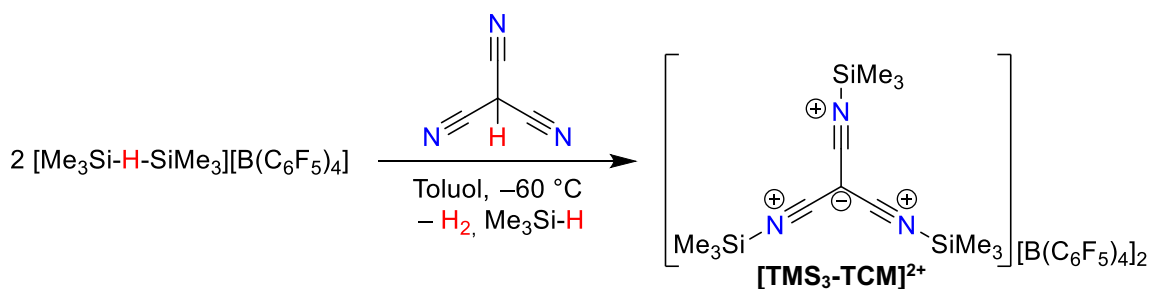


Schema 31. Mögliche Synthesewege zur selektiven Addition eines Trimethylsilylkations an das TCM-Anion und Lewis-Adduktbildung mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$; oben: Adduktbildung mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und anschließende Silylierung am zentralen Kohlenstoffatom; unten: Silylierung am terminalen Stickstoffatom und anschließende Adduktbildung mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (siehe auch Kapitel 7.1.7).^[4]

Wurde die umgekehrte Reihenfolge gewählt, zunächst das Triaddukt des Silbersalzes (LS ist $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) gebildet und im zweiten Schritt die Silylierung durchgeführt, wurde ebenfalls das Meerwein-ähnliche Salz erhalten. Von Interesse war der umgekehrte Weg vor allem auch deshalb, weil die Adduktbildung die Cyanid-Gruppen sterisch abschirmt und eine Silylierung verhindert hätte. Diese sollte dann am negativ geladenen, zentralen Kohlenstoffatom erfolgen und somit zum zweiten, auf direktem Wege nicht erhältlichen Isomer **TMS-TCM** führen.^[4]

Neben Addukten mit der neutralen LS $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ sollte auch eine mehrfache Silylierung durch mehrmalige Übertragung eines $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ -Kations als kationische LS untersucht werden. Es war

hierbei ein anderes Silylierungsreagenz als die bisher verwendeten Halogensilane erforderlich, da die Bildung eines (Di-)Kations ein $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ -Kation mit möglichst schwachen Wechselwirkungen zum Gegenion erfordert. Verwendung fand das Salz $[\text{Me}_3\text{Si-H-SiMe}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (WCA als Gegenion, siehe Kapitel 2.3) sowie die BS **H-TCM** als LB anstelle eines Salzes des TCM-Anions (Schema 32).^[4]



Schema 32. Mehrfache Silylierung des TCM-Anions ausgehend von dessen BS mit Hilfe von $[\text{Me}_3\text{Si-H-SiMe}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ als Trimethylsilyl-Kationen-Quelle.^[4]

Bei der Silylierungsreaktion wurden insgesamt drei der vier Trimethylsilyl-Gruppen übertragen. Die vierte Me_3Si -Gruppe verließ das Reaktionsgleichgewicht in Form von Me_3SiH und das zweite, verbrückende Hydridion bildete mit dem Proton der BS molekularen Wasserstoff. Durch die Übertragung von drei Trimethylsilylkationen auf das Pseudohalogenidanion entstand ein Dikation, wobei die beiden Boratanionen des Silylierungsmittels als Gegenionen fungierten. Beide Ionen sind in Lösung und in der Gasphase hoch symmetrisch ($[\text{TMS}_3\text{-TCM}]^{2+}$: Pseudo- D_{3h} ; $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$: Pseudo- S_4). So wurde für alle neun Methyl-Gruppen des Dikations aufgrund magnetischer Äquivalenz ein Signal im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum erhalten ($\delta(^1\text{H}, \text{CD}_2\text{Cl}_2) = 0.64 \text{ ppm}$, $\delta(^{13}\text{C}, \text{CD}_2\text{Cl}_2) = -0.8 \text{ ppm}$). Neben den vier Signalen für das WCA $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (*i*-C, *o*-CF, *m*-CF, *p*-CF) wurden Signale für das zentrale Kohlenstoffatom ($\delta(^{13}\text{C}, \text{CD}_2\text{Cl}_2) = 18.5 \text{ ppm}$) und die C-Atome der CN-Gruppen ($\delta(^{13}\text{C}, \text{CD}_2\text{Cl}_2) = 118.0 \text{ ppm}$) erhalten. Die Pseudo- D_{3h} -Symmetrie des Dikations war außerdem ursächlich für lediglich eine Schwingungsbande im IR-Spektrum für die CN-Gruppen ($\tilde{\nu}_{\text{as}}(\text{CN}) = 2245 \text{ cm}^{-1}$).^[4] Des Weiteren ist die zentrale TCM-Einheit beinahe planar ($\angle(\text{N1-C1-N2-N3}) = 176.1(3)^\circ$), die CCN-Einheiten nahezu linear ($\angle(\text{C-C-N}) = 178.3(9)^\circ$ im Durchschnitt) und trigonal angeordnet (im Durchschnitt $\angle(\text{N-C-N}) = 120.0(6)^\circ$) sowie die CNSi-Einheiten nahezu linear (im Durchschnitt $\angle(\text{C-N-Si}) = 173.4(6)^\circ$, Abbildung 12). Nach der erfolgreichen Synthese der silylierten (Pseudo-)Halogenwasserstoffe und (Pseudo-)Haloniumionen ($\text{Me}_3\text{Si-X}$, $[\text{H-X-H}]^+$, $\text{X}^- = \text{F}^- - \text{I}^-$; $\text{Me}_3\text{Si-Y}$, $[\text{H-Y-H}]^+$, $[\text{Y}]^- = [\text{CN}]^-, [\text{OCN}]^-, [\text{SCN}]^-, [\text{NNN}]^-$) stellt das Dikation $[\text{TMS}_3\text{-TCM}]^{2+}$ somit eine Fortsetzung der Persilylierung in der Gruppe der planaren Pseudohalogenide dar.^[4,134–136]

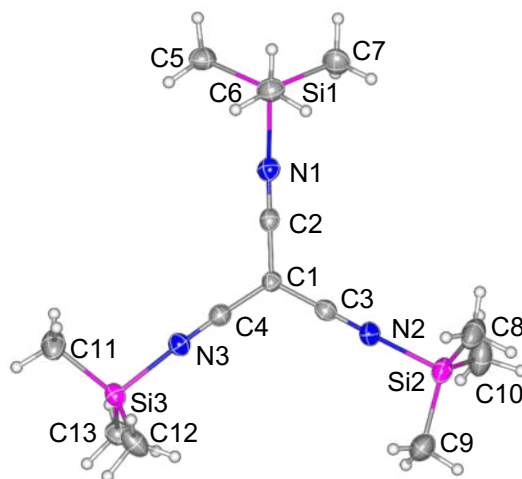


Abbildung 12. Molekülstruktur des Dikations $[\text{TMS}_3\text{-TCM}]^{2+}$ der Verbindung $[\text{C}(\text{CN}\cdot\text{SiMe}_3)_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]_2$ im Kristall (WCAs und Fluorbenzol als Lösungsmittel der Kristallisation zur besseren Übersicht nicht dargestellt). Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit bei 123 K.^[4]

Bei der Betrachtung der elektronischen Situation dieses Dikations sind acht π -Elektronen relevant: drei Mal zwei π -Elektronen in den Orbitalen der Mehrfachbindungen, die orthogonal zur Molekülebene stehen, sowie zwei am zentralen Kohlenstoffatom (Abbildung 13). Bei Betrachtung der MOs des Anions wird deutlich, dass diese acht π -Elektronen über das gesamte Anion delokalisiert sind. Die berechnete Partialladung am negativ geladenen zentralen Kohlenstoffatom beträgt ca. -0.5 . Im Dikation $[\text{TMS}_3\text{-TCM}]^{2+}$ erfolgt die Delokalisation der acht π -Elektronen ebenfalls über die TCM-Einheit, zusätzlich aber eine Wechselwirkung mit den Silyl-Gruppen zur zusätzlichen Stabilisierung. Während bei **TMS-DCK** ein Ladungstransfer von -0.38 vom TCM-Anion auf die Trimethylsilyl-Gruppe erfolgt, erhöht sich die Ladungsübertragung auf -0.71 im Falle des Dikations (Abbildung 13).^[4]

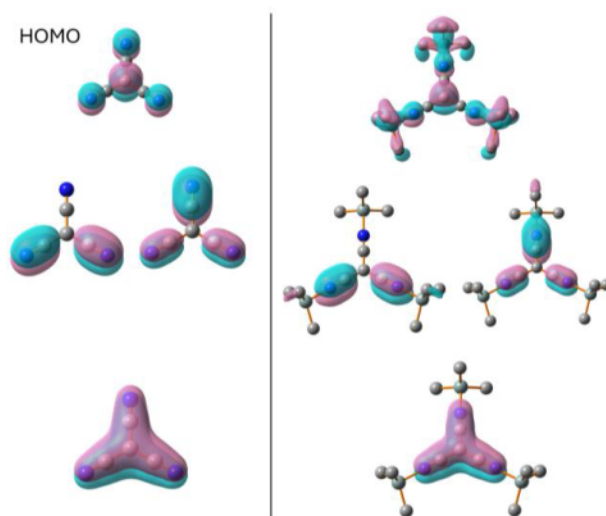
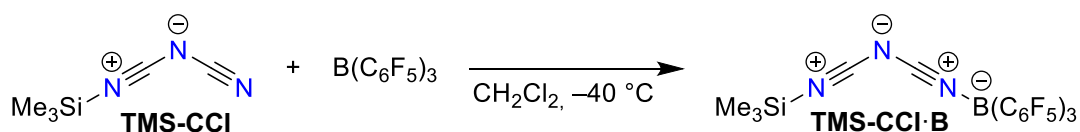


Abbildung 13. Molekülorbitale (MOs) des TCM-Anions (links) und des Dikations $[\text{TMS}_3\text{-TCM}]^{2+}$ (rechts), die am Bindungssystem aus acht π -Elektronen beteiligt sind.^[4]

Im Falle des **TMS-CCI** war eine Adduktbildung mit der neutralen LS $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ auf direktem Wege möglich. Ein Gemisch beider Substanzen wurde bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ in Dichlormethan gelöst und zur Kristallisation eingengt (Schema 33, siehe Kapitel 7.1.8).



Schema 33. Adduktbildung des **TMS-CCI** mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (siehe Kapitel 7.1.8).

Die neutrale LS koordiniert dabei an das noch freie, terminale Stickstoffatom, sodass das Pseudohalogenid anion auf der einen Seite eine neutrale und auf der anderen Seite eine kationische LS besitzt (Abbildung 14). Das erhaltene Diaddukt war thermisch deutlich stabiler als das silylierte Monoaddukt, welches bereits bei Temperaturen oberhalb von $-20\text{ }^\circ\text{C}$ langsam eine gelbe Farbe annahm, ehe es bei $+5\text{ }^\circ\text{C}$ schmolz.

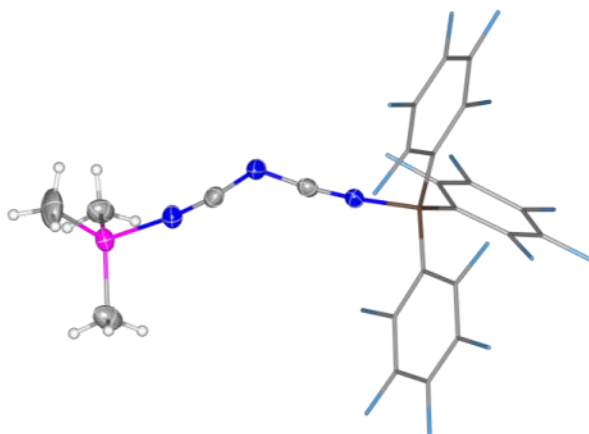
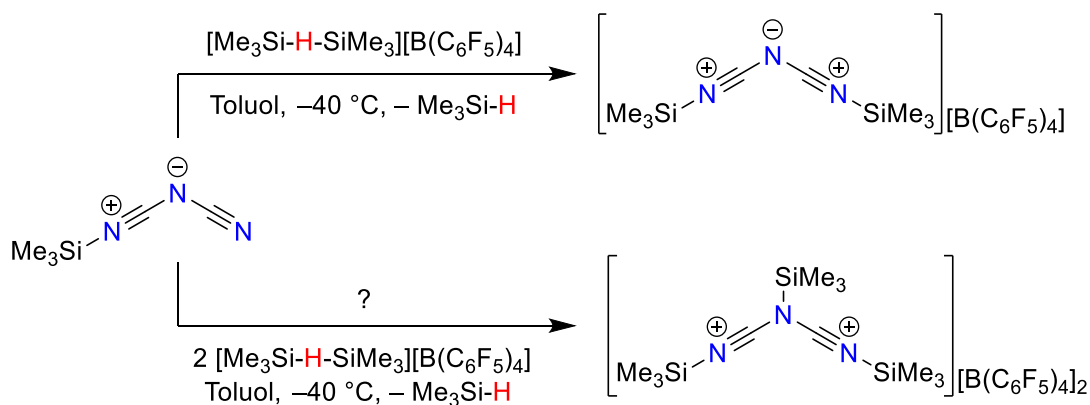


Abbildung 14. Molekülstruktur des DCA-Anions mit kationischer LS $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ und neutraler LS $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**TMS-CCI·B**, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ zur besseren Übersicht als *wire-stick* dargestellt; Farbcode: grau: C; hellgrau: H; blau: N; dunkelbraun: B; stahlblau: F; magenta: Si) im Kristall. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit bei 123 K (siehe auch Kapitel 7.2, Tabelle 3).

Die Koordination von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ hatte auf das Signal der Methyl-Gruppen im ^{13}C -NMR-Spektrum keinen Einfluss, jedoch verschob sich das entsprechende Signal im ^1H -NMR-Spektrum ($\delta(^1\text{H}, \text{TMS-CCI}) = 0.34\text{ ppm}$, $\delta(^1\text{H}, \text{TMS-CCI} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3) = 0.49\text{ ppm}$) und auch im ^{29}Si -INEPT-NMR-Spektrum kam es zu einer Signalverschiebung aufgrund einer Entschirmung infolge der Adduktbildung ($\delta(^{29}\text{Si-INEPT}, \text{TMS-CCI}) = 12.3\text{ ppm}$, $\delta(^{29}\text{Si-INEPT}, \text{TMS-CCI} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3) = 20.4\text{ ppm}$). Auffällig war zudem, dass im ^{14}N -NMR-Spektrum nur noch zwei deutliche Signale sowie ein weiteres, sehr kleines Signal auftraten, während für das Monoaddukt drei Signale unterschiedlicher Signalbreite, aber ähnlicher Intensität beobachtet wurden (siehe Kapitel 7.1.8, Abbildung 23).

Nach der erfolgreichen einfachen Silylierung des DCA-Anions und der anschließenden Umsetzung mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ war auch die mehrfache Silylierung des DCA-Anions unter Bildung eines Kations von Interesse. Wie bereits bei der Synthese des Dikations $[\text{C}(\text{CN}\cdot\text{SiMe}_3)_3]^{2+}$ wurde analog das Salz $[\text{Me}_3\text{Si-H-SiMe}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in Toluol bei niedrigen Temperaturen eingesetzt (Schema 34, siehe Kapitel 7.1.11).



Schema 34. Mehrfache Silylierung von **TMS-CCI** mit $[\text{Me}_3\text{Si-H-SiMe}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (siehe Kapitel 7.1.11).

Auf Basis der NMR-Spektren handelte es sich um keine selektive Reaktion. Sowohl im ^1H - als auch in den ^{13}C -, $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ - und ^{29}Si -INEPT-NMR-Spektren wurden zwei Signalsätze mit einem ungefähren Verhältnis von 3:1 (im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum 3:2) erhalten. Bisher konnten keine Einkristalle erhalten werden und eine Isolierung des Reaktionsprodukts war ebenfalls schwierig. Hinzu kommt, dass die Reaktion bisher nur in kleinen Ansätzen durchgeführt werden kann. Aufgrund der unklaren Datenlage und der Notwendigkeit weiterer Untersuchungen ist eine dreifache Silylierung des DCA-Anions bisher nicht untersucht worden, ist aber in Bezug auf das Dikation des TCM-Anions durchaus von Interesse (Schema 34, unten).

4 Zusammenfassung und Ausblick

Es konnten für die Anionen $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ und $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ neue Eigenschaften untersucht werden, die deren Zuordnung zum Konzept der Pseudohalogenide bestätigen. Die publizierte Synthese^[12] der starken Brønsted-Säure $\text{HC}(\text{CN})_3$ wurde optimiert, wobei die Ansatzgröße deutlich erhöht wurde und die Kugelrohrdestillationsapparatur zur Sublimation der Säure entscheidend war (s. Kapitel 3.1). Im Festkörper lag ausschließlich das Tautomer **H-TCM** vor, wobei die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der CH-Einheit und drei benachbarten CN-Gruppen zu einem stabilen, dreidimensionalen Netzwerk führten. In Lösung bestand dieses nicht, sodass **H-TCM** bereits bei niedrigen Temperaturen zur Zersetzung neigte und aufgrund der stark polarisierten C–H-Bindung eine starke Säure ist. Durch die Adduktbildung mit der starken Lewis-Säure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ wurde $\text{HC}(\text{CN})_3$ so acide und die Tautomerie so beeinflusst (s. Kapitel 3.2), dass es zu einer ungewöhnlichen elektrophilen Substitutionsreaktion an aromatischen Kohlenwasserstoffen kam. Auf diese Weise konnte sogar Benzol unter milden Reaktionsbedingungen substituiert werden. Ergänzend wurde der Reaktionsmechanismus dieser elektrophilen aromatischen Substitution detailliert quantenchemisch untersucht (s. Kapitel 3.3).

Aufgrund der thermischen Instabilität der Brønsted-Säure $\text{HC}(\text{CN})_3$ wurden Alternativen gesucht. Bei der Verwendung von Malonodinitril ($\text{H}_2\text{C}(\text{CN})_2$; H statt CN) erfolgte keine Substitutionsreaktion, es konnten jedoch die Lewis-Addukte $\text{H}_2\text{C}(\text{CN})_2 \cdot n\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ($n = 1, 2$) isoliert und charakterisiert werden.^[1] Der beabsichtigte Austausch einer Cyanid-Gruppe durch eine Acetyl-Gruppe führte nicht zum Keto-Isomer ($\text{MeC}(\text{O})\text{--CH}(\text{CN})_2$). Es handelte sich bei der synthetisierten Verbindung stattdessen um das Enol-Isomer ($\text{MeC}(\text{OH})\text{=C}(\text{CN})_2$). Diese Tautomerie wurde detailliert theoretisch und experimentell beschrieben, inklusive der ersten Molekülstruktur im Festkörper dieser Verbindung. Bemerkenswert ist dabei, dass das energetisch begünstigte Enol-Isomer kommerziell nicht angeboten wird, das energetisch höher liegende und experimentell nicht beobachtete Keto-Isomer hingegen kommerziell vermeintlich erhältlich ist. Eine elektrophile aromatische Substitution an Benzol durch das Enol-Isomer in Gegenwart von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ erfolgte nicht, es konnten aber das Mono- und Diaddukt des Enols isoliert werden (s. Kapitel 3.4).^[2]

Außerdem wurde das Konzept der Pseudohalogenide mit dem des „schweren organometallischen Protons“ verknüpft, indem die Übertragung eines $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ -Kations auf die planaren Pseudohalogenide $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ und $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ sowie die daraus resultierenden chemischen und physikalischen Eigenschaften untersucht wurden. Während das Anion $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ am zentralen Kohlenstoffatom protoniert wurde, erfolgte die Silylierung der planaren Pseudohalogenidanionen $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ und $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ an den terminalen Stickstoffatomen, womit sich für das Konzept des „schweren organometallischen Protons“ eine bemerkenswerte Ausnahme in Bezug auf die (Silyl-) Tautomerie der Verbindungen ergibt (s. Kapitel 3.5). Durch die dreifache Silylierung des Anions $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ konnte zudem das hochsymmetrische Dikation $[\text{C}(\text{CN}\cdot\text{SiMe}_3)_3]^{2+}$ erhalten werden. Während die einfach silylierten Pseudohalogenwasserstoffe thermisch ähnlich empfindlich waren wie die protonierte Form $\text{HC}(\text{CN})_3$, waren die an allen Cyanid-Gruppen geschützten Verbindungen in Lösung bei Raumtemperatur handhabbar (s. Kapitel 3.6). Mit der Isolierung des Dikations wurde zudem die Persilylierung der linearen Pseudohalogenidanionen (Haloniumionen) für die planaren Anionen fortgesetzt, auch wenn diese für das DCA-Anion bisher nicht vollständig nachgewiesen werden konnte.^[4]

Zum Einen stellt die Protonierung des Anions $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ nach wie vor eine Herausforderung dar. In Zukunft sollen zum Anderen ausgehend von den untersuchten cyanidbasierten, planaren Pseudohalogeniden die elektronenziehenden, mesomeriefähigen Substituenten $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{CN}$ im $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ bzw. $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CN}$ im $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ variiert werden (Abbildung 15). Dabei sind vor allem die Nitroso- und Nitro-Gruppe von Interesse, wobei aber auch eine Kombination von zwei oder drei verschiedenen Substituenten in einem Anion ($\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$), vgl. $[\text{C}(\text{CN})(\text{NO}_2)(\text{NO})]^-$ ^[149] untersucht werden soll.

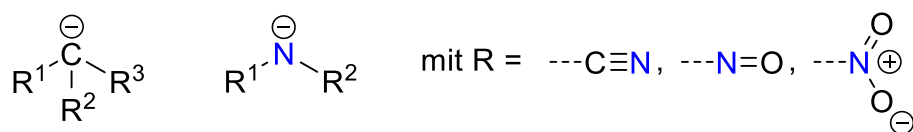


Abbildung 15. Variation der Substituenten R im Methanid- ($[\text{CR}_3]^-$) und Amidanion ($[\text{NR}_2]^-$) zur Untersuchung möglicher, neuartiger Pseudohalogenidanionen.

Auch die Untersuchung der Eigenschaften des kürzlich publizierten Cyaphid-Anions $[\text{CP}]^-$ ^[69–71] und dessen Einordnung in das Konzept der Pseudohalogenide sind ein mögliches künftiges Aufgabenfeld.

5 Referenzen

- [1] J. Surkau, K. Bläsing, J. Bresien, D. Michalik, A. Villinger, A. Schulz, *Chem. Eur. J.* **2022**, 28, e202201905.
- [2] J. Surkau, J. Bresien, D. Michalik, M. E. Rohregger, A. Villinger, A. Schulz, *Eur. J. Org. Chem.* **2024**, 27, e202301061.
- [3] A. Blaschette, D. Rinne, H. C. Marsmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 420, 55–64.
- [4] J. Surkau, J. Bresien, D. Michalik, A. Schulz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, 63, e202413565; *Angew. Chem.* **2024**, 136, e202413565.
- [5] H. Böhland, A. M. Golub, H. Köhler, T. P. Lisko, V. M. Samoilenko, V. V. Skopenko, G. V. Cincadze, *Chemie der Pseudohalogenide*, DVW, Berlin, **1978**.
- [6] L. Birckenbach, K. Kellermann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1925**, 58, 786–794.
- [7] C. W. Scheele, *K. Sven. Vetenskapsakad. Handl.* **1782**, 2, 264–275.
- [8] A. Schulz, J. Surkau, *Rev. Inorg. Chem.* **2023**, 43, 49–188.
- [9] C. Eaborn, *J. Chem. Soc.* **1950**, 3077–3089.
- [10] L. Birkofer, A. Ritter, P. Richter, *Angew. Chem.* **1962**, 74, 293–293.
- [11] W. Sundermeyer, *Angew. Chem.* **1962**, 74, 717–717.
- [12] K. Banert, M. Chityala, M. Hagedorn, H. Beckers, T. Stüker, S. Riedel, T. Rüffer, H. Lang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 9582–9586.
- [13] E. Riedel, H.-J. Meyer, *Allgemeine und Anorganische Chemie*, De Gruyter, Berlin, Boston, **2018**.
- [14] J. N. Brönsted, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1923**, 42, 718–728.
- [15] T. M. Lowry, *J. Soc. Chem. Ind.* **1923**, 42, 43–47.
- [16] E. S. Stoyanov, I. V. Stoyanova, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 1484–1485.
- [17] G. Zundel, *The Hydrogen Bond: Recent Developments in Theory and Experiments*, Amsterdam, **1976**.

- [18] E. S. Stoyanov, I. V. Stoyanova, F. S. Tham, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12128–12138.
- [19] G. N. Lewis, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, The Chemical Catalog Company, Inc., New York, **1923**.
- [20] F. Jones, *J. Chem. Soc. Trans.* **1879**, *35*, 41–42.
- [21] A. Stock, C. Massenez, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1912**, *45*, 3539–3568.
- [22] H. I. Schlesinger, H. C. Brown, E. K. Hyde, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 209–213.
- [23] A. G. Massey, A. J. Park, F. G. A. Stone, *Proc. Chem. Soc.* **1963**, 189–228.
- [24] A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 245–250.
- [25] D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46–76.
- [26] G. C. Welch, R. R. S. Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124–1126.
- [27] S. Grimme, H. Kruse, L. Goerigk, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1402–1405.
- [28] V. B. Saptal, G. Juneja, B. M. Bhanage, *New J. Chem.* **2018**, *42*, 15847–15851.
- [29] T. Voss, T. Mahdi, E. Otten, R. Fröhlich, G. Kehr, D. W. Stephan, G. Erker, *Organometallics* **2012**, *31*, 2367–2378.
- [30] B. L. Thompson, Z. M. Heiden, *Tetrahedron* **2019**, *75*, 2099–2105.
- [31] G. Erker, *Dalton Trans.* **2005**, *2005*, 1883–1890.
- [32] X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10015–10031.
- [33] S. Chandrasekhar, S. Khatun, G. Rajesh, C. Raji Reddy, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 6693–6697.
- [34] J.-H. Zhou, B. Jiang, F.-F. Meng, Y.-H. Xu, T.-P. Loh, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4432–4435.
- [35] K. Ishihara, N. Hanaki, M. Funahashi, M. Miyata, H. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 1721–1730.
- [36] K. Ishihara, N. Hananki, H. Yamamoto, *Synlett* **1993**, *1993*, 577–579.
- [37] K. Ishihara, in *Lewis Acids in Organic Synthesis*, Wiley, **2000**, 89–133.
- [38] D. J. Parks, W. E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9440–9441.
- [39] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066–2090.

- [40] I. M. Riddlestone, A. Kraft, J. Schaefer, I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 13982–14024.
- [41] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.
- [42] R. G. Parr, R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7512–7516.
- [43] P. Erdmann, L. Greb, *Angew. Chem.* **2022**, *134*, e202114550.
- [44] L. Greb, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 17881–17896.
- [45] K. Bläsing, J. Bresien, R. Labbow, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 9170–9175.
- [46] R. Kather, E. Rychagova, P. Sanz Camacho, S. E. Ashbrook, J. D. Woollins, L. Robben, E. Lork, S. Ketkov, J. Beckmann, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 10992–10995.
- [47] G. A. Olah, G. K. Surya Prakash, Á. Molnár, J. Sommer, *Superacid Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2009**.
- [48] C. Bergquist, B. M. Bridgewater, C. J. Harlan, J. R. Norton, R. A. Friesner, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10581–10590.
- [49] G. A. Olah, G. K. Surya Prakash, J. Sommer, *Superacids*, Wiley-Interscience, New York, **1985**.
- [50] N. R. Goetz, J. A. H. Axhausen, T. Soltner, C. Rotter, A. J. Kornath, *ChemistrySelect* **2016**, *1*, 5517–5520.
- [51] M. Sellin, V. Marvaud, M. Malischewski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 10519–10522.
- [52] J. Liebig, J. L. Gay-Lussac, *Ann. Chim. Phys.* **1824**, *25*, 285–311.
- [53] F. Wöhler, *Ann. Phys.* **1824**, *77*, 117–124.
- [54] F. Wöhler, *Ann. Phys.* **1825**, *81*, 386–388.
- [55] F. Wöhler, *Ann. Phys.* **1822**, *71*, 95–103.
- [56] E. Howard, *Ann. Phys.* **1811**, *37*, 75–97.
- [57] J. Liebig, *Ann. Phys.* **1829**, *91*, 541–572.
- [58] J. J. Berzelius, *Jahresber. Fortschr. Phys. Wiss.* **1822**, *1*, 48–49.
- [59] T. Curtius, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1891**, *24*, 3341–3349.

- [60] W. Wislicenus, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1892**, 25, 2084–2087.
- [61] W. Madelung, E. Kern, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1922**, 427, 1–26.
- [62] M. Kuhn, R. Mecke, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 3010–3015.
- [63] H. Schmidtman, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1896**, 29, 1168–1175.
- [64] H. Köhler, *Z. Chem.* **1973**, 13, 401–408.
- [65] G. R. Levi, A. Perotti, *Gazz. Chim. Ital.* **1958**, 88, 640–645.
- [66] I. Sadekov, V. Skopenko, A. Burlov, E. Ivanova, A. Garnovskii, *Russ. J. Gen. Chem.* **1997**, 67, 1058–1067.
- [67] E. L. Wagner, *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, 2728–2735.
- [68] G. Cauquis, G. Pierre, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1976**, 1976, 736–738.
- [69] A. Ehlers, J. G. Cordaro, D. Stein, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7878–7881.
- [70] C. Hu, J. M. Goicoechea, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202208921.
- [71] D. Ergöçmen, J. M. Goicoechea, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 25286–25289.
- [72] W. Beck, W. P. Fehlhammer, *MTP International Reviews of Science, Inorganic Chemistry, Series I*, Butterworths, London, **1972**.
- [73] L. Birckenbach, K. Kellermann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1925**, 58, 2377–2386.
- [74] L. Birckenbach, K. Kellermann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1925**, 58, 786–794.
- [75] L. Birckenbach, K. Huttner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1930**, 190, 38–47.
- [76] L. Birckenbach, K. Huttner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1930**, 190, 1–26.
- [77] L. Birckenbach, M. Linhard, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1930**, 63, 2544–2558.
- [78] A. Schulz, T. M. Klapötke, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 436, 179–183.
- [79] K. Bläsing, J. Bresien, R. Labbow, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 9170–9175.
- [80] F. Endter, *Chem. Ing. Tech.* **1958**, 30, 305–310.
- [81] L. Andrussow, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1926**, 59, 458–461.
- [82] L. Andrussow, *Chem. Ing. Tech.* **1955**, 27, 469–472.

- [83] A. Krause, *Monatsh. Chem.* **1965**, 96, 1132–1133.
- [84] C. Du, W. Han, H. Sun, C. Huang, J. Pang, Y. Yan, X. Long, *Method for Preparing Organophosphorus Ligand and Further Preparing Adiponitrile by Using Mixed Phenol*, **2017**, CN106397476A.
- [85] F. Tiemann, L. Friedländer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1881**, 14, 1967–1976.
- [86] C. Shibuya, S. Ouchi, *Agric. Biol. Chem.* **1988**, 52, 589–591.
- [87] A. Gautier, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1867**, 141, 122–124.
- [88] A. Naumann, E. Vogt, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1870**, 155, 170–176.
- [89] A. Hantzsch, G. Osswald, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1899**, 32, 641–650.
- [90] S. Trofimenko, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 217–218.
- [91] L. Birckenbach, K. Huttner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1929**, 62, 153–163.
- [92] L. Birckenbach, K. Huttner, W. Stein, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1929**, 62, 2065–2075.
- [93] E. Mayer, *Monatsh. Chem.* **1969**, 100, 462–468.
- [94] S. Trofimenko, B. C. McKusick, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 3677–3678.
- [95] F. A. Cotton, G. Wilkinson, H. P. Fritz, *Anorganische Chemie*, DVW, Berlin, **1967**.
- [96] P. Andersen, B. Klewe, E. Thom, E. Stoll, G. Eriksson, R. Blinc, S. Paušak, L. Ehrenberg, J. Dumanović, *Acta Chem. Scand.* **1967**, 21, 1530–1542.
- [97] P. Andersen, B. Klewe, *Nature* **1963**, 200, 464–464.
- [98] J. H. Enemark, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 1516–1521.
- [99] K. Banert, M. Chityala, M. Hagedorn, H. Beckers, T. Stüker, S. Riedel, T. Rüffer, H. Lang, *Angew. Chem.* **2017**, 129, 9372–9372.
- [100] S. Trofimenko, E. L. Little, H. F. Mower, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 433–438.
- [101] E. Allenstein, *Chem. Ber.* **1963**, 96, 3230–3242.
- [102] H. Köhler, K. H. Maushake, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 14, 103–107.
- [103] W. Beck, H. S. Smedal, H. Köhler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, 354, 69–73.
- [104] H. Köhler, E. v. Mülmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, 373, 222–229.
- [105] Y. M. Chow, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 1938–1942.

- [106] H. Kohler, L. Neef, L. Korecz, K. Burger, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 90, 159–171.
- [107] S. R. Batten, B. F. Hoskins, B. Moubaraki, K. S. Murray, R. Robson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1999, 2977–2986.
- [108] K. E. Bessler, C. C. Gatto, L. L. Romualdo, J. A. Ellena, M. J. de A. Sales, *Main Gr. Met. Chem.* **2007**, 30, 135–142.
- [109] J. R. Witt, D. Britton, C. Mahon, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1972**, 28, 950–955.
- [110] J. K. Williams, E. L. Martin, W. A. Sheppard, *J. Org. Chem.* **1966**, 31, 919–922.
- [111] D. Britton, S. Farooq, R. Keese, *Helv. Chim. Acta* **1977**, 60, 1393–1397.
- [112] J. Harloff, M. Karsch, A. Schulz, A. Villinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2014, 896–907.
- [113] W. Madelung, E. Kern, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1922**, 427, 26–34.
- [114] E. Allenstein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, 322, 265–275.
- [115] E. Allenstein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, 322, 276–285.
- [116] K. H. Slotta, R. Tschesche, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1929**, 62, 1390–1398.
- [117] F. H. S. Curd, J. A. Hendry, T. S. Kenny, A. G. Murray, F. L. Rose, *J. Chem. Soc.* **1948**, 1630.
- [118] K. Huttner, S. Knappe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1930**, 190, 27–37.
- [119] K. Tsunashima, S. Kodama, M. Sugiya, Y. Kunugi, *Electrochim. Acta* **2010**, 56, 762–766.
- [120] Y. Yoshida, H. Ito, Y. Nakamura, M. Ishikawa, A. Otsuka, H. Hayama, M. Maesato, H. Yamochi, H. Kishida, G. Saito, *Cryst. Growth Des.* **2016**, 16, 6613–6630.
- [121] H. Köhler, M. Jeschke, A. Kolbe, *Z. Chem.* **1985**, 25, 340–341.
- [122] H. Köhler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, 331, 237–248.
- [123] C. . Wilcox, S. . Bauer, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2003**, 625, 1–8.
- [124] G. Leroy, M. Sana, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **1988**, 179, 237–247.
- [125] G. Leroy, M. Sana, C. Wilante, D. Peeters, C. Dogimont, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **1987**, 153, 249–267.
- [126] H. Jensen, B. Klewe, E. Tjelta, A. Kjekshus, T. Rakke, A. F. Andresen, *Acta Chem.*

Scand. **1977**, *31a*, 151–154.

- [127] Y. M. Chow, D. Britton, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1975**, *31*, 1934–1937.
- [128] H. Köhler, W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, *359*, 241–245.
- [129] S. S. Rudel, C. Pietzonka, M. Hoelzel, F. Kraus, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 1241–1244.
- [130] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7580–7583.
- [131] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 7444–7447.
- [132] R. Labbow, F. Reiß, A. Schulz, A. Villinger, *Organometallics* **2014**, *33*, 3223–3226.
- [133] D. Mootz, K. Bartmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 391–392.
- [134] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7580–7583.
- [135] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7444–7447.
- [136] A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7276–7281.
- [137] G. N. Sausen, V. A. Engelhardt, W. J. Middleton, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2815–2822.
- [138] A. Dornow, E. Schleese, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 1830–1834.
- [139] W. Hanefeld, M. Naeeni, M. Schlitzer, *J. Heterocycl. Chem.* **1996**, *33*, 1903–1907.
- [140] A. Banerjee, P. S. Yadav, M. Bajpai, R. R. Sangana, S. Gullapalli, G. S. Gudi, L. A. Gharat, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2012**, *22*, 3223–3228.
- [141] E. Schefczik, *Verfahren Zur Herstellung von 2-Cyano-3-Aminoacrylnitril-Derivaten*, **1989**, EP0327981B1.
- [142] D. Bougeard, N. Le Calvé, B. Pasquier, *Ber. Bunsen-Ges.* **1987**, *91*, 1273–1278.
- [143] Y. Cui, M. Zhang, H. Xu, T. Zhang, S. Zhang, X. Zhao, P. Jiang, J. Li, B. Ye, Y. Sun, M. Wang, Y. Deng, Q. Meng, Y. Liu, Q. Fu, J. Lin, *J. Med. Chem.* **2022**, *65*, 2971–2987.
- [144] H. Nemoto, X. Li, R. Ma, I. Suzuki, M. Shibuya, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 73–75.
- [145] X. He, M. Buchotte, R. Guillot, S. Deloisy, D. J. Aitken, *Org. Biomol. Chem.* **2022**, *20*, 1769–1781.
- [146] B. Libis, J.-P. Fleury, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1963**, *256*, 2419–2422.
- [147] B. Libis, J.-P. Fleury, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1965**, *11*, 3323–3329.
- [148] H. Köhler, K. H. Maushake, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *14*, 103–107.

- [149] H. Brand, P. Mayer, A. Schulz, J. J. Weigand, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3998–4001.
- [150] G. Park, K. Goossens, T. J. Shin, C. W. Bielawski, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 6399–6411.
- [151] M. Kuprat, M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Organometallics* **2010**, *29*, 1421–1427.
- [152] C. B. Fischer, S. Xu, H. Zipse, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5779–5784.
- [153] A. Bernsdorf, H. Brand, R. Hellmann, M. Köckerling, A. Schulz, A. Villinger, K. Voss, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8958–8970.
- [154] M.-L. Y. Riu, A. K. Eckhardt, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 13005–13009.
- [155] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2015**, *71*, 3–8.
- [156] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2015**, *71*, 3–8.
- [157] G. M. Sheldrick, *SADABS Version 2*, University of Göttingen, Germany, **2004**.
- [158] *Gaussian 09, Revision E.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, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2013**.
- [159] F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2022**, *12*, 1–15.
- [160] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, C. R. Landis, F. Weinhold, *NBO 6.0*, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, **2013**.
- [161] J. E. Carpenter, F. Weinhold, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **1988**, *169*, 41–62.
- [162] F. Weinhold, J. E. Carpenter, in *The Structure of Small Molecules and Ions* (Eds.: R.

- Naaman, Z. Vager), Springer, Boston, MA, **1988**, 227–236.
- [163] F. Weinhold, C. R. Landis, *Valency and Bonding. A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, **2005**.
- [164] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [165] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396–1396.
- [166] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.
- [167] A. Hellweg, C. Hättig, S. Höfener, W. Klopper, *Theor. Chem. Acc.* **2007**, *117*, 587–597.
- [168] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [169] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [170] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [171] D. Rappoport, F. Furche, *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 134105.
- [172] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065.
- [173] F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen, U. Becker, *Chem. Phys.* **2009**, *356*, 98–109.
- [174] S. Grimme, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9955–9964.
- [175] C. Riplinger, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 034106.
- [176] D. G. Liakos, M. Sparta, M. K. Kesharwani, J. M. L. Martin, F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11*, 1525–1539.
- [177] C. Riplinger, P. Pinski, U. Becker, E. F. Valeev, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 024109.
- [178] D. G. Liakos, Y. Guo, F. Neese, *J. Phys. Chem. A* **2020**, *124*, 90–100.
- [179] A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378–6396.
- [180] F. London, *J. Phys. Radium* **1937**, *8*, 397–409.
- [181] R. McWeeny, *Phys. Rev.* **1962**, *126*, 1028–1034.
- [182] R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 789–807.
- [183] K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8251–8260.
- [184] J. R. Cheeseman, G. W. Trucks, T. A. Keith, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 5497–5509.

- [185] K. S. Alongi, G. C. Shields, in *Annual Reports of Computational Chemistry*, Elsevier Masson, **2010**, 113–138.
- [186] J. Ho, A. Klamt, M. L. Coote, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 13442–13444.
- [187] E. Raamat, K. Kaupmees, G. Ovsjannikov, A. Trummal, A. Kütt, J. Saame, I. Koppel, I. Kaljurand, L. Lipping, T. Rodima, V. Pihl, I. A. Koppel, I. Leito, *J. Phys. Org. Chem.* **2013**, *26*, 162–170.

6 Publikationen

In diesem Kapitel werden alle drei Publikationen aus meinem Promotionsstudium zur Pseudohalogen-Chemie und Lewis-Adduktbildung zur Verfügung gestellt.

In der Promotionsphase war Axel Schulz mein Hauptbetreuer, der auch die gesamte Laborinfrastruktur zur Verfügung gestellt hat, z.B. die Labore und die Infrastruktur für quantenchemische Rechnungen. Er koordinierte die Forschung, neue Ergebnisse wurden regelmäßig diskutiert und neue Schritte gemeinsam geplant. Er hat zudem an allen drei Manuskripten maßgeblich mitgewirkt und diese zur Veröffentlichung eingereicht.

Alle jeweils genannten Autorinnen und Autoren waren an der Diskussion der Ergebnisse, Fertigstellung und Revision der Publikationen beteiligt.

1. **A Lewis Acid Stabilized Ketenimine in an Unusual Variant of the Electrophilic Aromatic Substitution** (J. Surkau, K. Bläsing, J. Bresien, D. Michalik, A. Villinger, A. Schulz*, *Chem. Eur. J.* **2022**, 28, e202201905, DOI: 10.1002/chem.202201905)

Ich habe die experimentellen Arbeiten zu dieser Publikation durchgeführt und den Großteil der spektroskopischen Daten eigenständig ausgewertet. Die Berechnung der Substitutionsprodukte höhersubstituierter Kohlenwasserstoffe und der Lewis-Säure-Abstraktionsreaktionen wurden ebenfalls von mir durchgeführt. Ich habe zudem *coupled-cluster*-Rechnungen für den Mechanismus der Substitutionsreaktion in Gegenwart der Lewis-Säure durchgeführt. Das ESI ist von mir erstellt worden und ich habe am Manuskript mitgeschrieben. In Summe beläuft sich mein Beitrag zu dieser Veröffentlichung auf ca. 60 %.

2. **On the Keto-Enol-Tautomerism of 2-(1-Hydroxyethylidene)malononitrile and Its Lewis Adduct Formation with B(C₆F₅)₃** (J. Surkau, J. Bresien, D. Michalik, M. E. Rohregger, A. Villinger, A. Schulz*, *Eur. J. Org. Chem.* **2023**, 27, e202301061, DOI: 10.1002/ejoc.202301061)

Die experimentellen Arbeiten habe ich entweder durchgeführt oder im Rahmen der Bachelorarbeit von Mara Elén Rohregger betreut. Dementsprechend habe ich die spektroskopischen Daten größtenteils entweder selbstständig ausgewertet oder die Auswertung angeleitet. Außerdem wurden alle quantenchemischen Rechnungen dieser

Publikation von mir durchgeführt und mit ausgewertet. Das ESI ist von mir erstellt worden und ich habe am Manuskript mitgeschrieben. In Summe beläuft sich mein Beitrag zu dieser Veröffentlichung auf ca. 75 %.

3. **Tricyanomethane or Dicyanoketenimine – Silylation makes the Difference** (J. Surkau, J. Bresien, D. Michalik, A. Schulz*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, DOI: 10.1002/anie.202413565, *accepted*; *Angew. Chem.* **2024**, DOI: 10.1002/ange.202413565, *accepted*)

Alle experimentellen Arbeiten, der Großteil der Auswertungen spektroskopischer Daten sowie die quantenchemischen Rechnungen dieses Manuskripts wurden von mir durchgeführt. Die Strukturlösungen und –verfeinerungen habe ich eigenständig durchgeführt. Das ESI ist von mir erstellt worden und ich habe am Manuskript mitgeschrieben. In Summe beläuft sich mein Beitrag zu dieser Veröffentlichung auf ca. 75 %.

6.1 A Lewis Acid Stabilized Ketenimine in an Unusual Variant of the Electrophilic Aromatic Substitution

J. Surkau, K. Bläsing, J. Bresien, D. Michalik, A. Villinger, A. Schulz*

Chem. Eur. J. **2022**, 28, e202201905.

DOI: 10.1002/chem.202201905 (Der DOI ist der Link zur Publikation hinterlegt)

Das Manuskript wird unter der Creative-Commons-Lizenz CC-BY-NC-ND veröffentlicht. Sie erlaubt daher die nicht-kommerzielle Nutzung des Werks in der veröffentlichten Form, ohne Anpassung oder Veränderung, sofern die Veröffentlichung vollständig angegeben wird.

VIP A Lewis Acid Stabilized Ketenimine in an Unusual Variant of the Electrophilic Aromatic Substitution

Jonas Surkau,^[a] Kevin Bläsing,^[a] Jonas Bresien,^[a] Dirk Michalik,^[a, b] Alexander Villinger,^[a] and Axel Schulz^{*[a, b]}

Abstract: Electrophilic aromatic substitution (EAS) can provide a straightforward approach to the efficient synthesis of functionalized complex aromatic molecules. In general, Lewis acids serve as a beneficial stimulus for the formation of a Wheland complex, the intermediate in the classical S_EAr mechanism of EAS, which is responsible for H/E (E=electrophile) substitution under formal H^+ elimination. Herein, we report an unusual variant of EAS, in which a complex molecule such as the tricyanomethane, $HC(CN)_3$, is activated

with a strong Lewis acid ($B(C_6F_5)_3$) to the point where it can finally be used in an EAS. However, the Lewis acid here causes the isomerization of the tricyanomethane to the ketenimine, $HN=C=C(CN)_2$, which in turn directly attacks the aromatic species in the EAS, with simultaneous proton migration of the aromatic proton to the imino group, so that no elimination occurs that is otherwise observed in the S_EAr mechanism. By this method, it is possible to build up amino-malononitrile-substituted aromatic compounds in one step.

Introduction

Tricyanomethane ($HC(CN)_3$, also called cyanoforn, **1a**) is one of the strongest organic acids^[1,2] and the corresponding anion, $[C(CN)_3]^-$, can be considered a planar resonance-stabilized pseudohalide that forms water soluble alkali metal salts and an insoluble silver salt (Scheme 1).^[3–7] The chemistry of the pseudohalide tricyanomethanide $[C(CN)_3]^-$ dates back to the late 19th century when Schmidtman first published the synthesis of sodium tricyanomethanide $Na[C(CN)_3]$ in 1896 (Scheme 2, reaction A).^[8] The original synthesis begins with the reaction of cyanogen chloride with the sodium salt of malononitrile leading to the formation of $Na[C(CN)_3]$. Sodium tricyanomethanide is then treated with diluted sulfuric acid and the resulting tricyanomethane (**1a**) is extracted with ether.

Hantzsch and Osswald modified Schmidtman's synthesis by using the more readily available cyanogen bromide, $BrCN$, instead of the cyanogen chloride in the reaction with the disodium salt of methylene cyanide (Scheme 2, reaction B).^[9]

Due to its tendency to polymerize, tricyanomethane **1a** was said to be stable only as a pure substance or in anhydrous solvents. They also noted a significant acid strength for **1** but were unable to determine its pK_a value.^[9] In 1979, Köhler and Golub finally published a pK_a value for **1** in water ($pK_a^{H_2O}(\mathbf{1}) = -5.1$).^[2,11,12] which puts it in the range of mineral acids (cf. $pK_a^{H_2O}(HCl) = -5.9$, see below).^[13]

Especially in the 1960s and early 1970s, the chemistry of $[C(CN)_3]^-$ salts has been expanded to include many new classes of compounds such as covalent tricyanomethanides of the main groups, organometallic tricyanomethanides, or d-metal complexes with donor atoms of the 14th to 16th groups of the periodic table.^[14,15] In 2017, Banert et al. finally published a crystal structure data set for isolated $HC(CN)_3$ proving unequivocally the existence of tricyanomethane **1a** rather than its tautomeric form, dicyanoketenimine **1b** (Scheme 1). This X-ray study revealed strong hydrogen bonds that exist in the crystalline solid between the hydrogen atom and three nitrogen atoms of various neighbouring molecules, making **1a** significantly more stable as a crystalline pure substance than in solution.^[10]

Here we report the use of tricyanomethane borane adducts in an unusual variant of electrophilic aromatic substitution.

Results and Discussion

Overview

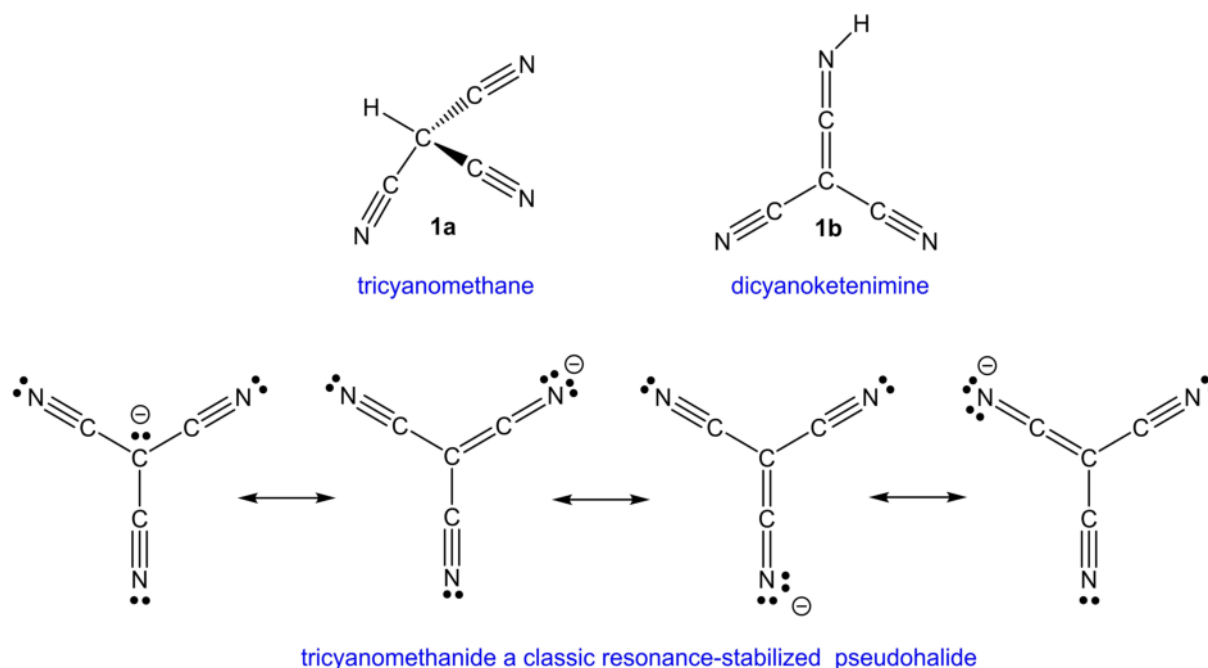
In recent years, our group has been using the strong Lewis acid $B(C_6F_5)_3$ to stabilize highly labile pseudohalide entities, such as a HCN dimer, HN_3 and $HNSO$.^[16–18] As part of this project, we also investigated the stabilization of tricyanomethane with $B(C_6F_5)_3$. In the reaction of **1a** with $B(C_6F_5)_3$ in toluene, we observed that **1a** reacted with $B(C_6F_5)_3$ as expected forming the desired

[a] J. Surkau, Dr. K. Bläsing, Dr. J. Bresien, Dr. D. Michalik, Dr. A. Villinger, Prof. Dr. A. Schulz
Institut für Chemie
Universität Rostock
Albert-Einstein-Straße 3a, 18059 Rostock (Germany)
E-mail: axel.schulz@uni-rostock.de

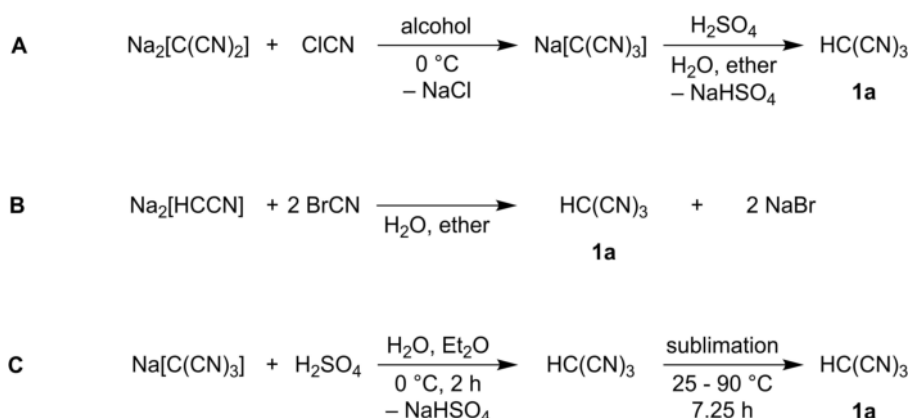
[b] Dr. D. Michalik, Prof. Dr. A. Schulz
Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock
Albert-Einstein-Straße 29a
18059 Rostock (Germany)

Supporting information for this article is available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/chem.202201905>

© 2022 The Authors. Chemistry - A European Journal published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, which permits use and distribution in any medium, provided the original work is properly cited, the use is non-commercial and no modifications or adaptations are made.



Scheme 1. Top: Tricyanomethane (**1a**) and its tautomer dicyanoketenimine (**1b**); bottom: Lewis resonance formulae of tricyanomethanide which can be regarded as a resonance-stabilized pseudohalide.

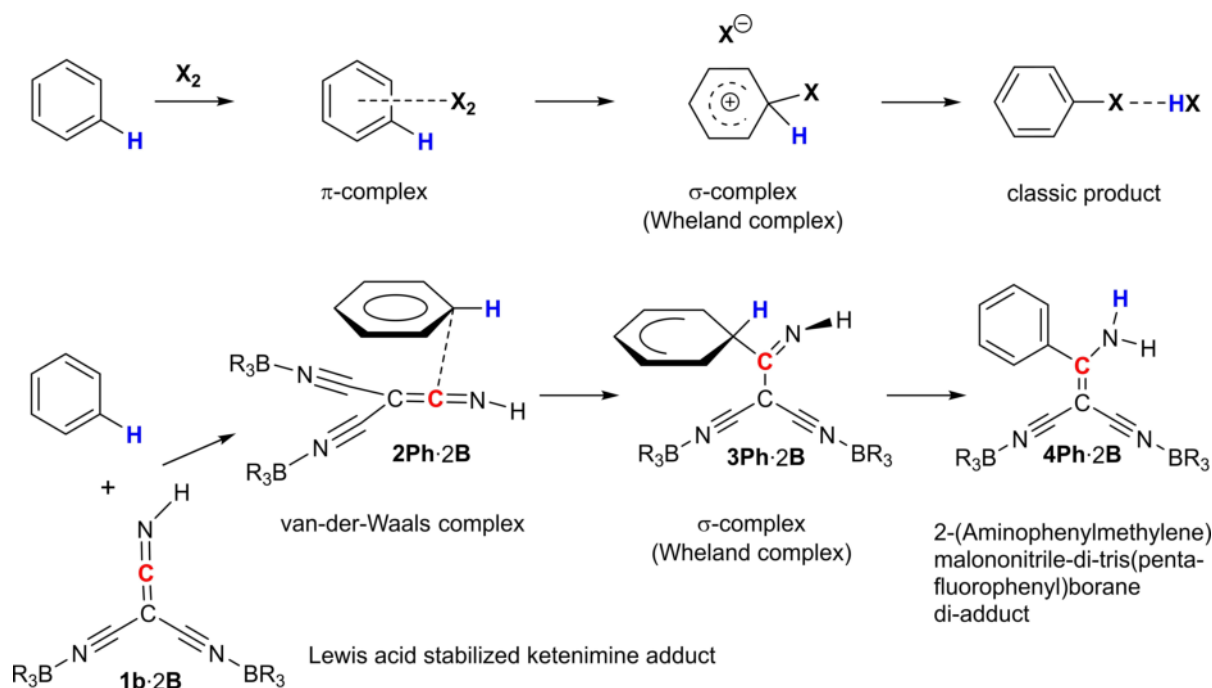


Scheme 2. Reaction A: Synthesis of $\text{HC}(\text{CN})_3$ (**1a**) according to Schmidtman,^[8] reaction B: Synthesis of **1a** according to Hantzsch und Osswald,^[9] and reaction C: Synthesis of **1a** according to Banert et al.^[10]

mono- and di-adducts $\text{HC}(\text{CN})_3 \cdot n\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1a**·*n***B**, *n* = 1–2) in solution depending on the stoichiometry used. However, such adduct solutions were not stable for a long time according to ^1H , ^{13}C , ^{11}B and ^{15}N NMR studies, but a rather fast reaction with the aromatic solvent was observed, which occurred only when the Lewis acid was present in the system (Scheme 3 bottom).

The formal reaction of the ketenimine adduct **1b**·**2B** (formed upon treatment of **1a** with $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) with aromatic solvents such as benzene or toluene affording amino-malononitrile-substituted arenes (Scheme 3 bottom) corresponds to a classical electrophilic aromatic substitution (EAS) reaction: The classic $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$ mechanism starts with the fast formation of π -complex and the attack of an electrophile E^+ on the aromatic system, forming a σ -(Wheland)-complex stabilized by mesomer-

ism. A deprotonation-protonation reaction step results in the restoration of the aromatic system (Scheme 3 top).^[19–32] The $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$ mechanism has been intensively studied recently and is used to explain halogenations, nitration, sulfonation, Friedel-Crafts substitutions, and others mechanistically.^[19–33] Often a catalyst (Lewis acid) is needed to form the electrophile. Just recently, a variety of concerted mechanisms have been found that surprisingly do not involve the formation of σ -complex intermediates, which is in apparent contradiction to the generally accepted textbook mechanism. For example, Galabov, Schleyer and co-workers investigated the possibility of two alternative mechanisms for the electrophilic chlorination of arenes in the gas phase and in a nonpolar solvent: the addition-elimination mechanism and the direct concerted substitution



Scheme 3. Top: A typical electrophilic aromatic substitution (EAS) reaction (S_EAr mechanism) with a dihalogen as electrophile, bottom: EAS reaction with an activated dicyanoketenimine **1 b·2B** ($R = C_6F_5$, $B = B(C_6F_5)_3$).

mechanism.^[30] Stuyver, Shaik and co-workers explain the existence of both the concerted and stepwise mechanisms using VB considerations, as well as their causes and necessary conditions such as a low-lying charge transfer state that give rise to a stepwise pathway with the formation of a σ -complex.^[26]

As shown in Scheme 3 (bottom), our system works somewhat differently because the neutral species $HC(CN)_3$ stabilized by one or two $B(C_6F_5)_3$ molecules isomerizes to a ketenimine adduct (notation **1 b·B** and **1 b·2B**, Scheme 3), which is already a very strong electrophile so that no catalyst or (hidden) E^+ ions are needed and no elimination step is observed. We think it could be regarded as an unusual variant of the classical electrophilic aromatic substitution that allows the facile formation of amino-malononitrile-substituted aromatics, which we want to show here in detail.

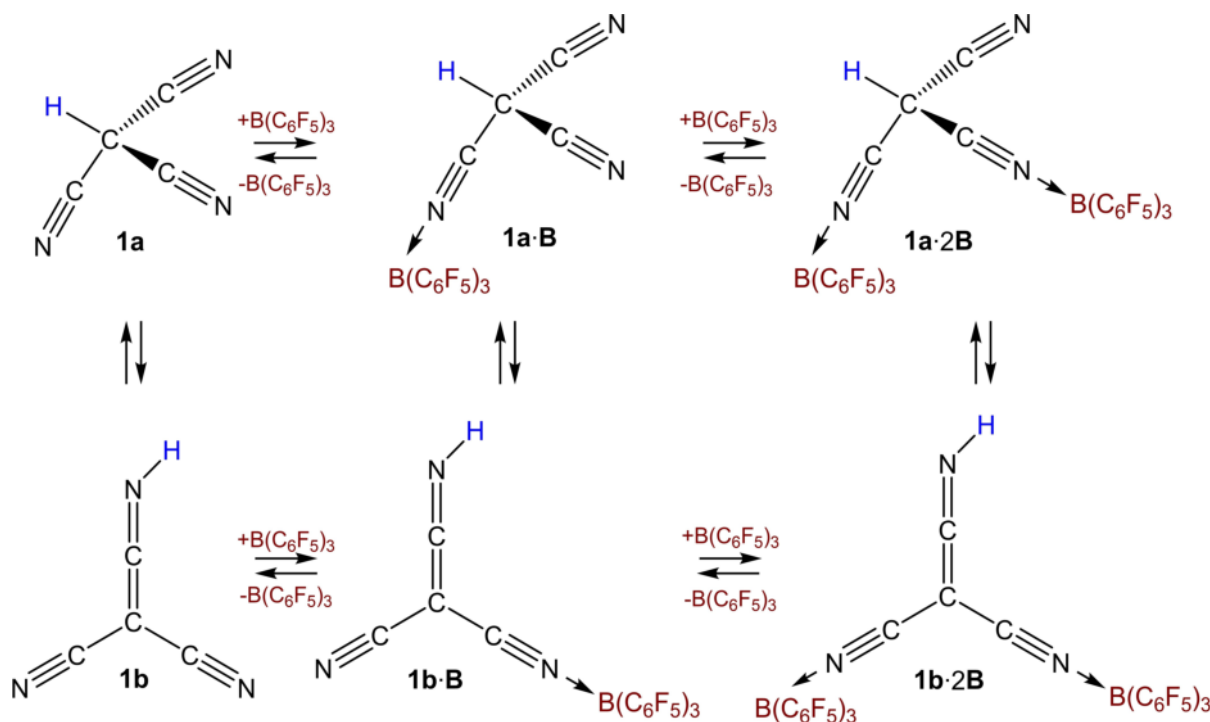
Synthesis of tricyanomethane and cyanoketenimine adducts

We started the project with a detailed study of the synthesis of **1 a** and its properties in solution. According to Banert,^[10] **1 a** can be prepared in high purity by treatment of $Na[C(CN)_3]$ with sulfuric acid and subsequent sublimation of the crude product (Scheme 2, reaction C, see Supporting Information). As a crystalline solid, tricyanomethane is stable at temperatures below $-35^\circ C$ and can be stored for a limited period (3 months). As X-ray studies show, **1 a** is stabilized in the solid by a large number of intermolecular hydrogen bonds (Figure S3). In (diluted) solution, formation of these $-CH\cdots N\equiv C-$ hydrogen

bonds is almost impossible. As a result, **1** tends to polymerize quickly in solution. The polymerization product usually remains as a red, viscous oil during sublimation and subsequent reactions. To inhibit polymerization of the cyano groups, the synthesis of **1 a** is carried out at $0^\circ C$.

A series of different 1D and 2D NMR experiments in CD_2Cl_2 (see Figures S4) clearly indicates the exclusive presence of tricyanomethane **1 a** ($\delta[^1H] = 5.27$, $\delta[^{13}C] = 15.7$ ($C_{central}$) and 104.5 (CN) and $\delta[^{15}N] = -115.1$ ppm). We could not find any signals associated with the presence of the tautomeric ketenimine species **1 b** (Scheme 1, Scheme 4), consistent with coupled-cluster calculations that clearly favour the tricyanomethane over the ketenimine species ($\Delta_R G^\circ = 15.8$ kcal mol $^{-1}$, see section Thermodynamic and Kinetic Aspects).

When one equivalent of $B(C_6F_5)_3$ is added to a solution of **1 a** in CH_2Cl_2 , the situation changes abruptly (Scheme 4). Besides a signal for the adduct **1 a·B** (5.31 ppm), now a new very broad signal for a second species appeared downfield at 9.15 ppm ($\Delta\nu = 279$ Hz, $-40^\circ C$), which can be attributed to the H–N proton in the ketenimine adduct **1 b·B** (Scheme 4). The intensity ratio of about 30:70 indicates a slightly increased concentration of **1 b·B** compared to **1 a·B**. A 2D- 1H - 1H -EXSY NMR experiment, which is a simple method to obtain information about chemical exchange processes, clearly shows an H–C $\cdots$ N/C $\cdots$ H–N exchange process as indicated by a corresponding cross peak between both signals (9.15 and 5.31 ppm). Due to the highly dynamic system and fast decomposition, it was impossible to obtain meaningful ^{15}N and ^{13}C NMR data, but the ^{11}B NMR spectrum of **1 a·B** clearly indicates adduct formation (-10.5 ppm) by a strong upfield shift with respect to



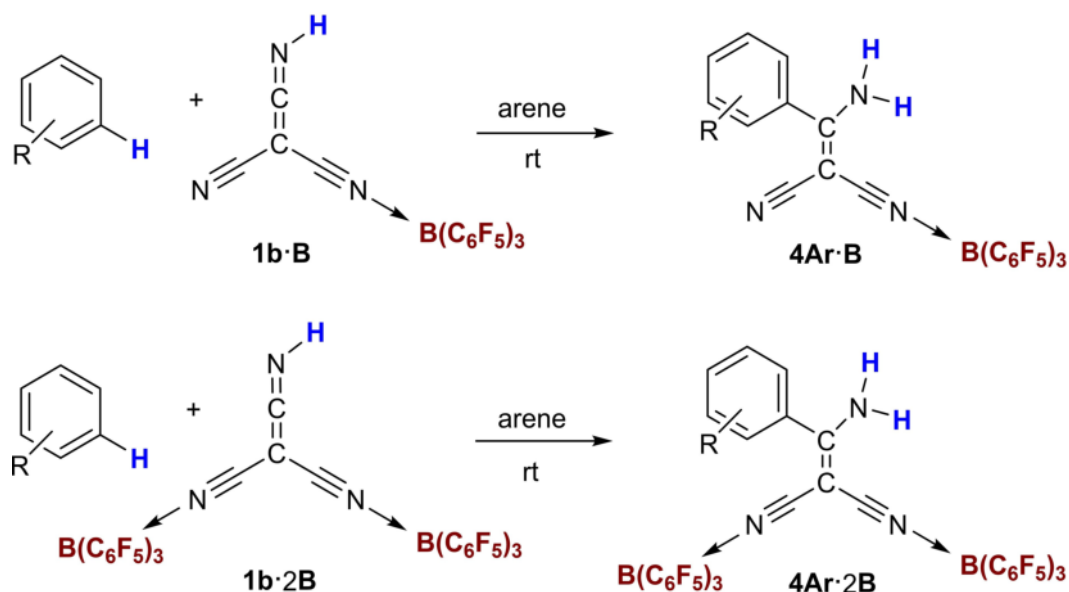
Scheme 4. Possible equilibria between tricyanomethane **1a** and ketenimine **1b** and their $B(C_6F_5)_3$ mono- and di-adducts.

the bare Lewis acid $B(C_6F_5)_3$ (60.0 ppm, $\Delta\nu_{1/2} = 710$ Hz).^[16,34–37] Also, in the $^{19}F\{^1H\}$ NMR spectrum, two groups of signals (see Supporting Information) for two differently bound $B(C_6F_5)_3$ species (**1a·B**/**1b·B**) are found in the intensity ratio 40:60, which are very close to each other. Note: Similar NMR data were obtained at higher concentrations of $B(C_6F_5)_3$ (2–3 equivalents, see Supporting Information), although mono- and di-adducts cannot be distinguished due to the high dynamics (very broad signals), temperature dependence, and rapid decomposition (oligomerization).

When a solution of tricyanomethane (**1a**) with one equivalent of $B(C_6F_5)_3$ in CH_2Cl_2 is concentrated, a yellow-orange solid (**1·B**) is obtained, whose IR spectrum is clearly different from that of the pure tricyanomethane. For example, bands in the region $2257\text{--}2290\text{ cm}^{-1}$ can be assigned to the CN stretching modes in the adduct, while these stretching modes are not observed in naked tricyanomethane in accord with computations.^[34] As previously shown, coordination of $B(C_6F_5)_3$ to a NC–R species causes a significant band shift to higher wavenumbers.^[34,37,38] Therefore, vibrational spectroscopy is also particularly well suited to distinguish between $B(C_6F_5)_3$ adducts and the naked uncoordinated species. Further evidence for the presence of a mono-adduct can be provided by follow-up chemistry. Thus, the reaction of isolated **1·B** with arenes such as mesitylene led always to mono-borane adducts of type **4Mes·B** in an EAS reaction (see Scheme 5 top, Section EAS). Furthermore, when a solution of tricyanomethane **1a** with two equivalents of $B(C_6F_5)_3$ was used, again a highly moisture sensitive yellow (but not single-crystalline) compound **1·2B** could be isolated, which gave in reaction with mesitylene (Ar =

mesitylene in **4Ar**) the corresponding borane di-adduct of the formed 2-(amino(2,4,6-trimethylphenyl)methylene)malononitrile (**4Mes·2B**). Both **4Mes·B** and **4Mes·2B** could be obtained as single-crystalline compounds suitable for X-ray structure analysis which revealed unequivocally the presence of **4Mes·B** and **4Mes·2B** (Scheme 5). Moreover, attempts to re-crystallize **1·2B** from diethyl ether led to protonation of the diethyl ether affording colourless crystals of a $[(Et_2O)_2H]^+[C(CN)\{CN\cdot B(C_6F_5)_3\}_2]^-$ salt in good yields (Figure 1, see Supporting Information). This means that an adduct such as **1·2B** is so strongly acidic that diethyl ether is protonated and that the corresponding anion, $[C(CN)\{CN\cdot B(C_6F_5)_3\}_2]^-$, is a weak base and can be formally regarded as weakly coordinating anion (wca).^[38,39] Salts possessing the oxonium cation $[(Et_2O)_2H]^+$ but with other weakly coordinating anions have been known for almost 30 years.^[40–42] Salts with borane adduct anions, for example $[C(CN)\{CN\cdot B(C_6F_5)_3\}_2]^-$, have also been described. For example, we reported on the triple adduct anion $[C\{CN\cdot B(C_6F_5)_3\}_3]^-$ as silver and imidazolium salt^[38] obtained from the reaction of the corresponding tricyanomethanide salts and three equivalents of $B(C_6F_5)_3$ in diethyl ether.

A brief comment on the acidity of **1a** and **1b** and their borane adducts in different reaction media: As can be seen from Table 1, the formation of adducts leads to a dramatic increase in the acidity of both tricyanomethane **1a·nB** and ketenimine **1b·nB** ($n = 1, 2$) compared to the naked species. In both cases, the acidity in DCE (1,2-dichloroethane) or CH_2Cl_2 increases by about 10–12 pK_a units for the mono-adduct formation and again by about 7–8 pK_a units with the second adduct formation step, so that all of these borane-adduct-acids



Scheme 5. Synthesis of 2-(aminophenylmethylene)malononitrile-borane-mono- ($4\text{Ar}\cdot\text{B}$) and di-adducts ($4\text{Ar}\cdot 2\text{B}$) with $\text{Ar} = \text{arene} = \text{benzene, toluene, xylene, mesitylene and durene}$.

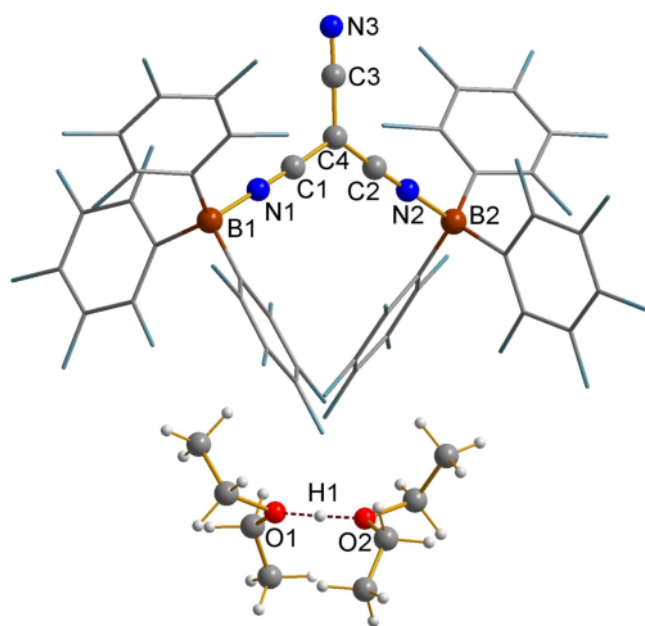


Figure 1. Ball-and-stick representation of the oxonium salt $[(\text{Et}_2\text{O})_2\text{H}][\text{C}(\text{CN})\cdot\{\text{CN}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2]$ in the crystal. An ORTEP can be found in the Supporting Information. Selected bond lengths (Å) and angles ($^\circ$): C4–C3 1.41(1), C4–C2 1.398(6), B1–N1 1.587(6), O1...O2 2.51(2); B1–N1–C1 179.6(5), N1–C1–C4 177.3(5), C1–C4–C2 120.8(6), C4–C3–N3 177(2), C1–C4–C2–C3 170.1(9).

are more acidic than, for example, H_2SO_4 ($\text{p}K_{\text{a}}^{\text{DCE}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 42.8$) or HI ($\text{p}K_{\text{a}}^{\text{DCE}}(\text{HI}) = 37.7$), but similarly acidic as $\text{HB}(\text{CN})_4$ ($\text{p}K_{\text{a}}^{\text{DCE}}(\text{HB}(\text{CN})_4) = 31.7$).^[43] Such an effect has been found by Beckmann and co-workers for water and other weak acids.^[44] Both $1\cdot\text{B}$ and $1\cdot 2\text{B}$ can be considered as superacids, since their acid strength is greater than that of H_2SO_4 .

Table 1. Calculated $\text{p}K_{\text{a}}$ values^[a] of $\text{HC}(\text{CN})_3$ and its $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ adducts in different media.

		H_2O	H_3CCN	DCE	CH_2Cl_2	C_6H_6
$\text{HC}(\text{CN})_3$ ^[b]	1 a	−5.4	5.2	40.6	45.3	56.6
$\text{HC}(\text{CN})_3\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	1 a·B	−13.3	−5.2	28.5	32.9	38.4
$\text{HC}(\text{CN})_3\cdot 2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	1 a·2B	−21.3	−13.0	21.1	25.2	26.5
$\text{HNCC}(\text{CN})_2$	1 b	−5.0	6.0	41.5	46.2	57.6
$\text{HNCC}(\text{CN})_2\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	1 b·B	−11.8	−1.0	33.2	37.6	43.7
$\text{HNCC}(\text{CN})_2\cdot 2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	1 b·2B	−12.1	−3.5	30.9	35.1	36.3

[a] SMD continuum solvation model is used, for further details see Supporting Information; [b] For comparison, the experimentally determined $\text{p}K_{\text{a}}$ values are $\text{p}K_{\text{a}}^{\text{H}_2\text{O}}(\text{HC}(\text{CN})_3) = -5.1$ and $\text{p}K_{\text{a}}^{\text{DCE}}(\text{HC}(\text{CN})_3) = 38.6$.^[43]

In conclusion, since both the pure tricyanomethane **1 a** and the corresponding mono- or di-adducts of **1 a** (and **1 b**) are very labile in solutions with respect to oligomerization (at RT within a few minutes), it is very difficult to perform NMR studies. We performed various 1D and 2D experiments as well as temperature dependent measurements, but it was not possible to elucidate the adduct equilibria accurately. When we found that the acid strength of the adducts is much higher than that of the pure tricyanomethane, so that, for example, even diethyl ether is protonated, we decided to perform the adduct formation reaction in benzene and toluene, which led to the observation of an EAS process (see next section).

Electrophilic aromatic substitution (EAS) – synthesis of amino-malononitrile-substituted arenes

Since tricyanomethane (**1 a**) formed substitution products such as **4Mes·2B** with mesitylene in an EAS reaction (Scheme 3 and Scheme 5), we began systematic studies. For this purpose, we

varied the aromatics and Lewis acids and changed the stoichiometry of the Lewis acid used (1 equiv., 2 equiv. and catalytic amounts). It should be noted that so-called 2-(aminoarylmethylene)malononitriles (**4Ar**) have been reported before, however, they are usually generated in multistep reactions from malononitrile and activated aromatics, for example, trimethylorthobenzoate, followed by reactions with ammonia or amines.^[45–49]

Variation of the aromatics. In a series of experiments (Scheme 3) we treated different aromatics (benzene, toluene, *o,m,p*-xylene, mesitylene, and durene) with **1a** and two equivalents of $B(C_6F_5)_3$ as Lewis acid, first at slightly elevated temperatures (40–80 °C) and then ambient temperatures or even at 0 °C. In all cases, complete conversion of **1a** was observed after ca. 0.5–4 h affording the corresponding amino-malononitrile-substituted arenes of the type **4Ar·2B** as the main product in good yields (60–90% for the raw product, Table 2). The arenes were used in excess in each case, as they also served as solvents. However, since partial oligomerization always occurred (oily by-products), recrystallization was necessary to obtain single-crystalline material, which often drastically reduced yields. The reaction can be carried out in a one-pot procedure or stepwise, that is, by isolating the borane di-adduct from a dichloromethane solution, followed by the reaction with the arene using the arene as solvent. Both processes led to the same products.

Variation of the stoichiometry of the Lewis acid. In a second series of experiments, the stoichiometry of the Lewis acid $B(C_6F_5)_3$ was varied. We carried out these example reactions using arene = mesitylene. Since the reaction had previously been carried out with two equivalents of Lewis acid affording **4Ar·2B**, only one equivalent was now used. In this case, the reaction also worked, except that instead of the di-adduct, only the mono-adduct **4Ar·B** was observed as the final product. The mono-adducts can also be prepared from the di-adducts by removal of one $B(C_6F_5)_3$ with the help of a strong base (see below). Finally, we tried to determine to what extent catalytic amounts of $B(C_6F_5)_3$ were sufficient to ensure EAS. Unfortunately, these reactions always proceeded stoichiometrically, that is, only the amount of Lewis acid added was also converted into the corresponding product **4Ar·B**.

Table 2. Experimental details (yield of isolated substance η in %, T_{dec} in °C, shifts in ppm) of **4Ar·2B**.

	η ^[a]	T_{dec}	^{11}B	^1H-N	$^{15}N-H$
4Ph·2B	19	74	−9.8	5.81	−259.6
4^pTol·2B	55	92	−8.6	5.83	—
4^oXyl·2B	76	87	−10.1	5.65	—
4^mXyl·2B	86	115	−9.8	7.16	−255.5
4^pXyl·2B	59	89	−10.0	6.63	−255.1
4Mes·2B	74	125	−11.1	6.90	−253.6
4Dur·2B	32	82	−9.9	6.90	−253.5

[a] always full conversion of **1**, no starting material left, the rather low yields for R = Ph, Dur can be attributed to the need for higher reaction temperatures that leads to an increase of oligomerization/polymerization products.

Variation of the Lewis acid. In addition to the very bulky and at the same time very strong Lewis acid $B(C_6F_5)_3$, we also used significantly smaller and weaker Lewis acids (BPh_3 , BCl_3 , $GaCl_3$) in the EAS. Although $GaCl_3$ and BPh_3 formed adducts with **1**, while BCl_3 did not, their utilization did not lead to the desired EAS when an arene was added. Thus, the very strong Lewis acid $B(C_6F_5)_3$ is indeed required for the reaction.

Removal of the Lewis acid. We attempted to remove the coordinated Lewis acids from the products **4Ar·2B** to obtain the Lewis acid-free products **4Ar** (Figure 2). Since this is usually done stepwise, some of the following procedures can also be used to generate the mono-adducts (Figure 3). All procedures were carried out using **4Mes·2B** as an example. First, **4Mes·2B** was treated with an excess of acetonitrile, which was distilled off afterwards, and the newly formed Lewis pair, $H_3CCN-B(C_6F_5)_3$, was removed by sublimation. The remaining mono-adduct **4Mes·B** was obtained in 83% yield. Recrystallization from benzene gave single crystals suitable for single-crystal structure analysis (Figure 3). In a second procedure, we attempted to convert **4Mes·2B** with an excess of DMAP (8 equivalents, DMAP = 4-(dimethylamino)pyridine) to the adduct-free compound. However, only one molecule of $B(C_6F_5)_3$ could be separated, and again we could only obtain the mono-adduct **4Mes·B**. Also, treating **4Mes·B** obtained in this way with Et_3N as a further strong base did not lead to any further removal of

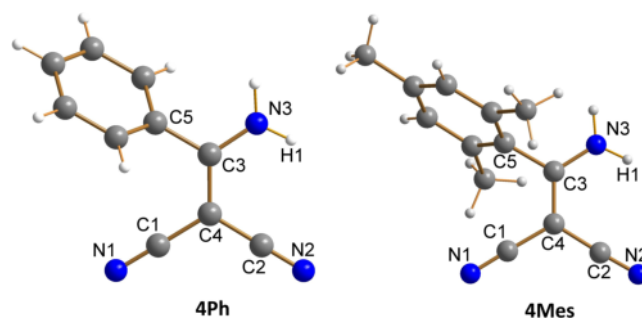


Figure 2. Ball-and-stick representation of the molecular structure of **4Ph** and **4Mes** in the crystal. An ORTEP can be found in the Supporting Information. Selected bond lengths and angles are listed in Table 3.

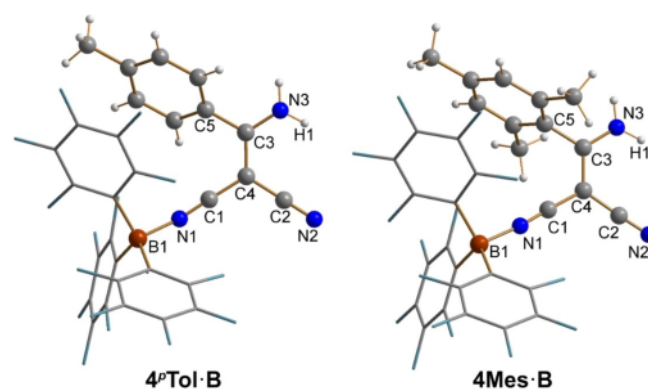


Figure 3. Ball-and-stick representation of the molecular structure of **4^pTol·B** and **4Mes·B** in the crystal. An ORTEP can be found in the Supporting Information. Selected bond lengths and angles are listed in Table 3.

$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. Since all attempts to add a base did not lead to the desired product, but always stopped at the mono-adduct stage, we had to change our strategy. For this purpose, **4Mes**·**2B** was dissolved in a small amount of diethyl ether and an excess of water was added. After distilling off the solvents, the solids obtained were dissolved in a mixture of ethyl acetate and diethyl ether (2:1) and the products were separated chromatographically on a column. Recrystallization from MeOH gave the $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ free product **4Mes** in good yields (59%) as a single-crystalline material (Figure 2). **4Mes** is a thermally very stable substance that melts at 247 °C. Other attempted methods (e.g., treatment of solid **4Mes**·**2B** with water or dissolving **4Mes**·**2B** in a mixture of water/ CH_2Cl_2) only resulted in product mixtures like **4Mes**·**B**/**4Mes** + $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Changing the electrophile. In addition to the tricyanomethane (**1a**), we also treated dicyanomethane (malononitrile) and acetonitrile with $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in arenes. Apart from the corresponding adducts $\text{MeCN} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ and the mono- $\text{H}_2\text{C}(\text{CN})[\text{CN} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ and di-adducts $\text{H}_2\text{C}[\text{CN} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$ (X-ray structure see Supporting Information), no other products indicative for an EAS were observed.

Single-crystal structure elucidation

X-ray structural analyses were performed for a range of starting materials (re-determination of $\text{HC}(\text{CN})_3$), by-products ($[(\text{Et}_2\text{O})_2\text{H}][\text{C}(\text{CN})\{\text{CN} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2]$, $[\text{DMP} \cdot \text{H}][\text{C}(\text{CN})\{\text{CN} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2]$, $\text{H}_2\text{C}[\text{CN} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$), decomposition products (cyclic μ -hydroxoborane), and some final products (**4Ar**, **4Ar**·**B**, and **4Ar**·**2B**). Only the products **4Ar** (Figure 2), **4Ar**·**B** (Figure 3) and **4Ar**·**2B** (Figure 4) are discussed briefly here. Selected structural data are listed in Table 3. With regard to the other structures, we would like to refer to the Supporting Information.

While **4Ph** crystallizes in the orthorhombic space group $P2_12_12_1$ with $Z=4$, a monoclinic cell with $Z=8$ is found for **4Mes** (Figure 2). In both compounds, short intermolecular $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{N} \equiv \text{C}$ distances (heavy atom distances **4Mes**: $d(\text{N} \cdots \text{N}) = 2.97\text{--}3.07 \text{ \AA}$, **4Ph**: $d(\text{N} \cdots \text{N}) = 3.02\text{--}3.17 \text{ \AA}$) can be detected, implying intermolecular hydrogen bonds between the NH_2 group and two NC groups each from two different adjacent molecules. That is, each free NC group forms exactly one H-bridge to a neighbouring molecule. Probably the most interesting structural feature is the nearly planar $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{C}(\text{CN})_2$ framework (deviation from planarity $< 5^\circ$) with a short C3–C4 bond (**4Ph**: 1.395(2), **4Mes**: 1.388(2), cf. $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{C} \cdot \text{C}) = 1.50$, $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{C} = \text{C}) =$

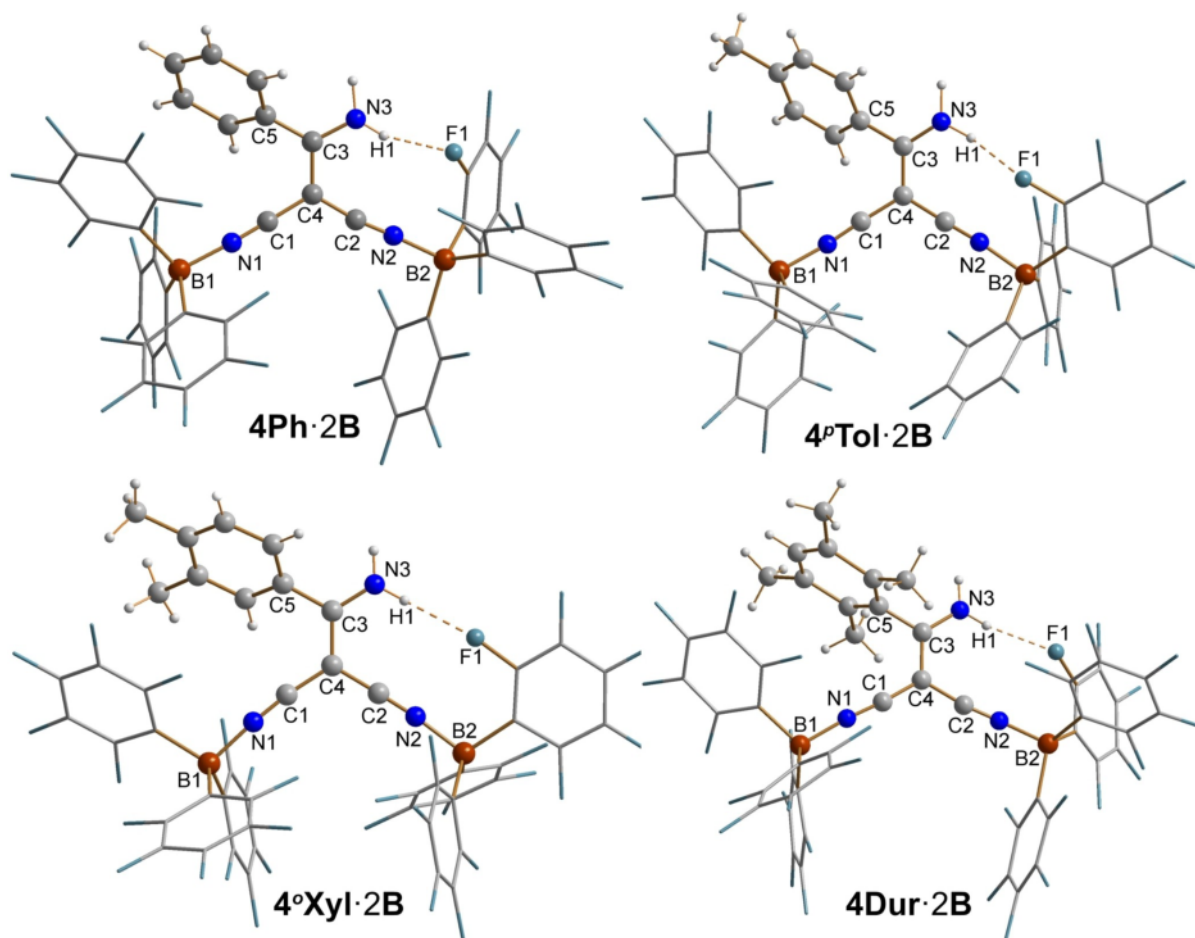


Figure 4. Ball-and-Stick representation of the molecular structure of **4Ph**·**2B**, **4pTol**·**2B**, **4oXyl**·**2B** and **4Dur**·**2B** in the crystal. An ORTEP can be found in the Supporting Information. Selected bond lengths and angles are listed in Table 3.

Table 3. Selected experimental bond lengths (Å) and angles (°) of uncoordinated molecules (**4Ar**), mono-adduct (**4Ar·B**) and di-adduct species (**4Ar·2B**) that were synthesized in the EAS process.

4Ar·nB	C3–C4	C3–C5	B1–N1	B2–N2	B1–N1–C1	N1–C1–C4	B2–N2–C2	N2–C2–C4
4Ph·2B	1.405(2)	1.425(5)	1.582(5)	1.589(5)	174.3(4)	178.3(4)	177.8(3)	172.7(4)
4Ph	1.395(2)	1.483(2)	–	–	–	179.2(2)	–	179.8(2)
4^pTol·2B	1.398(5)	1.466(5)	1.590(5)	1.585(5)	169.0(3)	176.5(4)	170.7(3)	178.4(4)
4^pTol·B	1.398(3)	1.480(3)	1.571(3)	–	165.0(2)	177.8(2)	–	179.1(2)
4^pXyl·2B	1.421(9)	1.47(1)	1.579(9)	1.585(9)	171.8(7)	173.4(7)	171.7(7)	178.6(7)
4Mes·B	1.398(2)	1.492(2)	1.579(2)	–	168.0(2)	176.7(2)	–	177.2(2)
4Mes	1.388(2)	1.495(2)	–	–	–	178.7(2)	–	177.7(2)
4Dur·2B	1.40(2)	1.47(2)	1.59(3)	1.55(3)	175(2)	174(2)	176(2)	172(2)

1.34 Å^[50] and C3–N3 bond (**4Ph**: 1.323(2), **4Mes**: 1.322(2), cf. $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{C–N}) = 1.46$ and $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{C=N}) = 1.27$ Å^[50]). The aromatic ring is rotated out of the plane of the amino-malononitrile framework (**4Ph**: 49.5(2)° and **4Mes**: 104.1(2)°). In agreement with NBO analyses, the π -electron density of the C3–C4 double bond as well as the nitrile triple bond is delocalized over the entire amino-malononitrile unit, which is also evident from the significantly shortened C4–C1 (**4Ph**: 1.419(2), **4Mes**: 1.420(2) Å), C4–C2 (**4Ph**: 1.422(2), **4Mes**: 1.422(2) Å), and C3–N3 (**4Ph**: 1.323(2), **4Mes**: 1.322(2) Å) bonds while the C3–C5 bond is rather long (**4Ph**: 1.483(2), **4Mes**: 1.495(2) Å).

4Mes·B crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ with $Z = 4$ and **4^pTol·B** in the monoclinic space group $P2_1/n$ ($Z = 4$). In both **4^pTol·B** and **4Mes·B**, the $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ group is bound to the N1 atom in the crystal and thus in a formal cis-position to the aromatic ring (Figure 3). In the crystal, centrosymmetric dimers are found (Figure S37 and S39), which are connected by a $-\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{N} \equiv \text{C}-$ hydrogen bond (**4^pTol·B**: $\text{N3} \cdots \text{N2}$ 2.946(3), **4Mes·B**: 2.919(2) and 2.978(2) Å). The central structural motif, the amino-malononitrile unit, deviates slightly more from planarity ($< 10^\circ$), but the C–C and C–N bond lengths are in the expected range (see below). The B–N lengths of 1.571(3) (**4^pTol·B**) and 1.586(3) (**4Mes·B**) Å, respectively, are within the expected range (cf. $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{B–N}) = 1.56$ Å^[50]).

The crystal structures of the di-adducts **4Ar·2B** are mainly characterized by intramolecular $-\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{F}-$ hydrogen bonding (Figure 4), in contrast to the mono-adduct **4Ar·B** or uncoordinated species **4Ar**, in which intermolecular interactions between the NH_2 protons and $\text{F}-\text{C}-$ or $\text{N} \equiv \text{C}-$ donors are found. The C3–C4 and B–N bonds are slightly elongated compared to those of the mono-adduct or uncoordinated compounds (Table 3). Moreover, a nearly planar $\text{H}_2\text{N}-\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$ framework with nearly linearly bound $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ molecules ($\angle(\text{C–N–B})$ between 169–175°) is also found. The spatial arrangement of both $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ groups as well as the aromatic ring in the molecules of **4Ar·2B** shows that the amino-malononitrile framework is sterically very well shielded, which explains the relative stability toward bases (see above) and the problem to remove the Lewis acids.

Thermodynamic and kinetic aspects

The reaction of tricyanomethane (**1a**) with arenes in the presence of $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ can be divided into three steps: (i)

tautomerism between tricyanomethane (**1a**) and ketenimine (**1b**), (ii) formation of a weakly bound van-der-Waals complex, and (iii) the EAS, which in turn proceeds stepwise via a Wheland σ -complex as an intermediate as illustrated in Scheme 3 (bottom). To describe the different steps quantitatively, different quantum mechanical calculations were performed at the DLPNO-CCSD(T)/def2-TZVP // PBE0-D3/def2-SVP level of theory.

Isomerization – tautomerism between tricyanomethane and ketenimine. Experimentally, we observed that tricyanomethane **1a** dissolved in dichloromethane hardly tautomerizes to ketenimine **1b** at low temperatures, but this changes abruptly upon addition of the Lewis acid $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (Scheme 4), since now both isomers are observed according to NMR data (see above). This behaviour is also reflected in the calculated data, which are summarized in Table 4. Both the gas phase data and the values for the corresponding equilibrium reactions in CH_2Cl_2 and benzene, respectively, show that the ketenimine species **1b** is clearly stabilized compared to **1a** upon addition of the Lewis acid (by ca. 5–10 for the mono- and 10–16 kcal mol^{−1} for the di-adduct formation). That is, without Lewis acid, tricyanomethane **1a** is significantly more stable than the ketenimine **1b** in all three solvents (Table 4), while for the mono-adduct and even more so for the di-adduct, true equilibria between the adducts of **1a** and **1b** are to be expected (e.g., **1a·2B** → **1b·2B** in benzene with $\Delta_R G^\circ = 0.2$ kcal mol^{−1} vs. 15.1 kcal mol^{−1} without Lewis acid). A deeper look into the adduct formation indicates that there is a significant charge transfer from the ketenimine to the Lewis acid $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (total charge transfer of 0.35 in the mono- and 0.53 e in the di-adduct, Tables S41), which is accompanied by a significant larger positive partial charge of the imino carbon atom in the ketenimine ($q(\text{C}, \mathbf{1b}) = 0.54$, $q(\text{C}, \mathbf{1b} \cdot \mathbf{B}) = 0.58$, $q(\text{C}, \mathbf{1b} \cdot \mathbf{2B}) = 0.63$ e). This is of particular importance for the EAS (see below). That is, the bulky Lewis acid not only stabilizes the ketenimine species thermodynamically as well as kinetically, but also makes the imino carbon atom more electrophilic.

Table 4. Gibbs energies in kcal mol^{−1} (DLPNO-CCSD(T)/def2-TZVP // PBE0-D3/def2-SVP including solvent effects) for the tautomerization: **1a·nB** → **1b·nB**

n	gas phase	in CH_2Cl_2	in C_6H_6
0 (uncoordinated)	10.6	15.8	15.1
1 (mono-adduct)	5.0	6.0	4.5
2 (di-adduct)	2.5	0.8	0.2

Van-der-Waals adducts. When benzene is added to **1b·nB** (see Scheme 1, Figure 5), in the first step prior to the EAS a weakly bound van-der-Waals complex **2Ph·nB** forms with benzene, which can be formally conceptualized as a donor-acceptor (push-pull) or even FLP system (frustrated Lewis pair) with benzene as weak π -donor, the Lewis acid $B(C_6F_5)_3$ as the electron acceptor and the ketenimine placed in between. However, the donor strength of the benzene molecule is very low (only 0.003 e is donated, Table S41). These van-der-Waals complexes can also be considered as η -bonded “coordination” compounds, where the shortest distance between a C_{benzene} atom and the C_{imino} atom is found in the di-adduct (Figure 5, $d(C_i \cdots C_b)$: 3.419 (**2Ph**), 3.341 (**2Ph·B**), and 3.244 Å (**2Ph·2B**), cf. $\Sigma r_{\text{vdW}}(C \cdots C) = 3.4$ Å).^[51,52] All van-der-Waals complexes **2Ph**, **2Ph·B**, and **2Ph·2B** are stable minima on the potential energy surface, although the interaction between the benzene molecule and the ketenimine is very weak. Only the formation of **2Ph·2B** is exergonic ($\Delta_r G^\circ = -3.4$ kcal mol⁻¹, Scheme 6). It should be noted that there are other van-der-Waals complexes, for example, those in which the N–H proton points to the benzene ring. However, these must first isomerize to the complexes **2Ph·nB** shown in Figure 5 to allow EAS.

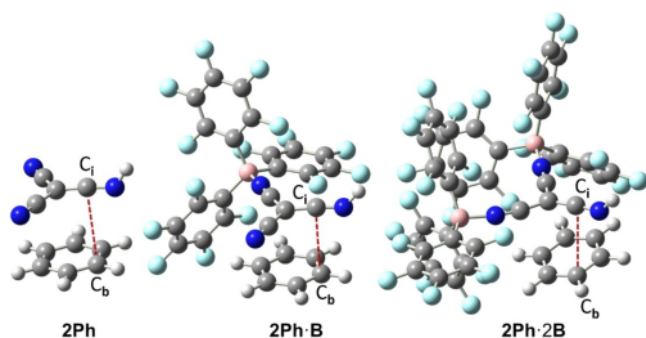


Figure 5. Computed van-der-Waals complexes of **1b·nB** ($n = 0, 1, 2$) with benzene (= **2Ph·nB**) depicting the possible electrophilic attack of the imino carbon atom (C_i) at the nearest carbon atom of the benzene ring (C_b). $d(C_i \cdots C_b)$: 3.419 (**2Ph**), 3.341 (**2Ph·B**), and 3.244 Å (**2Ph·2B**).

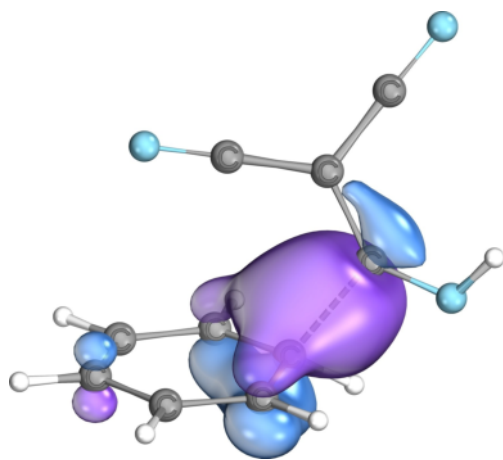
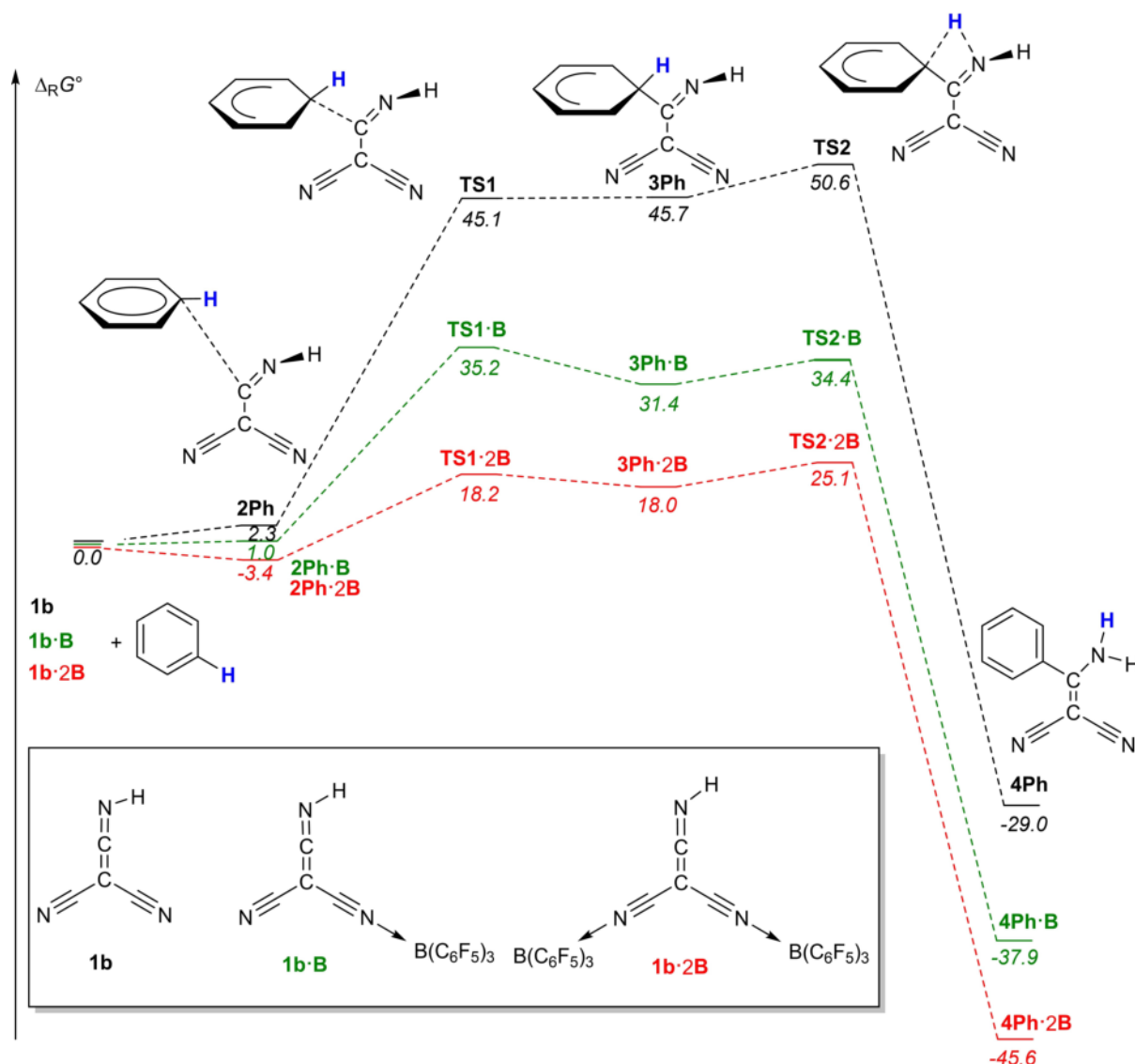


Figure 6. Computed intrinsic bond orbital (IBO) of the C_i – C_b bond based on the structure of TS1.

Electrophilic aromatic substitution (without elimination step). Starting from the Lewis-acid-free van-der-Waals complex **2Ph** (Scheme 6), the EAS begins with a shortening of the C_i – C_b distance (Figure 5), which leads via the transition state TS1 to the intermediate **3Ph**. This is linked to an activation barrier of 45.1 kcal mol⁻¹ that must be overcome. An intrinsic bond orbital (IBO) analysis^[53] shows the formation of the C_i – C_b bond when the ketenimine approaches the arene (Figure 6). The energetically high-lying intermediate **3Ph** corresponds to a classical Wheland σ -complex^[26,27,30] and lies in a shallow trough. Re-aromatization takes place via TS2 ($\Delta_{\text{rel}} G^\ddagger = 50.6$ kcal mol⁻¹) by proton migration from the phenyl ring to the imino nitrogen with formation of the final thermodynamic product **4Ph**. The overall reaction is strongly exergonic with -29.0 kcal mol⁻¹. However, since both activation energies (for TS1 and TS2) are very high they cannot be overcome thermally at RT or slightly elevated temperatures. Thus, it is not surprising that the EAS reaction is not observed experimentally, because it is kinetically hindered. When one or two Lewis acid molecules are now added, all stationary points along the reaction path are energetically stabilised, so that the activation barriers, for example **TS1·2B** and **TS2·2B**, now lie in a range (18.2 and 25.1 kcal mol⁻¹) that can be overcome thermally at RT, in accord with experimental observations. This means that the very strong Lewis acid $B(C_6F_5)_3$, in addition to stabilising the ketenimine **1b** (see above) or shifting the tautomeric equilibrium in favour of the ketenimine **1b·2B**, is also needed to significantly lower the activation energies for the EAS, which make the EAS possible in the first place. The reactions leading to the products **4Ph·B** and **4Ph·2B**, respectively, are strongly exergonic with -37.9 and -45.6 kcal mol⁻¹.

Conclusions

A new one-pot method is presented for the synthesis of 2-(aminoarylmethylene)malononitriles (**4Ar**), which are normally prepared via multistep syntheses starting from malononitrile. This one-pot process begins from tricyanomethane that tautomerizes to a dicyanoketenimine upon addition of the strong Lewis acid $B(C_6F_5)_3$. The resulting ketenimine borane di-adduct reacts with aromatics in an unusual variant of an electrophilic aromatic substitution in one step to give the corresponding 2-(aminoarylmethylene)malononitriles via an energetically high-lying Wheland σ -complex. Quantum chemical calculations show that the formation of the borane adducts is mandatory because, on the one hand, the ketenimine is significantly stabilized energetically in an equilibrium reaction with the tricyanomethane and, on the other hand, the adduct formation significantly reduces the energy barrier for the formation of the Wheland σ -complex, so that this barrier can now be overcome already at ambient temperatures. Moreover, the formation of the borane adduct has two further advantages: Firstly, the acidity or positive charge on the imino carbon atom of the ketenimine is increased, which facilitates the electrophilic attack on the aromatic compound, and secondly, the bulky Lewis acids also provide kinetic protection to prevent oligome-



Scheme 6. An unusual variant of EAS proceeding from the van der Waals complex **2Ph·nB** via the formation of a Wheland σ -complex **3Ph·nB** ($n=0, 1, 2$) as an intermediate, which converts to the product **4Ph·nB** under re-aromatization and proton migration. Gibbs free energy values (in kcal mol⁻¹, DLPNO-CCSD(T)/def2-TZVP//PBE0-D3/def2-SVP) for the reaction path are computed for $T = 298.15$ K.

rization of the CN groups. Finally, the adduct-free EAS products are obtained in good yields after removal of the borane by adding a mixture of water/diethyl ether.

Experimental Section

Caution! Danger of release of hydrocyanic acid or other cyanide containing compounds. Due to the high toxicity, suitable safety precautions must always be taken (HCN detector, closed fume hood, gas mask ready to hand). Likewise, cyanide ions may still be present in the separated aqueous phase.

Experimental details and full characterization for all considered species, additional spectroscopic data for mechanistic studies, and details of theoretical calculations can be found in the Supporting Information.

Deposition Number(s) 2158912 (for **1a**), 2158913 (for **4Ph·2B**), 215891 (for **4^pTol·2B**), 2158915 (for (*E*)-**4^pTol·B**), 2158916 (for *m,p*-**4Xyl·2B**), 2158917 (for (*E*)-**4Mes·B**), 2158918 (for **4Ph**), 2158919 (for **4Mes**), 2158920 (for $[\text{Et}_2\text{O}-\text{H}-\text{OEt}_2][\text{C}(\text{CN})_3 \cdot 2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$), 2158921 (for $\text{H}_2\text{C}(\text{CN})_2 \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), 2158922 (for $\text{H}_2\text{C}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) contain(s) the supplementary crystallographic data for this paper. These data are provided free of charge by the joint Cambridge Crystallographic Data Centre and Fachinformationszentrum Karlsruhe Access Structures service.

Funding

This project received funding from the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, SCHU 1170/12-2).

Notes

The authors declare no competing financial interest.

Acknowledgements

We wish to thank the ITMZ at the University of Rostock for access to the cluster computer, and especially Malte Willert for his assistance with the queuing system and software installations. J.S. thanks the DFG for financial support. Open Access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available in the supplementary material of this article.

- [1] T. Soltner, J. Häusler, A. J. Kornath, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 13979–13980; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13775–13776.
- [2] H. Böhlend, A. M. Golub, H. Köhler, T. P. Lisko, V. M. Samoilenko, V. V. Skopenko, G. V. Cincadze, *Chemie Der Pseudohalogenide. Von Einem Autorenkollektiv Unter Leitung von A. M. Golub Und H. Köhler; Mit 38 Bildern Und 77 Tabellen*, VEB Deutscher Verlag Der Wissenschaften, Berlin, **1978**.
- [3] L. Birckenbach, K. Kellermann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1925**, *58*, 786–794.
- [4] L. Birckenbach, K. Huttner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1929**, *62*, 153–163.
- [5] L. Jäger, M. Kretschmann, H. Köhler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *611*, 68–72.
- [6] H. Brand, J. F. Liebman, A. Schulz, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 4665–4675.
- [7] H. Brand, J. F. Liebman, A. Schulz, P. Mayer, A. Villinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4294–4308.
- [8] H. Schmidtman, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1896**, *29*, 1168–1175.
- [9] A. Hantzsch, G. Osswald, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1899**, *32*, 641–650.
- [10] K. Banert, M. Chityala, M. Hagedorn, H. Beckers, T. Stüker, S. Riedel, T. Rüffer, H. Lang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 9582–9586; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 9710–9714.
- [11] D. D. Perrin, *Ionisation Constants of Inorganic Acids and Bases in Aqueous Solution – Second Edition*, Frankfurt, **1982**.
- [12] R. Pagni, *J. Chem. Educ.* **2006**, *83*, 387.
- [13] A. Trummel, L. Lipping, I. Kaljurand, I. A. Koppel, I. Leito, *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 3663–3669.
- [14] W. Beck, K. Schorpp, C. Oetker, R. Schlodder, H. S. Smedal, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 2144–2155.
- [15] H. Köhler, B. Seifert, *Z. Naturforsch. B* **1967**, *22*, 238–247.
- [16] K. Bläsing, J. Bresien, R. Labbow, D. Michalik, A. Schulz, M. Thomas, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 6540–6544; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 6610–6615.
- [17] K. Bläsing, J. Bresien, R. Labbow, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 9170–9175; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 9311–9316.
- [18] R. Labbow, D. Michalik, F. Reiß, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7680–7684; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 7811–7815.
- [19] N. Stamenković, N. P. Ulrih, J. Cerkovnik, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 5051–5068.
- [20] J. Munárriz, M. Gallegos, J. Contreras-García, Á. Martín Pendás, *Molecules* **2021**, *26*, 513.
- [21] Y. Shigemitsu, B. C. Wang, Y. Nishimura, Y. Tominaga, *Dyes Pigm.* **2012**, *92*, 580–587.
- [22] T. Deligeorgiev, N. Lesev, S. Kaloyanova, *Dyes Pigm.* **2011**, *91*, 74–78.
- [23] P. M. Esteves, J. W. de M. Carneiro, S. P. Cardoso, A. G. H. Barbosa, K. K. Laali, G. Rasul, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4836–4849.
- [24] K. Lammertsma, H. Cerfontain, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1980**, 28.
- [25] T. Stuyver, S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 4367–4378.
- [26] T. Stuyver, D. Danovich, F. De Proft, S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 9719–9730.
- [27] R. Van Lommel, S. L. C. Moors, F. De Proft, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 7044–7050.
- [28] S. L. C. Moors, X. Deraet, G. Van Assche, P. Geerlings, F. De Proft, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 680–688.
- [29] S. Bähr, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 52–59; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 52–59.
- [30] B. Galabov, D. Nalbantova, P. von R. Schleyer, H. F. Schaefer, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1191–1199.
- [31] G. Koleva, B. Galabov, B. Hadjieva, H. F. Schaefer, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 14123–7; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 14329–14333.
- [32] B. Galabov, G. Koleva, S. Simova, B. Hadjieva, H. F. Schaefer, P. V. R. Schleyer, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2014**, *111*, 10067–10072.
- [33] L. Zhang, T. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 2399–2314.
- [34] K. Voss, M. Becker, A. Villinger, V. N. Emel'yanenko, R. Hellmann, B. Kirchner, F. Uhlig, S. P. Verevkin, A. Schulz, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13526–13537.
- [35] F. Reiß, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 11800–11811.
- [36] M. Becker, A. Schulz, A. Villinger, K. Voss, *RSC Adv.* **2011**, *1*, 128–134.
- [37] K. Bläsing, J. Bresien, S. Maurer, A. Schulz, A. Villinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, 2021, 1913–1920.
- [38] A. Bernsdorf, H. Brand, R. Hellmann, M. Köckerling, A. Schulz, A. Villinger, K. Voss, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8958–8970.
- [39] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066–90; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2116–2142.
- [40] P. Jutz, C. Müller, A. Stammler, H.-G. Stammler, *Organometallics* **2000**, *19*, 1442–1444.
- [41] M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe, *Organometallics* **1992**, *11*, 3920–3922.
- [42] I. Krossing, A. Reisinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 1979–1989.
- [43] I. R. Gerd Krossing, *Impact* **2017**, *2017*, 61–63.
- [44] R. Kather, E. Rychagova, P. Sanz Camacho, S. E. Ashbrook, J. D. Woollins, L. Robben, E. Lork, S. Ketkov, J. Beckmann, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 10992–10995.
- [45] G. N. Sausen, V. A. Engelhardt, W. J. Middleton, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2815–2822.
- [46] A. Dornow, E. Schleese, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 1830–1834.
- [47] W. Hanefeld, M. Naeni, M. Schlitzer, *J. Heterocycl. Chem.* **1996**, *33*, 1903–1907.
- [48] A. Banerjee, P. S. Yadav, M. Bajpai, R. R. Sangana, S. Gullapalli, G. S. Gudi, L. A. Gharat, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2012**, *22*, 3223–3228.
- [49] E. Schefczik, *Verfahren Zur Herstellung von 2-Cyano-3-Aminoacrylnitril-Derivaten*, **1989**, 0 327 981 A1.
- [50] P. Pykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770–12779.
- [51] S. S. Batsanov, *Inorg. Mater. Transl. from Neorg. Mater. Orig. Russ. Text* **2001**, *37*, 871–885.
- [52] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 3006–3007.
- [53] G. Knizia, *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 4834–4843.

Manuscript received: June 20, 2022
Accepted manuscript online: August 21, 2022
Version of record online: October 7, 2022

6.2 On the Keto-Enol-Tautomerism of 2-(1-Hydroxyethylidene)malononitrile and Its Lewis Adduct Formation with $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$

J. Surkau, J. Bresien, D. Michalik, M. E. Rohregger, A. Villinger, A. Schulz*

Eur. J. Org. Chem. **2023**, 27, e202301061.

DOI: 10.1002/ejoc.202301061 (Der DOI ist der Link zur Publikation hinterlegt)

Das Manuskript wird unter der Creative-Commons-Lizenz CC-BY-NC-ND veröffentlicht. Sie erlaubt daher die nicht-kommerzielle Nutzung des Werks in der veröffentlichten Form, ohne Anpassung oder Veränderung, sofern die Veröffentlichung vollständig angegeben wird.

On the Keto-Enol-Tautomerism of 2-(1-Hydroxyethylidene)malononitrile and Its Lewis Adduct Formation with $B(C_6F_5)_3$

Jonas Surkau,^[a] Jonas Bresien,^[a] Dirk Michalik,^[a, b] Mara Elén Rohregger,^[a] Alexander Villinger,^[a] and Axel Schulz^{*[a, b]}

2-(1-Hydroxyethylidene)malononitrile (**4**) is commercially sold as the keto isomer and is described in the literature as either a keto (**4b**) or enol (**4a**) species. Using NMR techniques and single crystal X-ray diffraction, we were able to show that **4** exists exclusively as the enol isomer (**4a**) in solution as well as in the solid state, which agrees with quantum chemical

calculations. By adding one or two equivalents of the Lewis acid $B(C_6F_5)_3$, the mono- or diadducts are formed in exergonic reactions, in which the enol form is further thermodynamically stabilized. The structure and acidity of enol **4a** and its borane adducts are discussed based on experimental and theoretical results.

Introduction

Cyanides have played a vital role in organic and inorganic chemistry since the discovery of HCN by Scheele in 1782.^[1] In addition to hydrocyanic acid, nitriles and dinitriles are also important starting materials in synthetic chemistry. Malononitrile ($H_2C(CN)_2$), for example, is a commonly used chemical for the synthesis of precursors to form *N*-heterocycles. On the other hand, it fills the gap between acetonitrile (MeCN), a common solvent, and tricyanomethane ($HC(CN)_3$), a very strong Brønsted and pseudohalogen acid,^[2] and is thus part of a "homologous series" of carbon-centered cyanide / nitrile compounds, e.g. $H_xC(CN)_{4-x}$ ($x = 1-4$). However, the successive substitution of H by CN in methane ($pK_a(H_2O) = 40$) leads to an increasing C–H acidity (smaller pK_a value) along the series H_3CCN (25) < $H_2C(CN)_2$ (12) < $HC(CN)_3$ (0).^[3] Newer studies revealed even smaller $pK_a(H_2O)$ values for tricyanomethane (-5.1).^[4-7] which can be considered a very strong Brønsted acid in water. Recently, we could show that adduct formation with a strong Lewis acid such as $B(C_6F_5)_3$ (**B**) can even further increase the C–H acidity ($pK_a(H_2O)$: -13.3 $HC(CN)_3 \cdot B(C_6F_5)_3$ and -21.3 $HC(CN)_3 \cdot 2B(C_6F_5)_3$).^[8] Brønsted-Lewis-acid coupled systems such

as $HC(CN)_3 \cdot nB(C_6F_5)_3$ ($n = 1-3$) can be considered super acids, which, additionally, display unusual chemistry. For example, for $HC(CN)_3$ only the tricyanomethane (**1a**) can be observed in solution (H_2O , CH_2Cl_2 , benzene, Figure 1). Isomerization to dicyanoketenimine (**1b**) is rather endergonic with $\Delta_{298}G^\circ = 15-16$ kcal/mol (at the DLPNO-CCSD(T)/def2-TZVP//PBE0-D3/def2-SVP level of theory). The situation changes immediately upon addition of $B(C_6F_5)_3$. In this case, a true equilibrium between the two isomers tricyanomethane (**1a**· $nB(C_6F_5)_3$) and dicyanoketenimine (**1b**· $nB(C_6F_5)_3$, $n = 1-2$) was observed (Figure 1, $\Delta_{298}G^\circ < 1$ kcal/mol), which was demonstrated by 2D- 1H , 1H -EXSY NMR experiments.^[8]

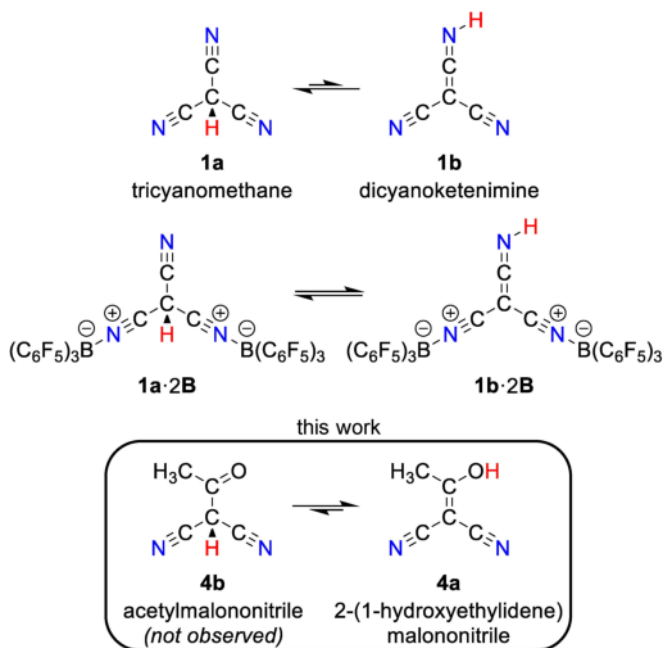


Figure 1. Equilibrium between the two isomers tricyanomethane (**1a**) and dicyanoketenimine (**1b**) shown for **1** and **1**· $2B(C_6F_5)_3$ and the keto-enol tautomerism of 2-(1-hydroxyethylidene)malononitrile studied in this work.

[a] J. Surkau, Dr. J. Bresien, Dr. D. Michalik, M. E. Rohregger, Dr. A. Villinger, Prof. Dr. A. Schulz
Abteilung für Anorganische Chemie, Institut für Chemie
Universität Rostock
A.-Einstein-Str. 3a, 18059 Rostock, Germany
E-mail: axel.schulz@uni-rostock.de

[b] Dr. D. Michalik, Prof. Dr. A. Schulz
Leibniz-Institut für Katalyse
A.-Einstein-Str. 29a, 18059 Rostock, Germany

Supporting information for this article is available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/ejoc.202301061>

© 2024 The Authors. European Journal of Organic Chemistry published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited and is not used for commercial purposes.

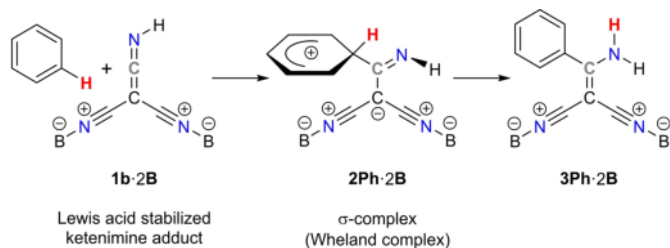
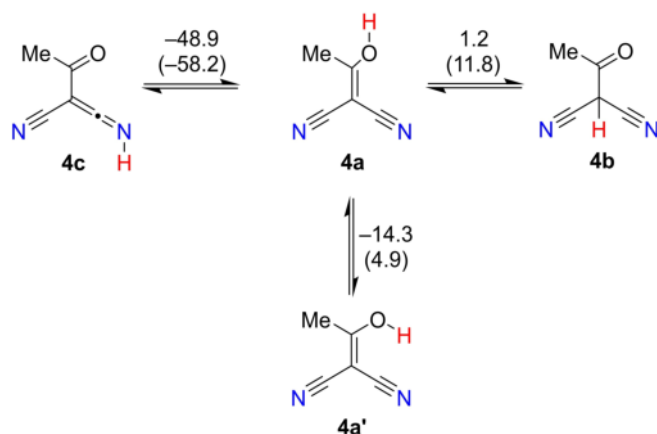


Figure 2. EAS reaction with an activated dicyanoketenimine **1b·2B** ($B = B(C_6F_5)_3$).

Furthermore, the increased acidity and the stabilization of the dicyanoketenimine isomer **1b·2B** leads to an unusual variant of the electrophilic aromatic substitution reaction (EAS, Figure 2). That is, $B(C_6F_5)_3$ activates $HC(CN)_3$ triggering the isomerization of the tricyanomethane to the ketenimine, $HN=C(CN)_2$, which, in turn, can directly attack aromatic rings, e.g. benzene, toluene etc., with simultaneous proton migration of the aromatic proton to the imino group.^[8] The electrophilic aromatic substitution in the case of $HC(CN)_3$ with 1 or 2 eq. of $B(C_6F_5)_3$ works for a number of aromatics Ar-H (Ar = Ph, Tol, Xyl, Mes, and Dur), but has the disadvantage that $HC(CN)_3$ is not stable with respect to oligomerization in such a solution.

In the case of $H_2C(CN)_2$, the Lewis acid adducts $H_2C(CN)_2 \cdot nB(C_6F_5)_3$ ($n = 1-2$) could also be isolated, but no EAS was observed in the presence of aromatics such as C_6H_6 . Therefore, we searched for a suitable compound $HC(CN)_2R$ with a strong electron-withdrawing substituent R, which at the same time has an easily delocalizable π electron system similar to that of tricyanomethane, e.g. $R = C(OMe)$ (**4**). As shown in Scheme 1, several different isomers can be discussed for species **4**. Interestingly, only the keto isomer **4b** (CAS number 1187-11-7)^[9] is commercially available (abcr, Santa Cruz Biotechnology, Merck, Th. Geyer, AK Scientific, Key Organics etc.) and in the literature different melting points and some varying NMR data have been reported.^[10-13] The enol isomer **4a** (and/or **4a'**, CAS



Scheme 1. Isomers of **4**. Relative Gibbs energies (kJ/mol) (= isomerization energies) at the DLPNO-CCSD(T)/def2-QZVP//PBE-D3/def2-QZVP level of theory and including solvation in brackets (due to SMD model using PBE-D3/def2-QZVP).

number 5515-35-5), in turn, is not commercially available but has also been described in literature.^[14-16]

Therefore, the first task was to investigate which isomers (**4a** and **4b**) can be isolated or observed at all. In the next step, the adduct formation with $B(C_6F_5)_3$ in terms of acidity and a possible EAS, as already discussed for tricyanomethane, had to be studied.

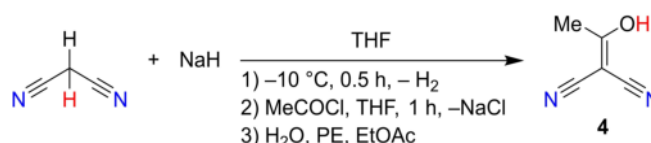
Results and Discussion

Synthesis of **4**

Most syntheses of **4** known from literature start with malononitrile, which is first deprotonated *in situ*.^[14,15,17,18] We applied the slightly modified synthesis of Cui et al. (Scheme 2).^[19] That is, sodium hydride, NaH, suspended in THF and cooled to $-10^\circ C$ was treated with malononitrile dissolved in THF. After addition of the malononitrile solution, the reaction mixture was additionally stirred for one hour at $-10^\circ C$. Acetyl chloride dissolved in THF was slowly added over 1 h, yielding a yellow suspension, which was again stirred for an additional hour at $-10^\circ C$. The reaction mixture was then diluted with water leading to a yellow solution. After work-up with petroleum ether and ethyl acetate, the solvent was removed affording a yellow, solid product (yield = 33%). To obtain single crystals suitable for X-ray structure elucidation, the solid material was dissolved in small amounts of ethyl acetate and the yellow solution was stored in a refrigerator overnight leading to the deposition of yellow single crystals. To isolate larger amounts of highly pure **4**, sublimation at $60^\circ C$ (water bath) *in vacuo* was carried out. High purity **4** produced in this way did not have a melting point but decomposed at $112^\circ C$.

Isomerization of **4**

With highly pure **4** in hand, we started to investigate a possible isomerization process (Scheme 1) in solution by means of NMR experiments. 1H NMR studies in D_2O and CD_3Cl revealed only one signal for the methyl protons (2.23 and 2.39 ppm, Figure S2) but neither an OH proton of the enol isomer **4a** nor a possible CH proton of the keto isomer **4b** (Scheme 2) could be detected. Also, no signal for a ketenimine **4c** was found. However, when strongly Lewis basic solvents such as $DMSO-d_6$ (δ_{1H} OH = 14.7 ppm, Table 1) or acetonitrile (10.2 ppm) were used, the signal of the OH proton became detectable. Variable-temperature 1H NMR measurements in $DMSO-d_6$ revealed a small shift of the OH signal at 14.7 ppm ($25^\circ C$) to 14.4 ppm



Scheme 2. Synthesis of 2-(1-hydroxyethylidene)malononitrile.

Table 1. Selected NMR data of **4a** and the two adducts in DMSO-*d*₆ at RT.

Nucleus	Position	4a	4a·B	4a·2B
¹ H	OH	14.67	14.55/14.65	13.99
	CH ₃	2.21	2.15	2.13
¹¹ B	B(C ₆ F ₅) ₃	–	–1.2	–1.0
¹³ C	CH ₃	21.3	21.7	22.3
	COH	189.3	189.2	189.3
	C(CN)	58.7	56.6	55.5
	(E)-CN	114.0	115.0	115.7
	(Z)-CN	116.0	116.8	117.8
	<i>i</i> -C	–	118.9	118.8
	<i>o</i> -CF	–	147.2	147.2
	<i>m</i> -CF	–	136.3	136.2
¹⁹ F	<i>p</i> -CF	–	139.2	139.1
	<i>o</i> -CF	–	–133.2	–133.2
	<i>m</i> -CF	–	–164.0	–164.0
	<i>p</i> -CF	–	–157.4	–157.4

(80 °C, see Figure S3) and a broadening of the signal, but neither in ¹H nor in ¹³C spectra a second set of signals was observed for the keto isomer **4b**. In the ¹³C NMR spectra all expected signals (e.g., D₂O: δ_{13C} = 21.4 (s, CH₃), 58.2 (s, C(CN)₂), 115.5 (s, (E)-CN), 117.6 (s, (Z)-CN), 192.1 (s, COH)) were detected. The ¹³C NMR shifts were similar in all solvents, indicating that the enol isomer **4a** was always observed in all investigated solvents (Table S6). To further rule out possible isomerization between the keto and enol forms of **4**, ¹H,¹³C-HSQC and ¹H,¹H-NOESY NMR spectra were recorded in DMSO-*d*₆. In both experiments, no signals were found indicative of the presence of the keto form. The ¹H,¹³C-HSQC NMR spectrum showed an interaction between methyl protons and the corresponding carbon atom (Figure S2), while in the ¹H,¹H-NOESY NMR spectrum cross peaks were observed between the Me- and OH protons indicating the presence of the enol isomer (Figure S3). It should be noted that the OH proton signal is only visible when a very dry solvent was used. Moreover, we could not find any evidence for the existence of a ketenimine species **4c**. Variable-temperature NMR experiments in CD₂Cl₂ displayed two sets of signals, which are attributed to the presence of **4a** and **4a'**. Computations also indicate a quite small energy difference between both isomers in solution (DLPNO-CCSD(T)/def2-QZVP//PBE-D3/def2-QZVP + solvation (DCM) based on the SMD model using PBE-D3/def2-QZVP: ΔG°(**4a**→**4a'**) = 4.9 kJ/mol, Table S9). It is worth noting that at low temperatures, two NMR signals of the OH proton (10.41 to 10.70 ppm, Figure S3) could be detected in CD₂Cl₂, contrary to our observations at ambient temperature.

In ATR-IR and Raman spectra of solid **4**, the absence of a vibrational band at ~1800 cm⁻¹ (C=O double bond) and the presence of a band at ~1600 cm⁻¹ (C=C double bond) indicate the exclusive presence of the enol isomer **4a** in the solid state. This is further corroborated by SCXRD (Figure 3). Yellow single crystals of **4** crystallized in the orthorhombic space group *Pnma*

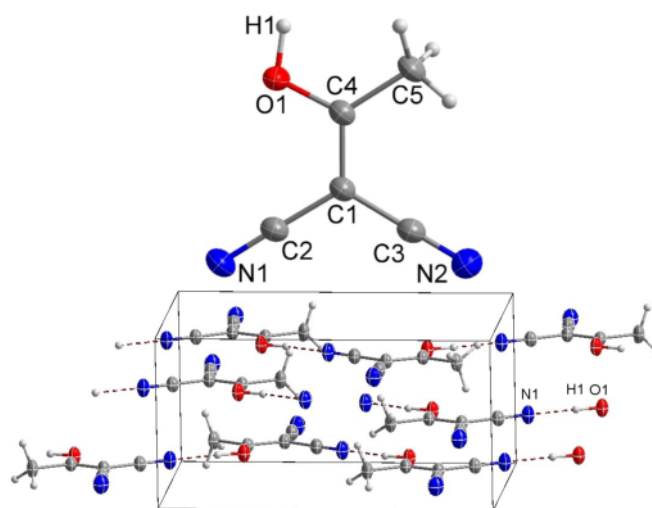


Figure 3. Top: Molecular structure (ORTEP) of **4a** in the crystal (*T* = 123 K, ellipsoids at 50% probability). Selected bond lengths [Å] and angles [°]: C1–C2 1.424(2), C1–C3 1.426(2), N1–C2 1.143(2), N2–C3 1.147(2), C1–C4 1.369(2), C4–O 1.315(2), C4–C5 1.488(2), C2–C1–C3 118.0(2), C1–C2–N1 178.9(2), C1–C3–N2 179.5(2), C2–C1–C4 121.1(2), C3–C1–C4 120.8(2), C1–C4–O 117.1(2), C1–C4–C5 122.7(2), C4–O–H1 109(2), N1–C1–C4–O 0.0(2), N1–C1–C4–C5 180.00(8). Bottom: view along 001 displaying intermolecular hydrogen bonds that lead to chains along the *a* axis. Color code: O red, C grey, N blue, H light grey.

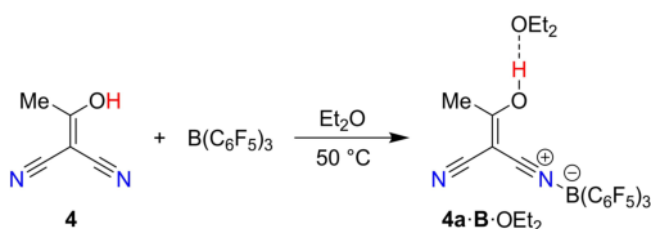
with *Z* = 4. The OH proton was freely refined. As shown in Figure 3, the SCXRD analysis clearly indicates the presence of the enol isomer, as evidenced by the planar N₂C₅O framework, the observation of the OH proton, and the structural parameters such as the short C–C(OH) bond (C1–C4 1.369(2) Å, cf. Σ*r*_{cov}(C–C) = 1.50, Σ*r*_{cov}(C=C) = 1.34 Å), displaying double bond character, or a C–O single bond (C4–O1 1.315(2), cf. Σ*r*_{cov}(C–O) = 1.38, Σ*r*_{cov}(C=O) = 1.24 Å).^[20] Due to intermolecular hydrogen bonds (heavy atom distance: N...O = 2.74 Å, Figure 3 bottom), chains along 100 are formed with N₂C₅O moieties parallel to each other. In agreement with quantum mechanical calculations at the DLPNO-CCSD(T)/def2-QZVP//PBE-D3/def2-QZVP level of theory (Scheme 1, Table S9, ESI), the enol isomer **4a** is thermodynamically favoured over the keto form **4b** by –1.2 kJ/mol in the gas phase or –11.8 kJ/mol in DMSO, respectively, which also underpins the absence of the keto form in the NMR spectra (*vide supra*). Interestingly, the enol isomer **4a'**, exhibiting an intramolecular hydrogen bond between the OH group and the CN π bonding system, is favoured by –14.3 kJ/mol in the gas phase. The inclusion of solvent effects in the calculation (SMD model, PBE-D3/def2-QZVP level of theory) changes the situation, as now **4a** becomes more stable (by 4.9 kJ/mol) compared to **4a'**. Obviously, the formation of intermolecular hydrogen bonds in the solid state leads to a chain-like structure, as mentioned earlier, and therefore also stabilizes the whole molecular system in the solid state.

Finally, we compared the enol isomer **4a** produced by us according to Scheme 2 with commercially available “keto isomer **4b**”. Since all analytical data of both substances agreed, we concluded that the commercially available “keto isomer **4b**” is also the enol isomer **4a**. Moreover, note that the ketenimine isomer **4c** is also much less thermodynamically favourable than

the enol isomer **4a** (48.9 kJ/mol), in accord with experiment (no observation).

Synthesis and characterization of the tris(pentafluorophenyl)borane monoadduct (**4·B**)

The synthesis of the tris(pentafluorophenyl)borane adduct (**4·B**) started with dissolving **4a** and the borane **B** in diethyl ether at a slightly elevated temperature (50 °C, Scheme 3). The diethyl ether was then slowly distilled off until crystallization was observed. This solution was stored in a refrigerator. From such a suspension, colorless crystals of the monoadduct **4a·B·OEt₂** could be isolated as etherates in about 80% yield (Figure 4). Other solvents were also tested to avoid hydrogen bond formation with the diethyl ether, but the solubility in toluene was too low and in the case of CH₂Cl₂ only an oily residue was obtained. That is, so far, we have not succeeded in synthesizing a diethyl ether-free monoadduct. However, the formation of the monoadduct led to an increased acidity of **4a** and thus to a stronger polarization of the O–H bond, so that a strong OH...OEt₂ hydrogen bond was formed. This can also be understood as a “transition” to salt formation in the sense of



Scheme 3. Synthesis of tris(pentafluorophenyl)borane monoadduct as etherate.

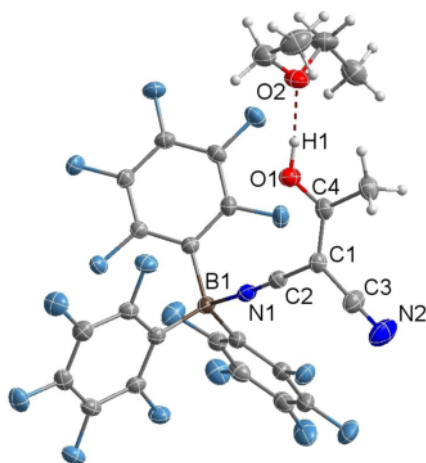
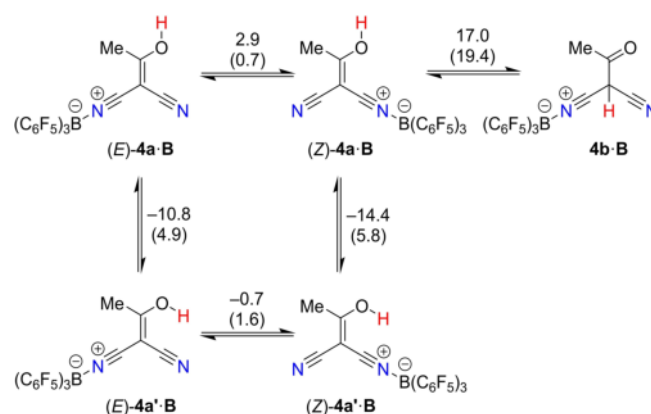


Figure 4. Molecular structure (ORTEP) of **4a·B·Et₂O** in the crystal (T = 123 K, ellipsoids at 50% probability). Selected bond lengths [Å] and angles [°]: C1–C2 1.408(2), C1–C3 1.424(2), N1–C2 1.141(2), N2–C3 1.144(2), C1–C4 1.381(2), C4–O 1.295(2), N1–B1 1.581(2), C2–C1–C3 118.0(2), C1–C2–N1 177.6(2), C1–C3–N2 179.2(2), C2–N1–B1 172.4(2), C2–C1–C4 119.2(2), C3–C1–C4 122.5(2), C1–C4–O 116.9(2), C1–C4–C5 121.5(2), C4–O–H1 116(2), N1–C1–C4–O 6.0(2), N1–C1–C4–C5 –173.5(2); Color code: O red, C grey, N blue, H light grey, B brown, F light blue.

Meerwein salt^[21] formation of the type [HOEt₂]⁺[(C₆F₅)₃B–NC(CN)=C(Me)–O][–].

NMR measurements in DMSO-*d*₆ as well as in CD₂Cl₂ indicated the exclusive formation of the enol-isomer-borane monoadduct (**4a·B·Et₂O**, Table 1); so, all expected signals were found in the ¹H, ¹³C, ¹⁹F, and ¹¹B NMR spectra. While hardly any significant shift of the OH proton was observed in the ¹H NMR spectra for **4a·B·Et₂O** (cf. **4a**: 14.7, **4a·B** 14.6 ppm), a strong high-field shift (–1.2 ppm, Δδ = 60.9) appeared for the ¹¹B borane signal upon adduct formation, which was reported previously (cf. B(C₆F₅)₃: δ_{11B} = 59.7 ppm).^[8,22–25] Surprisingly, the ¹H NMR signal of the OH proton split at higher temperature, so that two different species were observed. Presumably, the equilibrium between the uncoordinated and the coordinated Et₂O to **4a·B** is responsible for this. The presence of **4a·B·Et₂O** in the solid state was unequivocally proven by SCXRD (Figure 4). **4a·B·Et₂O** crystallized in the monoclinic space group *P*2₁/*c* with Z = 4. As illustrated in Figure 4, the Lewis acid B(C₆F₅)₃ is selectively attached to the (Z)-CN group and there are only rather small deviations (< 5°) from planarity of the C₅O framework of the **4a** unit in **4a·B·Et₂O**. There are no significant intermolecular interactions between two or more **4a·B·Et₂O** molecular entities, such as a hydrogen bond as discussed in **4a** (*vide supra*). However, there is a strong C–O...H...OEt₂ hydrogen bond with a heavy atom distance of *d*(O1...O2) = 2.500(2) Å. Moreover, upon adduct formation the C1–C2 and C1–C3 bonds are slightly shortened while the C1–C4 bond with 1.381(2) Å is slightly elongated (cf. **4a**: 1.369(2) Å). The B–N bond length with 1.581(2) Å is in the typical range of a B–N single bond (Σ*r*_{cov}(B–N) 1.56 Å).^[20]

Monoadduct formation is an exergonic process (ca. 20 kJ/mol, Scheme S7, level of theory: PBE0-D3/def2-TZVP). The relative Gibbs energies of the isomers in the gas phase indicate that all enol species are thermodynamically favoured over the keto form (Scheme 4). Both isomers that have an intramolecular hydrogen bond ((*E*)-**4a'·B** and (Z)-**4a'·B**) are slightly thermodynamically favoured over the (*E*)- and (Z)-**4a·B** species, with the (Z)-**4a'·B** isomer being the most stable isomer in the gas phase.



Scheme 4. Isomers of **4·B**. Relative Gibbs energies (kJ/mol) (= isomerization energies) at the DLPNO-CCSD(T)/def2-QZVP//PBE-D3/def2-QZVP level of theory and including solvation in brackets (due to SMD model using PBE-D3/def2-QZVP).

In the solid state as well as in solution, however, hydrogen bonding with the solvent is favoured over species featuring intramolecular hydrogen bonds, in accord with the experiment (Figure 4, Scheme 4).

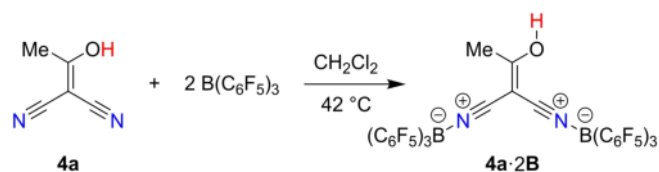
Synthesis and characterization of the tris(pentafluorophenyl)borane diadduct (**4·2B**)

The synthesis of **4a·B·Et₂O** was slightly modified by combining one equivalent of **4a** and two equivalents of B(C₆F₅)₃ in diethyl ether (Scheme 5). Unfortunately, in this case the solubility was too low to isolate a product or to grow crystals. Therefore, different solvents were tested. In case of dichloromethane, colorless single crystals were obtained, whereas the use of fluorobenzene just led to the isolation of a colorless powder, but not to the formation of single crystals.

After addition of CH₂Cl₂ to a solid mixture of **4a** and two equivalents of B(C₆F₅)₃, the slightly yellow solution was completely degassed, heated to 42 °C (water bath) and kept in a water bath overnight leading to colorless crystals suitable for X-ray structure elucidation. Further concentration of the solution *in vacuo* and slowly cooling to –40 °C increased the overall yield to about 70%.

As shown in Table 1, the ¹H NMR spectrum showed a signal for both the Me and the OH groups in both solvents and in a region comparable to the monoadduct (e.g. δ_{1H} OH = 13.99 ppm, cf. 14.55 ppm in **4a·B**). In the ¹¹B spectrum, however, only a very broad signal at –1.0 ppm was found, which was also very strongly high-field shifted (δ_{11B} B = 59.7 ppm). In the ¹³C spectrum, as expected, two signals were again found for two inequivalent CN groups (due to hindered rotation around the C=C double bond), while the ¹⁹F spectrum displayed only three signals due to equivalent ortho, meta, and para positions, respectively; however, it was impossible to distinguish between the two borane units.

Structure elucidation of the colorless crystals revealed the presence of the desired diadduct as CH₂Cl₂ solvate, **4a·2B·0.96 CH₂Cl₂**, which crystallized in the monoclinic space group *P2₁/c* with a disordered solvent molecule and a mirror plane along the C1–C3 axis, resulting in disorder of the OH/Me groups (Figure 5). Similar to the structure of the monoadduct, the deviation from planarity of the C₃O moiety in the diadduct is small (< 5°) and a double bond (1.369(7) Å) was found between C1–C3 and a single bond (1.410(4) Å) between C1–C2. The C1–C2–N1 and also the C2–N1–B1 units are nearly linear (178.5(3), 178.0(3)°) and the borane is linked by a typical B–N donor-acceptor bond (1.593(4) Å, cf. 1.581(2) Å in the monoadduct).



Scheme 5. Synthesis of tris(pentafluorophenyl)borane diadduct.

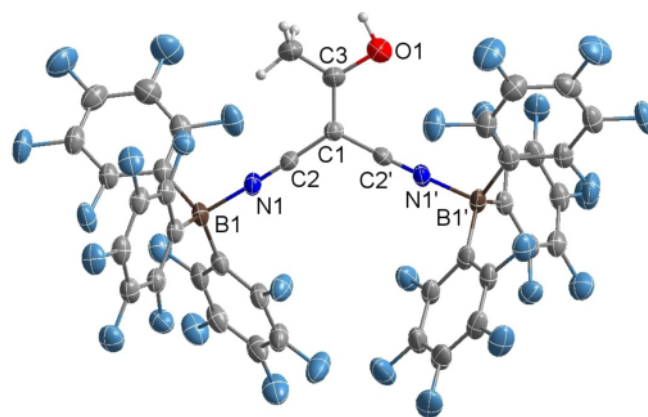
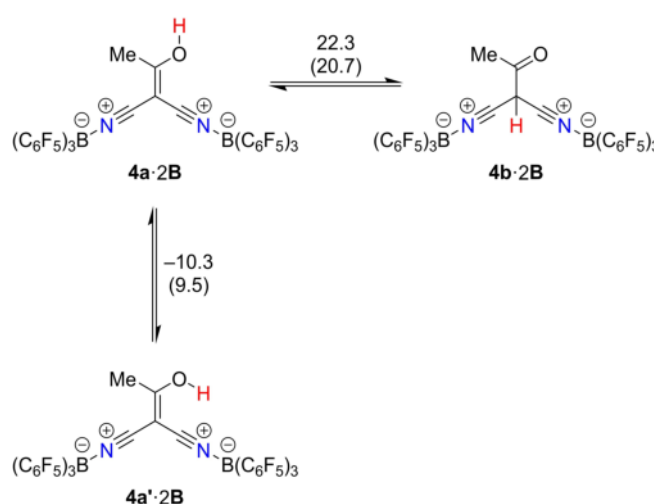


Figure 5. Molecular structure (ORTEP) of **4a·2B·0.96 CH₂Cl₂** in the crystal (*T* = 123 K, ellipsoids at 50% probability). Selected bond lengths [Å] and angles [°]: C1–C2 1.410(4), N1–C2 1.134(4), C1–C3 1.369(7), C3–O 1.39(3), N1–B1 1.593(4), C2–C1–C2' 119.9(4), C1–C2–N1 178.5(3), C2–N1–B1 178.0(3), C2–C1–C3 123(2), C2'–C1–C3 117(2), C1–C3–O 120(2), N1–C1–C3–O –179(2), N1–C1–C3–C4 3(4); Color code: O red, C grey, N blue, H light grey, B brown, F light blue. Symmetry code ('): *x*, 1–*y*, ¹/₂ + *z*. Disorder not shown.

Like the exergonic formation of the monoadduct (ca. –20 kJ/mol, Scheme S7, level of theory: PBE0-D3/def2-TZVP), the second step, the formation of the diadduct, is also an exergonic process (ca. –10 kJ/mol), whereby the Gibbs energy is almost halved. Computations at the DLPNO-CCSD(T)/def2-TZVP//PBE-D3/def2-TZVP level of theory show again that the enol isomers are thermodynamically favoured over the keto form by 22.3 kJ/mol (Scheme 6). In the gas phase, isomer **4a'·2B**, featuring an intramolecular hydrogen bond, is also slightly favoured over **4a·2B** (–10.3 kJ/mol), which changes when polar solvents are added in the computations (9.5 kJ/mol), in agreement with experimental data.



Scheme 6. Isomers of **4·2B**. Relative Gibbs energies (kJ/mol) (= isomerization energies) at the DLPNO-CCSD(T)/def2-TZVP//PBE-D3/def2-TZVP level of theory and including solvation in brackets (due to SMD model using PBE-D3/def2-QZVP).

Discussion of pK_a values and EAS

The pK_a values of **4** and its borane adducts in different reaction media were calculated (see ESI, Table S25). Both the enol isomers **4a** and **4a'** and the keto form **4b** are moderately strong to strong acids in water ($pK_a(\mathbf{4a}, \text{H}_2\text{O})=3.2$, $pK_a(\mathbf{4a'}, \text{H}_2\text{O})=2.6$, $pK_a(\mathbf{4b}, \text{H}_2\text{O})=-3.2$). As can be seen from Table 2, adduct formation leads to a dramatic increase in the acidity of **4a·B**, **4a'·B** and **4b·B** (−1.8, −3.2 and −9.3) compared to the parent species. In both cases, the acidity in water (or CH_2Cl_2) increases by about 6 (7–10) pK_a units during monoadduct formation and again by about 4 (5–8) pK_a units during the second adduct formation step, so that both borane-adduct acids are more acidic than, e.g., H_3O^+ but less strongly acidic than the analogous $\text{HC}(\text{CN})_3$ adduct acids. That is, in each case the adduct formation leads to a stronger polarization of the O–H bond and thus to increased acidity. Such an effect was already reported by Beckmann and co-workers for water and other weak acids.^[26]

As mentioned in the introduction, the borane adducts of $\text{HC}(\text{CN})_3$ show electrophilic aromatic substitution reactions. To obtain a more accessible and manageable compound (no decomposition in solution), **4a** should be used as a “linker” between malononitrile and $\text{HC}(\text{CN})_3$ in such an EAS process. It was known that the malononitrile adducts did not show EAS like the $\text{HC}(\text{CN})_3$ adducts. For this reason, a mixture of **4a** and one or two equivalents of borane was stirred with benzene at 60 °C for 8 h to test the possibility of EAS. Unfortunately, reactant **4a** and its borane mono- and diadduct remained unchanged and no EAS was observed as indicated by the NMR spectra.

Table 2. Calculated pK_a values of cyanide containing Brønsted acids.^[a]

Compound	Gas phase	H ₂ O	CH ₂ Cl ₂
HCN ^[b]	260.5	18.1	–
HCN·B ^[b]	210.9	1.9	–
H ₂ C(CN) ₂ ^[b]	241.4	–	–
H ₂ C(CN) ₂ ·B ^[b]	207.8	–	–
H ₂ C(CN) ₂ ·2B ^[b]	187.3	–	–
HC(CN) ₃ (1a) ^[b]	214.8	−5.4	45.3
HC(CN) ₃ ·B (1a·B) ^[b]	187.3	−13.3	32.9
HC(CN) ₃ ·2B (1a·2B) ^[b]	169.8	−21.3	25.2
4a	224.0	3.2	55.2
4a'	227.2	2.6	55.2
4b	222.2	−3.2	50.2
(<i>Z</i>)- 4a·B	201.9	−1.8	47.8
(<i>Z</i>)- 4a'·B	205.2	−3.2	46.8
4b·B	196.5	−9.3	40.9
4a·2B	187.1	−5.2	41.0
4a'·2B	190.4	−6.9	41.6
4b·2B	108.6	−13.4	33.2

[a] the full set of data including all three solvents (H₂O, DMSO, CH₂Cl₂) is given in Table S25 (see ESI); [b] taken from reference [8].

Conclusions

2-(1-Hydroxyethylidene)malononitrile (**4**) is a compound widely used in synthetic chemistry and commercially available as a putative keto isomer. In the literature, the compound is discussed either as keto (**4b**) or enol form (**4a**, **4a'**). We have now shown by NMR and SCXRD experiments that **4** exists exclusively as an enol both in solution and in the solid state, which is also consistent with theoretical calculations, showing a significant thermodynamic preference of the enol over the keto form. Polar solvents such as Et₂O or DMSO lead to an even stronger preference for the enol form. Two isomers **4a** and **4a'** can be considered for the enol form: one with (**4a'**) and one without (**4a**) an intramolecular hydrogen bond. The former is somewhat more thermodynamically stable in the gas phase, while the latter becomes more stable when a polar solvent is present due to the formation of a hydrogen bond with the solvent.

Exergonic adduct formation with the Lewis acid B(C₆F₅)₃ further increases the thermodynamic stability of the enol species with regard to the keto form. Furthermore, upon adduct formation the acid strength is drastically increased, so that, for example, in the case of the monoadduct **4a·B**, it was possible to isolate an etherate that exhibits very strong hydrogen bonding with a diethyl ether molecule and can be regarded as a transition to a Meerwein salt. The diadduct formation is also exergonic, but the second borane addition step is slightly less exergonic compared to the monoadduct formation.

Supporting Information

The authors have cited additional references within the Supporting Information (Ref. [27–59]).

Acknowledgements

This project received funding from the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, SCHU 1170/12-2). Open Access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Conflict of Interests

The authors declare no conflict of interest.

Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available in the supplementary material of this article.

Keywords: keto-enol tautomerism · computations · NMR spectroscopy · Lewis acid adducts · cyanides

- [1] A. Schulz, J. Surkau, *Rev. Inorg. Chem.* **2023**, *43*, 49–188.
- [2] H. Brand, A. Schulz, A. Villinger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 22–35.
- [3] R. G. Pearson, R. L. Dillon, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 2439–2443.
- [4] R. H. Boyd, *J. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 737–744.
- [5] H. Böhlend, A. M. Golub, H. Köhler, T. P. Lisko, V. M. Samoilenko, V. V. Skopenko, G. V. Cincadze, *Chemie Der Pseudohalogenide. Von Einem Autorenkollektiv Unter Leitung von A. M. Golub Und H. Köhler; Mit 38 Bildern Und 77 Tabellen*, VEB Deutscher Verlag Der Wissenschaften, Berlin, **1978**, 1–440.
- [6] D. D. Perrin, *Ionisation Constants of Inorganic Acids and Bases in Aqueous Solution - Second Edition*, Frankfurt, **1982**, 1–191.
- [7] R. Pagni, *J. Chem. Educ.* **2006**, *83*, 387.
- [8] J. Surkau, K. Bläsing, J. Bresien, D. Michalik, A. Villinger, A. Schulz, *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202201905.
- [9] It is the official CAS number of the keto isomer; although this compound had been ordered, the enol isomer (CAS number 5515–35-5) was delivered.
- [10] Y. Cui, M. Zhang, H. Xu, T. Zhang, S. Zhang, X. Zhao, P. Jiang, J. Li, B. Ye, Y. Sun, M. Wang, Y. Deng, Q. Meng, Y. Liu, Q. Fu, J. Lin, L. Wang, Y. Chen, *J. Med. Chem.* **2022**, *65*, 2971–2987.
- [11] M. Hori, *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res.* **1962**, *56*, 2167–217.
- [12] L. Jäger, M. Kretschmann, H. Köhler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *611*, 68–72.
- [13] A. Kulkarni, P. Quang, V. Curry, R. Keyes, W. Zhou, H. Cho, J. Baffoe, B. Török, K. Stieglitz, *Chem. Biol. Drug Des.* **2014**, *84*, 270–281.
- [14] H. Nemoto, X. Li, R. Ma, M. Shibuya, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 73–75.
- [15] X. He, M. Buchotte, D. J. Aitken, R. Guillot, *Org. Biomol. Chem.* **2022**, *20*, 1769–1781.
- [16] H. Nemoto, in *Encyclopedia of Reagents in Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2007**, 1–6.
- [17] B. Libis, J.-P. Fleury, C. R. Hebd, *Seances Acad. Sci.* **1963**, *256*, 2419–2422.
- [18] B. Libis, J.-P. Fleury, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1965**, *11*, 3323–3329.
- [19] K. Banert, M. Chityala, M. Hagedorn, H. Beckers, T. Stüker, S. Riedel, T. Rüffer, H. Lang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 9582–9586.
- [20] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770–12779.
- [21] H. Meerwein, G. Hinz, P. Hofmann, E. Kroning, E. Pfeil, *J. Prakt. Chem.* **1937**, *147*, 257–285.
- [22] K. Bläsing, J. Bresien, S. Maurer, A. Schulz, A. Villinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, *2021*, 1913–1920.
- [23] F. Reiß, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 11800–11811.
- [24] M. Becker, A. Schulz, A. Villinger, K. Voss, *RSC Adv.* **2011**, *1*, 128–134.
- [25] A. Bernsdorf, H. Brand, R. Hellmann, M. Köckerling, A. Schulz, A. Villinger, K. Voss, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8958–8970.
- [26] R. Kather, E. Rychagova, P. Sanz Camacho, S. E. Ashbrook, J. D. Woollins, L. Robben, E. Lork, S. Ketkov, J. Beckmann, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 10992–10995.
- [27] M. Kuprat, M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Organometallics* **2010**, *29*, 1421–1427.
- [28] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2015**, *71*, 3–8.
- [29] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2015**, *71*, 3–8.
- [30] G. M. Sheldrick, SADABS Version 2, University of Göttingen, Germany, **2004**.
- [31] 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. Peterson, 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. Know, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09*, Revision E.01, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2013**.
- [32] F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8*, e1327.
- [33] F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73–78.
- [34] F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2022**, No. Februa, e1606.
- [35] F. Neese, F. Wennmohs, U. Becker, C. Riplinger, *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 224108.
- [36] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396–1396.
- [37] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.
- [38] A. Hellweg, C. Hättig, S. Höfener, W. Klopper, *Theor. Chem. Acc.* **2007**, *117*, 587–597.
- [39] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [40] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [41] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- [42] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057.
- [43] F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen, U. Becker, *Chem. Phys.* **2009**, *356*, 98–109.
- [44] S. Grimme, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9955–9964.
- [45] C. Riplinger, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 34106.
- [46] D. G. Liakos, M. Sparta, M. K. Kesharwani, J. M. L. Martin, F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11*, 1525–1539.
- [47] C. Riplinger, P. Pinski, U. Becker, E. F. Valeev, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 24109.
- [48] D. G. Liakos, Y. Guo, F. Neese, *J. Phys. Chem. A* **2020**, *124*, 90–100.
- [49] A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378–6396.
- [50] F. London, *J. Phys. Radium* **1937**, *8*, 397–409.
- [51] R. McWeeny, *Phys. Rev.* **1962**, *126*, 1028–1034.
- [52] R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 789–807.
- [53] K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8251–8260.
- [54] J. R. Cheeseman, G. W. Trucks, T. A. Keith, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 5497–5509.
- [55] K. Bläsing, J. Bresien, R. Labbow, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 9170–9175.
- [56] K. S. Alongi, G. C. Shields, in *Annual Reports in Computational Chemistry*, Elsevier Masson, **2010**, pp. 113–138.
- [57] J. Ho, A. Klamt, M. L. Coote, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 13442–13444.
- [58] E. Raamat, K. Kaupmees, G. Ovsjannikov, A. Trummel, A. Kütt, J. Saame, I. Koppel, I. Kaljurand, L. Lipping, T. Rodima, V. Pihl, I. A. Koppel, I. Leito, *J. Phys. Org. Chem.* **2013**, *26*, 162–170.
- [59] D. Himmel, S. K. Goll, I. Leito, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 5808–5826.

Manuscript received: October 16, 2023

Revised manuscript received: January 11, 2024

Accepted manuscript online: January 12, 2024

Version of record online: January 26, 2024

6.3 Tricyanomethane or Dicyanoketenimine — Silylation makes the Difference

J. Surkau, J. Bresien, D. Michalik, A. Schulz*

Angew. Chem. Int. Ed. **2024**, accepted; *Angew. Chem.* **2024**, accepted.

DOI: 10.1002/anie.202413565; 10.1002/ange.202413565 (Der DOI ist der Link zur Publikation hinterlegt)

Das Manuskript wird unter der Creative-Commons-Lizenz veröffentlicht. Sie erlaubt daher die nicht-kommerzielle Nutzung des Werks in der veröffentlichten Form, ohne Anpassung oder Veränderung, sofern die Veröffentlichung vollständig angegeben wird.

Zum Zeitpunkt der Einreichung dieser Arbeit ist die Veröffentlichung als angenommener, nicht editierter Artikel online veröffentlicht und zitierbar. Die finale, editierte und gesetzte Version wird zeitnah veröffentlicht.



Tricyanomethane or Dicyanoketenimine—Silylation makes the Difference

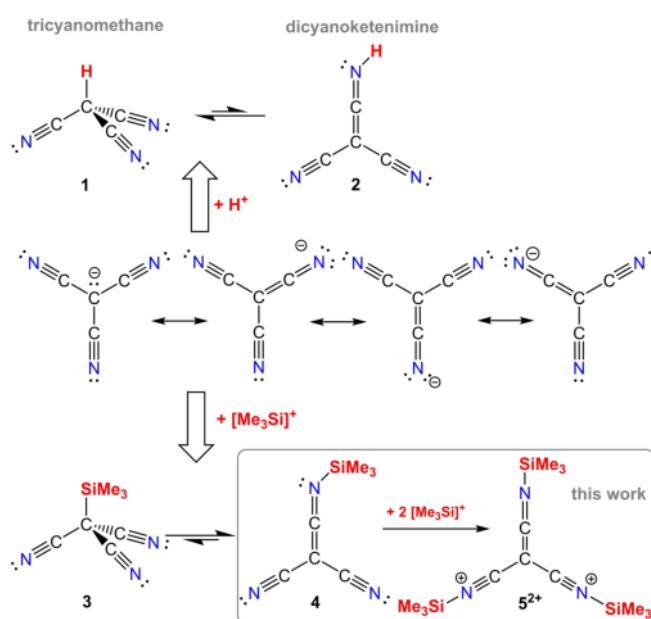
Jonas Surkau, Jonas Bresien, Dirk Michalik, and Axel Schulz*

In memory of Prof. Dr. Andreas Kornath

Abstract: Pseudohalides such as tricyanomethanide, $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$, are well known in chemistry, biochemistry and industrial chemistry. The protonated species $\text{HC}(\text{CN})_3$, a classic hydrogen pseudohalide Brønsted acid, is a very strong acid with a $\text{p}K_{\text{a}}$ value of -5 . However, $\text{HC}(\text{CN})_3$ is difficult to handle as it tends to decompose rapidly or, more precisely, to oligo- and polymerize. Therefore, silylated pseudohalide compounds with the $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ as the “big organometallic proton” have become interesting, exhibiting similar chemical properties but better kinetic protection. Here, the stepwise silylation of the pseudohalide anion $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ is reported, forming the heavier homologue of $\text{HC}(\text{CN})_3$, namely $[\text{Me}_3\text{Si}][\text{C}(\text{CN})_3]$, and in presence of two additional $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ cations even the dicationic species $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{NC})_3\text{C}]^{2+}$ as stable $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ salt. Surprisingly, in contrast to the protonated species $\text{HC}(\text{CN})_3$, in which the proton is bound to the central carbon atom of $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$, silylation of the $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ anion occurs at one of the three terminal nitrogen atoms, thus forming the long-sought dicyanoketenimine $[\text{Me}_3\text{Si}-\text{NC}-\text{C}(\text{CN})_2]$. All further silylation steps take place exclusively on the terminal N atoms of the three CN groups and not on the central carbon atom, until the intriguing, highly symmetrical dication, $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{NC})_3\text{C}]^{2+}$, is finally generated. The experimental data are supported by quantum chemical calculations in terms of thermodynamics and chemical bonding.

While the cyanide ion, CN^- , is the smallest pseudohalide, the cyanide derivatives $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$, tricyanomethanide, and $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$, dicyanoamide, are referred to as non-linear,

resonance-stabilized pseudohalides.^[1,2] They can be formally derived as pseudohalides using Grimm’s hydride displacement law starting from $[\text{CH}_3]^-$ and $[\text{NH}_2]^-$ by substituting the hydrogen atoms for the CN group that allows delocalization of the lone pair of the central carbon or nitrogen atom.^[3,4] The latter effect decreases the basicity of the anion but strongly increases the acidity of the corresponding protonated species (cf. $\text{p}K_{\text{a}}^{\text{H}_2\text{O}}(\text{CH}_4) = 44$ vs. $\text{p}K_{\text{a}}^{\text{H}_2\text{O}}(\text{HC}(\text{CN})_3) = -5$).^[5–7] In addition to reducing the basicity of the $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ anion, the introduction of the CN groups also means that there is now competition between the central carbon atom and the terminal nitrogen atoms, which also have a free electron pair, so that both atoms are formally available as a basic center for protonation (Scheme 1, top). The π bonding system in $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ can be formally described as a delocalized 8π -electron-7-center bond (vide infra). The tricyanomethane-dicyanoketenimine equilibrium can be influenced; for example, when strong Lewis acids such as $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ are added to one or more CN groups, the equilibrium will be shifted to the side of the ketenimine.^[8] As Banert *et al.* were able to show experimentally,^[9] tricyanomethane (also called cyanofom, **1**) is, in agreement with calculations,^[10] the thermodynamically more stable



Scheme 1. Tricyanomethane versus dicyanoketenimine.

[*] J. Surkau, Dr. J. Bresien, Dr. D. Michalik, Prof. Dr. A. Schulz
Anorganische Chemie
Institut für Chemie, Universität Rostock
A.-Einstein-Str. 3a, 18059 Rostock Germany
E-mail: axel.schulz@uni-rostock.de

Dr. D. Michalik, Prof. Dr. A. Schulz
Leibniz Institut für Katalyse e. V.
Albert-Einstein-Str. 29a, 18059 Rostock Germany

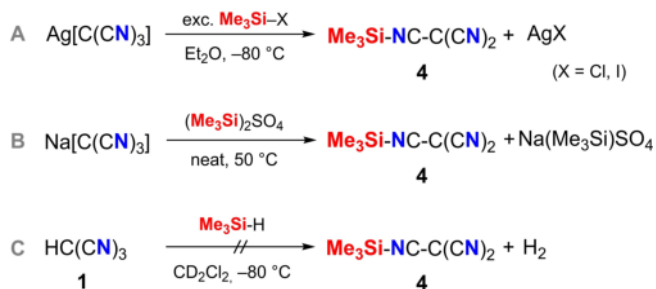
© 2024 The Authors. Angewandte Chemie International Edition published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

isomer compared to the ketenimine tautomer (**2**). This applies both in solution and in the solid state.^[9] One of the first indications of the existence of cyanoforn **1** came from Kornath *et al.* who succeeded in producing **1** by protonation of $\text{Ca}[\text{C}(\text{CN})_3]_2$ with HF ,^[11] while Banert *et al.* pursued several routes, with the reaction of $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ alkali metal salts with H_2SO_4 and subsequent sublimation being the best variant.^[9]

The tautomeric equilibrium between the tricyanomethane (**1**) and dicyanoketenimine (**2**) has already been discussed by Kornath, Banert and others in solution (Scheme 1).^[12,13] This equilibrium is held responsible for the thermodynamic instability of the Brønsted acid in solution, as the dicyanoketenimine tends to oligomerize rapidly. In contrast, **1** is stable as solid because it is additionally stabilized by intermolecular hydrogen bonds (Figure S1).^[9] The dicyanoketenimine **2**, formed by photolysis of dicyanovinyl azide, has so far only been detected in an argon matrix,^[9] but not as bulk material, as it polymerizes immediately in solution. Here we want to report that the substitution of H^+ by the “big organometallic proton”^[14–16] $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ leads to an exchange of carbon as donor atom to nitrogen as donor atom in the $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ anion, forming the long-sought ketenimine tautomer (**4**), which was obtained as single-crystalline material. This also applies to all further silylation steps, which ultimately lead to a stable $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{NC})_3\text{C}]^{2+}$ dication, in which all three terminal nitrogen atoms act exclusively as donor atoms.

We started this project with optimization of literature syntheses of **1** and its silver salt, $\text{Ag}[\text{C}(\text{CN})_3]$ (see ESI). With highly pure $\text{Ag}[\text{C}(\text{CN})_3]$, $\text{Na}[\text{C}(\text{CN})_3]$ and $\text{HC}(\text{CN})_3$ in hand, we tried different approaches to generate either silylated tricyanomethane species $[\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}(\text{CN})_3]$ (**3**) or dicyanoketenimine $[\text{Me}_3\text{Si}-\text{NC}-\text{C}(\text{CN})_2]$ (**4**, Scheme 2, route A – C). The syntheses starting from $\text{Na}[\text{C}(\text{CN})_3]$ and $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SO}_4$ did not lead to good yields in the absence of solvents or did not work at all in presence of $\text{DMSO}-d_6$ (route B); the reaction of $\text{HC}(\text{CN})_3$ with Me_3SiH also did not work, although molecular hydrogen might be formed as side product (route C). The best synthesis route in terms of feasibility, yield and purity of the products is the reaction of $\text{Ag}[\text{C}(\text{CN})_3]$ with $\text{Me}_3\text{Si}-\text{I}$ in diethyl ether at -80°C (route A, $\text{X}=\text{I}$). After 4.5 h reaction time at -80°C , all volatile components were removed, and a pale-yellow residue remained. Recrystallisation from diethyl ether between -40 and -80°C led to the formation of colourless single crystals

with a yield of 54%. It should be noted that the yellow colour is already caused by traces of oligomers. Even at temperatures as low as -80°C , the onset of oligomerization cannot be completely prevented. SC-XRD unequivocally proved the presence of the hitherto unknown dicyanoketenimine tautomer, $[\text{Me}_3\text{Si}-\text{NC}-\text{C}(\text{CN})_2]$ (**4**), in the solid state (Figure 1, middle). In contrast to $\text{HC}(\text{CN})_3$, ketenimine **4** is already unstable in the solid state at room temperature, so that it can only be stored for a few days in the refrigerator below -40°C . After this time, considerable polymerisation can already be observed. In solution, **4** begins to oligomerize immediately at RT; at lower temperature it proceeds more slowly, i.e. the analytics in solution must be carried out very



Scheme 2. Silylation reactions of tricyanomethanide salts and $\text{HC}(\text{CN})_3$.

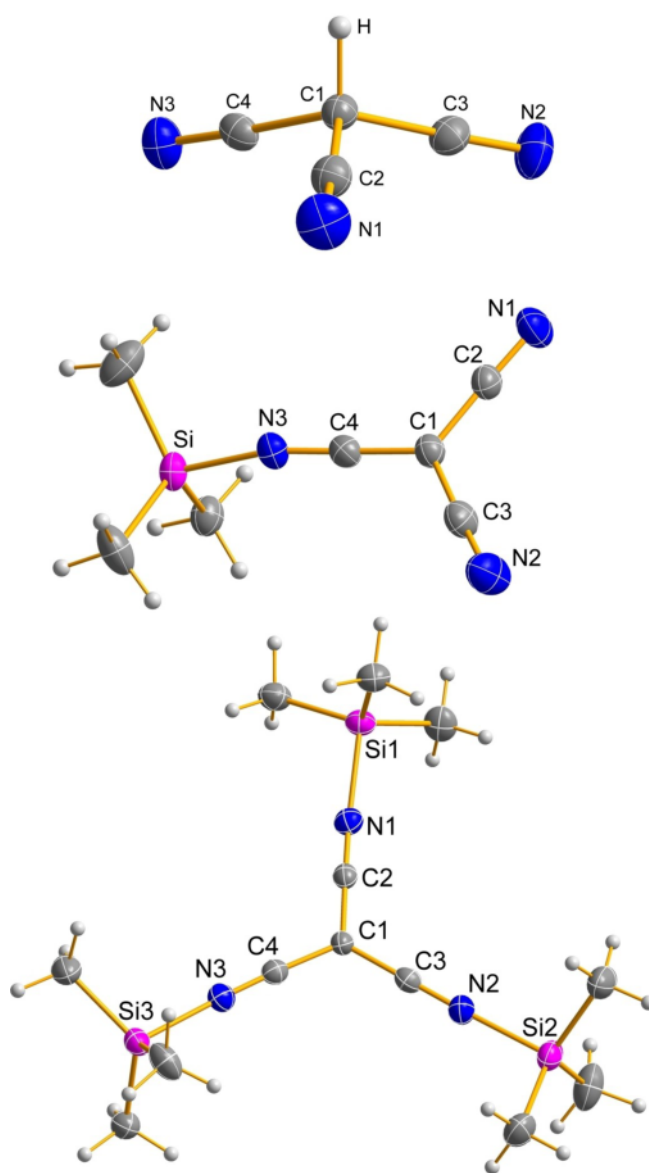


Figure 1. ORTEP diagram of **1** (top), **4** (middle) and **5** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]_2$ (bottom, anions omitted for clarity) in the crystal. Thermal ellipsoids set at 50% (123 K). Selected structural data are listed in Table 1. Intermolecular interactions in **1** and **4** as well as anions of **5** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]_2$ are shown in Figures S1–S5.

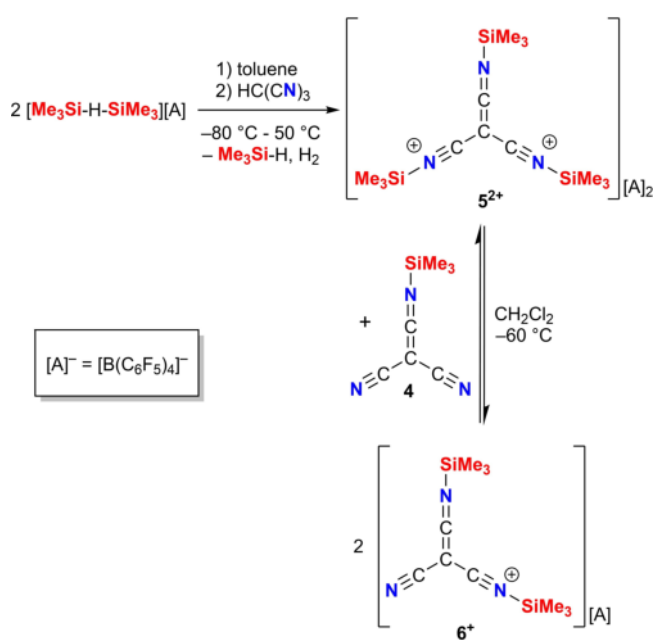
quickly. Nevertheless, ^1H , ^{13}C , ^{15}N and ^{29}Si NMR data could be obtained (see ESI). As expected for a covalently bound Me_3Si group, the signal for Me_3Si is observed at $\delta(^{29}\text{Si}) = 7.4$ and for the nitrogen atoms a broad resonance at $\delta(^{15}\text{N}) = -231.8$ ppm [cf. 2.4 and -345 ppm in $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$].^[17] The formation of the ketenimine tautomer can also be confirmed by Raman spectroscopy. While two Raman bands are observed for the C_{3v} -symmetric $\text{HC}(\text{CN})_3$ ($\nu_s(\text{CN}, A_1) = 2287$, $\nu_{as}(\text{CN}, E) = 2269$ cm^{-1}),^[9] which would also be expected for the silylated tricyanomethane (**3**, Scheme 1), three CN bands ($\nu_1(\text{CN}, A') = 2243$, $\nu_2(\text{CN}, A'') = 2207$, $\nu_3(\text{CN}, A') = 2180$ cm^{-1}) are found in the Raman spectrum for **4** due to the symmetry reduction from C_{3v} to approximate C_s symmetry in **4**.

The successful synthesis of ketenimine **4** prompted us to attempt further silylation reactions with the aim of generating the monocation $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{NC})_2\text{C}(\text{CN})]^+$ (**6**⁺) and the persilylated dication $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{NC})_3\text{C}]^{2+}$ (**5**²⁺) as $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ salts (Scheme 3). For this purpose, we treated the borate salt $[\text{Me}_3\text{Si}-\text{H}-\text{SiMe}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ dissolved in toluene with a suspension of $\text{HC}(\text{CN})_3$ (**1**) in toluene at -80°C . It is important to note that the suspension of **1** in toluene prepared at RT must be prepared and added to the borate salt very quickly, otherwise oligomerization of **1** at RT will occur rapidly. After a reaction time of two hours at -80°C , the work-up begins with a slow heating to 50°C , during which the formation of a yellow solution with an orange precipitate is observed. Recrystallization from fluorobenzene/hexane led to the isolation of colourless crystals (yield = 77 %), which were suitable for SC-XRD experiments. These studies revealed the presence of a $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ salt with the unusual $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{NC})_3\text{C}]^{2+}$ (**5**²⁺) dication in which all three silyl groups are attached to the nitrogen atom of the three cyano groups (Figure 1, bottom). Dica-

tionic salt **5** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]_2$ with its three silyl groups is significantly more stable than the monosilylated neutral ketenimine **4**; spontaneous decomposition only occurs in the solid state above 105°C . Solutions of **5**²⁺ can be handled at ambient temperatures and are also more stable with respect to oligomerization. The chemical shift at 42.4 ppm in the ^{29}Si NMR spectrum is slightly downfield shifted compared to that of **4** (cf. 7.4 ppm). The same holds true for the ^{15}N NMR signal at -209.2 ppm (cf. -231.8 ppm for **4**). IR spectroscopic experiments show a band at 2245 cm^{-1} which can be assigned to the $\nu_{as}(\text{CN})$ (E symmetry; cf. 2269 cm^{-1} in **1**) for C_{3v} -symmetric **5**²⁺ in agreement with computations (see ESI). Finally, we attempted the synthesis of the disilylated monocationic species, $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{NC})_2\text{C}-\text{CN}]^+$ as $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ salt (**6** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, Scheme 3) by treating **5** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]_2$ with monosilylated ketenimine **4** at -60°C in CH_2Cl_2 . However, reaction control experiments, using ^1H and ^{29}Si NMR techniques, showed that a highly dynamic equilibrium is established at ambient temperatures and decomposition is observed at the same time, while the **5** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]_2$ salt crystallizes out at low temperatures as it has a significantly lower solubility than the monocationic salt **6** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$. Therefore, all attempts to isolate highly labile **6** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ failed.

All three formal $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ derivatives (**1**, **4** and **5** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]_2$) could be isolated and studied by SC-XRD, as depicted in Figure 1. Keteneimine **4** and salt **5** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]_2$ crystallize in monoclinic space groups $C2/c$ and $P2_1/n$, respectively, while the orthorhombic space group $Pna2_1$ is found for crystals of **1**.^[9] Molecular species with a $\text{C}(\text{CN})_3$ unit as a structural core motif were found for all three species. Furthermore, for **1** there are three hydrogen ($\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}$) bonds per C–H bond with one nitrogen atom of three neighbouring $\text{HC}(\text{CN})_3$ molecules (Figure S1). Short $\text{Si}-\text{C}(\text{H}_2)-\text{H}\cdots\text{N}$ contacts, indicating weak van der Waals interactions, are also observed in **4**, resulting in the formation of a 3D network within the crystal (Figure S3), while in **5**²⁺ no significant interionic interactions are observed. The most prominent structural feature in all considered species is the structure of the $\text{C}(\text{CN})_3$ moiety, which is C_{3v} -symmetric for **1** and **5**²⁺ but only approximate C_s -symmetric for **4**. However, while **1** has a strongly distorted tetrahedral molecular structure, with a strong deviation from planarity of the $\text{C}(\text{CN})_3$ unit ($\Sigma \angle \text{C1} = 335.9(6)^\circ$), **4** adopts a nearly trigonal-planar environment around the central carbon atom ($\Sigma \angle \text{C1} = 360.0(3)^\circ$), as does **5**²⁺ ($\Sigma \angle \text{C1} = 360.0(6)^\circ$). The planarity of the $\text{C}(\text{CN})_3$ unit as well as the slightly shorter C–C and slightly longer C–N distances in **4** and **5**²⁺ compared to **1** indicate a better resonance stabilization of the π electrons within the $\text{C}(\text{CN})_3$ moiety in the silylated compounds (Table 1).

To shed some light into the thermodynamics and bonding situation, in particular with respect to the tautomers **1/2** and **3/4**, DFT (PBE(0)-D3 for structure optimization) and ab-initio computations (DPLNO-CCSD(T) for accurate energies) utilizing a def2-QZVP basis set were carried out. For the tautomeric equilibrium in dichloromethane solution, a clear preference for tricyanomethane **1** over dicyanoketenimine **2** with a Gibbs energy difference of 38.5 kJ mol^{-1} was



Scheme 3. Synthesis of **5** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]_2$ and **6** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$.

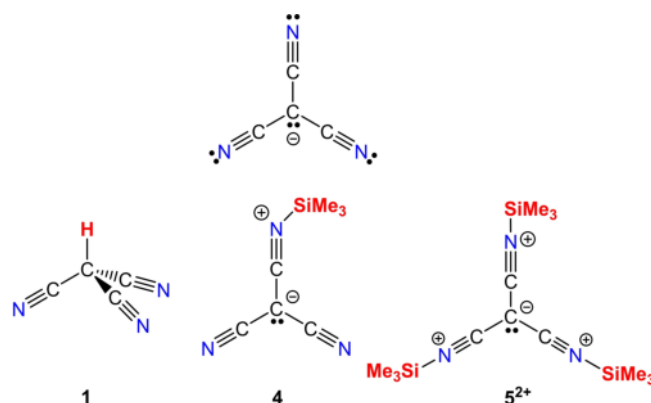
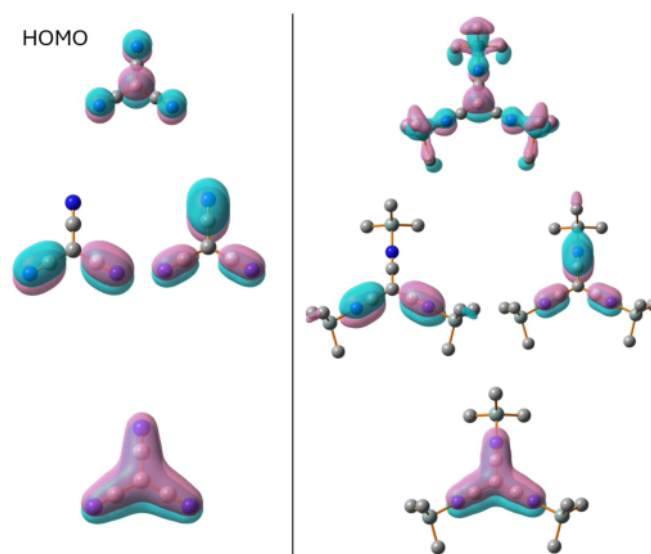
Table 1: Selected structural bond lengths (Å) and angles (°).

	1	4	5 ²⁺
C1–C2	1.478(3)	1.417(2)	1.405(4)
C1–C3	1.477(3)	1.419(2)	1.401(4)
C1–C4	1.478(4)	1.372(2)	1.405(4)
C2–N1	1.134(3)	1.147(2)	1.146(3)
C3–N2	1.136(3)	1.145(2)	1.147(3)
C4–N3	1.130(4)	1.156(2)	1.141(3)
N1–Si1	–	1.8035(9)	1.863(2) ^[a]
C2–C1–C3	112.0(2)	119.63(9)	120.1(2)
Σ ∠ C1 ^[b]	335.9(6)	360.0(3)	360.0(6)
C4–N3–Si1	–	161.62(9)	173.4(5) ^[a]
C2–C1–C3–C4	127.1(3)	179.7(2)	176.8(5)
N1–C1–N2–N4	129.8(2)	178.9(1)	176.1(3)

[a] averaged value. [b] sum of angles around C1.

computed (Table S10). This situation changes when hydrogen is exchanged for Me₃Si. In this case, the picture is reversed and the ketenimine tautomer **4** is energetically favoured by approx. 39.9 kJ mol^{−1} in comparison with **3**. Interestingly, the distortion of the planar C(CN)₃ unit is not responsible for this trend reversal, as the difference in distortion energy between methane and ketenimine is surprisingly low with ca. 18 kJ mol^{−1} (Table S15) and, above all, is almost identical for the two systems **1/2** (17.6) and **3/4** (17.8 kJ mol^{−1}). This in turn means that the improved delocalization of the π electrons in the ketenimine tautomer is not responsible for these opposite trends in energy. According to NBO analysis, the comparison of the steric exchange energy shows that it is significantly smaller in the ketenimine tautomers, however, this difference increases significantly at the transition from the H-substituted pair **1/2** to the silylated pair **3/4** (−174 kJ mol^{−1}, Table S13). It can therefore be assumed that the significantly larger Me₃Si group leads to a significantly larger steric repulsion in the methane tautomer, so that it becomes more favourable in terms of energy when it adopts the ketenimine structure, where steric repulsion is significantly lower (Table S13).

According to NBO analysis, the energetically most favoured Lewis representations of [C(CN)₃][−], **1**, **4** and **5²⁺** are shown in Scheme 4, which show an 8π-electron-7-center bond (a lone pair at the central carbon atom together with three CN π bonds) for [C(CN)₃][−], **4**, and **5²⁺**. The lone pair localized at the central carbon atom is strongly delocalized into the empty antibonding π*(CN) bonds, leading to a resonance with Lewis formulae containing a C_{central}=C=N^(−) unit (Scheme 1 and Schemes S5–S10). The delocalization of the lone pair at the central carbon atom (p_z-lone pair NBO) can also be seen from its occupation numbers, which with 1.34 (**4**), 1.42 (**5²⁺**), and 1.43 ([C(CN)₃][−]) deviates significantly from the ideal value of 2. In addition to the out-of-plane π system, there is also an in-plane π system that leads to the expected CN triple bond in all species. In the silylated compounds, the π system is partially delocalized even further into the Me₃Si groups, although this hyperconjugative effect is only weakly pronounced (*E*_{NBO}² = 1–8 kJ mol^{−1}, Figures S7–S10). A closer inspection of the molecular orbitals showed a similar picture (Figure 2). In case of the

**Scheme 4.** Best Lewis representations of **1**, **4**, and **5²⁺** according to NBO analysis in comparison with that of [C(CN)₃][−].**Figure 2.** Molecular orbitals of [C(CN)₃][−] and **5²⁺** featuring the formal 8π electron bonding situation.

silylated compounds the 8π electrons show an interaction with the silyl groups resulting in additional stabilization. Finally, the calculated partial charges show a negative central carbon atom (approx. −0.5) and an alternating polarity in the bonds along C_(central)^(−)–C⁽⁺⁾–N^(−). Protonation or silylation increases the charge transfer from [C(CN)₃][−] to H⁺/Me₃Si⁺ along the series **4** (−0.38e) < **1** (−0.66e) < **5²⁺** (−0.71e).

In summary, we have succeeded for the first time in synthesizing and characterizing the long-sought, highly labile dicyanoketenimine (**4**) by replacing the proton in cyanohydrin (**1**) with a trimethylsilyl cation, which now closes this gap in the chemistry of methanides and cyanides. Calculations show that the larger steric repulsion in the tricyanomethane tautomer compared to the dicyanoketenimine causes the change in stability when hydrogen is replaced by Me₃Si. Further silylation of the silylated ketenimine (**4**) leads to the formation of a new persilylated dication of the type [(Me₃Si–NC)₃C]²⁺ (**5²⁺**), which is further stabilized by a

weakly coordinating counterion, formally turning the single negative anion, $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$, into a dication.

Supporting Information

The authors have cited additional references within the Supporting Information.^[18–55] Deposition numbers 2158912 (for **1**), 2370187 (for **4**), and 2370188 (for **5** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]_2$) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data are provided free of charge by the joint Cambridge Crystallographic Data Centre and Fachinformationszentrum Karlsruhe access structures service.

Acknowledgements

J.S. wishes to thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, SCHU 1170/12-2) for financial support. The University of Rostock and especially M. Willert are acknowledged for access to the cluster computer and support with software installations. Open Access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available in the supplementary material of this article.

Keywords: cyanoform • tricyanomethane • ketenimine • silylium ion • structure

- [1] H. Brand, A. Schulz, A. Villinger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 22–35.
- [2] A. Schulz, J. Surkau, *Rev. Inorg. Chem.* **2023**, 43, 49–188.
- [3] H. G. Grimm, *Z. Elektrochem.* **1925**, 31, 474–480.
- [4] L. Birckenbach, K. Huttner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1930**, 190, 1–26.
- [5] H. Böhlend, A. M. Golub, H. Köhler, T. P. Lisko, V. M. Samoilenko, V. V. Skopenko, G. V. Cincadze, *Chemie Der Pseudohalogenide*, VEB Deutscher Verlag Der Wissenschaften, Berlin, **1978**.
- [6] D. D. Perrin, *Ionisation Constants of Inorganic Acids and Bases in Aqueous Solution—Second Edition*, Frankfurt, **1982**.
- [7] R. Pagni, *J. Chem. Educ.* **2006**, 83, 387.
- [8] J. Surkau, K. Bläsing, J. Bresien, D. Michalik, A. Villinger, A. Schulz, *Chem. Eur. J.* **2022**, 28, e202201905.
- [9] K. Banert, M. Chityala, M. Hagedorn, H. Beckers, T. Stüker, S. Riedel, T. Rüffer, H. Lang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 9582–9586.
- [10] H. Brand, J. F. Liebman, A. Schulz, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 2008, 4665–4675.
- [11] T. Soltner, J. Häusler, A. J. Kornath, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 13775–13776.
- [12] A. Hantzsch, G. Osswald, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1899**, 32, 641–650.
- [13] S. Trofimenko, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 217–218.
- [14] R. B. Grossman, *The Art of Writing Reasonable Organic Reaction Mechanisms*, Springer Science Business Media, New York, **2003**.
- [15] I. Fleming, *Chem. Soc. Rev.* **1981**, 10, 83–111.
- [16] P. Felgenhauer, R. Labbow, A. Schulz, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 9348–9353.
- [17] R. Labbow, F. Reiß, A. Schulz, A. Villinger, *Organometallics* **2014**, 33, 3223–3226.
- [18] C. B. Fischer, S. Xu, H. Zipse, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 5779–5784.
- [19] K. Bläsing, R. Labbow, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 13798–13802.
- [20] F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2018**, 8, e1327.
- [21] F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2012**, 2, 73–78.
- [22] F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2022**, e1606.
- [23] F. Neese, F. Wennmohs, U. Becker, C. Riplinger, *J. Chem. Phys.* **2020**, 152, 224108.
- [24] E. D. Glendening, J. K. Badenhop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, C. R. Landis, F. Weinhold, *NBO 6.0*, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, **2013**.
- [25] J. E. Carpenter, F. Weinhold, *J. Mol. Struct.* **1988**, 169, 41–62.
- [26] F. Weinhold, C. R. Landis, *Valency and Bonding. A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, **2005**.
- [27] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865–3868.
- [28] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 1396–1396.
- [29] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 6158–6170.
- [30] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2015**, 71, 3–8.
- [31] A. Hellweg, C. Hättig, S. Höfener, W. Klopper, *Theor. Chem. Acc.* **2007**, 117, 587–597.
- [32] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 154104.
- [33] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, 32, 1456–1465.
- [34] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297–3305.
- [35] D. Rappoport, F. Furche, *J. Chem. Phys.* **2010**, 133, 134105.
- [36] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 1057–1065.
- [37] F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen, U. Becker, *Chem. Phys.* **2009**, 356, 98–109.
- [38] S. Grimme, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 9955–9964.
- [39] C. Riplinger, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2013**, 138, 034106.
- [40] D. G. Liakos, M. Sparta, M. K. Kesharwani, J. M. L. Martin, F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, 11, 1525–1539.
- [41] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2015**, 71, 3–8.
- [42] C. Riplinger, P. Pinski, U. Becker, E. F. Valeev, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2016**, 144, 024109.
- [43] D. G. Liakos, Y. Guo, F. Neese, *J. Phys. Chem. A* **2020**, 124, 90–100.
- [44] A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 6378–6396.
- [45] F. London, *J. Phys. Radium* **1937**, 8, 397–409.
- [46] R. McWeeny, *Phys. Rev.* **1962**, 126, 1028–1034.
- [47] R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **1974**, 27, 789–807.
- [48] K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8251–8260.
- [49] J. R. Cheeseman, G. W. Trucks, T. A. Keith, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 5497–5509.

- [50] G. M. Sheldrick, *SADABS Version 2*, University of Göttingen, Germany, **2004**.
- [51] G. Park, K. Goossens, T. J. Shin, C. W. Bielawski, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 6399–6411.
- [52] M. Kuprat, M. Lehmann, A. Schulz, A. Villingner, *Organometallics* **2010**, *29*, 1421–1427.
- [53] A. Bernsdorf, H. Brand, R. Hellmann, M. Köckerling, A. Schulz, A. Villingner, K. Voss, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8958–8970.
- [54] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villingner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7444–7447.
- [55] *Gaussian 09, Revision E.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. Peterson, 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. Know, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2013**.
- Manuscript received: July 18, 2024
Accepted manuscript online: August 22, 2024
Version of record online: October 23, 2024

7 Anhang

Eine Publikation zu den Experimenten zum DCA-Anion inklusive kristallographischer und quantenchemischer Daten ist in der Erstellung, wird jedoch erst im Anschluss an diese Promotionsarbeit veröffentlicht werden, sodass die Ergebnisse zum Zeitpunkt der Einreichung dieser Arbeit noch nicht publiziert sind, werden aber der Vollständigkeit halber dennoch im Ergebnisteil dieser Arbeit diskutiert.

7.1 Synthese von unpublizierten Verbindungen

7.1.1 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 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. Ausgangsverbindungen wurden entweder über den Chemikalienhandel erhalten oder nach bekannten Vorschriften aus der Literatur hergestellt (Tabelle 2).

Tabelle 2. Eingesetzte Lösungsmittel und Chemikalien, deren Herkunft und Aufreinigung.

Substanz	Herkunft	Reinigung
Na[N(CN) ₂]	Lonza AG	verwendet wie erhalten
Ag[NO ₃]	lokaler Handel	verwendet wie erhalten
Stearinsäure	Roth	umkristallisiert aus <i>n</i> -Hexan und Et ₂ O

Substanz	Herkunft	Reinigung
Ag[N(CN) ₂]	synthetisiert ^[150]	
Et ₂ O	lokaler Handel	getrocknet über Na/Benzophenon frisch destilliert und entgast (<i>freeze-pump-thaw</i>) vor Verwendung
Me ₃ SiCl	Sigma Aldrich	getrocknet über CaH ₂ frisch destilliert vor Verwendung
B(C ₆ F ₅) ₃	synthetisiert ^[151]	
CH ₂ Cl ₂	lokaler Handel	aufgereinigt gemäß Literaturvorschrift ^[152] getrocknet über P ₄ O ₁₀ , gelagert über CaH ₂ frisch destilliert und entgast (<i>freeze-pump-thaw</i>)
Ag[C(CN) ₃]	synthetisiert ^[150]	
Me ₃ SiI	Sigma Aldrich	überkondensiert, gelagert über Cu
Ag[C{CN·B(C ₆ F ₅) ₃ } ₃]	synthetisiert ^[153]	
Acetylen	lokaler Handel	Aceton in einer Kühlfalle mit EtOH/CO ₂ kondensiert Trockenrohr mit Molsieben (4 Å)
Ag[BF ₄]	fluorochem	verwendet wie erhalten
[Me ₃ Si-H-SiMe ₃][B(C ₆ F ₅) ₄]	synthetisiert ^[151]	
Toluol	lokaler Handel	getrocknet über Na/Benzophenon frisch destilliert vor Verwendung
CD ₂ Cl ₂	euriso-top	getrocknet über P ₄ O ₁₀ und CaH ₂ frisch destilliert vor Verwendung
DMSO- <i>d</i> ₆	euriso-top	getrocknet über Na frisch destilliert vor Verwendung gelagert über Molsieben (4 Å)
Toluol- <i>d</i> ₈		getrocknet über Na/Benzophenon frisch destilliert vor Verwendung
Natrium	Sigma Aldrich	verwendet wie erhalten
Benzophenon	Sigma Aldrich	verwendet wie erhalten
Tetraglyme	Alfa Aesar	verwendet wie erhalten
CaH ₂	Acros Organics	verwendet wie erhalten
P ₄ O ₁₀	Carl Roth	verwendet wie erhalten

7.1.2 Analysenmethoden

NMR-Spektren wurden auf Bruker-Spektrometern des Typs AVANCE 300 und AVANCE 500 aufgenommen. Die Spektren wurden intern auf die verwendeten deuterierten Lösungsmittel (¹³C: CD₂Cl₂ δ_{Ref} = 54.0 ppm, DMSO-*d*₆ δ_{Ref} = 39.5 ppm, Toluol-*d*₈ δ_{Ref,1} = 20.4 ppm,

$\delta_{\text{Ref},2} = 125.5 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{Ref},3} = 128.3 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{Ref},4} = 129.2 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{Ref},5} = 137.9 \text{ ppm}$) bzw. die protischen Verunreinigungen in den deuterierten Lösungsmitteln (^1H : CHDCl_2 $\delta_{\text{Ref}} = 5.32 \text{ ppm}$, $\text{DMSO-}d_5$ $\delta_{\text{Ref}} = 2.50 \text{ ppm}$, $\text{Toluol-}d_7$ $\delta_{\text{Ref},1} = 2.09 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{Ref},2} = 6.98 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{Ref},3} = 7.00 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{Ref},4} = 7.09 \text{ ppm}$) oder extern kalibriert (^{11}B : $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ $\delta_{\text{Ref}} = 0 \text{ ppm}$; $^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$: CH_3NO_2 $\delta_{\text{Ref}} = 0 \text{ ppm}$; ^{15}N : CH_3NO_2 $\delta_{\text{Ref}} = 0 \text{ ppm}$; ^{19}F : CFCl_3 $\delta_{\text{Ref}} = 0 \text{ ppm}$; ^{29}Si : SiMe_4 $\delta_{\text{Ref}} = 0 \text{ ppm}$). ^{15}N -NMR-Verschiebungen wurden den ^1H - ^{15}N -HMBC- oder ^1H - ^{15}N -HSQC-NMR-Spektren entnommen. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, soweit nicht anders vermerkt. NMR-Signale wurden anhand experimenteller Daten (chemische Verschiebungen, Kopplungskonstanten, Integrale) sowie berechneter Daten (GIAO-Methode, vgl. 7.3) zugeordnet.

IR-Spektren wurden von kristallinen Proben gemessen. Dazu wurde ein Bruker Alpha-II-Spektrometer mit ATR-Einheit verwendet. Die Intensitäten der Banden wurden anhand folgender relativer Intensitätsintervalle angegeben: *very weak* (vw, 0–10 %), *weak* (w, 10–30 %), *medium* (m, 30–60 %), *strong* (s, 60–90 %), *very strong* (vs, 90–100 %).

Raman-Spektren wurden von kristallinen Proben aufgenommen. Dazu wurde ein LabRAM HR 800 Horiba Jobin YVON Raman-Spektrometer verwendet, welches mit einem Olympus BX41-Mikroskop mit variablen Linsen ausgestattet ist. Zur Anregung der Proben wurde ein Infrarotlaser (758 nm, 100 mW, luftgekühlter Diodenlaser) verwendet.

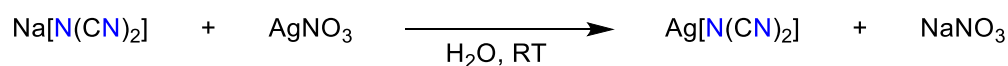
Elementaranalysen wurden mithilfe eines Elementar vario Micro cube CHNS-Analysators erhalten.

Schmelzpunkte (unkorrigiert) wurden mithilfe eines EZ-Melt von Stanford Research Systems bei einer Heizrate von 10 °C/min ermittelt.

Massenspektren wurden mit einem Thermo Electron MAT 95-XP Sektorfeld-Massenspektrometer unter Verwendung kristalliner Proben aufgenommen.

7.1.3 Silberdicyanamid $\text{Ag}[\text{N}(\text{CN})_2]$

Die Synthese erfolgte nach einer modifizierten Literaturvorschrift.^[150] Diese Synthese wird an Luft und nicht unter Schutzgas-Bedingungen durchgeführt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck und erhöhter Temperatur möglichst vollständig vom Produkt entfernt und dieses anschließend unter Schutzgas-Bedingungen gehandhabt.

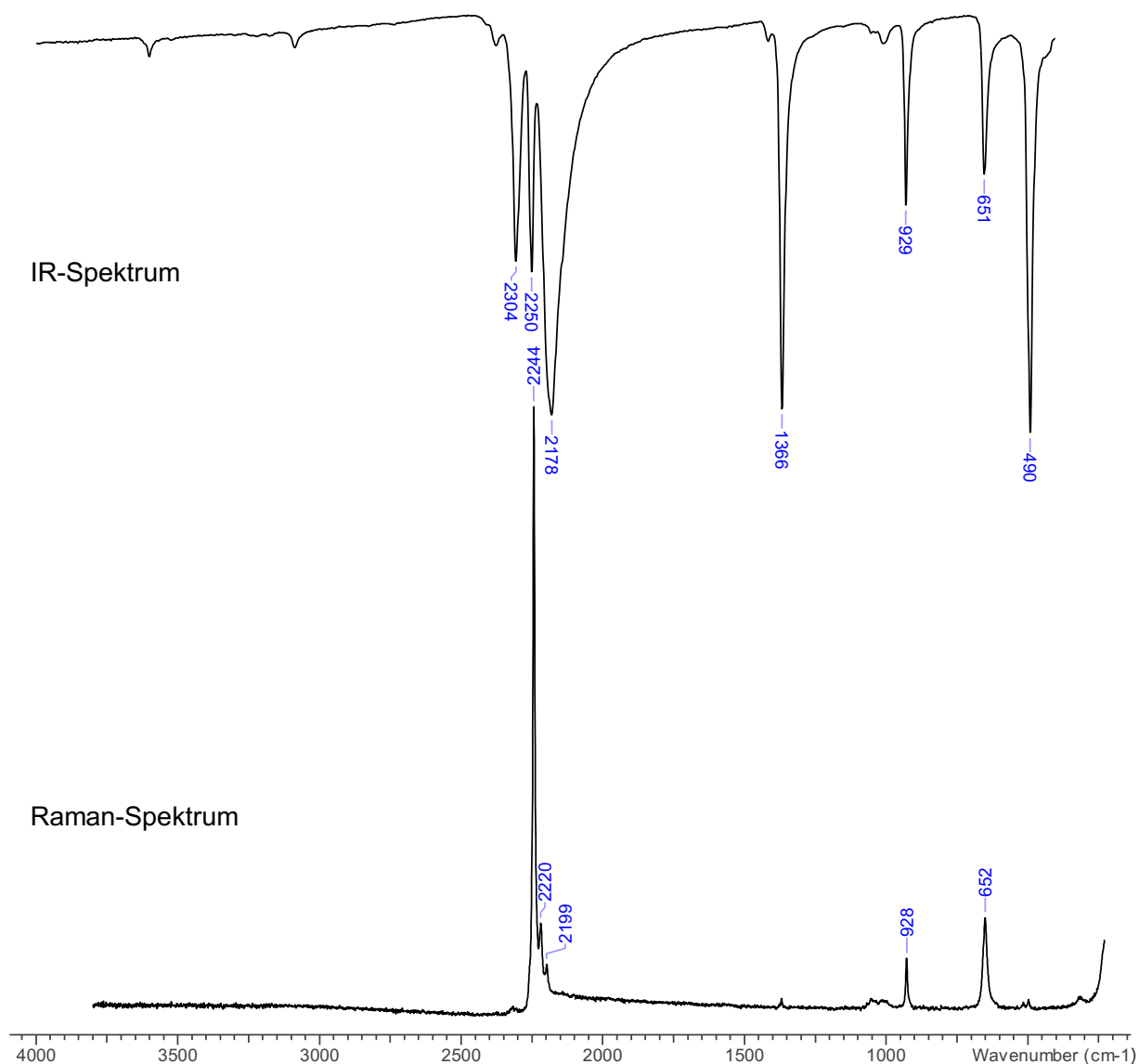


In einem 500 mL Birnenkolben wird Natriumdicyanamid $\text{Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$ (7.86 g, 88.30 mmol) in Wasser (150 mL) gelöst. Über 45 min wird eine Lösung aus Silbernitrat (15.00 g, 88.30 mmol) gelöst in Wasser (75 mL) mittels Tropftrichter unter Rühren und unter möglichst vollständigem Lichtausschluss zugetropft. Die farblose Suspension wird weitere 60 min gerührt. Das farblose Produkt wird mittels P4-Stielfritte abgetrennt und vier Mal mit je 25 mL Wasser gewaschen. Der Filterkuchen wird in einen Kolben überführt und der farblose Feststoff *in vacuo* (1×10^{-3} mbar, 60 °C, 26.5 h) getrocknet, wodurch Silberdicyanamid in einer Ausbeute von 95 % (14.60 g, 83.95 mmol) erhalten wird.

Aufgrund der geringen Löslichkeit des erhaltenen Produkts in den allermeisten gängigen Lösungsmitteln wird zur Charakterisierung der Verbindung lediglich IR- und Raman-Spektroskopie sowie Elementaranalyse eingesetzt.

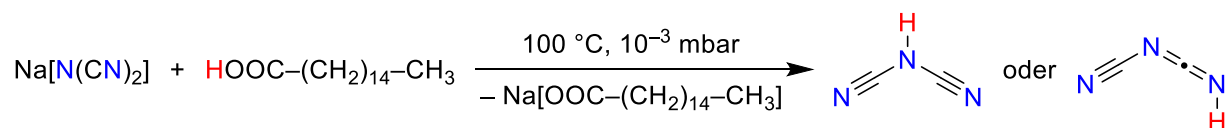
EA ber. (gef.) in %: C 13.81 (14.44), H 0.00 (0.17), N 24.16 (23.51). **IR** (ATR, 32 Scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2304$ (m), 2250 (s), 2178 (vs), 1366 (vs), 929 (m), 651 (m), 490 (vs). **Raman** (633 nm, 5 s, 15 Scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2244$ (10), 2220 (2), 2199 (1), 928 (1), 652 (2).

Abbildung 16. IR-/Raman-Spektren von $\text{Ag}[\text{N}(\text{CN})_2]$.



7.1.4 Protonierung von $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$

Die Synthese erfolgt in Analogie zu einer literaturbekannten Synthese von Cyanwasserstoff mittels Natriumdicyanamid und Stearinsäure.^[79]



Natriumdicyanamid $\text{Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$ (150 mg, 1.68 mmol) und Stearinsäure (1040 mg, 3.66 mmol) werden in einen 100 mL Schlenkkolben eingewogen. Dieser wird mittels 90°-Krümmrohr mit einem zweiten 100 mL Schlenkkolben verbunden. Der Reaktionskolben wird mittels Ölbad für

90 min auf 80 °C erwärmt, sodass die Säure unter Rühren schmilzt, während der zweite Kolben mittels flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Über diesen wird zudem dynamisches Vakuum (1×10^{-3} mbar) an der Apparatur angelegt. Nach 90 min wird die Temperatur auf 100 °C erhöht und die Reaktion für weitere 90 min fortgesetzt. Die Apparatur wird auseinander gebaut, die farblose Flüssigkeit im zweiten, gekühlten Kolben in deuteriertem Lösungsmittel aufgenommen und NMR-spektroskopische Messungen von der Lösung durchgeführt. Die Reaktion wird anschließend für 16 h bei 100 °C fortgesetzt. Über Nacht wird die Apparatur jeweils bei –80 °C gelagert.

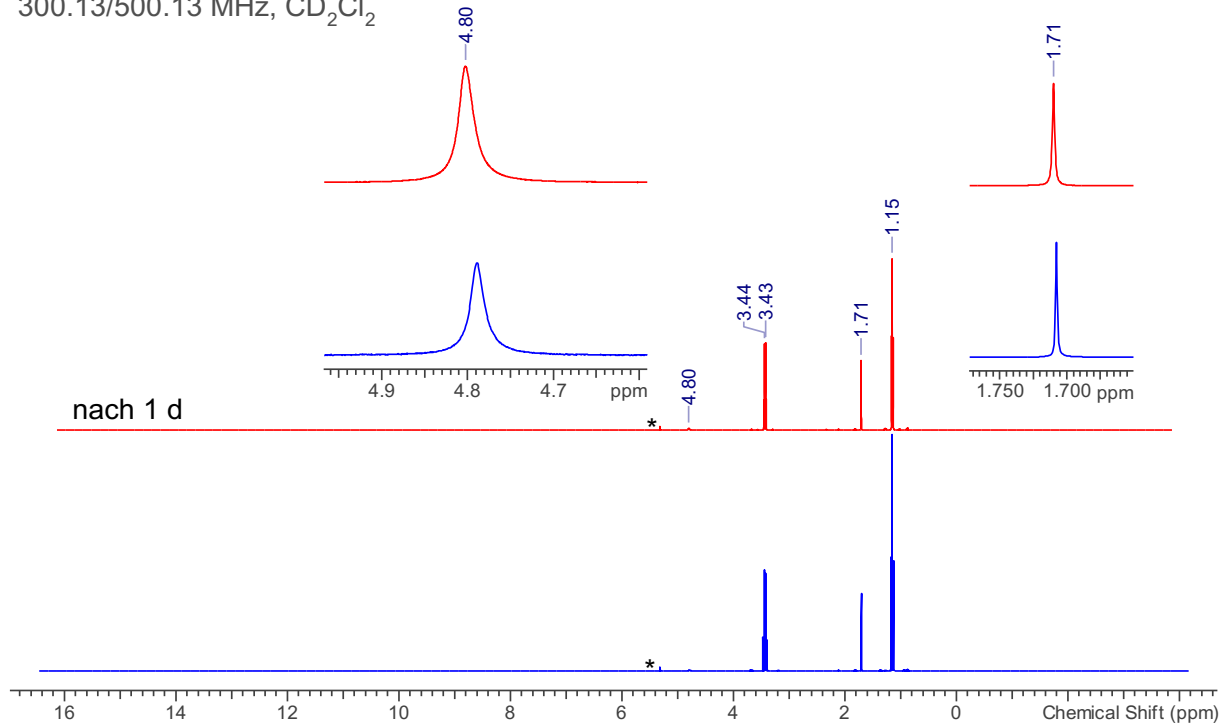
Nach der Durchführung der NMR-spektroskopischen Untersuchungen, die auf mindestens zwei Wasserstoff-haltige Spezies hindeuteten, die in Wechselwirkung miteinander stehen, werden bei –40 °C alle flüchtigen Bestandteile entfernt (1×10^{-3} mbar, 0.75 h) und anschließend deuteriertes Dimethylsulfoxid für eine Wiederholung der Messungen zugegeben.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300.13 MHz): δ = 1.15 (t, 6H, O(CH₂-CH₃)₂, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ = 7.0 Hz), 1.71 (s, 1H, H[N(CN)₂], A, $\Delta\nu_{1/2}$ = 0.5 Hz), 3.44 (q, 4H, O(CH₂-CH₃)₂, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ = 7.0 Hz), 4.79 (br, 1H, H[N(CN)₂], B, $\Delta\nu_{1/2}$ = 5.6 Hz); **¹H-NMR** (nach einem Tag, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): δ = 1.15 (t, 6H, O(CH₂-CH₃)₂, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ = 7.0 Hz), 1.71 (s, 1H, H[N(CN)₂], A, $\Delta\nu_{1/2}$ = 0.4 Hz), 3.44 (q, 4H, O(CH₂-CH₃)₂, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ = 7.0 Hz), 4.79 (br, 1H, H[N(CN)₂], B, $\Delta\nu_{1/2}$ = 5.8 Hz); **¹H-NMR** (DMSO-*d*₆, 500.13 MHz): δ = 3.38 (br, 2H, H₂O, $\Delta\nu_{1/2}$ = 3.1 Hz), 5.40 (s, 1H, H[N(CN)₂], $\Delta\nu_{1/2}$ = 10.5 Hz). **¹H-¹H-COSY-NMR** (CD₂Cl₂, 300.13 MHz): *keine Korrelation beobachtet*. **¹H-¹H-EXSY-NMR** (CD₂Cl₂, 500.13 MHz): *Korrelation beobachtet*. **¹H-¹³C-HSQC-NMR** (CD₂Cl₂, 300.13/75.5 MHz): *keine Korrelation beobachtet*. **¹H-¹⁵N-HMBC-NMR** (CD₂Cl₂, 500.13/50.7 MHz, J = 90 Hz): *keine Korrelation beobachtet*. **¹H-¹⁵N-HMBC-NMR** (CD₂Cl₂, 500.13/50.7 MHz, J = 5 Hz): *keine Korrelation beobachtet*. **¹H-¹⁵N-HMBC-NMR** (DMSO-*d*₆, 500.13/50.7 MHz, J = 90 Hz): *Korrelation beobachtet*. **¹H-¹³C-HSQC-NMR** (CD₂Cl₂, 300.13/75.5 MHz): *keine Korrelation beobachtet*. **¹³C{¹H}-NMR** (CD₂Cl₂, 75.5 MHz): δ = 15.6 (s, O(CH₂-CH₃)₂), 66.3 (s, O(CH₂-CH₃)₂), 125.5 (s, CN). **¹⁵N-NMR** (DMSO-*d*₆, 50.7 MHz): δ = 76.2 (s, HN).

Abbildung 17. NMR-Spektren von der Protonierung von $\text{Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$ mittels Stearinsäure (Lösungsmittelsignale mit Stern markiert).

^1H -NMR-Spektrum

300.13/500.13 MHz, CD_2Cl_2



^1H -NMR-Spektrum

500.13 MHz, $\text{DMSO}-d_6$

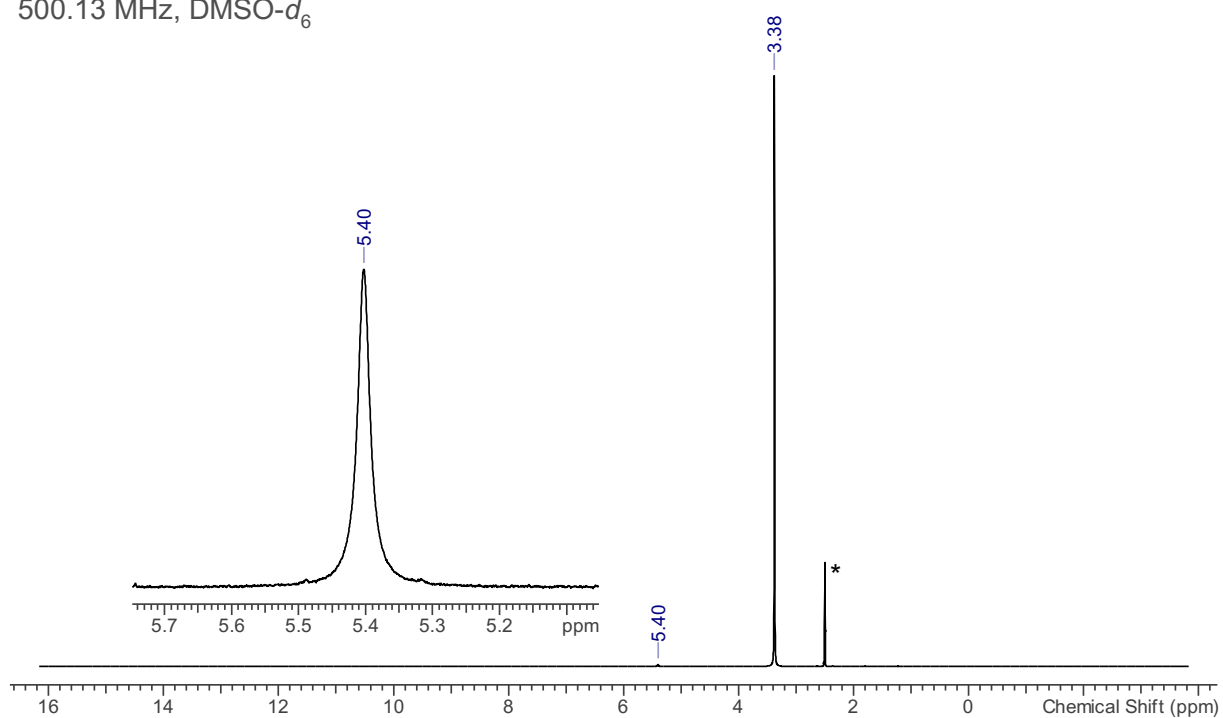
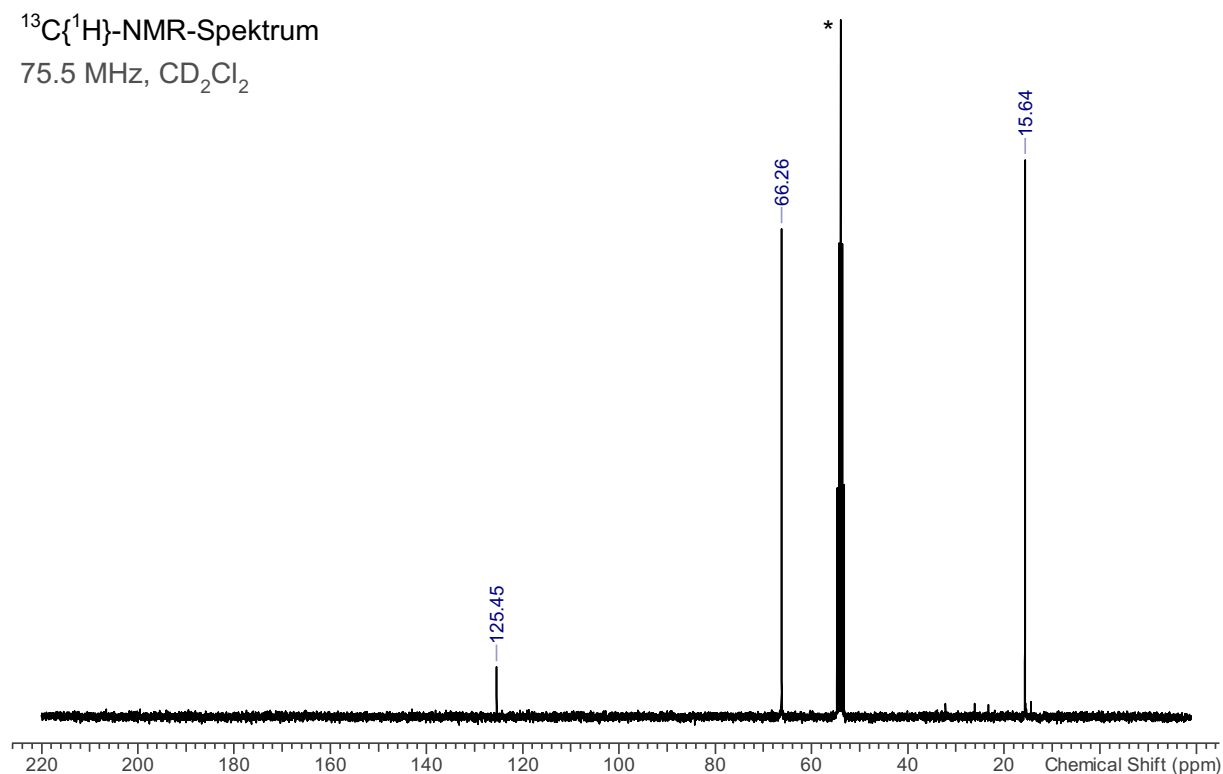


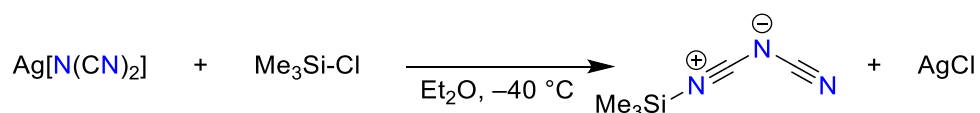
Abbildung 17 fortgesetzt.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum
75.5 MHz, CD_2Cl_2



7.1.5 $\text{Me}_3\text{Si}[\text{N}(\text{CN})_2]$

Die Synthese erfolgt nach einer modifizierten Literaturvorschrift, wobei diese insbesondere in Bezug auf Temperaturführung und die eingesetzten Stoffmengen variiert wird.^[102]



Das Silberdicyanamid (800 mg, 4.60 mmol) wird in Diethylether (8 mL) suspendiert und diese farblose Suspension auf -40°C gekühlt. Unter Rühren wird tropfenweise Chlortrimethylsilan (Me_3SiCl , 495 mg, 0.58 mL, 4.56 mmol) hinzugefügt. Die farblose Suspension wird für weitere 7 h bei -40°C gerührt. Der Reaktionskolben wird über eine P4-Schlenkfritte mit einem zweiten Kolben verbunden und die Apparatur vollständig entgast (drei Zyklen aus Einfrieren, Evakuieren und Auftauen). Das Produkt wird bei -40°C extrahiert, wobei die farblose Lösung zunächst abdekantiert wird und das Lösungsmittel anschließend rückkondensiert wird. Dieser Prozess wird in Summe vier Mal durchgeführt. Im letzten Schritt wird das farblose Filtrat bei -40°C langsam eingeeengt und dann über Nacht bei -20°C gelagert, sodass farblose Einkristalle erhalten werden (230 mg, 1.65 mmol, 36 %).

Schmp. 5 °C. **EA** ber. (gef.) in %: C 43.13 (42.60), H 6.52 (5.75), N 30.18 (30.11). **¹H-NMR** (248 K, CD₂Cl₂, 500.13 MHz): δ = 0.34 (s, 9H, (H₃C)₃Si-NCNCN); **¹H-NMR** (253 K, CD₂Cl₂, 500.13 MHz): δ = 0.34 (s, 9H, (H₃C)₃Si-NCNCN); **¹H-NMR** (258 K, CD₂Cl₂, 500.13 MHz): δ = 0.34 (s, 9H, (H₃C)₃Si-NCNCN); **¹H-NMR** (263 K, CD₂Cl₂, 500.13 MHz): δ = 0.35 (s, 9H, (H₃C)₃Si-NCNCN); **¹H-NMR** (268 K, CD₂Cl₂, 500.13 MHz): δ = 0.35 (s, 9H, (H₃C)₃Si-NCNCN); **¹H-NMR** (274 K, CD₂Cl₂, 500.13 MHz): δ = 0.35 (s, 9H, (H₃C)₃Si-NCNCN); **¹H-NMR** (278 K, CD₂Cl₂, 500.13 MHz): δ = 0.36 (s, 9H, (H₃C)₃Si-NCNCN); **¹H-NMR** (283 K, CD₂Cl₂, 500.13 MHz): δ = 0.36 (s, 9H, (H₃C)₃Si-NCNCN); **¹H-NMR** (288 K, CD₂Cl₂, 500.13 MHz): δ = 0.36 (s, 9H, (H₃C)₃Si-NCNCN); **¹H-NMR** (293 K, CD₂Cl₂, 500.13 MHz): δ = 0.36 (s, 9H, (H₃C)₃Si-NCNCN); **¹H-NMR** (298 K, CD₂Cl₂, 500.13 MHz): δ = 0.37 (s, 9H, (H₃C)₃Si-NCNCN). **¹H-¹⁵N-HMBC-NMR** (248 K, CD₂Cl₂, 500.13 MHz, J = 5 Hz): *Korrelation beobachtet*. **¹³C{¹H}-NMR** (248 K, CD₂Cl₂, 125.8 MHz): δ = 0.0 (s, (H₃C)₃Si-NCNCN), 108.2 (s, (H₃C)₃Si-NCNCN), 119.3 (m, (H₃C)₃Si-NCNCN). **¹⁴N{¹H}-NMR** (248 K, CD₂Cl₂, 36.1 MHz): δ = 21.8 (br, (H₃C)₃Si-NCNCN, $\Delta\nu_{1/2}$ = 1033 Hz), 88.9 (s, (H₃C)₃Si-NCNCN, $\Delta\nu_{1/2}$ = 44 Hz), 183.0 (br, (H₃C)₃Si-NCNCN, $\Delta\nu_{1/2}$ = 286 Hz). **²⁹Si-INEPT-NMR** (248 K, CD₂Cl₂, 99.4 MHz): δ = 12.3 (m, (H₃C)₃Si-NCNCN). **IR** (ATR, 32 Scans, cm⁻¹): konnte aufgrund des Schmelzpunktes und der gleichzeitigen Empfindlichkeit der Probe nicht gemessen werden. **Raman** (633 nm, 30 s, 20 Scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2967 (2), 2906 (4), 2245 (10), 2219 (1), 2207 (1), 1455 (3), 1424 (1), 1391 (1), 1270 (1), 1256 (1), 1009 (1), 933 (1), 865 (1), 771 (1), 713 (1), 658 (2), 635 (4), 542 (1), 502 (1), 492 (1), 444 (1), 290 (1), 273 (1), 234 (2), 219 (2).

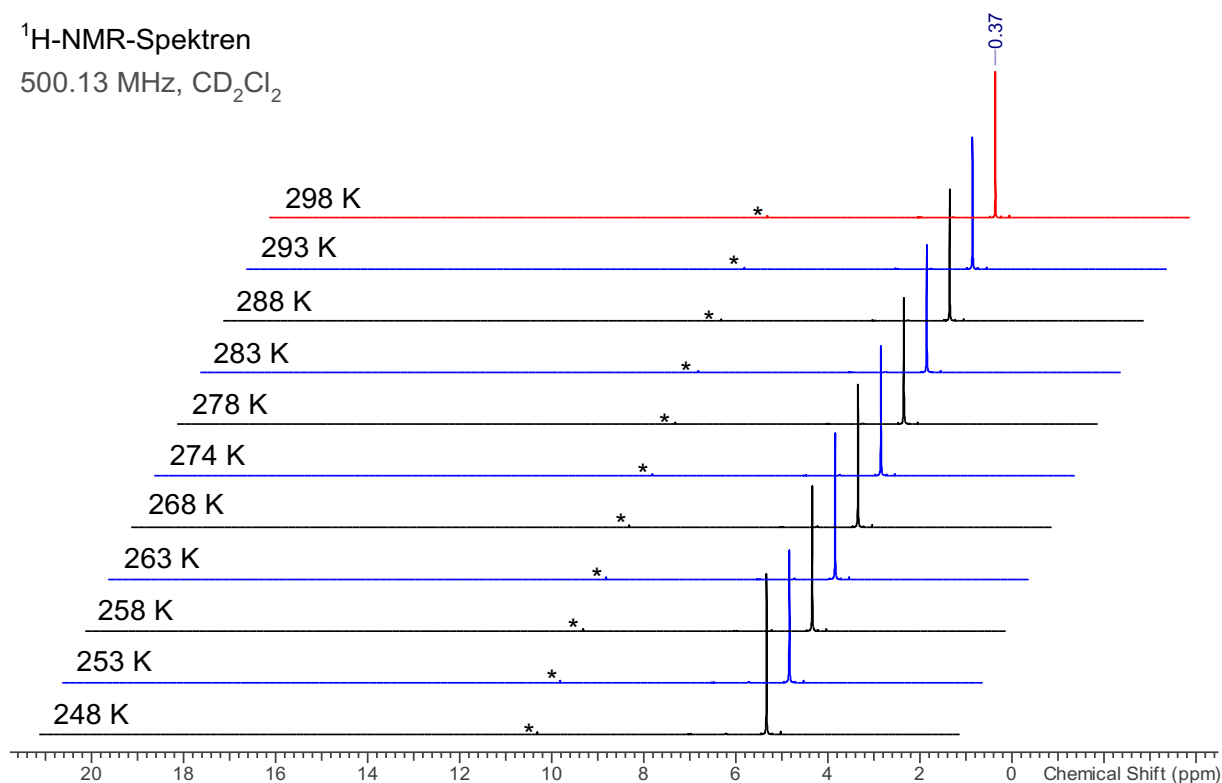
Die Messung der ¹H- und ²⁹Si-INEPT-NMR-Spektren wird nach 19 Tagen mit derselben Probe wiederholt, nachdem diese in der Zwischenzeit bei Raumtemperatur und ohne Lichtausschluss gelagert worden war, um eine mögliche Zersetzung der Probe zu identifizieren:

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 500.13 MHz): δ = 0.37 (s, 9H, (H₃C)₃Si-NCNCN). **²⁹Si-INEPT-NMR** (CD₂Cl₂, 99.4 MHz): δ = 12.3 (m, (H₃C)₃Si-NCNCN).

Abbildung 18. NMR- und Raman-Spektren von **TMS-CCI** (Lösungsmittelsignale mit Stern markiert).

^1H -NMR-Spektren

500.13 MHz, CD_2Cl_2



^1H -NMR-Spektren

500.13 MHz, CD_2Cl_2

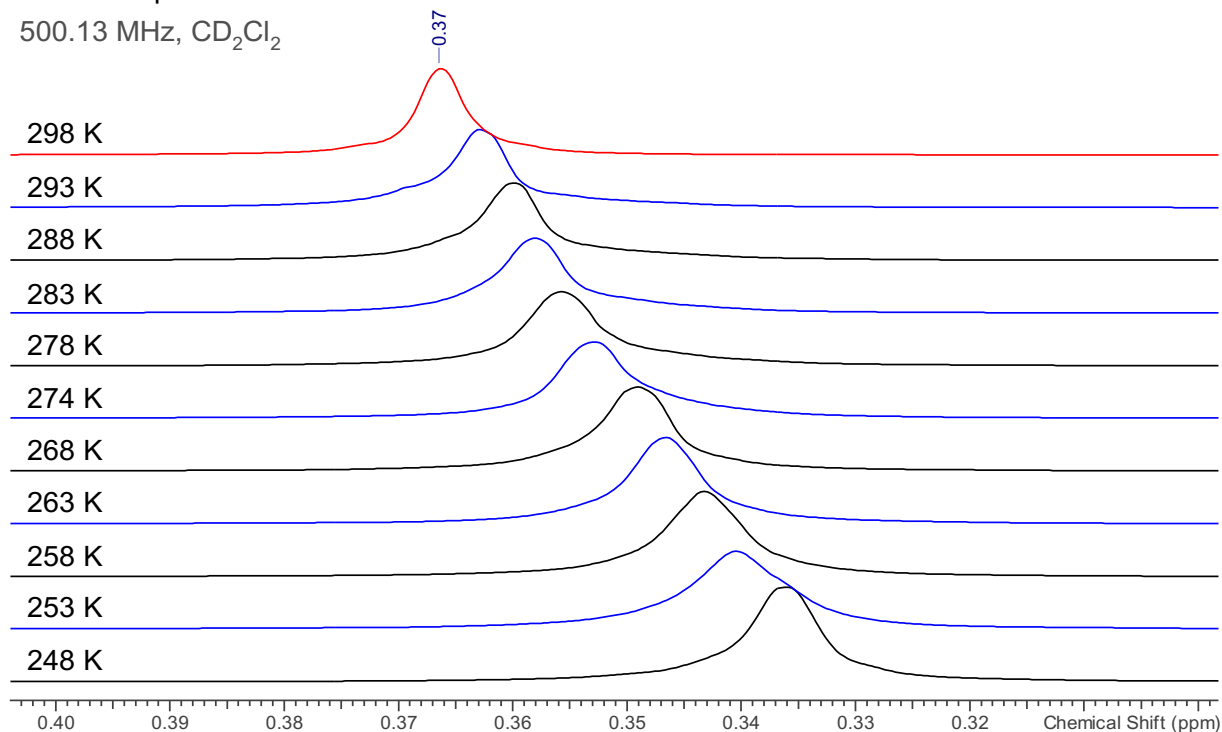
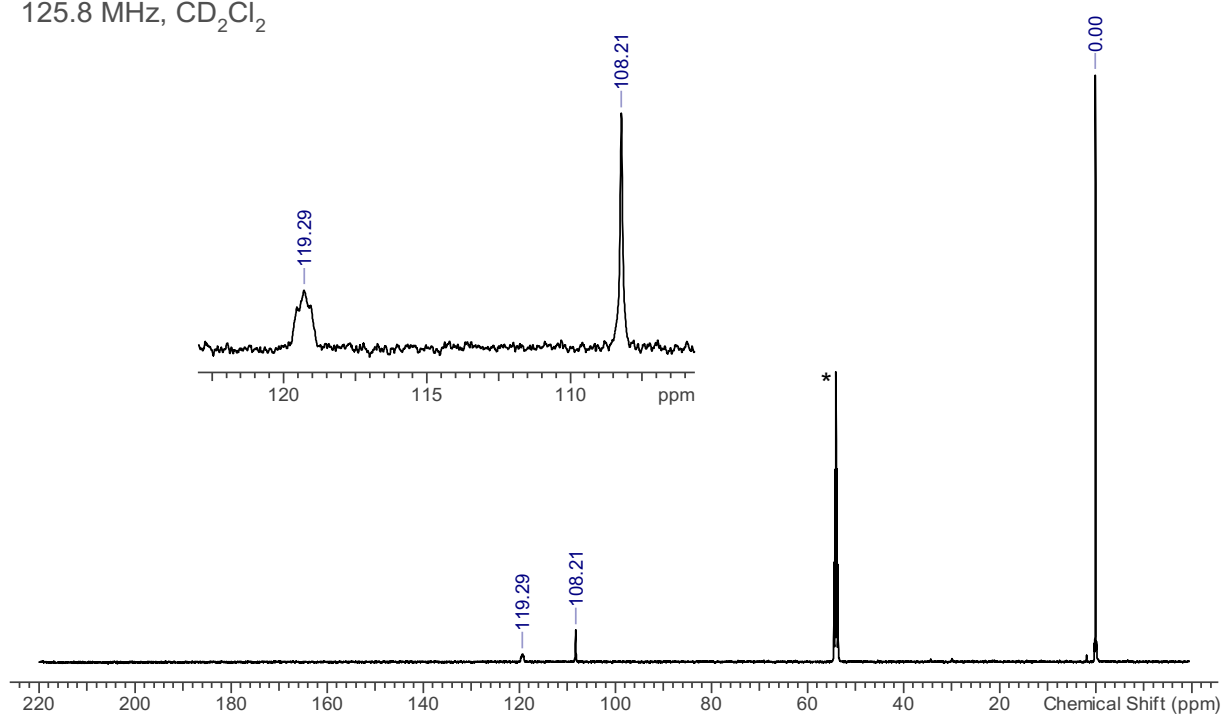


Abbildung 18 fortgesetzt.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum

125.8 MHz, CD_2Cl_2



$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum

36.1 MHz, CD_2Cl_2

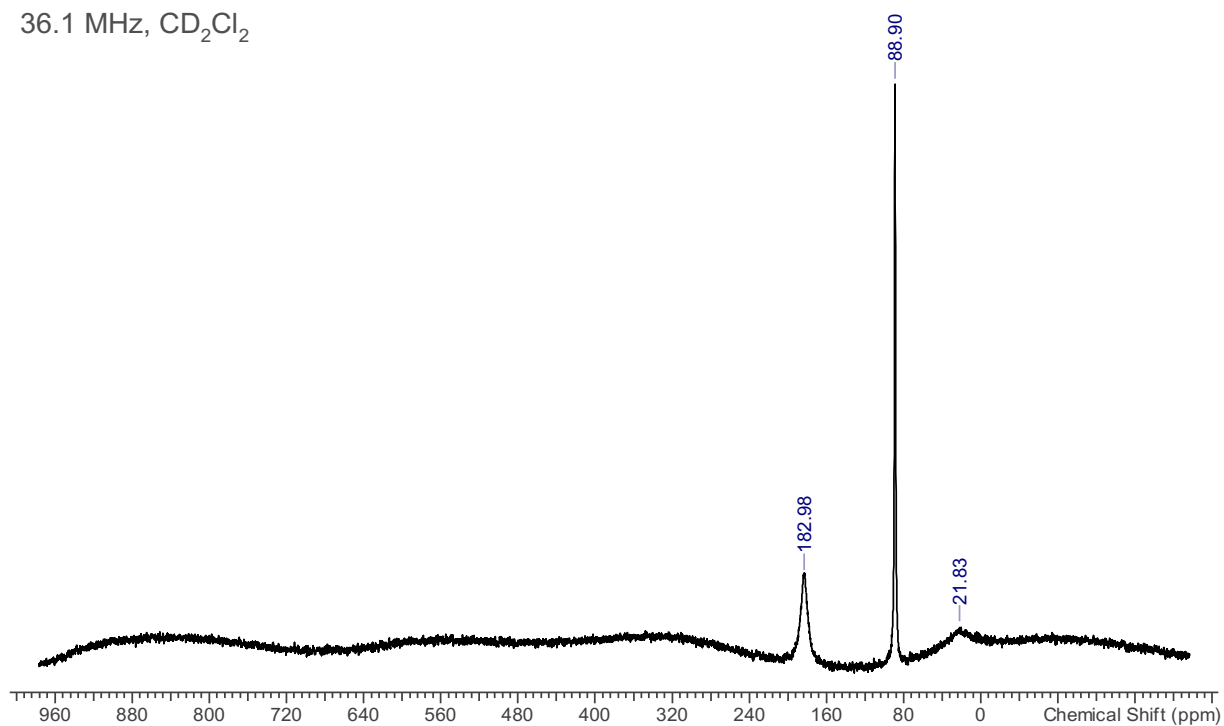
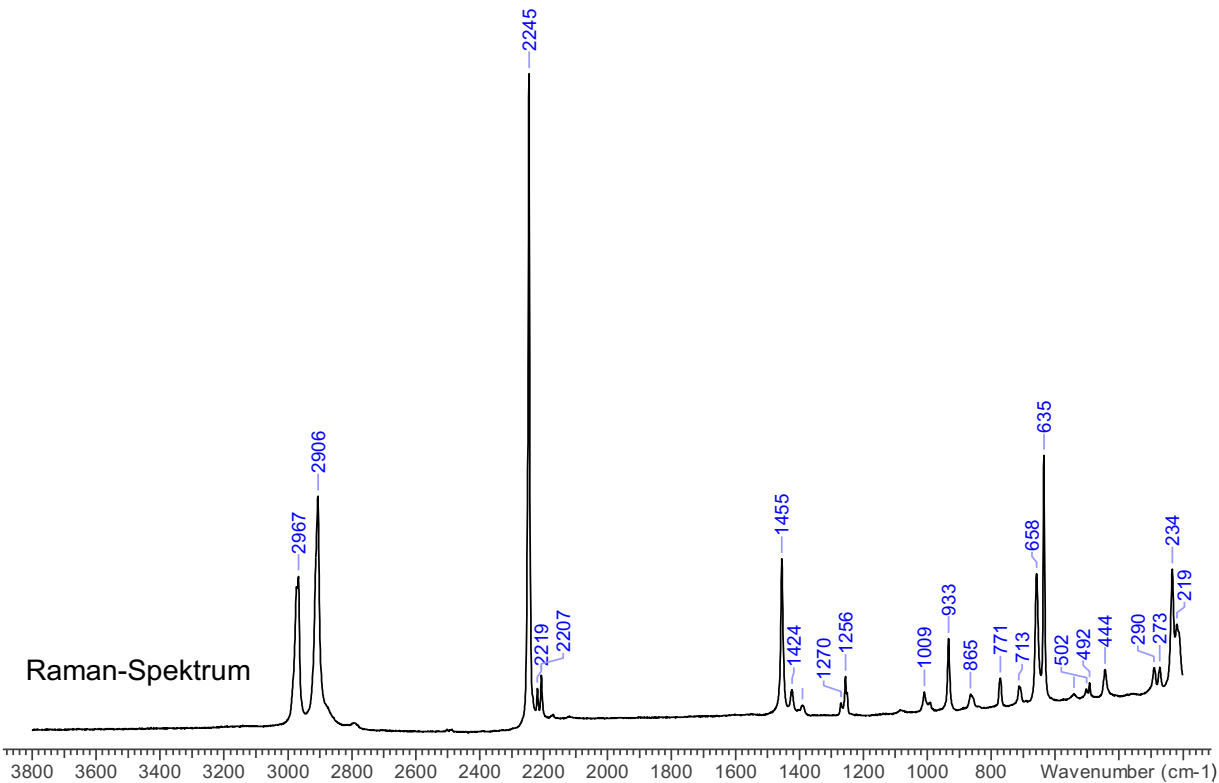
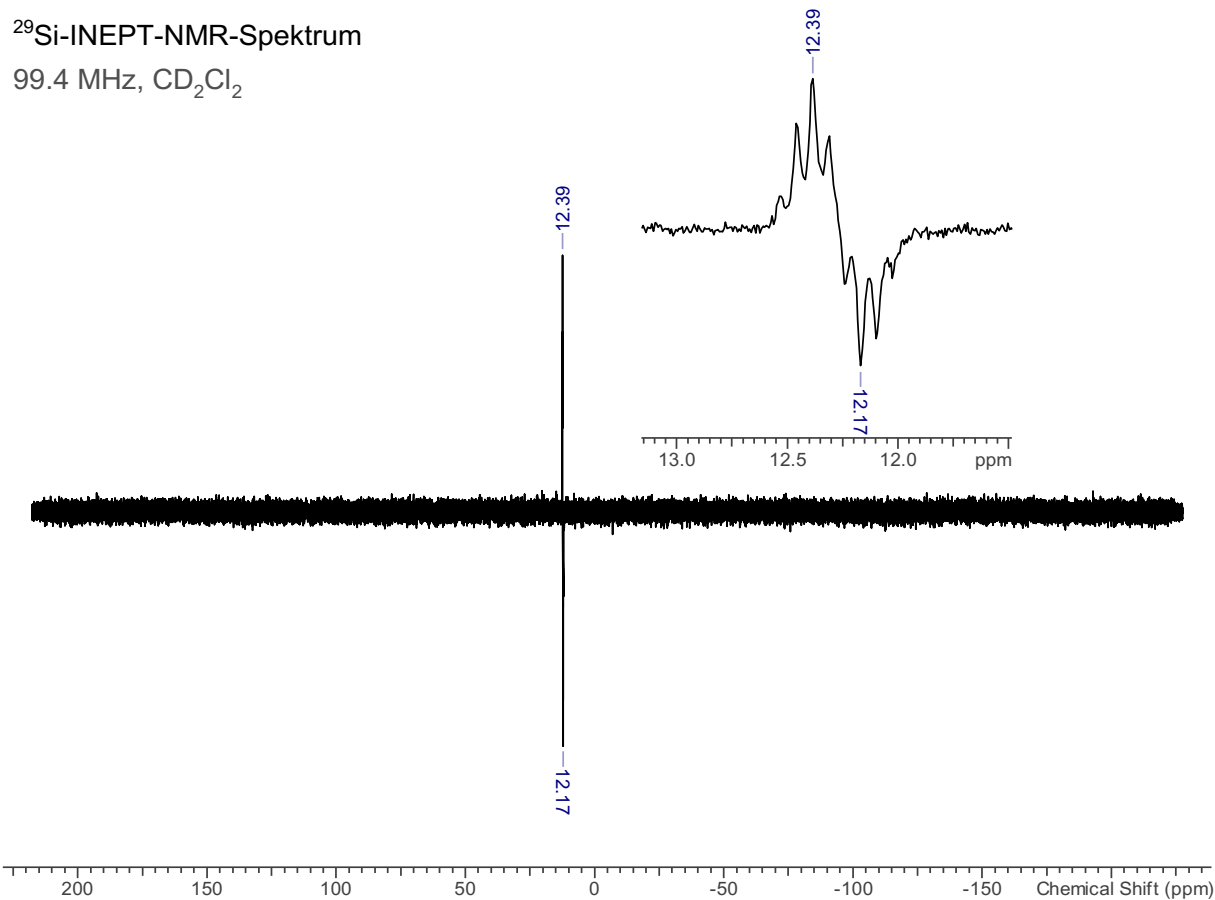
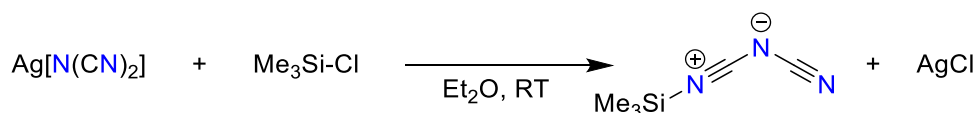


Abbildung 18 fortgesetzt.

^{29}Si -INEPT-NMR-Spektrum
99.4 MHz, CD_2Cl_2



Die obige Synthesevorschrift wurde in mehreren Stufen optimiert. Es ist einerseits die Ansatzgröße vergrößert und andererseits die Reaktionstemperatur erhöht worden, wodurch die Ausbeute der Synthese gesteigert werden konnte, jedoch nur noch eine gelbliche, viskose Flüssigkeit anstelle eines farblosen Feststoffs bei Temperaturen unter 0 °C erhalten wird. Diese zunehmende Verunreinigung der Probe lässt sich allerdings NMR-spektroskopisch nicht nachweisen.



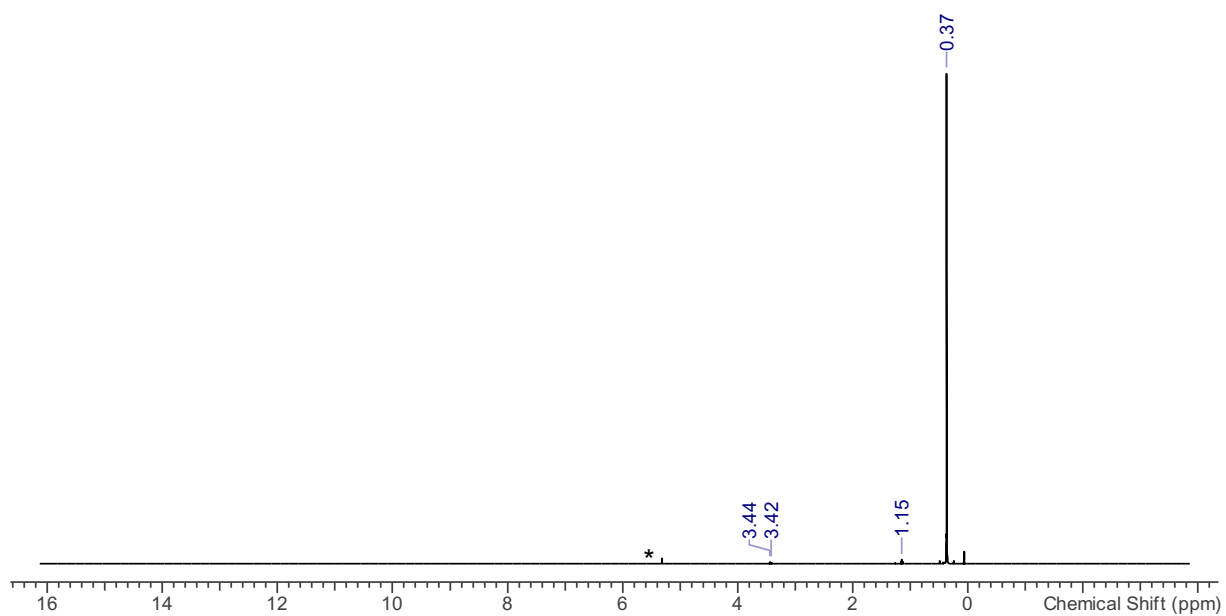
Das Silberdicyanamid (4 g, 23 mmol) wird in Diethylether (8 mL) suspendiert und unter Rühren wird tropfenweise Chlortrimethylsilan (Me_3SiCl , 2.5 g, 2.9 mL, 23 mmol) hinzugefügt. Die farblose Suspension wird für weitere 2 h bei RT gerührt. Der Reaktionskolben wird über eine P4-Schlenkfritte mit einem zweiten Kolben verbunden und die Apparatur vollständig entgast (drei Zyklen aus Einfrieren, Evakuieren und Auftauen). Das Produkt wird extrahiert, wobei die blass-gelbe Lösung zunächst abdekantiert wird und das Lösungsmittel anschließend rückkondensiert wird. Dieser Prozess wird in Summe vier Mal durchgeführt. Das blass-gelbe Filtrat wird bei -30 °C langsam eingeeengt und eine gelbe, viskose Flüssigkeit erhalten (2.9 g, 20.8 mmol, 90 %).

^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 500.13 MHz): δ = 0.37 (s, 9H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si-NCNCN}$), 1.15 (t, 6H, $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.0$ Hz), 3.43 (q, 4H, $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.0$ Hz). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (CD_2Cl_2 , 125.8 MHz): δ = 0.27 (s, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si-NCNCN}$), 15.7 (s, $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 66.2 (s, $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 108.1 (s, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si-NCNCN}$), 120.2 (m, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si-NCNCN}$). **$^{29}\text{Si-INEPT-NMR}$** (CD_2Cl_2 , 99.4 MHz): δ = 12.4 (m, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si-NCNCN}$).

Abbildung 19. NMR-Spektren von **TMS-CCI** (Reaktion bei Raumtemperatur; Lösungsmittelsignale mit Stern markiert).

^1H -NMR-Spektrum

500.13 MHz, CD_2Cl_2



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum

125.8 MHz, CD_2Cl_2

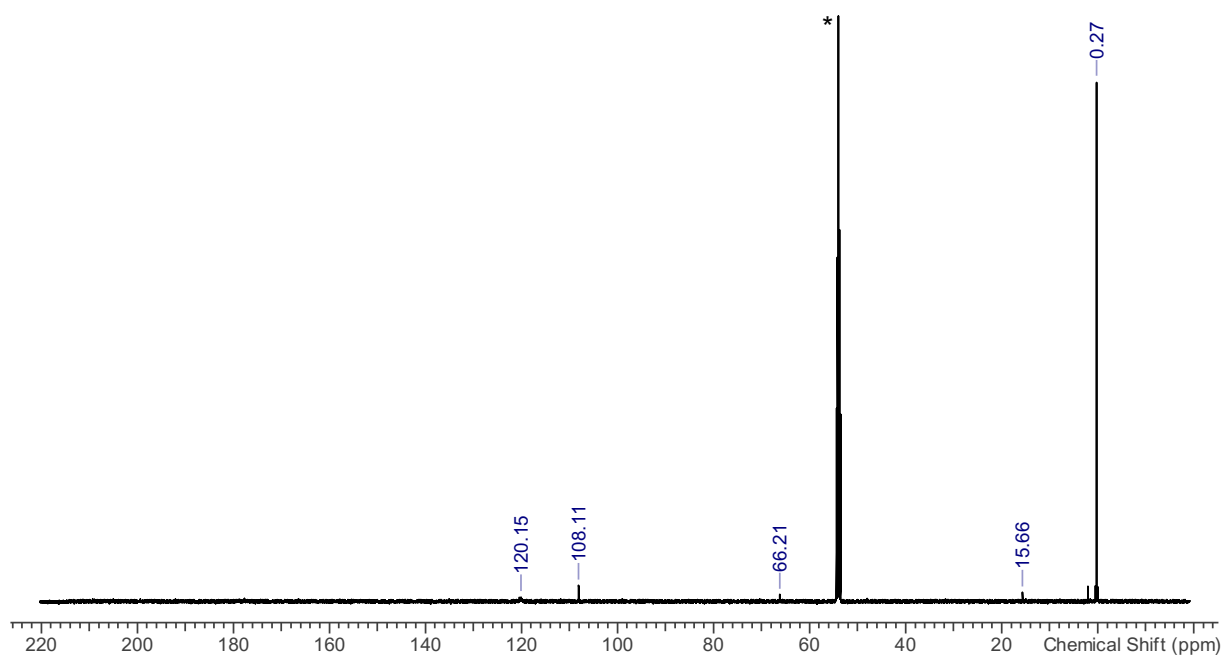
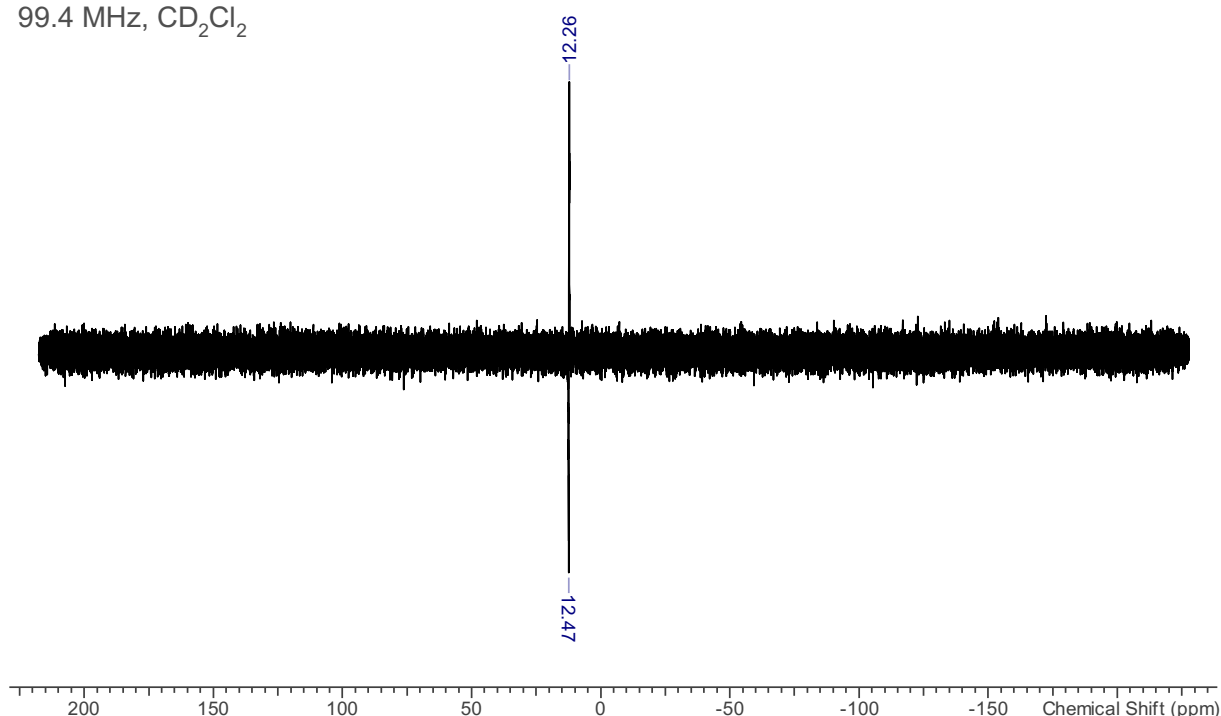


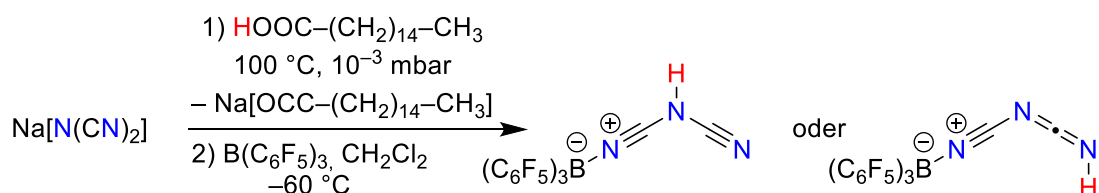
Abbildung 19 fortgesetzt.

^{29}Si -INEPT-NMR-Spektrum

99.4 MHz, CD_2Cl_2



7.1.6 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Lewis-Addukt des protonierten Dicyanamids



Natriumdicyanamid $\text{Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$ (150 mg, 1.68 mmol) und Stearinsäure (1040 mg, 3.66 mmol) werden in einen 100 mL Schlenkkolben eingewogen. In einen zweiten 100 mL Schlenkkolben wird $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (860 mg, 1.68 mmol) eingewogen und in Dichlormethan (42 mL) gelöst. Beide Kolben werden mittels 90° -Krümmrohr miteinander verbunden und die Apparatur vollständig entgast (drei Zyklen aus Einfrieren, Evakuieren und Auftauen). Der Kolben mit der farblosen Lösung wird mittels flüssigem Stickstoff gekühlt, sodass die Lösung gefriert, während der Kolben mit dem Feststoffgemisch für 90 min auf 80°C (Ölbad) unter Rühren erwärmt wird. Währenddessen wird über den mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kolben dynamisches Vakuum angelegt (1×10^{-3} mbar). Anschließend wird die Temperatur von 80°C auf 100°C erhöht und für 23 h gehalten. Über Nacht wird die Apparatur jeweils bei -80°C gelagert. Nach Beendigung der Kondensation werden die Kolben voneinander getrennt und mit dem Kolben

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 500.13 MHz): δ = 0.87 (m, 6H, CH₃, *n*-Hexan), 1.08 (t, 6H, O(CH₂-CH₃)₂), 1.27 (m, 8H, CH₂, *n*-Hexan), 3.49 (q, 4H, O(CH₂-CH₃)₂), 5.33 (s, 2H, CH₂Cl₂), 6.57 (br, 1H, NH, $\Delta\nu_{1/2}$ = 20.7 Hz). **¹H-¹³C-HMBC-NMR** (CD₂Cl₂, 500.13/125.8 MHz): *keine Korrelation beobachtet*. **¹H-¹³C-HSQC-NMR** (CD₂Cl₂, 500.13/125.8 MHz): *keine Korrelation beobachtet*. **¹B-NMR** (CD₂Cl₂, 160.5 MHz): δ = 6.6 (br, B(C₆F₅)₃, $\Delta\nu_{1/2}$ = 294 Hz). **¹³C{¹H}-NMR** (CD₂Cl₂, 125.8 MHz): δ = 115.3 (br, *i*-C), 138.0 (dm, *m*-CF, $^1J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F})$ = 247 Hz), 141.8 (dm, *p*-CF, $^1J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F})$ = 252 Hz), 148.4 (dm, *o*-CF, $^1J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F})$ = 242 Hz). **¹⁹F{¹H}-NMR** (CD₂Cl₂, 470.6 MHz): δ = -163.0 (m, 6F, *m*-CF), -154.5 (m, 3F, *p*-CF), -134.7 (m, 6F, *o*-CF).

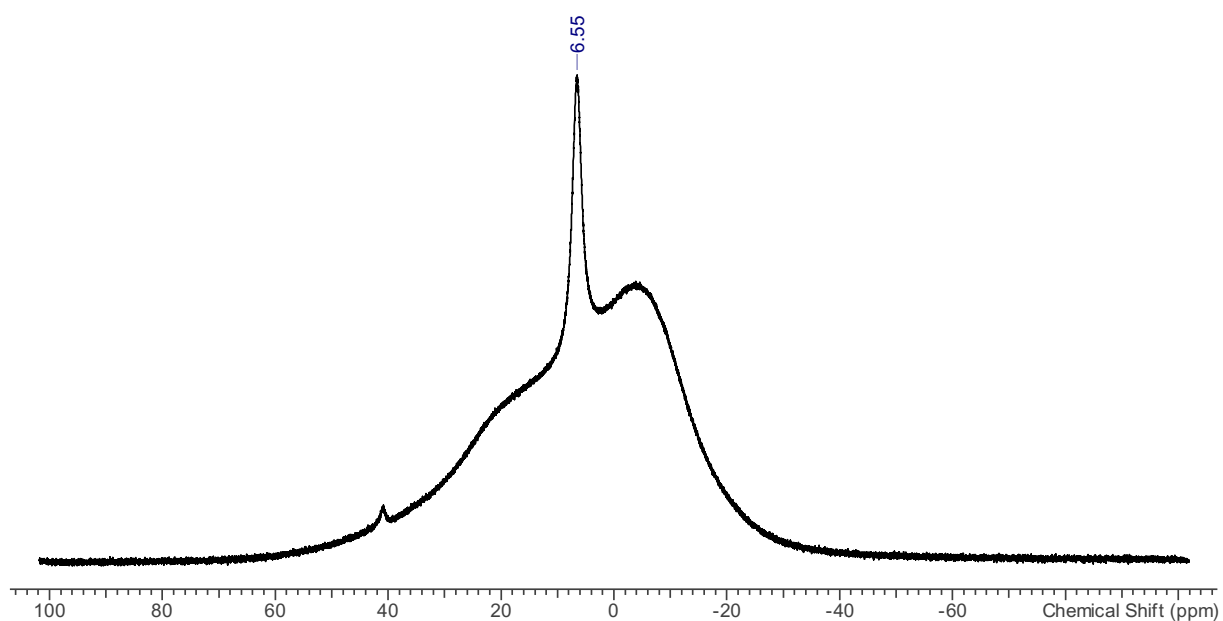
¹H-NMR-Spektrum
500.13 MHz, CD₂Cl₂



Abbildung 20 fortgesetzt.

^{11}B -NMR-Spektrum

160.5 MHz, CD_2Cl_2



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum

125.8 MHz, CD_2Cl_2

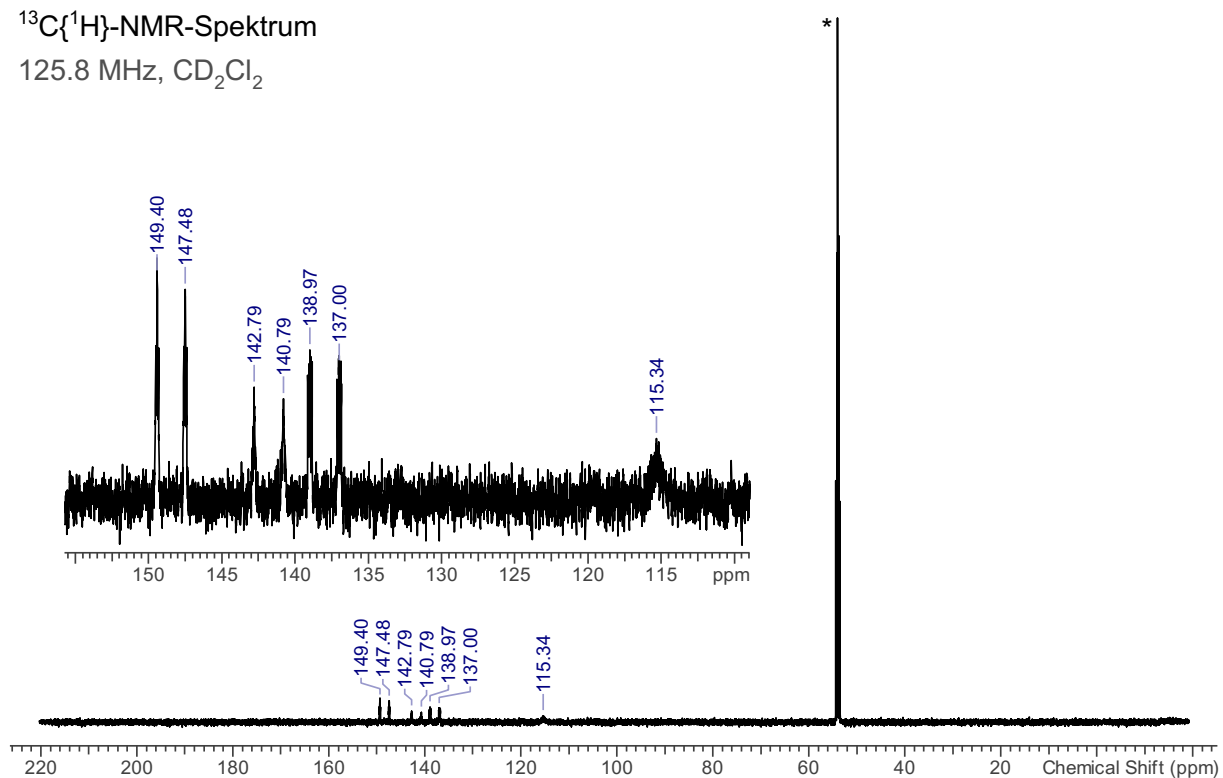
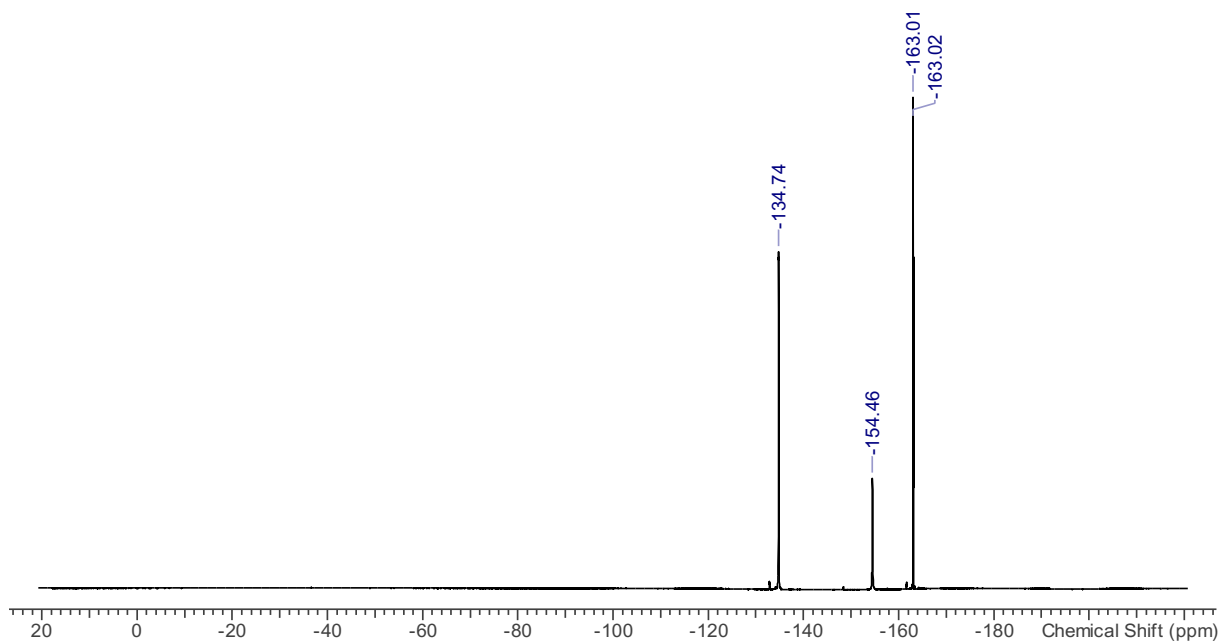


Abbildung 20 fortgesetzt.

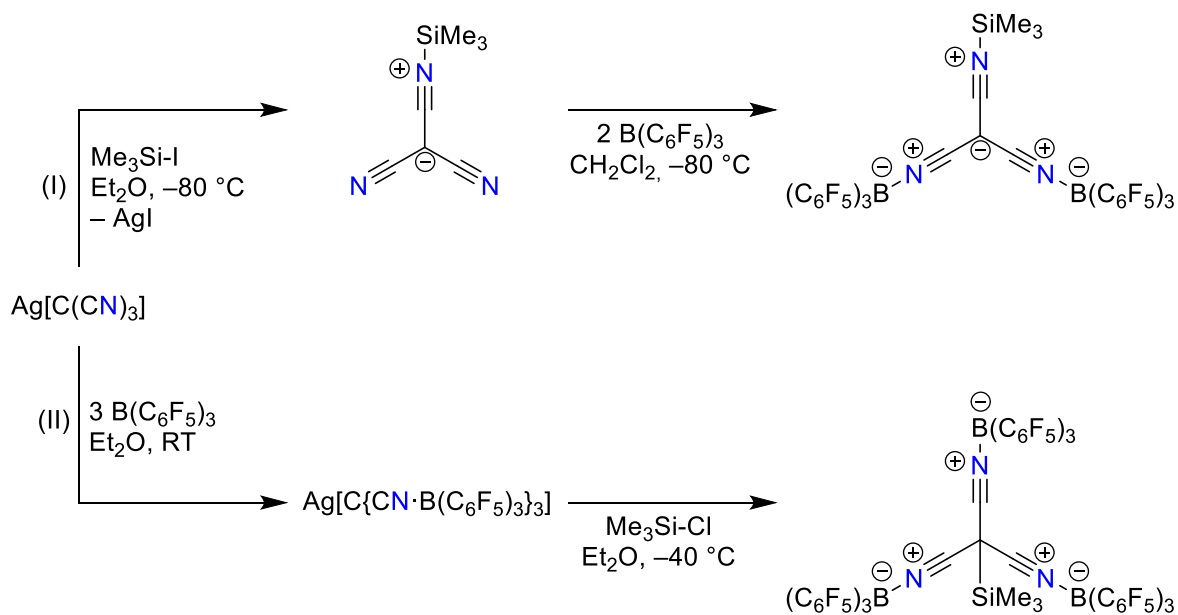
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum

470.6 MHz, CD_2Cl_2



7.1.7 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Lewis-Addukt des $\text{Me}_3\text{Si}[\text{C}(\text{CN})_3]$

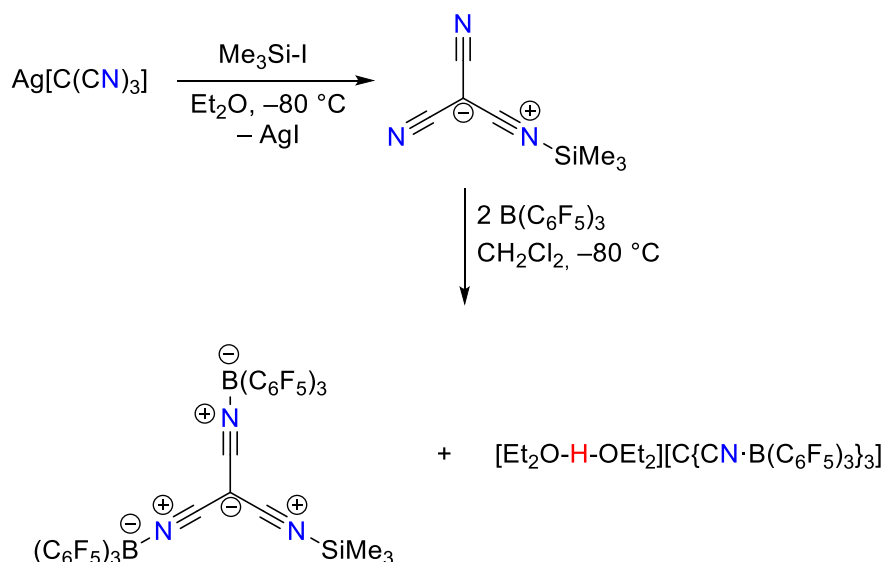
Schema 35. Mögliche Synthesewege zur selektiven Addition eines Trimethylsilylkations an das TCM-Anion und Lewis-Adduktbildung mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.



Zur Verhinderung der Zersetzung der silylierten Spezies **TMS-DCK** durch Oligo- und Polymerisation sollten an das Pseudohalogenidanion neben der kationischen LS $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ auch zwei oder drei Äq. von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ koordiniert werden, um die Cyanid-Gruppen durch $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in Form sterisch anspruchsvoller Substituenten kinetisch zu schützen.

Dabei sind grundsätzlich zwei Herangehensweisen möglich: (I) die Bildung der silylierten Spezies **TMS-DCK** und anschließende Koordination der neutralen LS an den noch freien Cyanid-Gruppen oder (II) alternativ die Koordination der neutralen LS an allen drei Cyanid-Gruppen und anschließende Bildung einer Si–C-Bindung zum zentralen Kohlenstoffatom bei der Silylierung und somit der gezielten Synthese des zweiten Isomers (**TMS-TCM**· $3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$).

Schema 36. Syntheseroute (I): Silylierung und anschließende Adduktbildung mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.



Silbertricyanmethanid $\text{Ag}[\text{C}(\text{CN})_3]$ (102 mg, 0.515 mmol) wird in Diethylether (5 mL) suspendiert und die farblose Suspension mit flüssigem Stickstoff gekühlt, sodass diese gefriert. Das vorgekühlte (-40°C) Iodtrimethylsilan (2061 mg, 10.300 mol, 1.47 mL) wird mittels Spritze transferiert. Der Kolben wird erneut mit flüssigem Stickstoff gekühlt, sodass alle Substanzen gefroren sind, und anschließend vollständig evakuiert. Das Reaktionsgemisch wird bei -80°C für 2 h gerührt, wobei dieses eine blass-gelbe Farbe annimmt. Ein zweiter Schlenkkolben wird über ein 90° -Krümmrohr mit dem Reaktionskolben verbunden, der zweite Kolben mit flüssigem Stickstoff gekühlt und über diesen alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt (1×10^{-3} mbar, -80°C , 2 h). Der blass-gelbe Rückstand wird in Diethylether (30 mL) bei -60°C suspendiert, ein zweiter Schlenkkolben über eine P4-Schlenkfritte mit dem Reaktionskolben verbunden und die Apparatur vollständig entgast (drei Zyklen aus Einfrieren, Evakuieren und Auftauen). Nach 10-minütigem Rühren bei -60°C wird der Feststoff absitzen

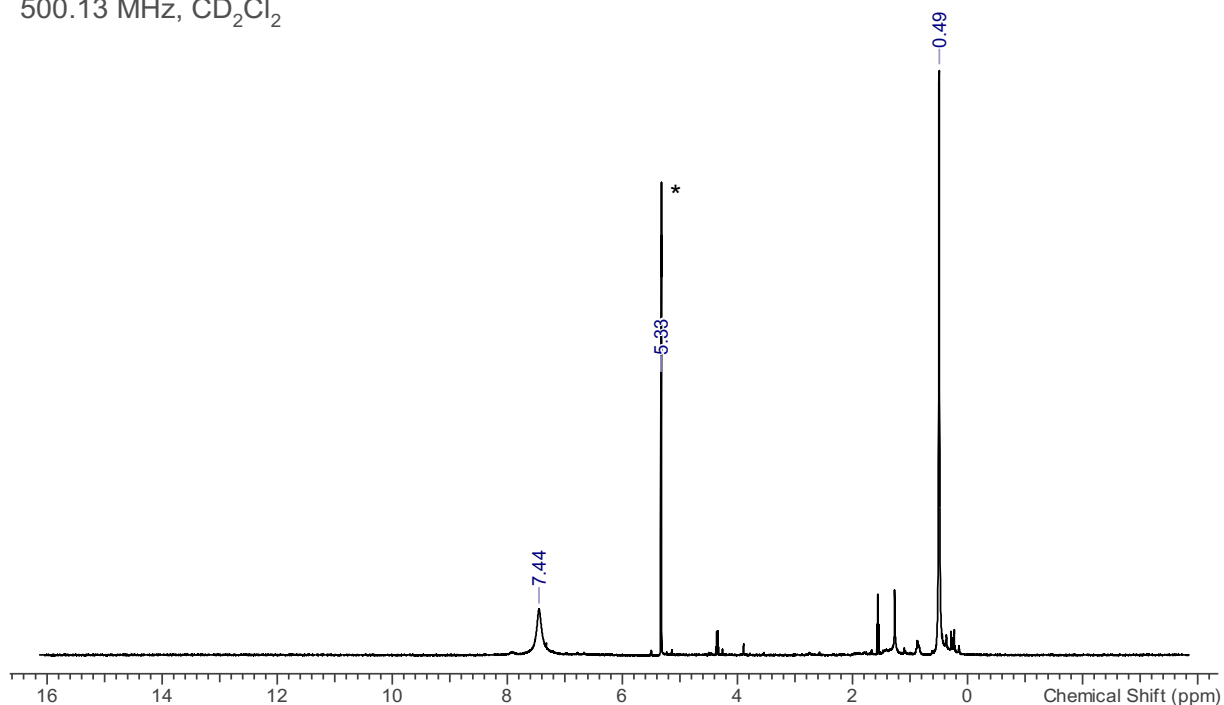
gelassen ($-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, Kühlschrank, 1 h) und die gelbe Lösung vorsichtig über Nacht bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ durch die Fritte dekantiert. Das Lösungsmittel wird auf den Feststoff rückkondensiert, die Suspension erneut für 10 min bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und die Feststoffe erneut absitzen gelassen ($-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 h), bevor die Lösung wieder bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ dekantiert wird. Alle flüchtigen Bestandteile des blass-gelben Filtrats werden *in vacuo* entfernt (1×10^{-3} mbar, $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4 h) und der Kolben mit einem Zweiten über eine P4-Schlenkfritte verbunden, der Tris(pentafluorophenyl)boran (553 mg, 1.081 mmol) enthält. Dichlormethan (20 mL) wird in den Kolben mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ überführt, die Apparatur vollständig entgast (drei Zyklen aus Einfrieren, Evakuieren und Auftauen) und das Lösungsmittel auf den gelben Feststoff aufkondensiert. Die gelbe Lösung wird durch Abdekantieren bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorsichtig vom farblosen Feststoff getrennt und das Lösungsmittel wieder auf den Feststoff rückkondensiert, wobei ein gelber, viskoser Rückstand anstelle des Filtrats erhalten wird. Die Extraktion wird drei Mal durchgeführt, danach alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt (1×10^{-3} mbar, $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4 h), gekühltes ($-40\text{ }^{\circ}\text{C}$) *n*-Hexan (15 mL) in den Filtratkolben transferiert und dieser über eine P4-Schlenkfritte mit einem anderen Kolben verbunden. Der gelbe Feststoff wird mit *n*-Hexan drei Mal gewaschen, indem die Suspension gerührt wird, der Feststoff absitzen gelassen wird, die Lösung dekantiert und das Lösungsmittel rückkondensiert wird, um auf diesem Wege schließlich einen  berschuss an $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ zu entfernen. Alle flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* (1×10^{-3} mbar, $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 h) entfernt und ein pulvriger Feststoff erhalten, der detailliert analysiert wird.

^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 500.13 MHz): $\delta = 0.49$ (s, 9H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}$), 5.33 (s, 2H, CH_2Cl_2), 7.44 (br, 1H, $[\text{Et}_2\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{OEt}_2]^+$). **^{11}B -NMR** (CD_2Cl_2 , 160.5 MHz): $\delta = -9.5$ (br, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, $\Delta\nu_{1/2} = 403$ Hz). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (CD_2Cl_2 , 125.8 MHz): $\delta = -0.3$ (s, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}$), 115.1 (br, *i*-C), 137.9 (dm, *m*-CF, $^1J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 247$ Hz), 141.1 (dm, *p*-CF, $^1J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 249$ Hz), 148.6 (dm, *o*-CF, $^1J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 237$ Hz). **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (CD_2Cl_2 , 470.6 MHz): $\delta = -164.7$ (m, 6F, *m*-CF), -164.0 (m, 6F, *m*-CF), -157.7 (m, 3F, *p*-CF), -156.6 (m, 3F, *p*-CF), -135.1 (m, 12F, *o*-CF). **^{29}Si -INEPT-NMR** (CD_2Cl_2 , 99.4 MHz): *kein Signal beobachtet*.

Abbildung 21. NMR-Spektren der Reaktion von $\text{Ag}[\text{C}(\text{CN})_3]$ und $\text{Me}_3\text{Si-I}$ sowie der unmittelbar folgenden Lewis-Adduktbildung mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (Lösungsmittelsignale mit Stern markiert).

^1H -NMR-Spektrum

500.13 MHz, CD_2Cl_2



^{11}B -NMR-Spektrum

160.5 MHz, CD_2Cl_2

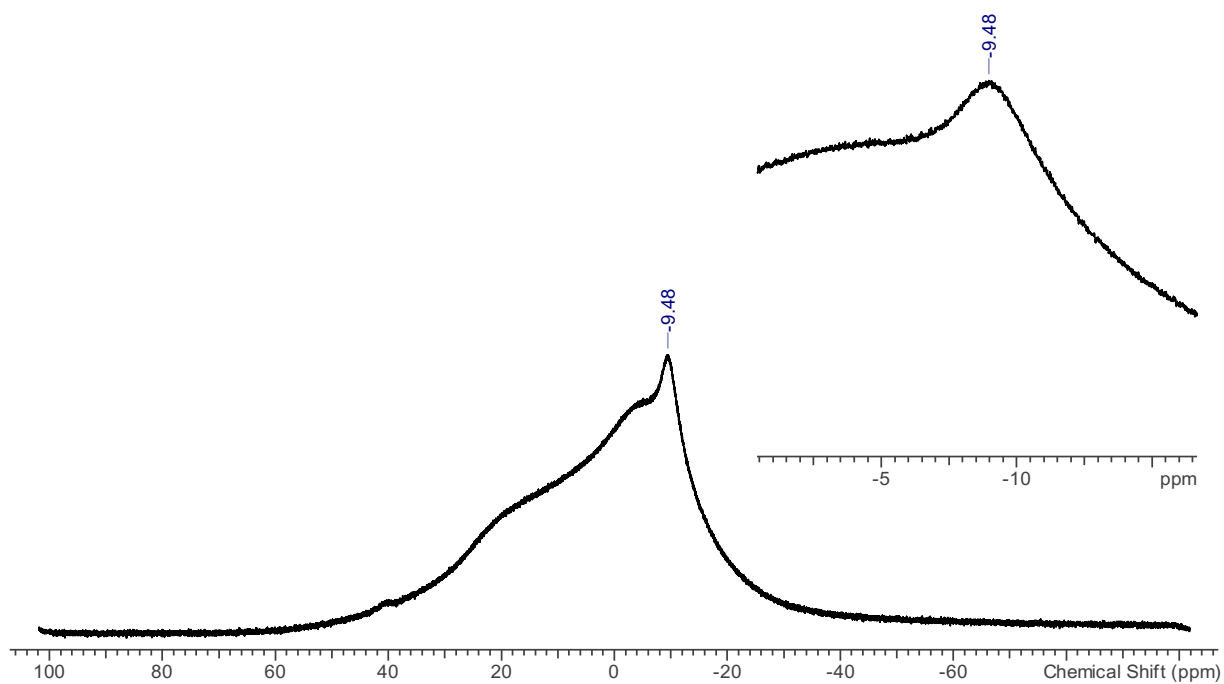
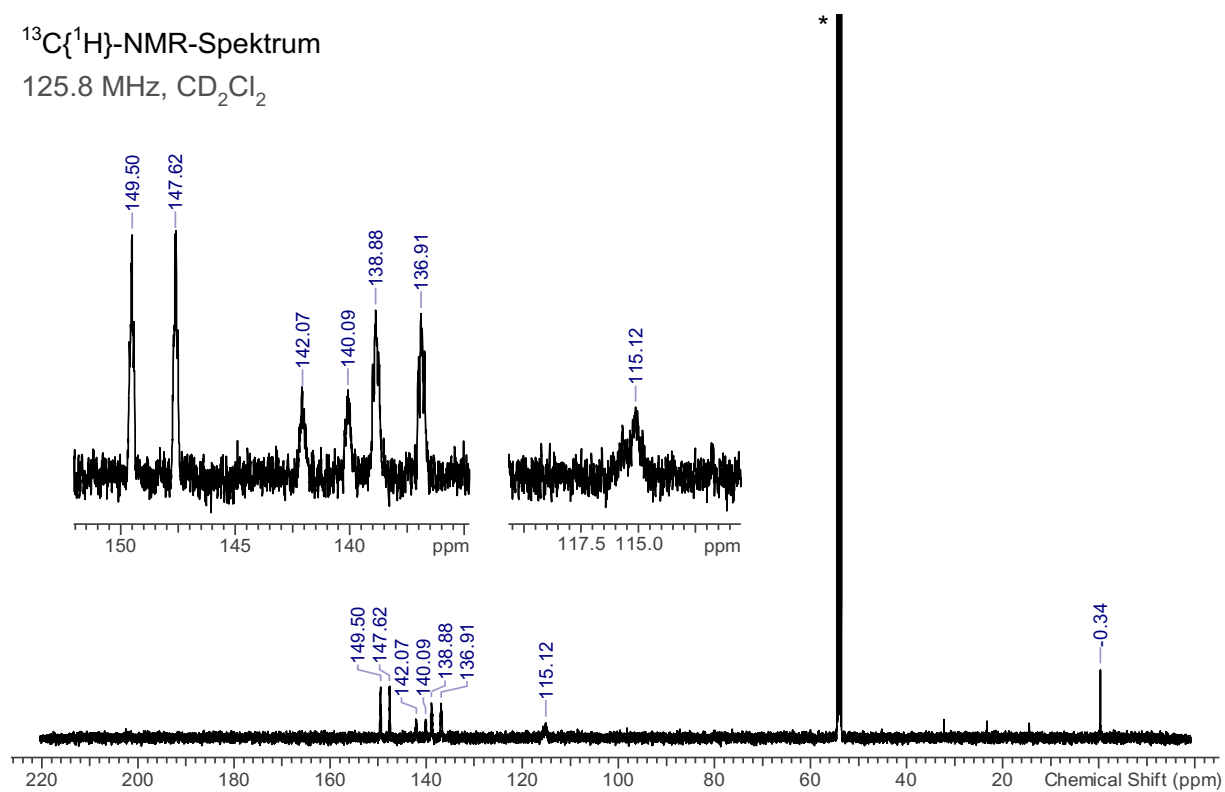


Abbildung 21 fortgesetzt.

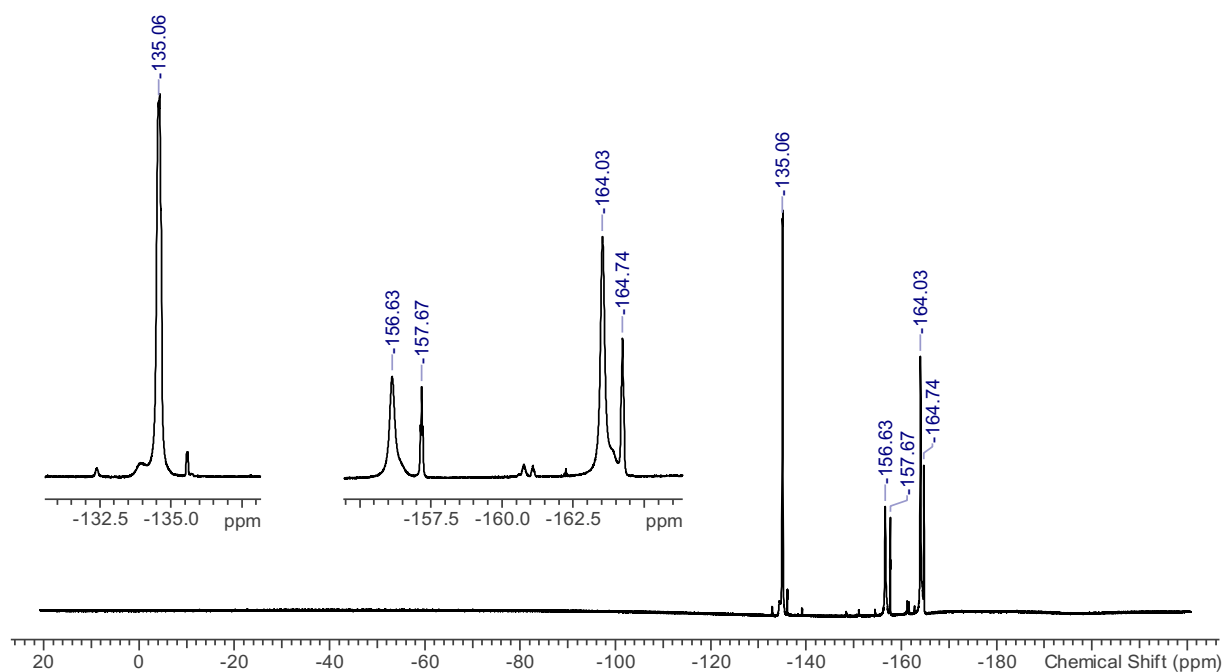
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum

125.8 MHz, CD_2Cl_2

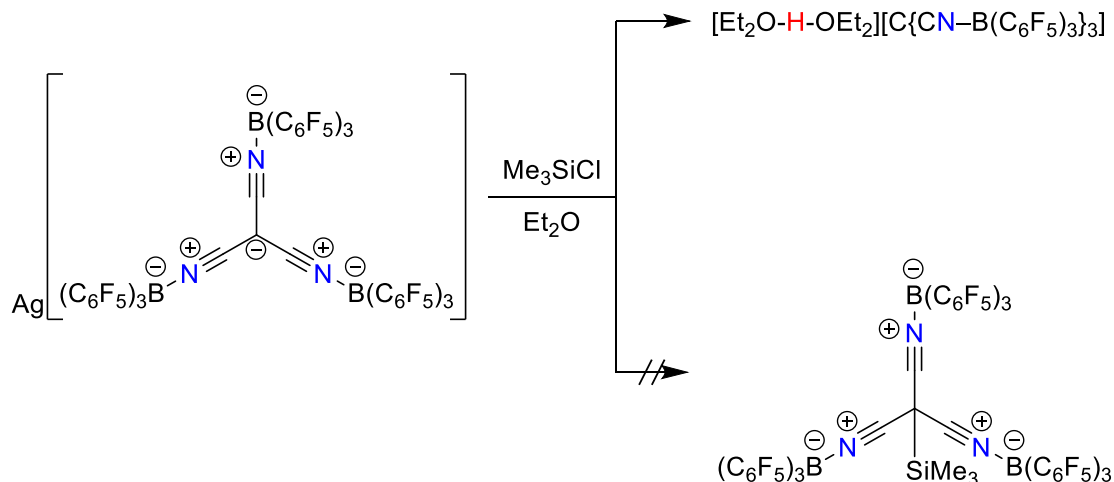


$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum

470.6 MHz, CD_2Cl_2



Schema 37. Syntheseroute (II): Adduktbildung mit $B(C_6F_5)_3$ und anschließende Silylierung des Triadduktes (Lösungsmittelsignale mit Stern markiert).



Das Silbertricyanmethanid-Tris(pentafluorophenyl)boran-Triaddukt $Ag[C\{CN \cdot B(C_6F_5)_3\}_3]$ (245 mg, 0.141 mmol) wird in Diethylether (25 mL) suspendiert und die farblose Suspension anschließend auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Eine Lösung aus Chlortrimethylsilan (Me_3SiCl) in Diethylether (157 mg, 0.295 mmol Me_3SiCl , ca. 0.3 mL, 20.411 w%) wird über 2 min zugetropft. Nach Rühren für 15 min werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt (1×10^{-3} mbar, $-40\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h) und die erhaltenen Feststoffe *in vacuo* für 2.5 h getrocknet (1×10^{-3} mbar, $-40\text{ }^\circ\text{C}$). Die Feststoffe werden in Diethylether (20 mL) suspendiert und der Kolben mittels P4-Schlenkfritte mit einem zweiten Kolben verbunden. Die Suspension wird vollständig entgast (drei Zyklen aus Einfrieren, Evakuieren und Auftauen) und anschließend 10 min gerührt. Die Feststoffe werden dann absitzen gelassen, die farblose Lösung wird vorsichtig dekantiert und das Lösungsmittel anschließend rückkondensiert. Die Extraktion wird zwei Mal wiederholt. Das farblose Filtrat wird abschließend langsam eingeeengt, sodass beim langsamen Abkühlen der Lösung auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ farblose Kristalle erhalten werden.

1H -NMR (233 K, CD_2Cl_2 , 500.13 MHz): δ = 1.14 (t, 6H, CH_3 , Et_2O , $^3J(^1H, ^1H)$ = 7.1 Hz), 3.50 (q, 4H, CH_2 , Et_2O , $^3J(^1H, ^1H)$ = 7.1 Hz), 8.46 (br, 1H, $[Et_2O-H-OEt_2]^+$, $\Delta\nu_{1/2}$ = 78.5 Hz); 1H -NMR (253 K, CD_2Cl_2 , 500.13 MHz): δ = 1.16 (t, 6H, CH_3 , Et_2O , $^3J(^1H, ^1H)$ = 7.1 Hz), 3.51 (q, 4H, CH_2 , Et_2O , $^3J(^1H, ^1H)$ = 7.1 Hz), 8.06 (br, 1H, $[Et_2O-H-OEt_2]^+$, $\Delta\nu_{1/2}$ = 69.3 Hz); 1H -NMR (273 K, CD_2Cl_2 , 500.13 MHz): δ = 1.17 (t, 6H, CH_3 , Et_2O , $^3J(^1H, ^1H)$ = 7.1 Hz), 3.53 (q, 4H, CH_2 , Et_2O , $^3J(^1H, ^1H)$ = 7.1 Hz), 7.60 (br, 1H, $[Et_2O-H-OEt_2]^+$, $\Delta\nu_{1/2}$ = 67.2 Hz); 1H -NMR (298 K, CD_2Cl_2 , 500.13 MHz): δ = 1.19 (t, 6H, CH_3 , Et_2O , $^3J(^1H, ^1H)$ = 7.1 Hz), 3.54 (q, 4H, CH_2 , Et_2O , $^3J(^1H, ^1H)$ = 7.1 Hz), 7.16 (br, 1H, $[Et_2O-H-OEt_2]^+$, $\Delta\nu_{1/2}$ = 70.0 Hz). ^{11}B -NMR (233 K, CD_2Cl_2 , 160.5 MHz): δ = -3.2 (br, $B(C_6F_5)_3$, $\Delta\nu_{1/2}$ = 899 Hz). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (233 K,

CD₂Cl₂, 125.8 MHz): δ = 1.8 (s), 14.8 (s, O(CH₂-CH₃)₂), 66.5 (s, O(CH₂-CH₃)₂), 74.7 (s), 110.1 (s, CN), 115.0 (s), 116.0 (br, *ipso*-C, $\Delta\nu_{1/2}$ = 60 Hz), 116.7 (s), 118.2 (br, *ipso*-C, $\Delta\nu_{1/2}$ = 53 Hz), 137.1 (dm, *m*-CF, $^1J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F})$ = 249 Hz), 140.0 (dm, *p*-CF, $^1J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F})$ = 256 Hz), 148.0 (dm, *o*-CF, $^1J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F})$ = 237 Hz). **¹⁴N-NMR** (233 K, CD₂Cl₂, 36.1 MHz): *kein Signal beobachtet*. **¹⁹F{¹H}-NMR** (233 K, CD₂Cl₂, 282.4 MHz): δ = -164.7 (m, 6F, *m*-CF), -158.0 (m, 3F, *p*-CF), -135.0 (m, 6F, *o*-CF). **²⁹Si-INEPT-entkoppeltes-NMR** (233 K, CD₂Cl₂, 99.4 MHz): δ = 8.1 (s, SiMe₃).

Abbildung 22. NMR-Spektren von [Et₂O-H-OEt₂][C{CN·B(C₆F₅)₃}₃] (Lösungsmittelsignale mit Stern markiert).

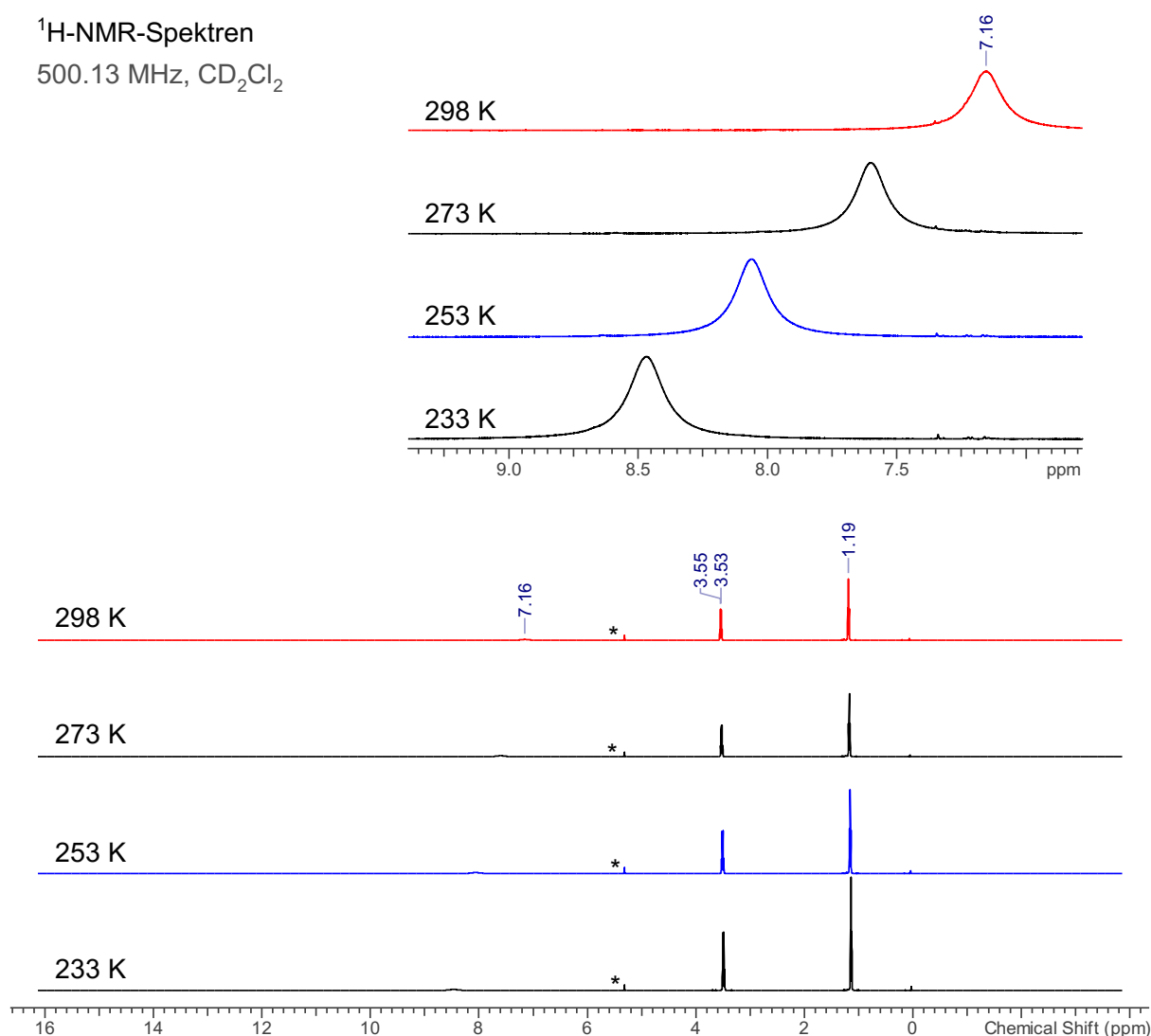
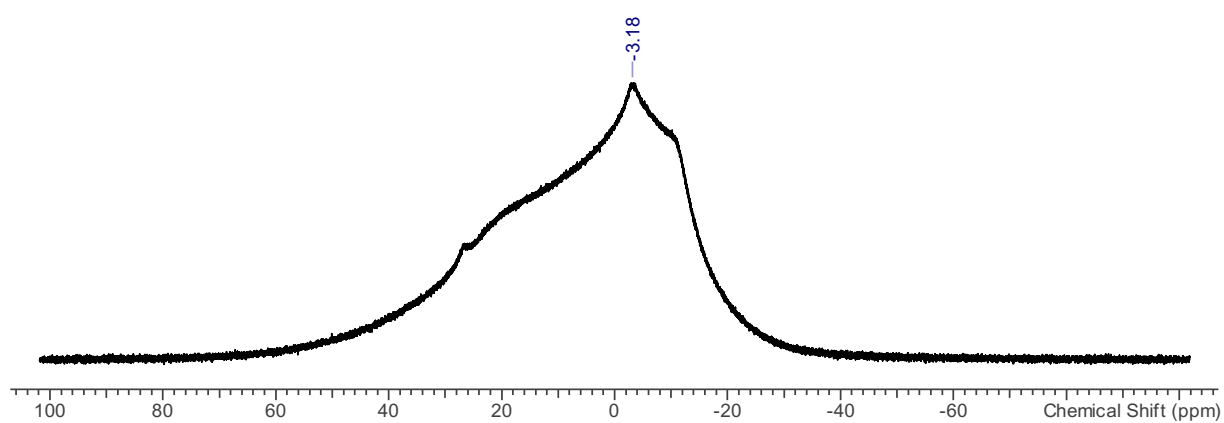


Abbildung 22 fortgesetzt.

^{11}B -NMR-Spektrum

160.5 MHz, CD_2Cl_2



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum

125.8 MHz, CD_2Cl_2

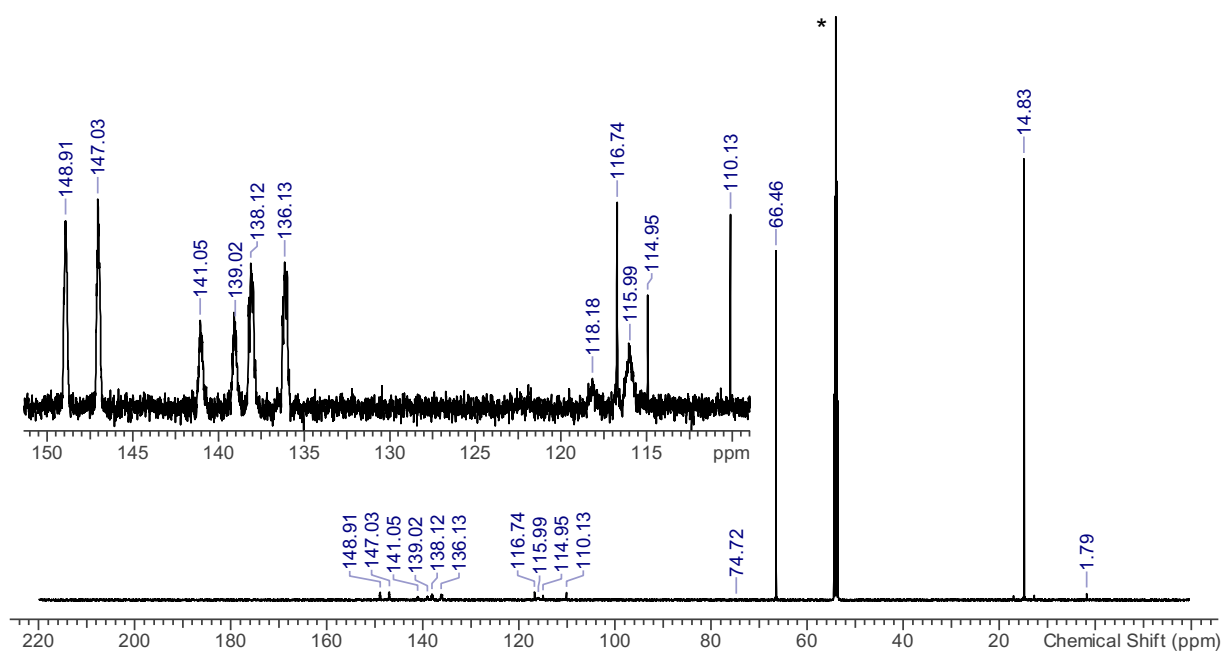
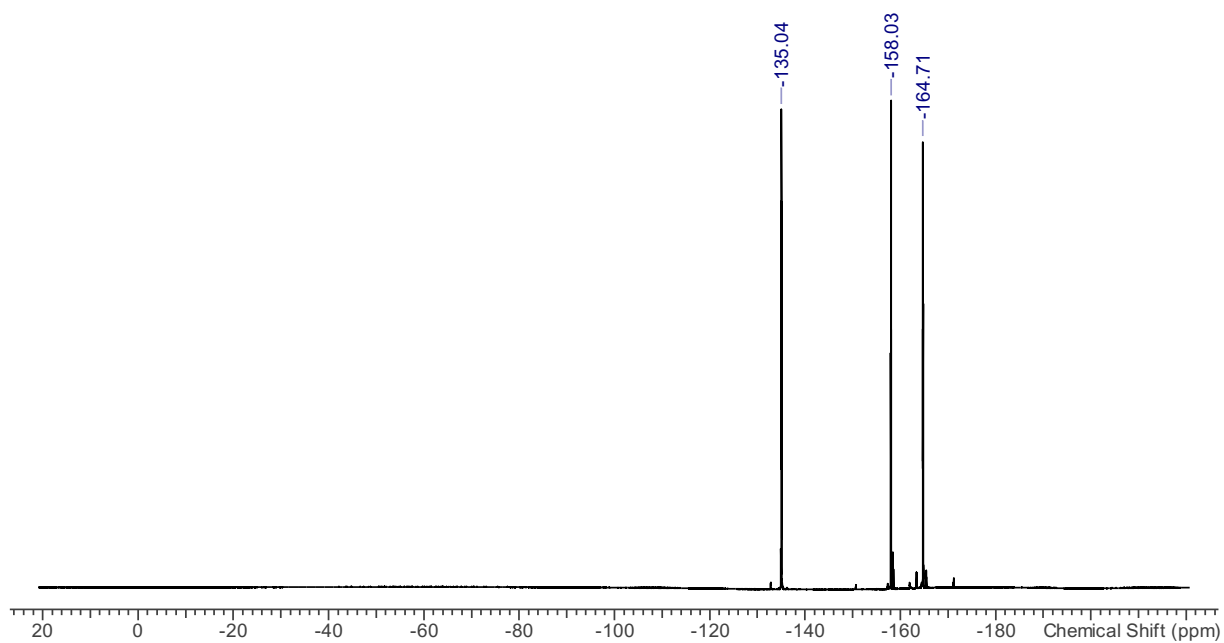


Abbildung 22 fortgesetzt.

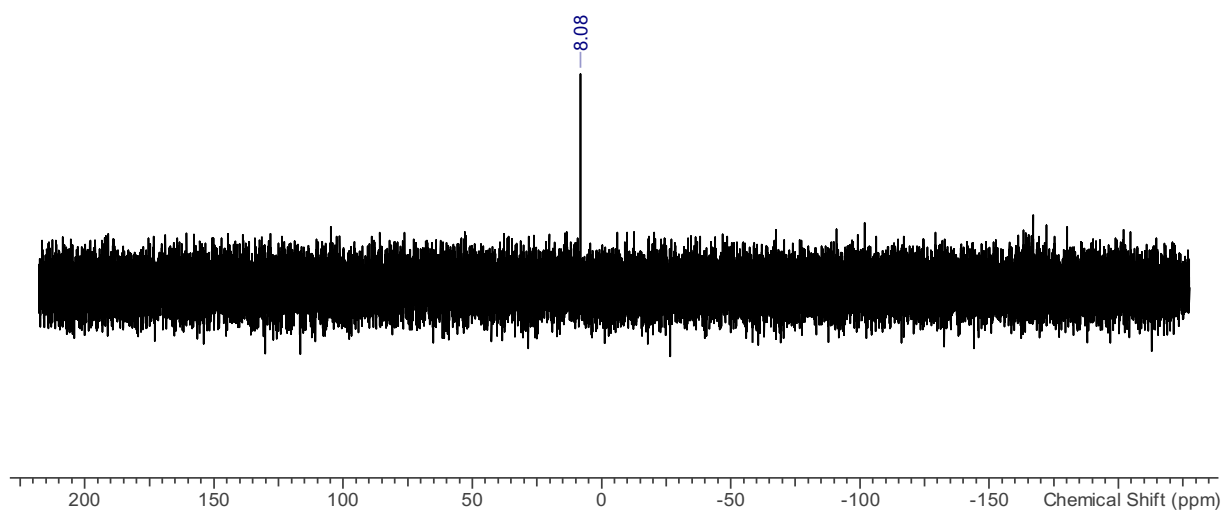
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum

470.6 MHz, CD_2Cl_2

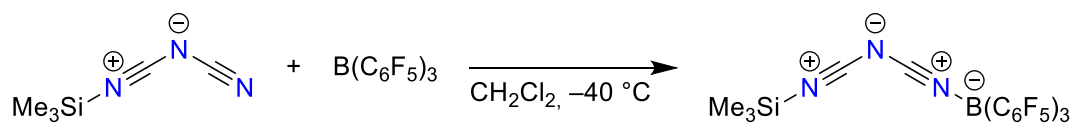


^{29}Si -INEPT-NMR-Spektrum (entkoppelt)

99.4 MHz, CD_2Cl_2



7.1.8 B(C₆F₅)₃-Lewis-Addukt des Me₃Si[N(CN)₂]



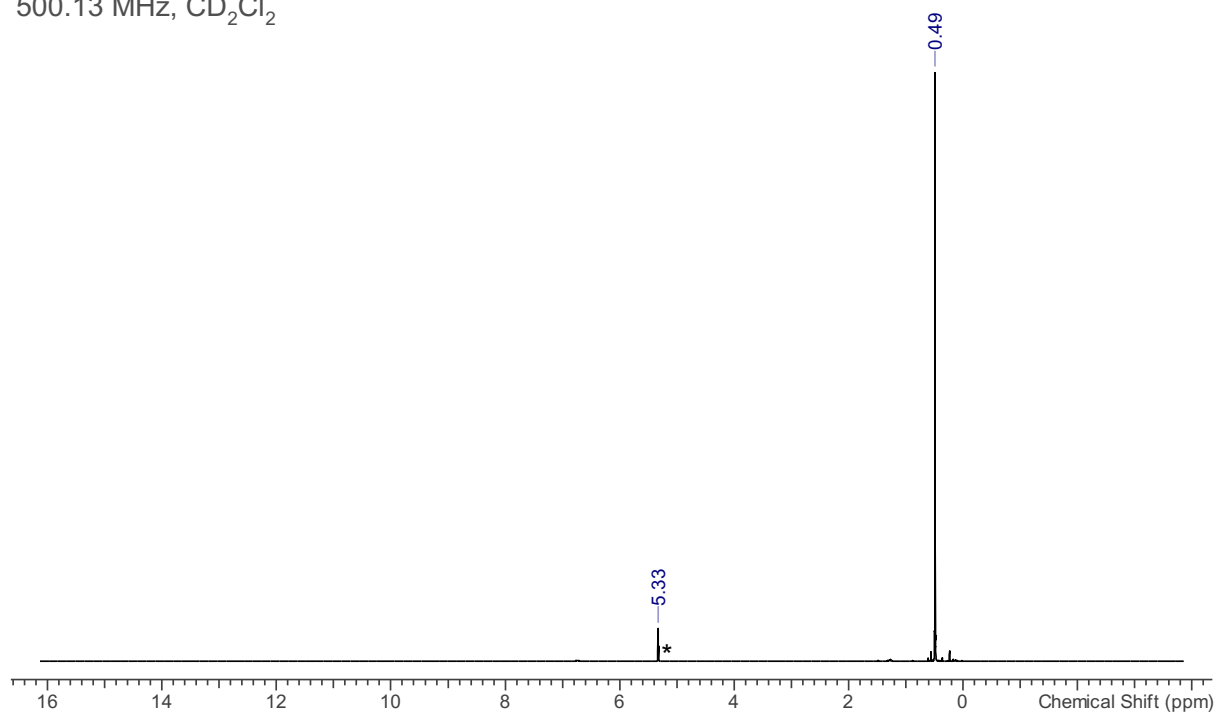
Die silylierte Spezies **TMS-CCI** (102 mg, 0.733 mmol) wird in einem 10 mL Schlenkkolben in Dichlormethan (1 mL) gelöst und diese Lösung auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ temperiert. In einem zweiten Schlenkkolben wird B(C₆F₅)₃ (375 mg, 0.733 mmol) in Dichlormethan (7 mL) gelöst. Diese klare, farblose Lösung wird unter Rühren langsam zur silylierten Spezies mittels Spritze zugetropft (12 min) und die erhaltene Lösung für weitere 30 min bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur und Filtration unter Verwendung einer P4-Schlenkfritte wird die erhaltene klare, leicht gelbe Lösung bei $45\text{ }^\circ\text{C}$ langsam zum Kristallisieren eingengt. Durch Reduzieren der Temperatur auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ werden schließlich Einkristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse erhalten. Die Ausbeute dieser Reaktion beträgt 49 % (233 mg, 0.358 mmol).

Schmp. $154.6\text{ }^\circ\text{C}$. **EA** ber. (gef.) in %: C 42.42 (41.94), H 1.39 (1.33), N 6.45 (5.95). **¹H-NMR** (CD₂Cl₂, 500.13 MHz): δ = 0.49 (s, 9H, (H₃C)₃Si-NCNCN-B(C₆F₅)₃), 5.33 (s, 2H, CH₂Cl₂). **¹H-¹⁵N-HMBC-NMR** (CD₂Cl₂, 500.13 MHz, J = 5 Hz): *Korrelation beobachtet*. **¹¹B-NMR** (CD₂Cl₂, 160.5 MHz): δ = -11.4 (s, CN-B(C₆F₅)₃, $\Delta\nu_{1/2}$ = 177 Hz). **¹³C{¹H}-NMR** (248 K, CD₂Cl₂, 125.8 MHz): δ = 0.0 (s, (H₃C)₃Si-NCNCN), 105.0 (m, (H₃C)₃Si-NCNCN), 115.3 (m, (H₃C)₃Si-NCNCN), 117.3 (br, *i*-C, B(C₆F₅)₃), 137.7 (dm, *m*-CF, B(C₆F₅)₃), 140.6 (dm, *p*-CF, B(C₆F₅)₃), 148.6 (dm, *o*-CF, B(C₆F₅)₃). **¹⁴N{¹H}-NMR** (CD₂Cl₂, 36.1 MHz): δ = 102.5 (s, (H₃C)₃Si-NCNCN, $\Delta\nu_{1/2}$ = 43 Hz), 109.6 (s, (H₃C)₃Si-NCNCN, $\Delta\nu_{1/2}$ = 23 Hz), 121.4 (s, (H₃C)₃Si-NCNCN-B(C₆F₅)₃, $\Delta\nu_{1/2}$ = 38 Hz). **¹⁹F{¹H}-NMR** (CD₂Cl₂, 470.6 MHz): δ = -165.0 (m, *m*-CF, B(C₆F₅)₃), -158.4 (m, *p*-CF, B(C₆F₅)₃), -135.1 (m, *o*-CF, B(C₆F₅)₃). **²⁹Si-INEPT-NMR** (CD₂Cl₂, 99.4 MHz): δ = 20.4 (m, (H₃C)₃Si-NCNCN-B(C₆F₅)₃). **IR** (ATR, 32 Scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2360 (m), 2271 (s), 1647 (m), 1604 (vw), 1517 (s), 1457 (vs), 1381 (m), 1321 (w), 1284 (m), 1261 (m), 1160 (w), 1097 (s), 1018 (w), 969 (s), 860 (s), 839 (s), 794 (m), 771 (m), 742 (m), 690 (m), 674 (s), 639 (m), 622 (m), 604 (m), 575 (m), 517 (w), 491 (m), 445 (m). **Raman** (633 nm, 30 s, 20 Scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2987 (1), 2982 (1), 2978 (1), 2909 (3), 2360 (5), 2270 (1), 1646 (3), 1386 (1), 859 (1), 794 (2), 769 (1), 744 (1), 690 (1), 641 (5), 582 (10), 577 (5), 493 (9), 476 (2), 448 (5), 414 (1), 392 (4). **MS** (CI-pos, m/z): 139 ([Me₃Si[N(CN)₂]]⁺), 512 ([B(C₆F₅)₃]⁺).

Abbildung 23. NMR-, IR- und Raman-Spektren von **TMS-CCl**·B(C₆F₅)₃ (Lösungsmittelsignale mit Stern markiert).

¹H-NMR-Spektrum

500.13 MHz, CD₂Cl₂



¹¹B-NMR-Spektrum

160.5 MHz, CD₂Cl₂

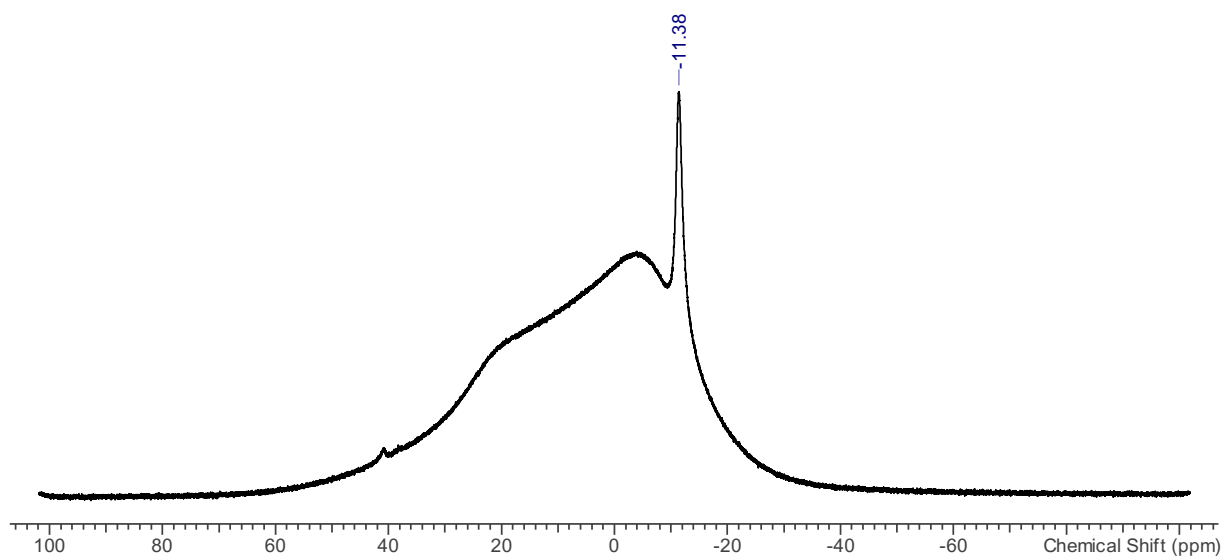
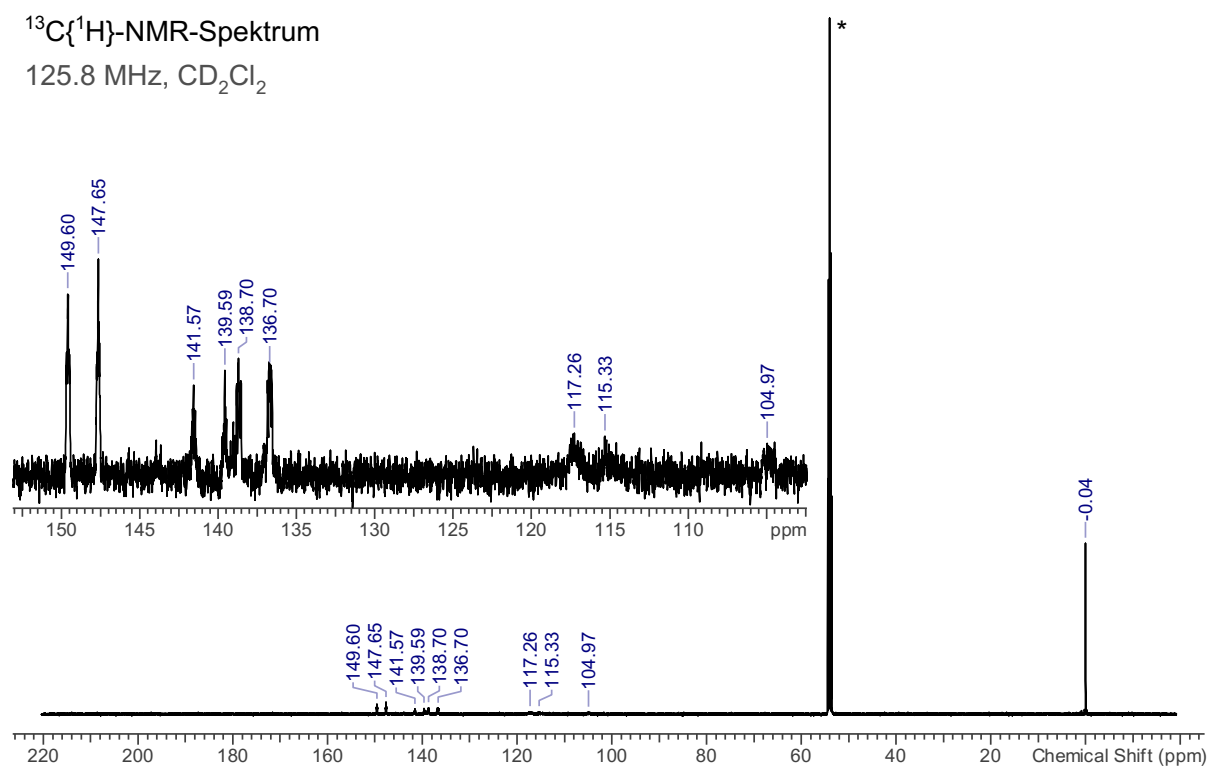


Abbildung 23 fortgesetzt.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum

125.8 MHz, CD_2Cl_2



$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum

36.1 MHz, CD_2Cl_2

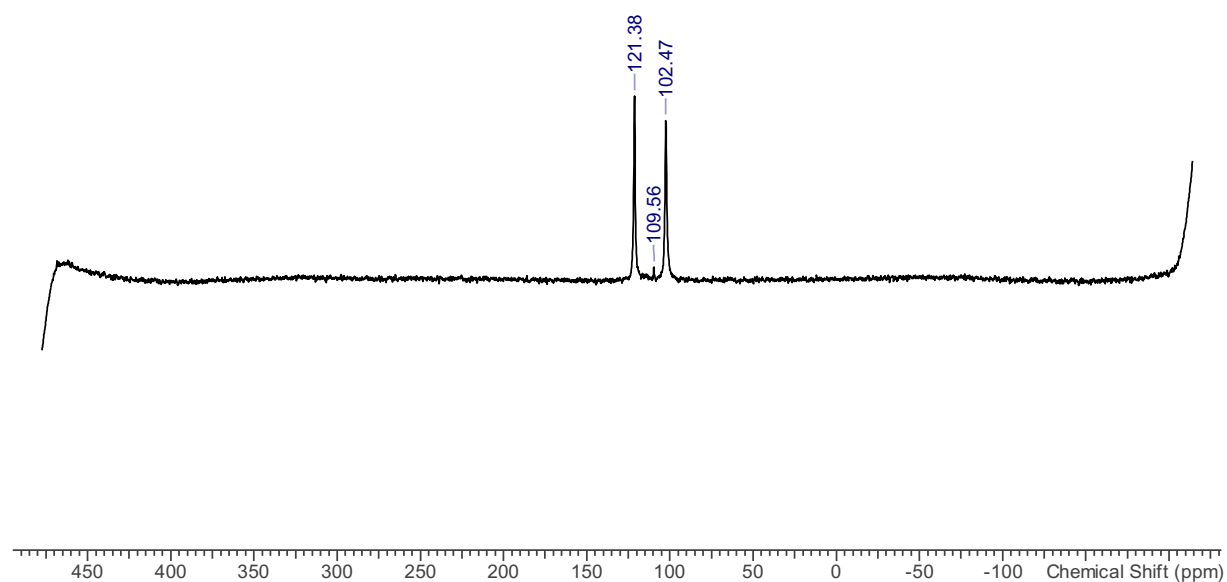
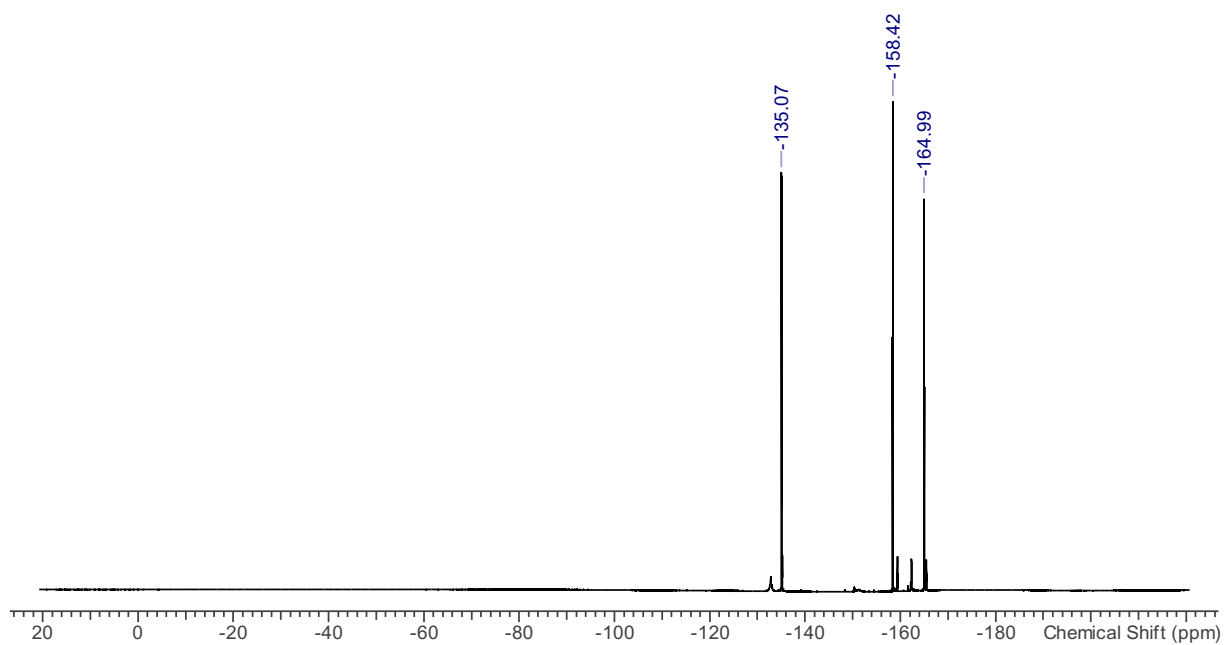


Abbildung 23 fortgesetzt.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum

470.6 MHz, CD_2Cl_2



^{29}Si -INEPT-NMR-Spektrum

99.4 MHz, CD_2Cl_2

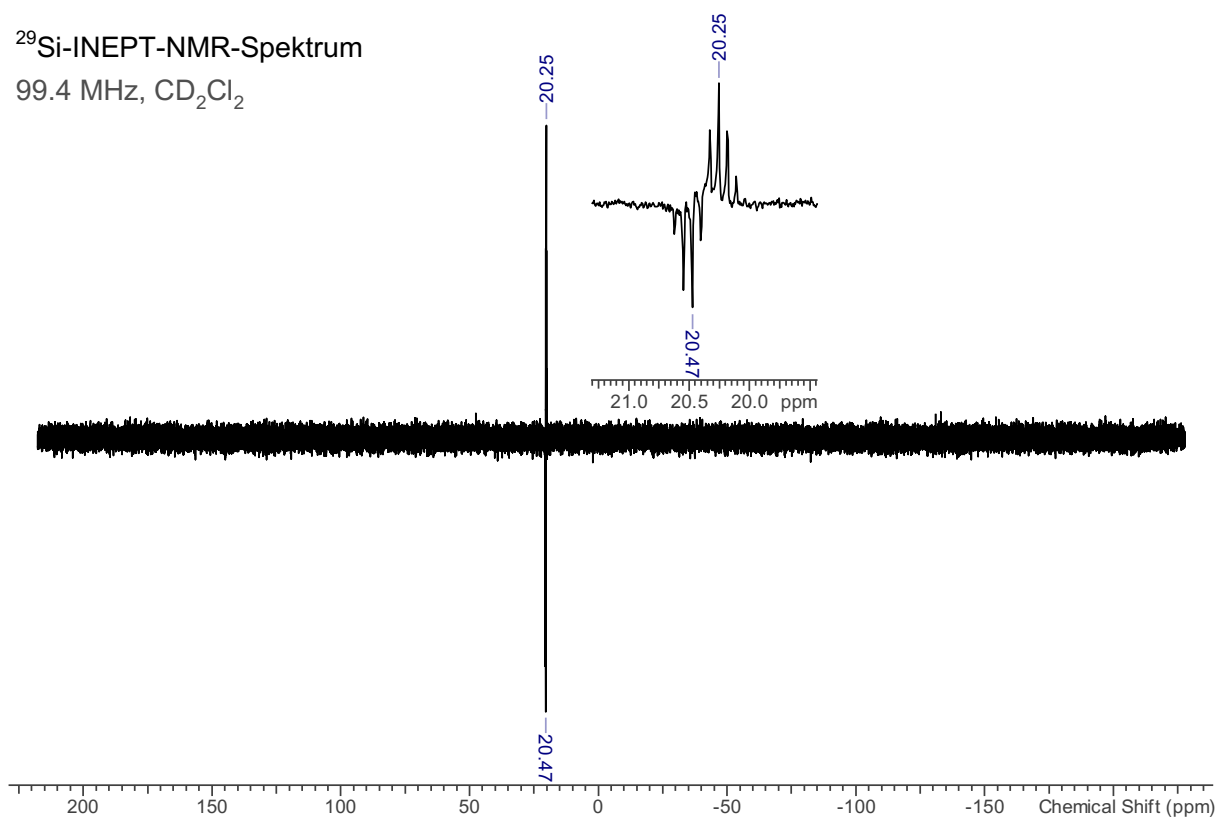
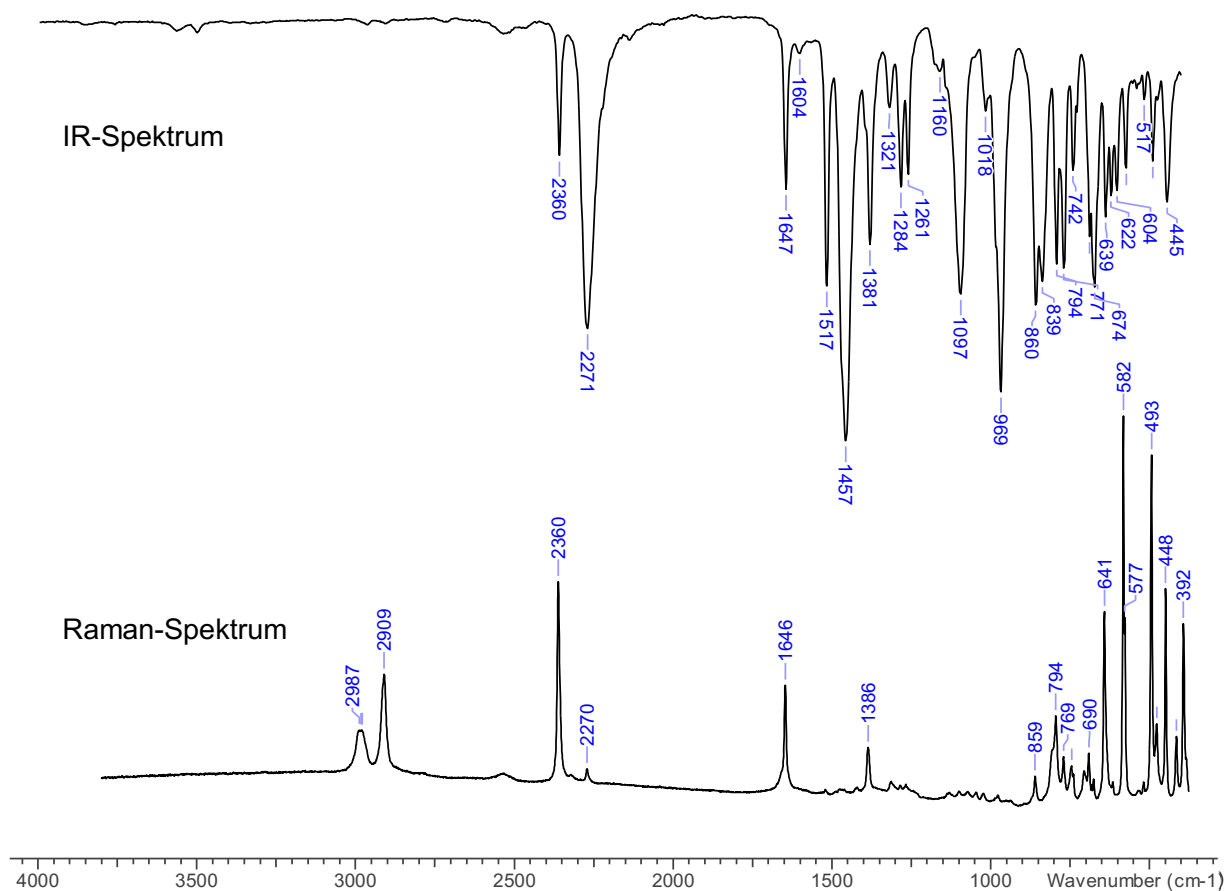
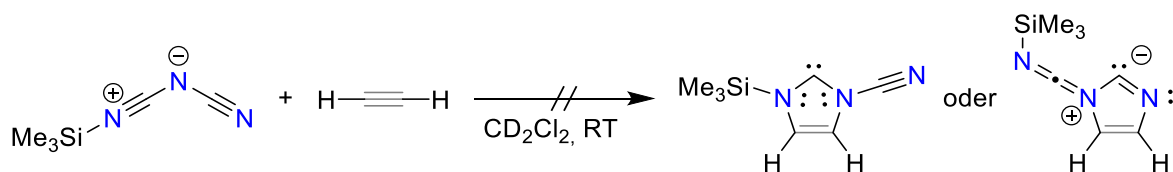


Abbildung 23 fortgesetzt.



7.1.9 Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Si}[\text{N}(\text{CN})_2]$ mit Acetylen



Das **TMS-CCI** (16 mg, 0.115 mmol) wird in ein Young-NMR-Rohr eingewogen und in deuteriertem Dichlormethan (0.5 mL) gelöst. Nach der Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums wird das System vollständig entgast und anschließend Acetylen im Überschuss einkondensiert. Nach der Durchführung von NMR-spektroskopischen Messungen wird die Probe für 6 h bei 45 °C (Wasserbad) erwärmt und die NMR-Messungen werden wiederholt.

^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): $\delta = 0.37$ (s, 9H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si-NCNCN}$); ^1H -NMR (nach Zugabe HCCH, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): $\delta = 0.37$ (s, 9H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si-NCNCN}$), 1.96 (s, 2H, HCCH); ^1H -NMR (nach Erwärmung der Probe, CD_2Cl_2 , 500.13 MHz): $\delta = 0.37$ (s, 9H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si-NCNCN}$), 1.96 (s, 2H, HCCH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (nach Zugabe HCCH, CD_2Cl_2 , 125.8 MHz): $\delta = 0.3$ (s,

(H₃C)₃Si-NCNCN), 72.2 (s, HCCH), 108.1 (s, (H₃C)₃Si-NCNCN), 120.2 (m, (H₃C)₃Si-NCNCN); ¹³C{¹H}-NMR (nach Erwärmung der Probe, CD₂Cl₂, 125.8 MHz): δ = 0.3 (s, (H₃C)₃Si-NCNCN), 72.2 (s, HCCH), 108.1 (s, (H₃C)₃Si-NCNCN), 120.1 (m, (H₃C)₃Si-NCNCN). ¹⁴N{¹H}-NMR (nach Erwärmung der Probe, CD₂Cl₂, 36.1 MHz): δ = 23.7 (br, (H₃C)₃Si-NCNCN, Δν_{1/2} = 427 Hz), 90.0 (s, (H₃C)₃Si-NCNCN, Δν_{1/2} = 28 Hz), 186.7 (br, (H₃C)₃Si-NCNCN, Δν_{1/2} = 125 Hz).

Abbildung 24. NMR-Spektren der Reaktion von **TMS-CCI** mit Acetylen (Lösungsmittelsignale mit Stern markiert).

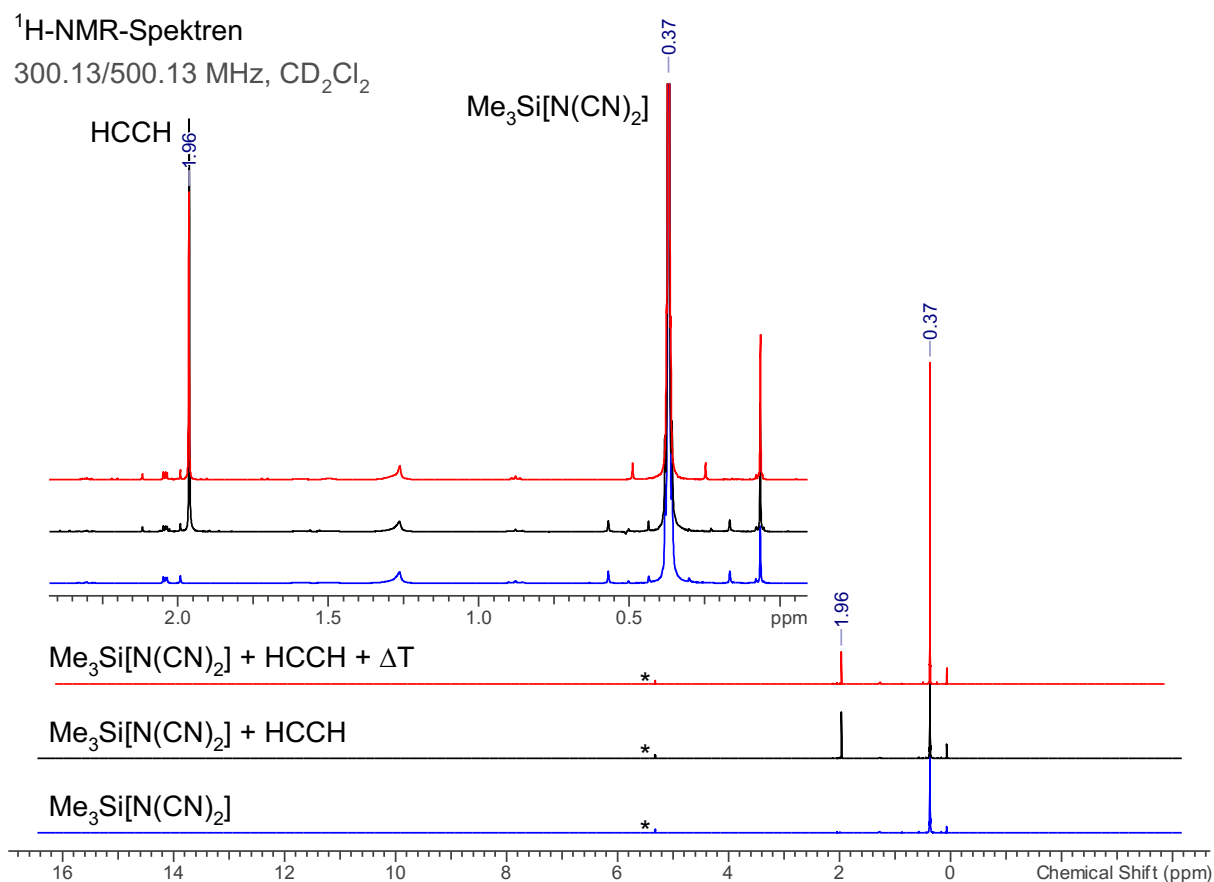
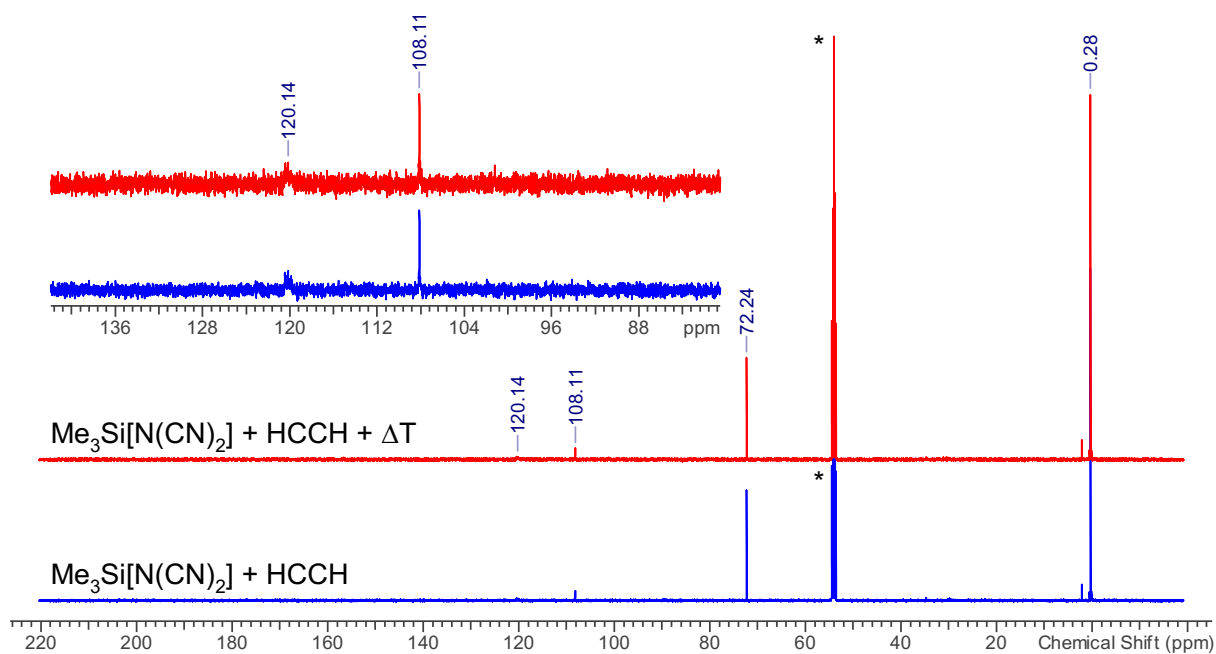


Abbildung 24 fortgesetzt.

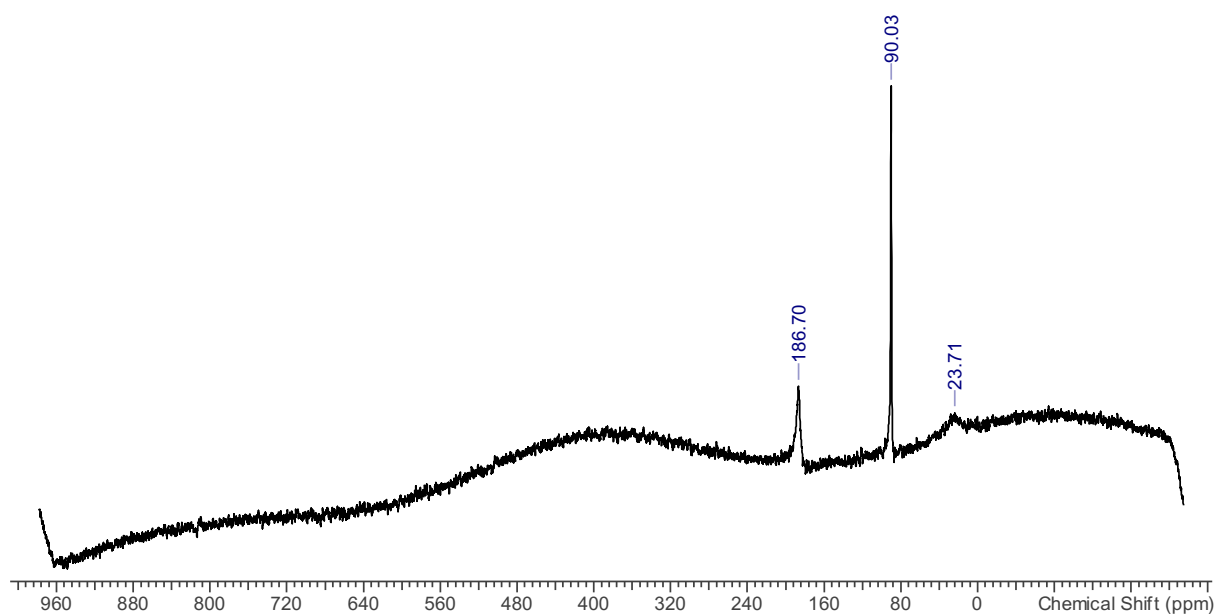
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren

125.8 MHz, CD_2Cl_2

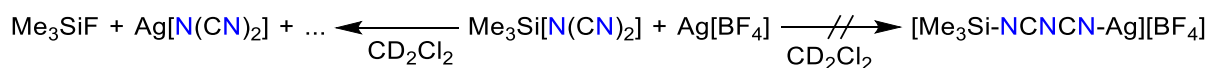


$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum

36.1 MHz, CD_2Cl_2



7.1.10 Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Si}[\text{N}(\text{CN})_2]$ mit Silbertetrafluorborat



Die Verbindung **TMS-CCI** (25 mg, 0.180 mmol) sowie ein Unterschuss des Silbertetrafluorborats (22 mg, 0.113 mmol) werden in ein Young-NMR-Rohr eingewogen. Nach Zugabe von deuteriertem Dichlormethan (0.5 mL) wird ein gelber, feiner Niederschlag und eine farblose Lösung erhalten.

Aufgrund der Signallagen, der Aufspaltungsmuster und dem Vergleich mit Literaturwerten muss resümiert werden, dass es zu keiner Koordination der LB an das Silberkation kommt, sondern eine Zersetzung des Edukts unter Bildung des schwerlöslichen Silberdicyanamids $\text{Ag}[\text{N}(\text{CN})_2]$ und des farblosen Fluortrimethylsilans $\text{Me}_3\text{Si-F}$ stattfindet.^[154]

^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 500.13 MHz): $\delta = 0.22$ (d, 9H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si-F}$, $^3J(^1\text{H}, ^{19}\text{F}) = 7.5$ Hz), 0.38 (s, 9H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si-NCNCN}$). **^{11}B -NMR** (CD_2Cl_2 , 160.5 MHz): $\delta = -5.2$ (s, BF_3). **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (CD_2Cl_2 , 470.6 MHz): $\delta = -157.9$ (s, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si-F}$), -140.2 (m, BF_3). **^{19}F -NMR** (CD_2Cl_2 , 282.4 MHz): $\delta = -158.0$ (m, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si-F}$). **^{29}Si -INEPT-NMR** (CD_2Cl_2 , 59.2 MHz): $\delta = 12.3$ (m, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si-NCNCN}$), 33.3 (dm, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si-F}$).

Abbildung 25. NMR-Spektren der Reaktion von **TMS-CCI** mit Silbertetrafluorborat (Lösungsmittelsignale mit Stern markiert).

^1H -NMR-Spektrum

500.13 MHz, CD_2Cl_2

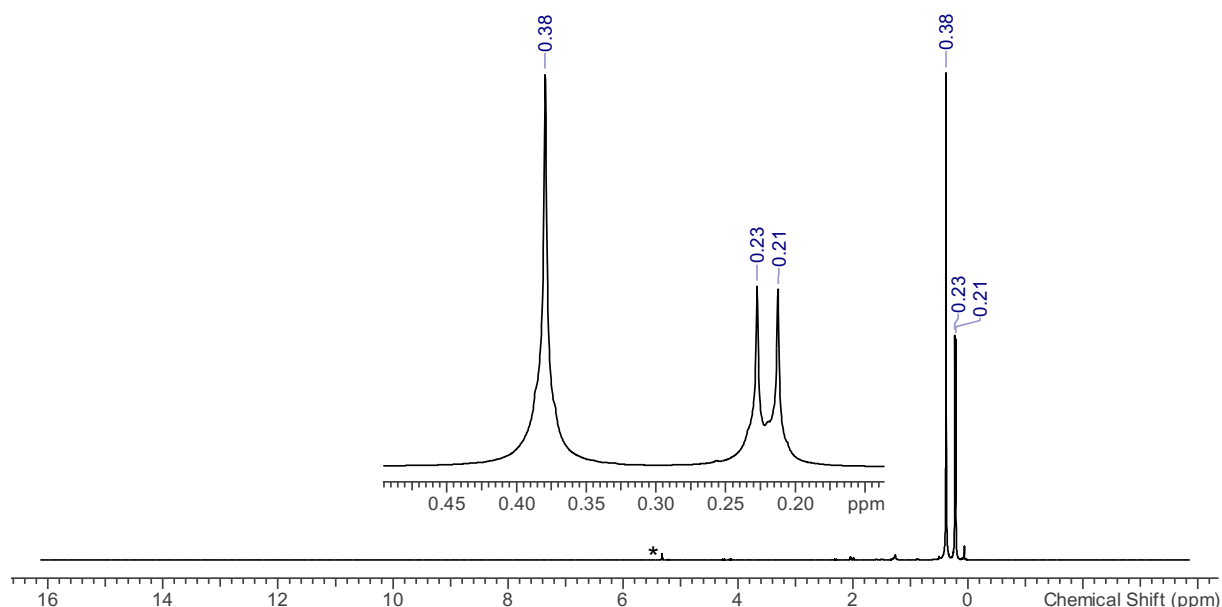
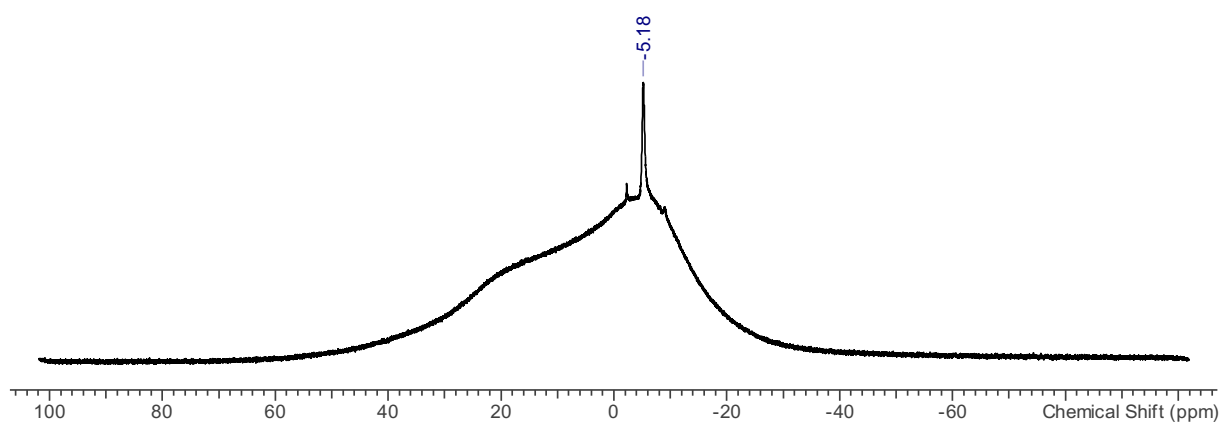


Abbildung 25 fortgesetzt.

^{11}B -NMR-Spektrum

160.5 MHz, CD_2Cl_2



$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum

470.6 MHz, CD_2Cl_2

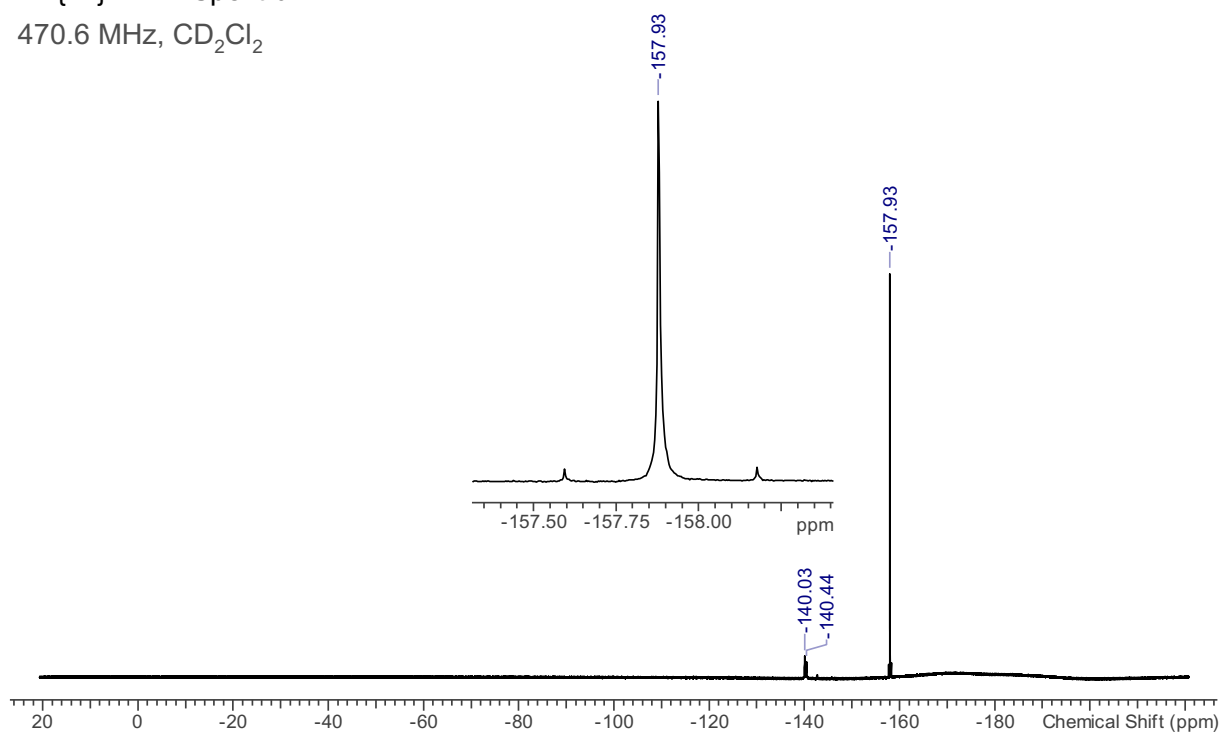
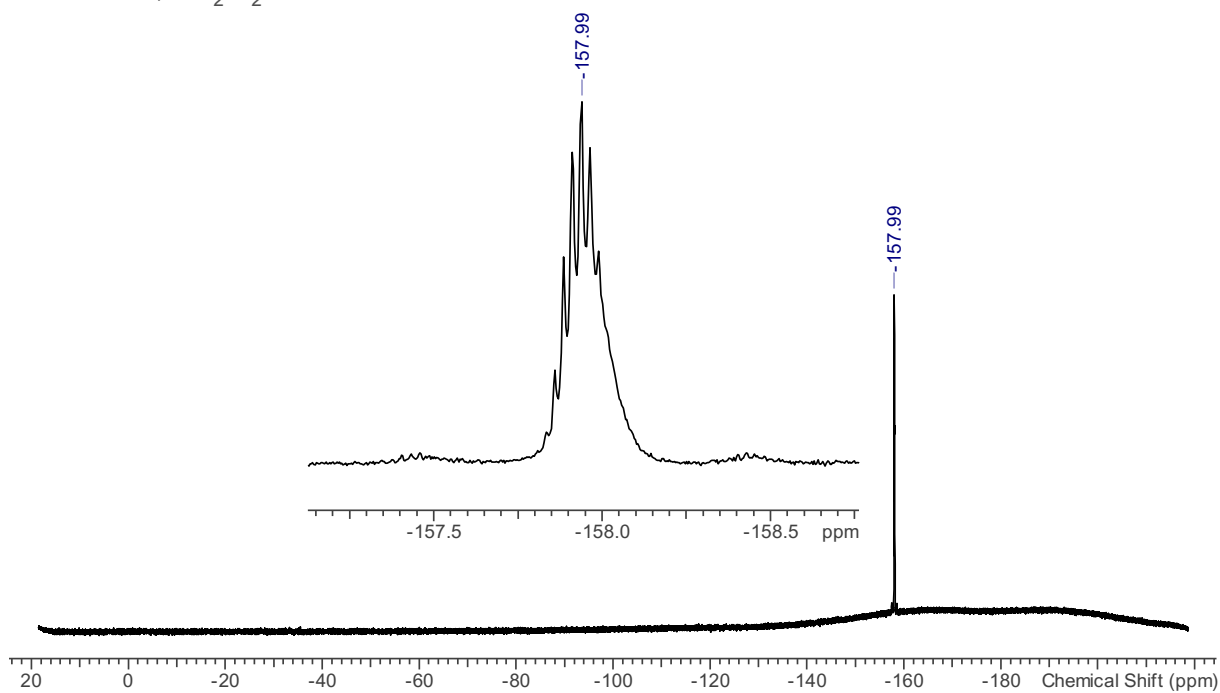


Abbildung 25 fortgesetzt.

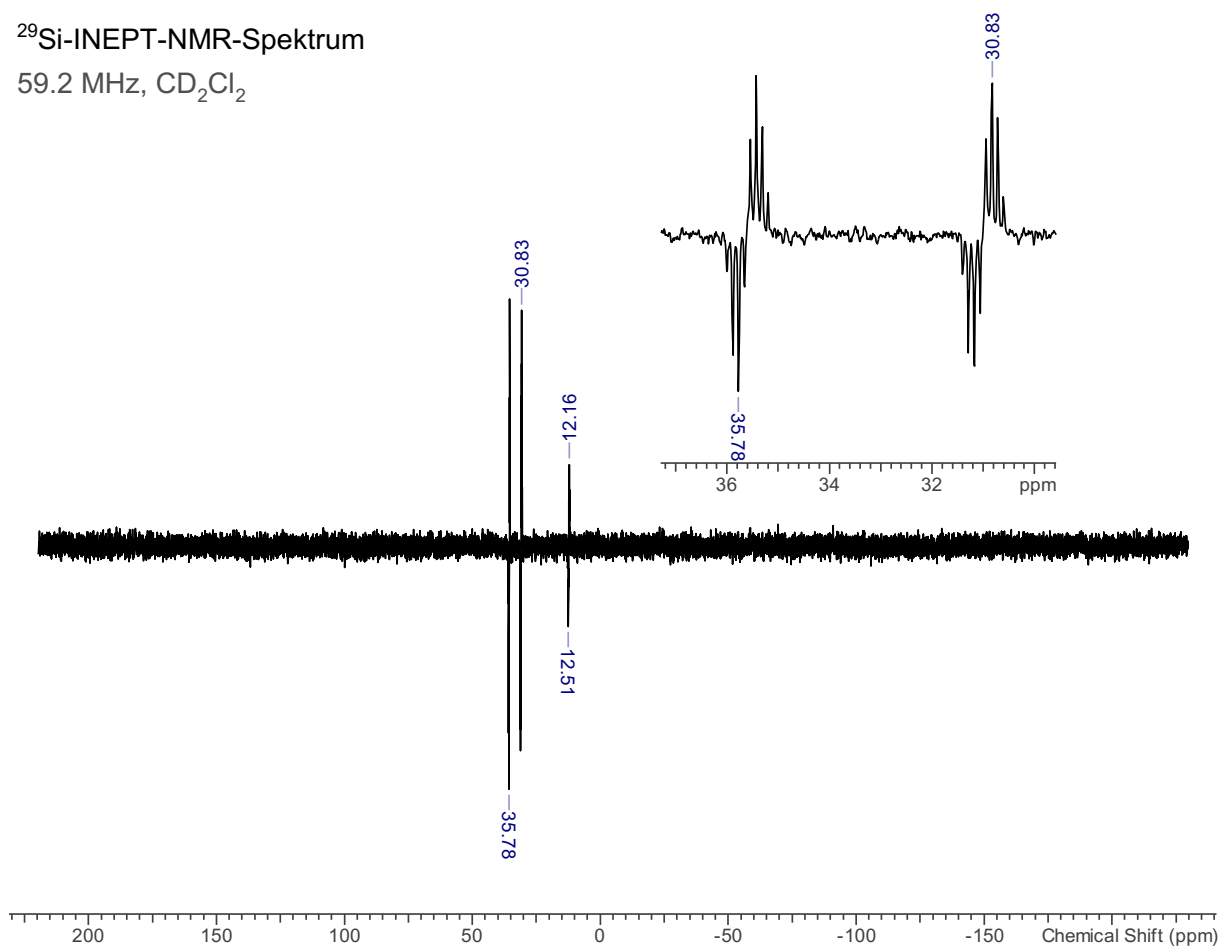
^{19}F -NMR-Spektrum

282.4 MHz, CD_2Cl_2

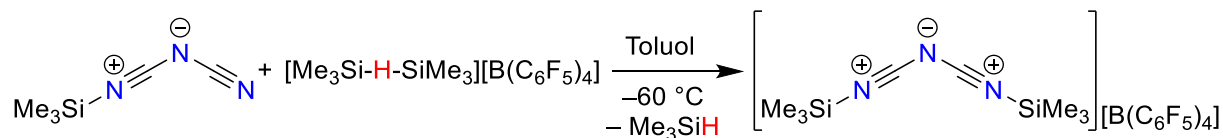


^{29}Si -INEPT-NMR-Spektrum

59.2 MHz, CD_2Cl_2



7.1.11 Mehrfache Silylierung des $\text{Me}_3\text{Si}[\text{N}(\text{CN})_2]$



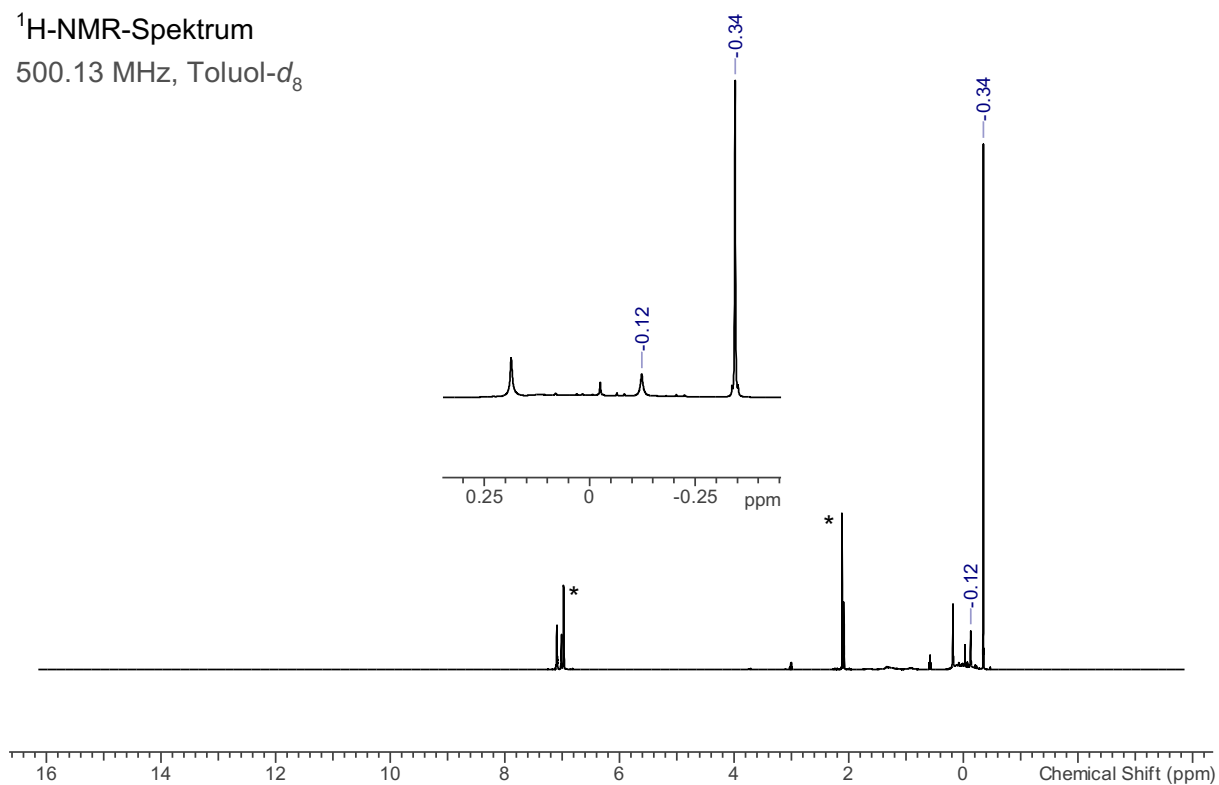
Die Verbindung $[\text{Me}_3\text{Si}-\text{H}-\text{SiMe}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (93 mg, 0.113 mmol) wird in einen Schlenkkolben eingewogen und in Toluol (5 mL) unter Rühren suspendiert, wobei Trimethylsilan freigesetzt wird. Die orange Suspension wird trocken gezogen (1×10^{-3} mbar, RT, 2 h) und der rot-orange Feststoff erneut in Toluol (5 mL) suspendiert. $\text{Me}_3\text{Si}[\text{N}(\text{CN})_2]$ (17 mg, 0.136 mmol) wird in Toluol (5 mL) gelöst und mittels Spritze langsam zur orangenen Suspension hinzuge tropft. Nach Rühren der orangenen Lösung für 20 min werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt (1×10^{-3} mbar, RT, 2 h) und der rot-orange Feststoff mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

^1H -NMR (Toluol- d_8 , 500.13 MHz): $\delta = -0.34$ (s, 9H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}$, A), -0.12 (s, 9H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}$, B).
 ^1H - ^{15}N -HMBC-NMR (Toluol- d_8 , 500.13 MHz, $J = 5$ Hz): zwei Korrelationen beobachtet.
 ^{11}B -NMR (Toluol- d_8 , 160.5 MHz): $\delta = -16.1$ (s, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$, $\Delta\nu_{1/2} = 21$ Hz). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (Toluol- d_8 , 125.8 MHz): $\delta = -1.3$ (s, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}$, A), 1.3 (s, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}$, B), 105.0 (m, CN), 115.3 (m, *i*-C, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$, A), 117.4 (m, *i*-C, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$, B), 137.4 (dm, *m*-CF, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$, A, $^1J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 240$ Hz), 138.1 (dm, *p*-CF, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$, A, $^1J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 247$ Hz), 141.0 (dm, *o*-CF, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$, A, $^1J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 251$ Hz), 148.5 (dm, *m*-CF, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$, B, $^1J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 238$ Hz), 149.1 (dm, *p*-CF, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$, B, $^1J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 241$ Hz), 149.4 (dm, *o*-CF, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$, B, $^1J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 242$ Hz). **^{14}N -NMR** (Toluol- d_8 , 36.1 MHz): $\delta = 100.0$ (br, $\Delta\nu_{1/2} = 56$ Hz), 106.0 (br, $\Delta\nu_{1/2} = 31$ Hz), 122.8 (br, $\Delta\nu_{1/2} = 64$ Hz). **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (Toluol- d_8 , 125.8 MHz): $\delta = -166.4$ (m, *m*-CF, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$, B), -163.8 (m, *m*-CF, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$, A), -162.2 (m, *p*-CF, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$, B), -156.8 (m, *p*-CF, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$, A), -135.0 (m, *o*-CF, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$, A), -132.3 (m, *o*-CF, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$, B). **^{29}Si -INEPT-NMR** (Toluol- d_8 , 99.4 MHz): $\delta = -19.0$ (m, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}$, B), 19.9 (m, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}$, A).

Abbildung 26. NMR-Spektren von der Reaktion von **TMS-CCl** und $[\text{Me}_3\text{Si-H-SiMe}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (Lösungsmittelsignale mit Stern markiert).

^1H -NMR-Spektrum

500.13 MHz, Toluol- d_8



^{11}B -NMR-Spektrum

160.5 MHz, Toluol- d_8

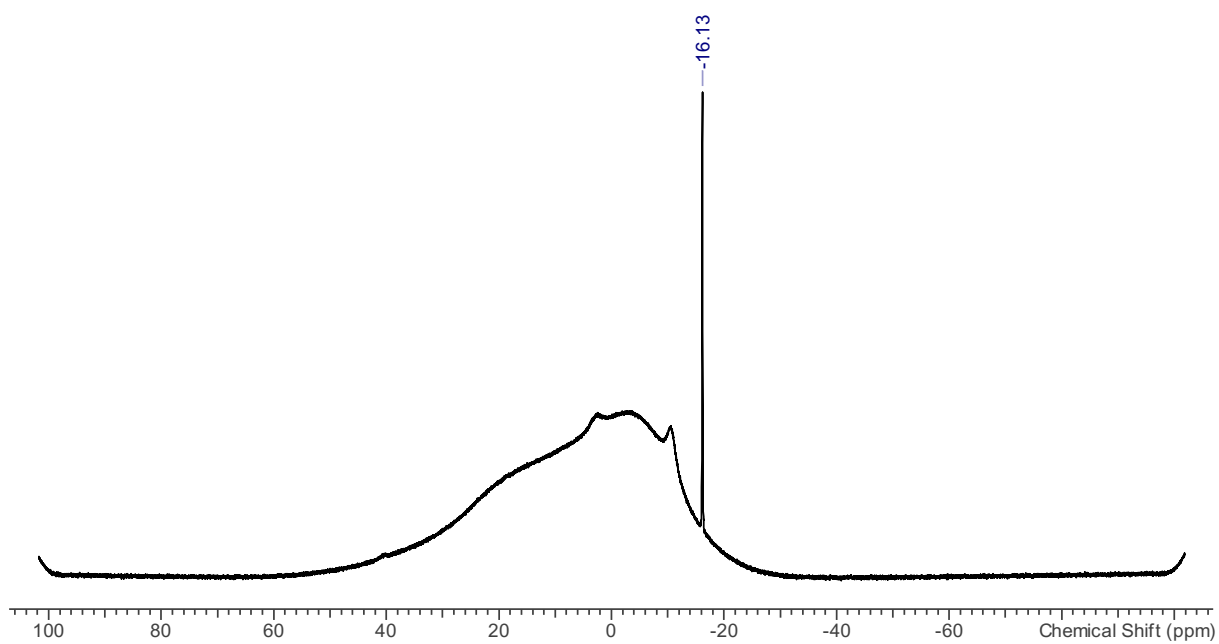
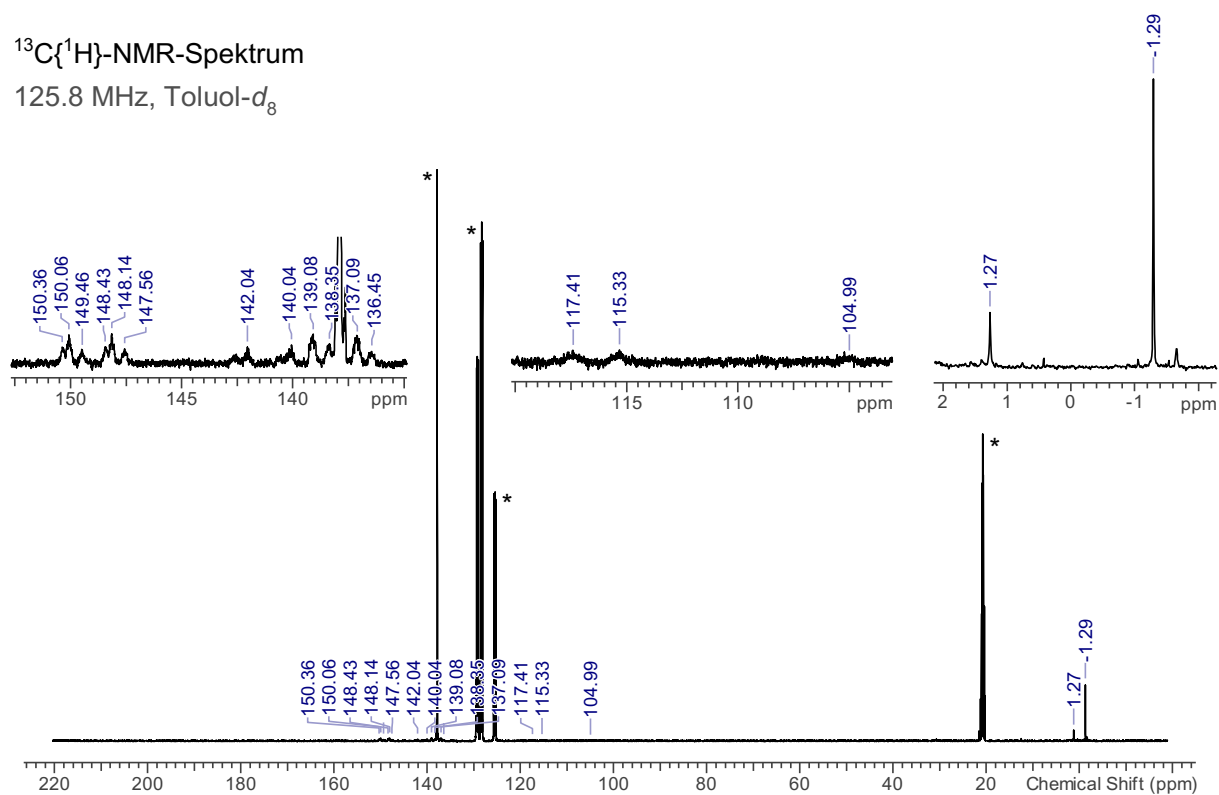


Abbildung 26 fortgesetzt.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum

125.8 MHz, Toluol- d_8



$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum

36.1 MHz, Toluol- d_8

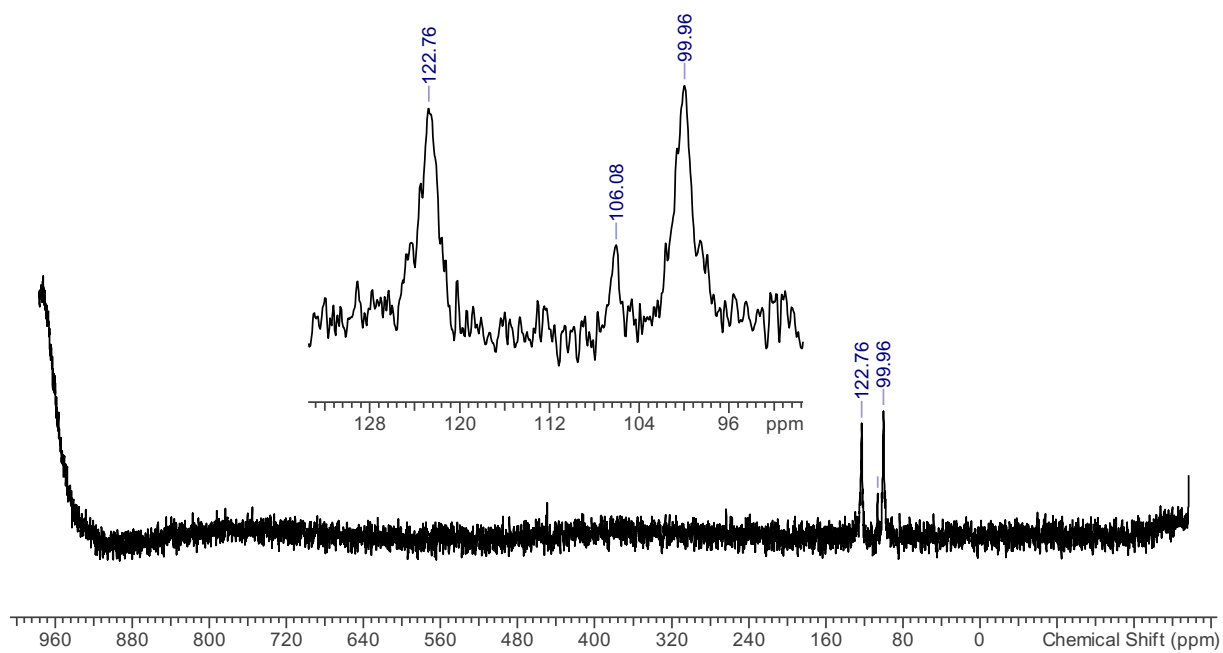
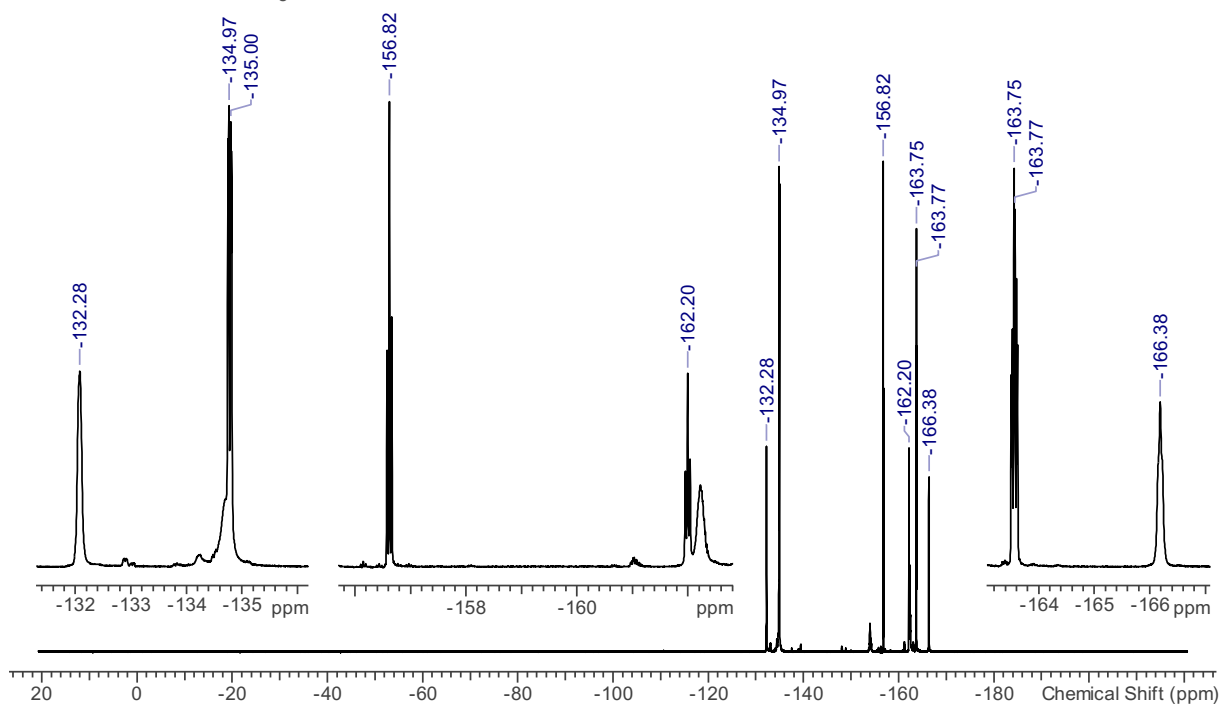


Abbildung 26 fortgesetzt.

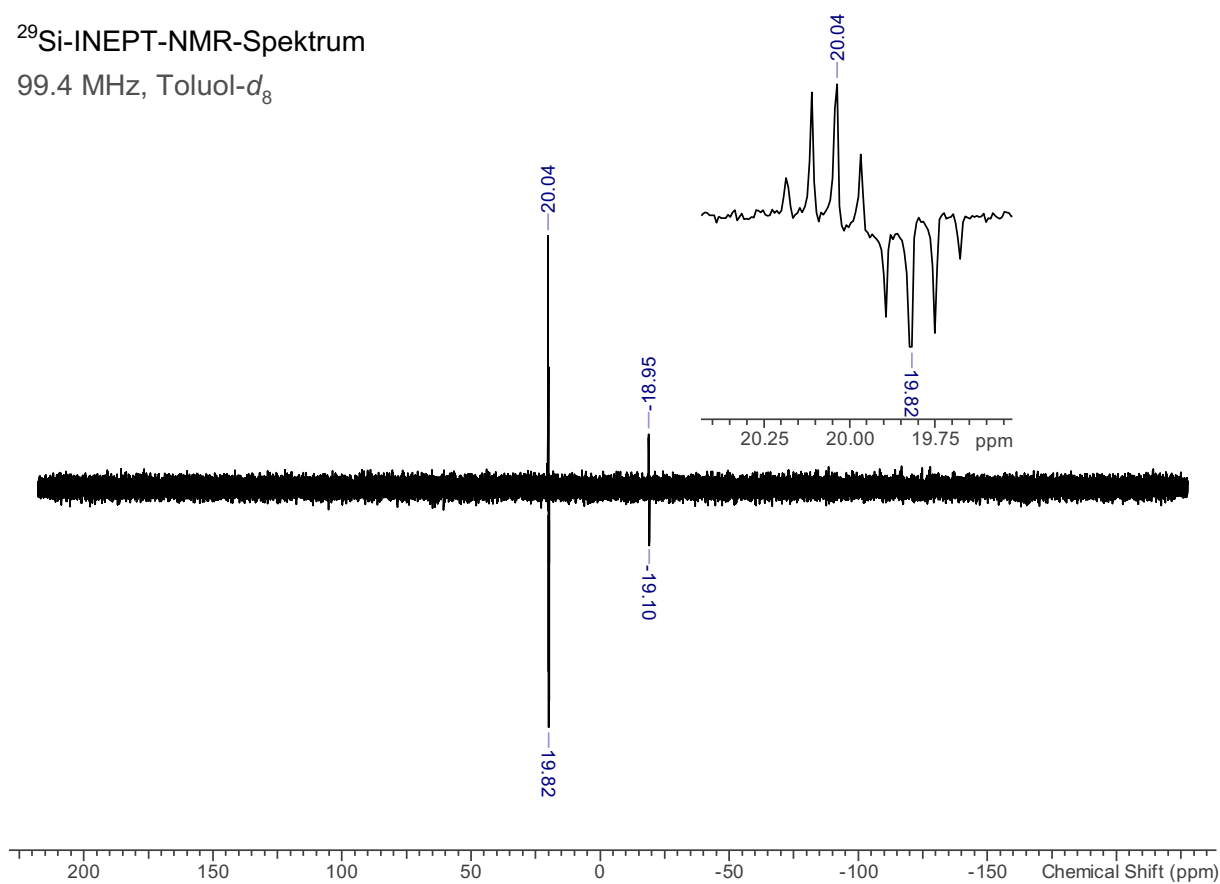
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum

470.6 MHz, Toluol- d_8



^{29}Si -INEPT-NMR-Spektrum

99.4 MHz, Toluol- d_8



7.2 Kristallographische Details

Kristalle von **TMS-CCI**·B(C₆F₅)₃ zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wurden in Fomblin YR-1800 Perfluorether (Alfa Aesar) bei Raumtemperatur selektiert, während Kristalle von **TMS-CCI** in Fomblin Y (Sigma Aldrich) bei niedriger Temperatur unter Verwendung eines Stroms von gasförmigem Stickstoff selektiert wurden. Beide Proben wurden während der Messung auf 123(2) K gekühlt. Die Daten wurden auf einem Bruker D8 Quest Diffraktometer mit monochromatischer Mo-K_α-Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) aufgenommen. Die Strukturen wurden durch iterative Methoden (SHELXT)^[155] gelöst und durch *full-matrix-least-squares*-Prozeduren (SHELXL)^[156] verfeinert. Semi-empirische Absorptionskorrekturen wurden angewendet (SADABS).^[157] Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoffatome wurden rechnerisch mit einem *riding model* eingefügt.

Tabelle 3. Kristallographische Daten zu den Verbindungen **TMS-CCI** und **TMS-CCI·B(C₆F₅)₃**.

Verbindung	TMS-CCI	TMS-CCI·B(C₆F₅)₃
Chem. Formel	C ₅ H ₉ N ₃ Si	C ₂₃ H ₉ BF ₁₅ N ₃ Si
Molmasse [g/mol]	139.24	651.23
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	6.6435(3)	7.168(1)
<i>b</i> [Å]	9.9583(4)	12.926(2)
<i>c</i> [Å]	12.3439(5)	13.977(2)
α [°]	90	74.340(5)
β [°]	100.272(2)	86.249(5)
γ [°]	90	79.993(5)
<i>V</i> [Å ³]	803.56(6)	1227.5(3)
<i>Z</i>	4	2
$\rho_{\text{ber.}}$ [g/cm ³]	1.151	1.762
μ [mm ⁻¹]	0.22	0.23
<i>T</i> [K]	123	123
Gemessene Reflexe	34026	81584
Unabhängige Reflexe	2333	7144
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2021	5235
<i>R</i> _{int}	0.042	0.059
<i>F</i> (000)	296	644
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)])	0.030	0.044
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.082	0.126
GooF	1.07	1.04
Anzahl Parameter	106	391
Labcode	IS_SS012	AV_AHa012
	s. Abbildung 11	s. Abbildung 14

7.3 Unveröffentlichte quantenchemische Ergebnisse

Elektronische Strukturberechnungen wurden mit der Software Gaussian09^[158] oder ORCA 5.0.3^[159] sowie dem Programm NBO 6.0 durchgeführt.^[160–163]

DFT-Strukturoptimierungen wurden mit ORCA und dem reinen Dichtefunktional PBE^[164–166] und dem Hybrid-Dichtefunktional PBE0^[164–167] in Verbindung mit Grimmes Dispersionskorrektur D3(BJ)^[168,169] und den Basissätzen def2-SVP, def2-TZVP und def2-QZVP^[170] durchgeführt (Nomenklatur: PBE-D3/def2-TZVP, PBE-D3/def2-QZVP oder PBE0-D3/def2-SVP, PBE0-D3/def2-TZVP). Zusätzliche diffuse Funktionen an Schweratomen (unter Verwendung der Basissätze def2-SVPD, def2-TZVPD oder def2-QZVPD^[171]) werden als „PBE-D3/def2-SVP(D)“ etc. gekennzeichnet. Die *resolution-of-identity* (RI)-Näherung wurde unter Verwendung des genauen Coulomb-Fitting-Basissatzes von Weigend (def2/J) angewandt.^[172] Die numerische Integration der Austausch-Korrelationsenergie wurde auf dem Standard-XC-Gitter von ORCA („DefGrid2“) durchgeführt. Der exakte Austauschterm des Hybridfunktionals PBE0 wurde durch die *Chain-of-Spheres*-Näherung (COSX) approximiert,^[173] wobei das Standard-COSX-Gitter („DefGrid2“) für die numerische Integration verwendet wurde. Alle Strukturen wurden vollständig optimiert und durch Frequenzanalysen als lokale Minima auf der Potentialhyperfläche charakterisiert.

Die **thermischen Korrekturen** der elektronischen Energie wurden auf demselben Theorieniveau berechnet. Bei großen Molekülen (z. B. **TMS-DCK·2B** oder **TMS-TCM·2B**) wurde eine kleine imaginäre Frequenz erhalten, sodass die thermischen Korrekturen anhand der Größe der imaginären Frequenz und der RRHO-Näherung von Grimme angepasst wurden.^[174]

Die **genauen elektronischen Energien** für die optimierten Strukturen wurden mit Hilfe von *Single-Point*-DLPNO-CCSD(T)-Rechnungen^[175–178] unter Verwendung des def2-TZVP- bzw. def2-QZVP-Basissatzes und der def2-TZVP/C- bzw. def2-QZVP/C-Korrelationsanpassungsbasis^[167] berechnet (Nomenklatur: DLPNO-CCSD(T)/def2-TZVP//PBE-D3/def2-TZVP oder DLPNO-CCSD(T)/def2-QZVP//PBE-D3/def2-QZVP). Die „TightPNO“-Schwellenwerte wurden in der DLPNO-Approximation angewendet (anstelle der Standardeinstellung „NormalPNO“). Thermodynamische Größen auf diesem Theorieniveau wurden unter Verwendung der DLPNO-CCSD(T)-*Single-Point*-Energien und der thermischen Korrekturen auf dem Theorieniveau PBE-D3/def2-TZVP bzw. PBE-D3/def2-QZVP berechnet.

Das **SMD-Kontinuum-Solvatationsmodell**^[179] wurde zur Berechnung der freien Gibbs'schen Solvatationsenergien $\Delta G^\circ_{\text{Solv}}$ als Differenz zwischen den SCF-Energien der jeweiligen Spezies

in der Gasphase und in Lösung verwendet. Für alle Verbindungen wurden *Single-Point*-Berechnungen (PBE-D3/def2-TZVP oder PBE-D3/def2-QZVP, Lösungsmittel) mit den optimierten Gasphasenstrukturen durchgeführt. Die endgültigen absoluten Gibbs-Energien in Lösung wurden als Summe aus der Gasphasen-Gibbs-Energie und der freien Gibbs-Energie der Solvation berechnet. Im Einzelnen wurden die DFT-basierten Energien wie folgt berechnet

$$G_{298\text{ K}}^{\text{Lsg.}}(\text{DFT}) = G_{298\text{ K}}^{\text{Gas}}(\text{DFT}) + \Delta G_{\text{Solv.}}(\text{DFT}) = E_{\text{tot}}(\text{DFT}) + \Delta G_{298\text{ K}}(\text{DFT}) + \Delta G_{\text{Solv.}}(\text{DFT}),$$

wobei die Energie der *coupled-cluster*-Rechnungen wie folgt berechnet werden

$$G_{298\text{ K}}^{\text{Lsg.}}(\text{CC}) = G_{298\text{ K}}^{\text{Gas}}(\text{CC}) + \Delta G_{\text{Solv.}}(\text{DFT}) = E_{\text{tot}}(\text{CC}) + \Delta G_{298\text{ K}}(\text{DFT}) + \Delta G_{\text{Solv.}}(\text{DFT}).$$

Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten wurden mit der GIAO-Methode^[180–184] auf dem PBE0-D3/def2-SVP-Theorieniveau berechnet (basierend auf Strukturen, die mit PBE0-D3/def2-SVP berechnet wurden).^[180–184] Die berechneten absoluten Verschiebungen ($\sigma_{\text{ber.}}$) wurden auf die berechneten absoluten Verschiebungen von $\text{BF}_3\text{-Et}_2\text{O}$ (^{11}B , $\sigma_{\text{Ref.}} = 110.5721$ ppm), Me_4Si (^1H , $\sigma_{\text{Ref.}} = 31.3257$ ppm; ^{13}C , $\sigma_{\text{Ref.}} = 193.686$ ppm), CH_3NO_2 (^{14}N , $\sigma_{\text{Ref.}} = -108.8189$ ppm), CFCl_3 (^{19}F , $\sigma_{\text{Ref.}} = 214.3845$ ppm) bezogen.

Populationsanalyse. Die Teilladungen wurden durch Natürliche Populationsanalyse mit dem Programm NBO unter Verwendung der reduzierten Dichtematrix auf dem Theorieniveau PBE-D3/def2-QZVP bestimmt.

Die **pK_S-Werte** werden nach dem von A. Schulz und Mitarbeitenden beschriebenen Verfahren für Berechnungen zu HCN-Addukten erhalten.^[45] Die Strukturen der Säuren und konjugierten Basen wurden in der Gasphase auf dem PBE0-D3/def2-SVP-Niveau optimiert. Alle optimierten Strukturen wurden durch Frequenzanalysen als Minima bestätigt. Die freie Gibbs-Energie der Dissoziation in der Gasphase wurde berechnet als

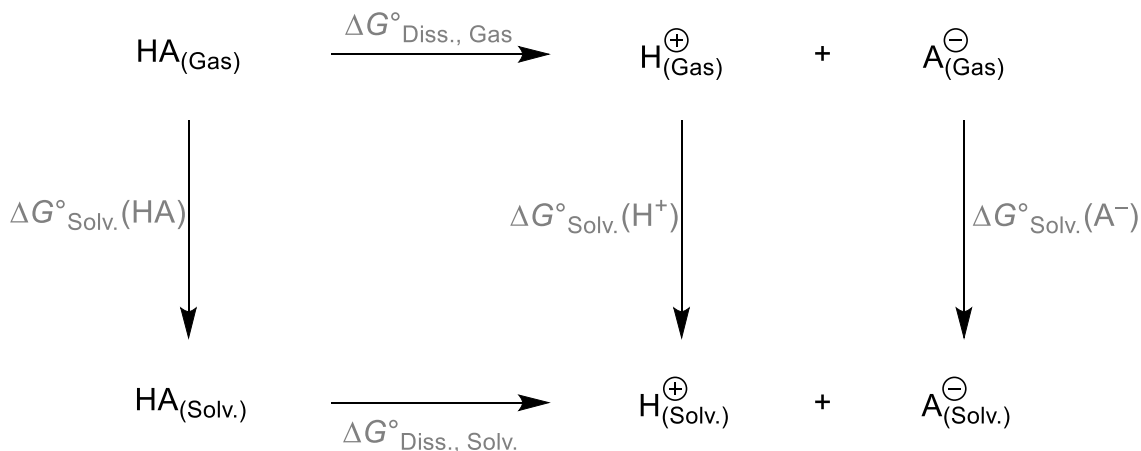
$$G_{\text{Diss.,Gas}} = G_{298\text{ K}}(\text{H}^+) + G_{298\text{ K}}(\text{A}^-) - G_{298\text{ K}}(\text{HA})$$

mit der freien Gibbs-Energie des Protons $G_{298\text{ K}}(\text{H}^+) = -26.28 \text{ kJ mol}^{-1}$.^[185] Die (Gasphasen-) pK_S-Werte werden dann abgeleitet durch

$$\text{pK}_S = \frac{\Delta G_{\text{Diss.,Gas}}^\circ}{RT} \log e$$

Die freie Gibbs-Energie der Dissoziation in Lösung $\Delta G_{\text{Diss.,Solv.}}^\circ$ wurde anhand des in Schema 38 dargestellten thermodynamischen Zyklus berechnet. Die freien Gibbs-Energien der Solvation $\Delta G_{\text{Solv.}}^\circ$ wurden als Differenzen zwischen den SCF-Energien der jeweiligen

Spezies in der Gasphase und in Lösung gemäß der Parametrisierung des SMD-Modells berechnet.^[179,186]



Schema 38. Zyklus zur Berechnung des freien Energieaustauschs in Lösung.

Daher wird $\Delta G^\circ_{\text{Diss.,Solv.}}$ wie folgt berechnet

$$\Delta G^\circ_{\text{Diss.,Solv.}} = \Delta G^\circ_{\text{Diss.,Gas}} + [\Delta G^\circ_{\text{Solv.}}(\text{H}^+) + \Delta G^\circ_{\text{Solv.}}(\text{A}^-) - \Delta G^\circ_{\text{Solv.}}(\text{HA})] + RT \ln (24,5)$$

wobei der letzte Term im rechten Teil der obigen Gleichung auf die Änderung des Standardzustands beim Übergang von der Gasphase ($p^\circ = 1 \text{ atm}$) zur Lösung ($c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$) zurückzuführen ist. Die freie Gibbs'sche Solvatationsenergie des Protons $\Delta G^\circ_{\text{Solv.}}(\text{H}^+)$ beträgt $-1112.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Wasser) beziehungsweise $-1053.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ (H_3CCN).^[185,187]

Tabelle 4. Zusammenfassung berechneter Daten inklusive der elektronischen Energie und thermischen Korrektur.

Verbindung	PG	Opt. Methode	$E_{\text{tot}}(\text{DFT})^{[a]}$	$\Delta G_{298 \text{ K}}(\text{DFT})^{[b]}$
$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	C ₂	PBE0-D3 def2-SVP	-2207.0360	-0.1019
TMS-DCK·B	C ₁		-2929.3776	-0.2249
TMS-TCM·B	C ₁		-2929.3485	-0.2263
TMS-DCK·2B	C ₁		-5133.8852	-0.3485
TMS-TCM·2B	C ₁		-5133.8563	-0.3508
TMS-TCM·3B	C ₁		-7338.3683	-0.4766

[a] Absolute SCF-Energie in a.u.; [b] thermische Korrektur der Gibb's Energie in a.u.

Tabelle 5. Zusammenfassung berechneter Daten inklusive der elektronischen Energie und thermischen Korrektur.

Verbindung	PG	Opt. Methode	$E_{\text{tot}}(\text{DFT})^{[a]}$	$\Delta G_{298\text{ K}}(\text{DFT})^{[b]}$
$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	C_1	PBE0-D3 def2-TZVP	-2207.0360	-0.1019
TMS-DCK·B	C_1		-2932.5248	-0.2332
TMS-TCM·B	C_1		-2932.4954	-0.2333
TMS-DCK·2B	C_1		-5139.5903 ^[c]	-0.3630 ^[d]
TMS-TCM·2B	C_1		-5139.5597	-0.3651

[a] Absolute SCF-Energie in a.u.; [b] thermische Korrektur der Gibb's Energie in a.u.; [c] aufgrund kleiner imaginärer Frequenzen wurden die thermischen Korrekturwerte anhand des Betrags der imaginären Frequenz und der RRHO-Näherung von Grimme korrigiert.

Tabelle 6. Zusammenfassung berechneter Daten inklusive der elektronischen Energie und thermischen Korrektur.

Verbindung	PG	Opt. Methode	$E_{\text{tot}}(\text{DFT})^{[a]}$	$\Delta G_{298\text{ K}}(\text{DFT})^{[b]}$	$\Delta G_{\text{Solv.}}(\text{DFT})^{[c]}$	$E_{\text{tot}}(\text{CC})^{[d]}$
$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	D_3	PBE-D3 def2-TZVP	-2207.0436	-0.0886	-0.0082	-2205.3961
TMS-DCK·B	C_1		-2932.4860	-0.2189	-0.0235	-2930.1314
TMS-TCM·B	C_1		-2932.4561	-0.2192	-0.0213	-2930.1144
TMS-DCK·2B	C_1		-5139.5597	-0.3425	-0.0361	-5135.5616
TMS-TCM·2B	C_1		-5139.5285	-0.3433	-0.0318	-5135.5419
TMS-TCM·3B	C_1		-7346.6038	-0.4645	-	-

[a] Absolute SCF-Energie in a.u.; [b] thermische Korrektur der Gibb's Energie in a.u.; [c] Solvatationskorrektur der Gibb's Energie in a.u. (SMD-Modell^[179]); [d] *Single-Point*-DLPNO-CCSD(T)/def2-TZVP-Energie.

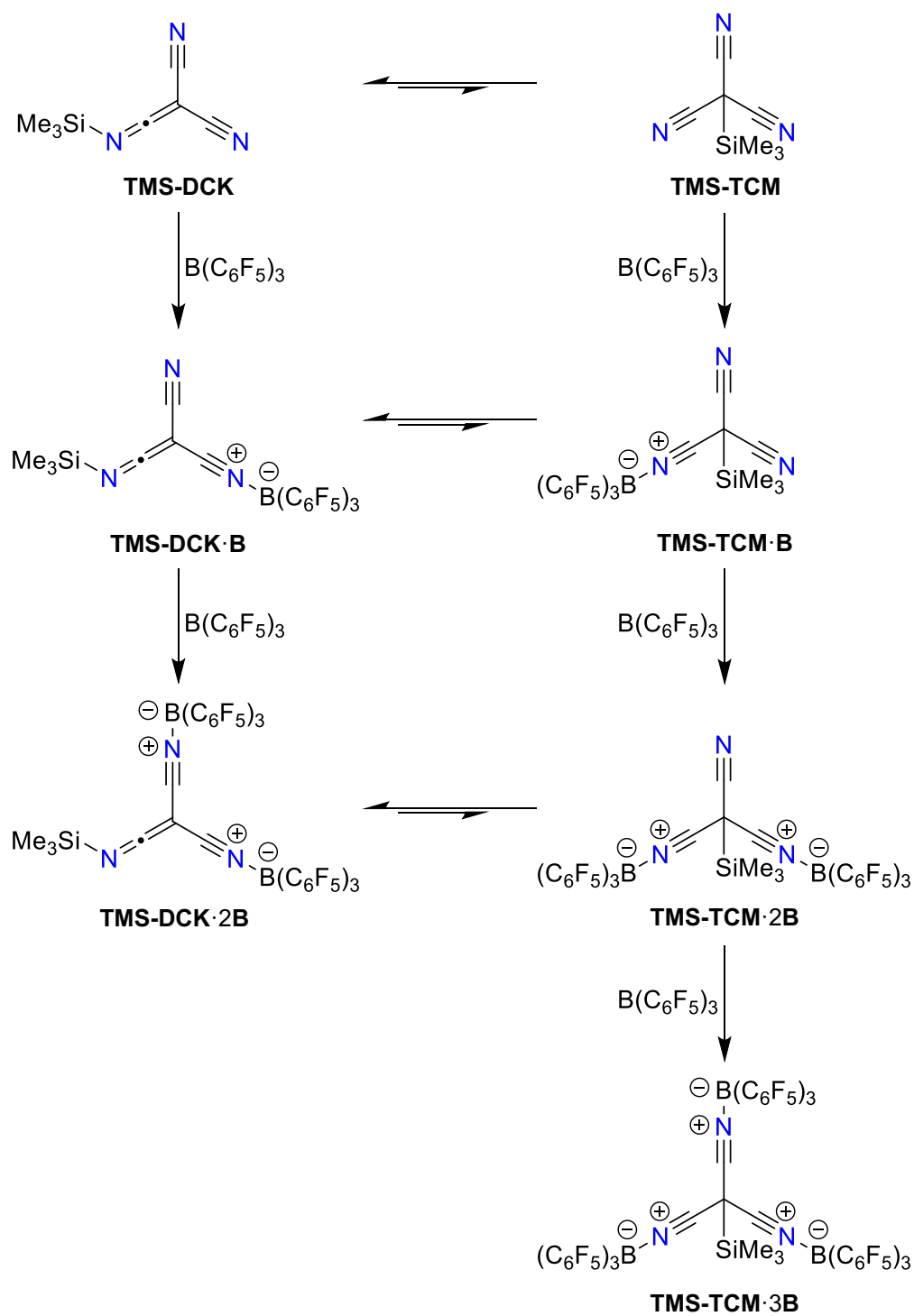
Tabelle 7. Zusammenfassung berechneter Daten inklusive der elektronischen Energie und thermischen Korrektur.

Verbindung	PG	Opt. Methode	$E_{\text{tot}}(\text{DFT})^{[a]}$	$\Delta G_{298\text{ K}}(\text{DFT})^{[b]}$	$\Delta G_{\text{Solv.}}(\text{DFT})^{[c]}$	$E_{\text{tot}}(\text{CC})^{[d]}$
$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	D_3	PBE-D3 def2-QZVP	-2207.1692	-0.0949	-0.0077	-2205.9960
TMS-DCK·B	C_1		-2932.6515	-0.2200	-	-
TMS-TCM·B	C_1		-2932.6207	-0.2190	-	-
TMS-DCK·2B	C_1		-5139.8469 ^[e]	-0.3387 ^[e]	-	-
TMS-TCM·2B	C_1		-5139.8152 ^[e]	-0.3406 ^[e]	-	-

[a] Absolute SCF-Energie in a.u.; [b] thermische Korrektur der Gibb's Energie in a.u.; [c] Solvationskorrektur der Gibb's Energie in a.u. (SMD-Modell^[179]); [d] *Single-Point*-DLPNO-CCSD(T)/def2-TZVP-Energie; [e] aufgrund kleiner imaginärer Frequenzen wurden die thermischen Korrekturwerte anhand des Betrags der imaginären Frequenz und der RRHO-Näherung von Grimme korrigiert.

Tabelle 8. Energien der Isomerisierung und Adduktbildung mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

Reaktion	$\Delta_R G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$					
	Gasphase					Solvation
	PBE0-D3/ def2-SVP	PBE0-D3/ def2-TZVP	PBE-D3/ def2-TZVP	PBE-D3/ def2-QZVP	DLPNO- CCSD(T)/ def2-TZVP	DLPNO- CCSD(T)/ def2-TZVP
TMS-DCK·B → TMS-TCM·B	80.2	77.4	79.3	78.0	45.4	51.2
TMS-DCK·2B → TMS-TCM·2B	81.8	85.8	84.1	88.2	54.1	65.4
TMS-DCK + $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	-71.9	-32.2	-29.5	-28.2	-	-
TMS-TCM + $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	-46.4	-7.6	-7.2	-7.7	-	-
TMS-DCK·B + $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	-60.1	-12.1	-5.4	-14.4	-	-
TMS-TCM·B + $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	-58.5	-3.7	-0.6	-4.1	-	-
TMS-TCM·2B + $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	-65.8	-	-16.1	-	-	-



Schema 39. Isomerisierung des $\text{Me}_3\text{Si}[\text{C}(\text{CN})_3]$ und Adduktbildung mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

Tabelle 9. Zusammenfassung berechneter Daten inklusive der elektronischen Energie und thermischen Korrektur.

Verbindung	PG	Opt. Methode	$E_{\text{tot}}(\text{DFT})^{[a]}$	$\Delta G_{298\text{ K}}(\text{DFT})^{[b]}$
H-DCA	C_{2v}	PBE0-D3 def2-SVP	-240.5434	-0.0065
H-DCA·B	C_1		-2445.0342	-0.1233
H-DCA·2B	C_1		-4649.5334	-0.2494
H-CCI	C_s		-240.5542	-0.0052
H-CCI·B	C_1		-2445.0576	-0.1210
H-CCI·2B	C_1		-4649.5380	-0.2499
[N(CN)₂]⁻	C_{2v}		-240.0355	0.0047
TMS-DCA	C_s		-648.8188	-0.0960
TMS-DCA·B	C_1		-2853.3268	-0.2180
TMS-DCA·B	C_1		-5057.8302	-0.3415
TMS-CCI	C_s		-648.8400	-0.0930
TMS-CCI·B	C_1		-2853.3531	-0.2175
TMS-CCI·2B	C_1		-5057.8452	-0.3449

[a] Absolute SCF-Energie in a.u.; [b] thermische Korrektur der Gibb's Energie in a.u.

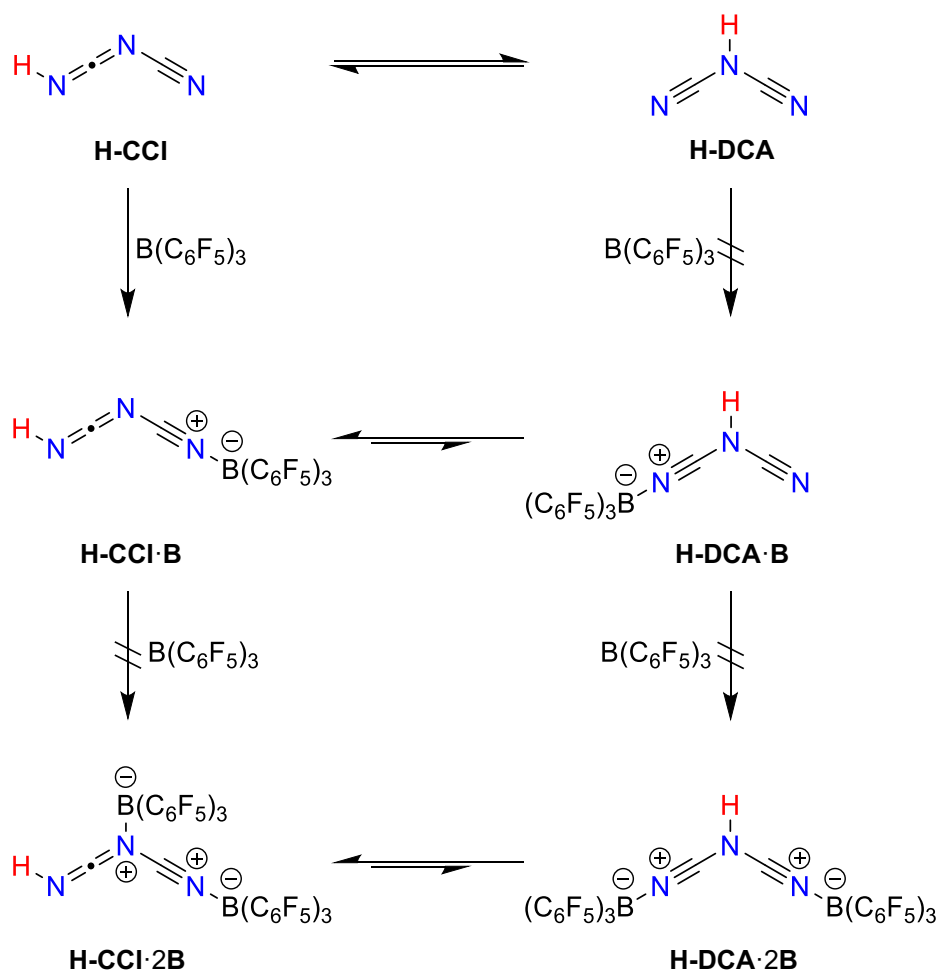
Tabelle 10. Zusammenfassung berechneter Daten inklusive der elektronischen Energie und thermischen Korrektur.

Verbindung	PG	Opt. Methode	$E_{\text{tot}}(\text{DFT})^{[a]}$	$\Delta G_{298\text{ K}}(\text{DFT})^{[b]}$	$E_{\text{tot}}(\text{CC})^{[c]}$
H-DCA	C_{2v}	PBE0-D3 def2-QZVP	-240.83863	-0.0046	-240.6120
H-DCA·B	C_1		-2448.02513	-0.1209	-2446.0176
H-DCA·2B	C_1		-4655.21189	-0.2423	-4651.4242
H-CCI	C_1		-240.8571	-0.0040	-240.6037
H-CCI·B	C_1		-2448.0522	-0.1195	-2446.0267
H-CCI·2B	C_1		-4655.2371	-0.2401	-4651.4345
[N(CN)₂]⁻	C_{2v}		-240.3463	0.0059	-
TMS-DCA	C_s		-649.3130	-0.0922	-648.64669
TMS-DCA·B	C_1		-2856.5121	-0.2118	-2854.06408
TMS-DCA·B	C_1		-5063.7054	-0.3356	-5059.47574
TMS-CCI	C_1		-649.3356	-0.0919	-648.65181
TMS-CCI·B	C_1		-2856.5391	-0.2104	-2854.07905
TMS-CCI·2B	C_1		-5063.7160	-0.3339	-5059.4921

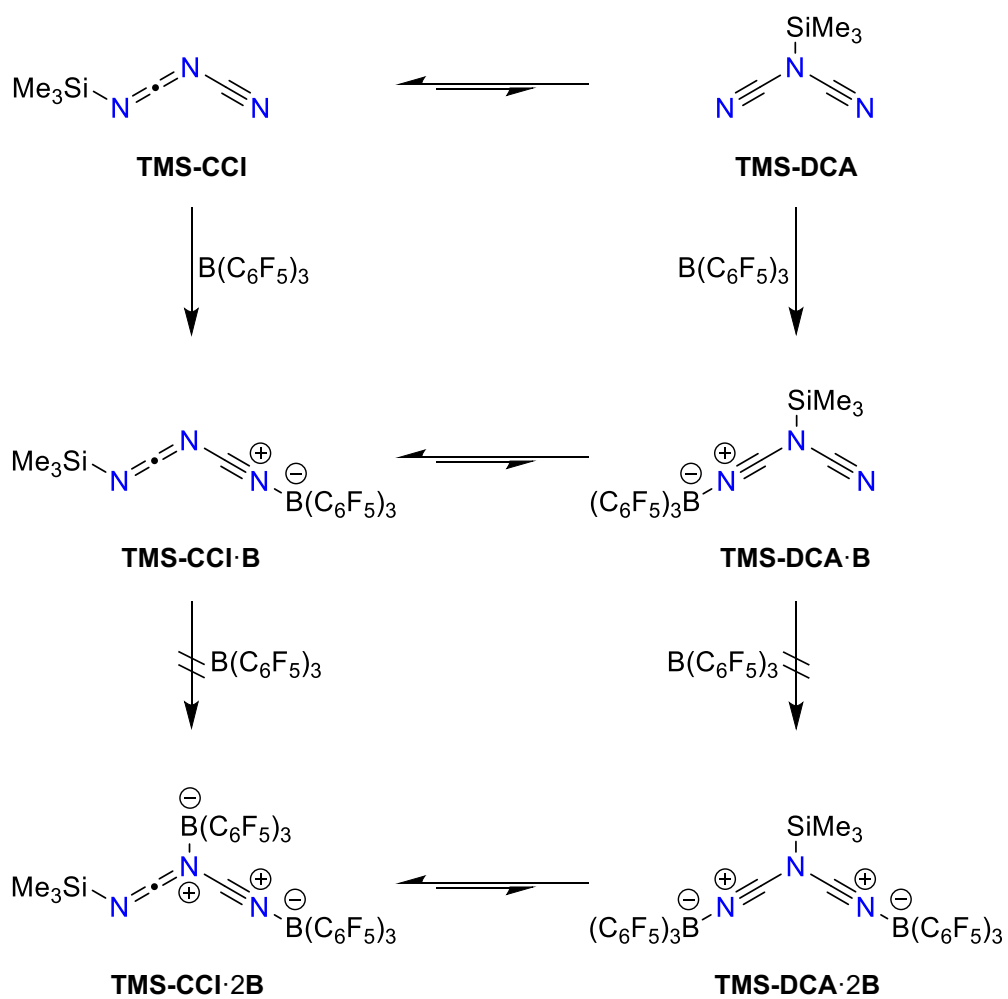
[a] Absolute SCF-Energie in a.u.; [b] thermische Korrektur der Gibb's Energie in a.u.; [c] *Single-Point-DLPNO-CCSD(T)/def2-TZVP*-Energie.

Tabelle 11. Energien der Isomerisierung und der Adduktbildung mit B(C₆F₅)₃.

Reaktion	$\Delta_R G^\circ$ / kJ mol ⁻¹		
	Gasphase		
	PBE0-D3/ def2-SVP	PBE0-D3/ def2-QZVP	DLPNO-CCSD(T)/ def2-TZVP
H-CCl → H-DCA	31.7	50.3	-21.7
H-CCl·B → H-DCA·B	67.3	74.5	23.9
H-CCl·2B → H-DCA·2B	10.6	72.1	27.1
H-CCl + B(C₆F₅)₃	-70.8	-21.5	-
H-DCA + B(C₆F₅)₃	-35.2	2.8	-
H-CCl·B + B(C₆F₅)₃	-22.6	18.3	-
H-DCA·B + B(C₆F₅)₃	-32.9	15.9	-
TMS-CCl → TMS-DCA	63.5	60.2	13.5
TMS-CCl·B → TMS-DCA·B	70.7	74.6	39.3
TMS-CCl·2B → TMS-DCA·2B	30.4	32.4	43.0
TMS-CCl + B(C₆F₅)₃	-73.5	-35.9	-
TMS-DCA + B(C₆F₅)₃	-66.3	-21.5	-
TMS-CCl·B + B(C₆F₅)₃	-10.6	47.0	-
TMS-DCA·B + B(C₆F₅)₃	-50.9	4.8	-



Schema 40. Isomerisierung des $\text{H}[\text{N}(\text{CN})_2]$ und Adduktbildung mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.



Schema 41. Isomerisierung des $\text{Me}_3\text{Si}[\text{N}(\text{CN})_2]$ und Adduktbildung mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

Tabelle 12. Berechnete NMR-Verschiebungen für die protonierten und silylierten Verbindungen des DCA-Anions mit und ohne B(C₆F₅)₃ (PBE0-D3/def2-SVP).

Spektrum Position		H-CCI	H-DCA	H-CCI·B	H-DCA·B	TMS-CCI	TMS-DCA	TMS-CCI·B	TMS-DCA·B
¹ H	HX	2.97	3.55	4.83	4.50	0.25	0.37	0.51	0.37
¹¹ B	B(C ₆ F ₅) ₃	-	-	-12.0	-11.2	-	-	-12.1	-11.7
¹³ C	H ₃ C	-	-	-	-	0.3	-2.1	-0.4	-1.9
	CN	92.6	96.6	-	92.0	95.8	100.0	-	95.8
	CN-R	94.4 ^[a]	-	104.1/ 93.8 ^[b]	98.2	103.8	-	115.9/ 104.0 ^[c]	101.4
	<i>i</i> -C	-	-	114.9	112.8	-	-	116.0	114.8
	<i>o</i> -CF	-	-	147.3	147.0	-	-	147.4	147.2
	<i>m</i> -CF	-	-	138.1	138.1	-	-	137.7	138.3
	<i>p</i> -CF	-	-	142.5	143.0	-	-	141.8	142.5
¹⁴ N	N(CN) ₂	-337.7	-341.6	-339.3	-338.4	-341.6	-338.4	-337.5	-334.9
	CN	-157.5	-126.3	-	-114.1	-160.8	-140.6	-	-130.3
	CN-R	-334.4	-	-303.9/ -225.8 ^[b]	-189.6	-301.3	-	-263.0/ -232.7 ^[c]	-209.3
¹⁹ F	<i>o</i> -CF	-	-	-116.2	-118.0	-	-	-119.0	-116.0
	<i>m</i> -CF	-	-	-151.9	-150.6	-	-	-153.2	-150.9
	<i>p</i> -CF	-	-	-142.6	-140.4	-	-	-143.8	-141.6
²⁹ Si	SiMe ₃	-	-	-	-	-0.1	31.6	18.5	51.6

[a] Verschiebung für CNH, R = H; [b] Verschiebungen für CNH/CNB; [c] Verschiebungen für CNSi/CNB.

Tabelle 13. Berechnete pK_s -Werte für die Gasphase und mit Solvatation (PBE0-D3/def2-SVP).

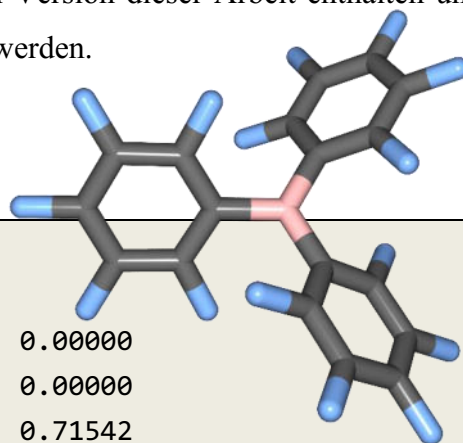
Verbindung	$pK_s(\text{Gasphase})$	$pK_s(\text{H}_2\text{O})$	$pK_s(\text{MeCN})$
HCN	260.5	10.9 ^[45]	21.4 ^[45]
HCN·B	210.9	-3.2 ^[45]	6.9 ^[45]
H-TCM ^[1]	214.8	-5.4	5.2
H-TCM·B ^[1]	192.0	-13.3	-5.2
H-TCM·2B ^[1]	177.7	-21.3	-13.0
H-DCK ^[1]	215.0	-5.0	6.0
H-DCK·B ^[1]	189.5	-11.8	-1.0
H-DCK·2B ^[1]	170.5	-12.1	-3.5
H-DCA	224.0	-	-
H-DCA·B	190.0	-	-
H-CCI	229.5	-	-
H-CCI·B	201.8	-	-

7.3.1 Optimierte Strukturen (xyz-Daten)

Diese werden nicht gedruckt, sind aber in der digitalen Version dieser Arbeit enthalten und können bei dem Autor dieser Arbeit jederzeit angefragt werden.

7.3.1.1 B(C₆F₅)₃

34			
B(C ₆ F ₅) ₃ @ PBE0-D3/def2-SVP			
B	0.00000	0.00000	0.00000
C	0.00000	1.56510	0.00000
C	0.95014	2.30468	0.71542
C	-0.95014	2.30468	-0.71542
C	0.95936	3.69483	0.73484
C	-0.95936	3.69483	-0.73484
C	0.00000	4.38986	0.00000
C	1.35542	-0.78255	0.00000
C	1.52084	-1.97518	0.71542



C	2.47098	-0.32949	-0.71542
C	2.72014	-2.67825	0.73484
C	3.67950	-1.01659	-0.73484
C	3.80173	-2.19493	0.00000
C	-1.35542	-0.78255	0.00000
C	-1.52084	-1.97518	-0.71542
C	-2.47098	-0.32949	0.71542
C	-2.72014	-2.67825	-0.73484
C	-3.67950	-1.01659	0.73484
C	-3.80173	-2.19493	0.00000
F	1.86016	4.35840	1.43466
F	1.87656	1.68728	1.43465
F	-2.39951	0.78151	1.43465
F	0.00000	5.70485	0.00000
F	-1.86016	4.35840	-1.43466
F	-4.70456	-0.56826	1.43466
F	-1.87656	1.68728	-1.43465
F	-4.94055	-2.85243	0.00000
F	-2.84440	-3.79014	-1.43466
F	-0.52294	-2.46879	-1.43465
F	0.52294	-2.46879	1.43465
F	2.39951	0.78151	-1.43465
F	4.70456	-0.56826	-1.43466
F	2.84440	-3.79014	1.43466
F	4.94055	-2.85243	0.00000

34			
B(C ₆ F ₅) ₃ @ PBE0-D3/def2-TZVP			
B	-0.16137	-0.21553	0.74733
C	0.97282	2.37510	0.47879
C	2.69079	3.22186	2.04443
C	0.58948	3.80971	-1.57627
C	4.25631	4.91301	1.42110
C	1.98305	5.74603	-2.03366
C	3.97565	6.06906	-0.70067
C	1.45839	-2.53055	0.40661
C	1.15550	-4.53534	1.79862
C	3.03783	-2.77495	-1.46131
C	2.59713	-6.42142	1.59850

C	4.61031	-4.51215	-1.53820
C	4.44121	-6.32915	0.04519
C	-2.97480	-0.48027	0.60741
C	-4.06319	-1.04395	-1.52249
C	-4.42350	0.56987	2.34356
C	-6.36537	-0.61523	-1.93590
C	-6.66353	1.24694	1.90970
C	-7.66425	0.68542	-0.25986
F	6.14504	5.37635	2.77720
F	2.78749	2.26550	4.23058
F	-3.42235	1.06291	4.47703
F	5.71395	7.44410	-1.50960
F	1.60583	7.09649	-3.93562
F	-7.88210	2.54096	3.47389
F	-1.18691	3.19981	-3.08559
F	-9.76259	1.62138	-0.86076
F	-7.31914	-1.08898	-4.06247
F	-2.65911	-1.67991	-3.35449
F	-0.68317	-4.59501	3.32190
F	2.85479	-1.28186	-3.29283
F	6.34527	-4.50579	-3.14821
F	2.26916	-8.35191	2.91957
F	5.77733	-8.25551	-0.27314

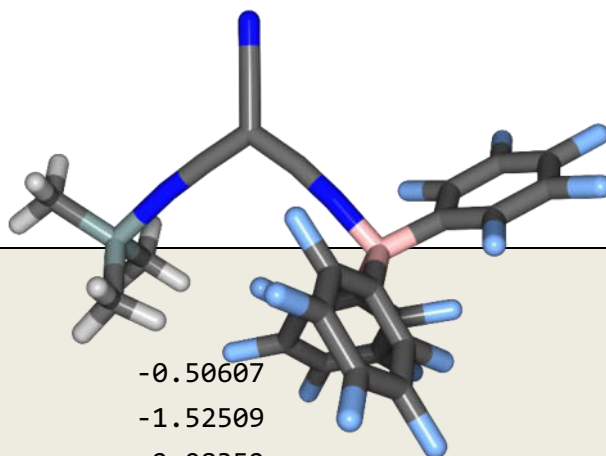
34			
B(C ₆ F ₅) ₃ @ PBE-D3/def2-TZVP			
B	0.00000	0.00000	0.00000
C	0.00000	1.56354	0.00000
C	0.93086	2.31109	0.74108
C	-0.93086	2.31109	-0.74108
C	0.93870	3.70340	0.76343
C	-0.93870	3.70340	-0.76343
C	0.00000	4.40226	0.00000
C	1.35407	-0.78177	0.00000
C	1.53603	-1.96169	0.74108
C	2.46689	-0.34940	-0.74108
C	2.73789	-2.66464	0.76343
C	3.67659	-1.03876	-0.76343
C	3.81247	-2.20113	0.00000

C	-1.35407	-0.78177	0.00000
C	-1.53603	-1.96169	-0.74108
C	-2.46689	-0.34940	0.74108
C	-2.73789	-2.66464	-0.76343
C	-3.67659	-1.03876	0.76343
C	-3.81247	-2.20113	0.00000
F	1.82990	4.37778	1.50201
F	1.84831	1.68720	1.50447
F	-2.38532	0.75708	1.50447
F	0.00000	5.73679	0.00000
F	-1.82990	4.37778	-1.50201
F	-4.70622	-0.60415	1.50201
F	-1.84831	1.68720	-1.50447
F	-4.96821	-2.86840	0.00000
F	-2.87632	-3.77363	-1.50201
F	-0.53701	-2.44429	-1.50447
F	0.53701	-2.44429	1.50447
F	2.38532	0.75708	-1.50447
F	4.70622	-0.60415	-1.50201
F	2.87632	-3.77363	1.50201
F	4.96821	-2.86840	0.00000

34			
B(C ₆ F ₅) ₃ @ PBE-D3/def2-QZVP			
B	0.00000	0.00635	0.00000
C	0.00000	1.56961	0.00000
C	0.93055	2.31707	0.74104
C	-0.93055	2.31707	-0.74104
C	0.93831	3.70895	0.76319
C	-0.93831	3.70895	-0.76319
C	0.00000	4.40785	0.00000
C	1.35305	-0.77731	0.00205
C	1.53110	-1.95608	0.74519
C	2.46626	-0.35202	-0.74178
C	2.72873	-2.66529	0.76589
C	3.67187	-1.04795	-0.76549
C	3.80365	-2.20961	-0.00094
C	-1.35305	-0.77731	-0.00205
C	-1.53110	-1.95608	-0.74519

C	-2.46626	-0.35202	0.74178
C	-2.72873	-2.66530	-0.76589
C	-3.67187	-1.04795	0.76549
C	-3.80365	-2.20961	0.00094
F	1.82950	4.38315	1.50096
F	1.84863	1.69356	1.50323
F	-2.38951	0.75371	1.50607
F	0.00000	5.74158	0.00000
F	-1.82949	4.38315	-1.50096
F	-4.70147	-0.62124	1.50776
F	-1.84863	1.69356	-1.50323
F	-4.95445	-2.88387	0.00367
F	-2.86223	-3.77348	-1.50565
F	-0.53166	-2.43228	-1.51158
F	0.53166	-2.43228	1.51158
F	2.38951	0.75371	-1.50607
F	4.70147	-0.62124	-1.50776
F	2.86223	-3.77348	1.50565
F	4.95445	-2.88386	-0.00367

7.3.1.2 TMS-DCK·B



54

TMS-DCK·B @ PBE0-D3/def2-SVP

Si	-5.63918	-0.40254	-0.50607
N	-4.20971	-0.86709	-1.52509
C	-3.22272	-1.14610	-2.08352
C	-7.07688	-0.56476	-1.67662
H	-6.97029	0.10972	-2.53937
H	-8.00901	-0.30072	-1.15212
H	-7.17935	-1.59567	-2.04770
C	-5.25982	1.33434	0.03159
H	-5.16425	2.01430	-0.82777
H	-4.32441	1.35540	0.60953
H	-6.07044	1.70651	0.67836
C	-5.65733	-1.62683	0.89255
H	-5.67850	-2.66417	0.52675
H	-6.55515	-1.46589	1.51103
H	-4.77892	-1.48722	1.53910
C	-2.01840	-1.44366	-2.68467
C	-1.94466	-2.15321	-3.91319
C	-0.90026	-0.99141	-1.97449
N	-1.89693	-2.73437	-4.91586
N	-0.08856	-0.55519	-1.28058
B	0.88758	0.00632	-0.20908
C	0.98714	1.62545	-0.34209
C	0.41809	2.41319	-1.33814
F	-0.24427	1.86670	-2.36043
C	0.49753	3.80614	-1.33925
F	-0.06827	4.51062	-2.30747
C	1.17510	4.45511	-0.31349
F	1.25991	5.77334	-0.30135
C	1.76858	3.70470	0.69936
F	2.42401	4.31224	1.67441
C	1.65916	2.31926	0.66466
F	2.25826	1.63908	1.63971
C	2.26611	-0.81994	-0.46844
C	3.49053	-0.26018	-0.82693

F	3.63383	1.05016	-0.98959
C	4.63539	-1.03025	-1.03995
F	5.77808	-0.45383	-1.37362
C	4.56967	-2.41324	-0.91223
F	5.64448	-3.15176	-1.11649
C	3.36087	-3.01538	-0.56985
F	3.28531	-4.33063	-0.44856
C	2.24610	-2.21161	-0.36424
F	1.10862	-2.83009	-0.03722
C	0.13448	-0.33272	1.21385
C	0.76230	-0.86539	2.33997
F	2.05104	-1.16941	2.32502
C	0.08986	-1.10809	3.53888
F	0.72979	-1.61829	4.57595
C	-1.26586	-0.81253	3.64368
F	-1.91876	-1.04286	4.76774
C	-1.92493	-0.26729	2.54748
F	-3.22463	0.01832	2.62326
C	-1.21806	-0.03725	1.37329
F	-1.92014	0.50174	0.36130

54			
TMS-DCK·B @ PBE0-D3/def2-TZVP			
Si	-5.78900	-0.33337	-0.62117
N	-4.33711	-0.75643	-1.59810
C	-3.33148	-1.13935	-2.03374
C	-7.19644	-0.52687	-1.81040
H	-7.09449	0.14988	-2.66109
H	-8.13738	-0.29432	-1.30444
H	-7.26321	-1.54992	-2.18652
C	-5.47042	1.40777	-0.08244
H	-5.36602	2.07950	-0.93669
H	-4.56314	1.46666	0.52256
H	-6.30656	1.76038	0.52771
C	-5.81639	-1.55074	0.77365
H	-5.85965	-2.57926	0.40968
H	-6.69918	-1.37610	1.39535
H	-4.93580	-1.43660	1.40897
C	-2.11998	-1.55495	-2.51617

C	-2.02538	-2.48104	-3.57978
C	-1.01353	-1.03353	-1.85124
N	-1.96063	-3.23864	-4.44538
N	-0.18614	-0.55376	-1.22129
B	0.81902	0.01417	-0.17274
C	0.89455	1.63111	-0.31894
C	0.29282	2.39987	-1.30242
F	-0.36180	1.83423	-2.32534
C	0.31893	3.78632	-1.30349
F	-0.29166	4.46960	-2.26479
C	0.98133	4.45795	-0.29378
F	1.01500	5.78130	-0.28059
C	1.61186	3.73154	0.70330
F	2.26072	4.36568	1.67057
C	1.55371	2.35065	0.67029
F	2.18812	1.69478	1.64386
C	2.18394	-0.81503	-0.48055
C	3.40431	-0.26455	-0.84494
F	3.56647	1.05318	-0.94799
C	4.52472	-1.03403	-1.12700
F	5.67068	-0.45966	-1.46680
C	4.44462	-2.41229	-1.06399
F	5.50183	-3.15651	-1.34343
C	3.24415	-3.00669	-0.71369
F	3.15380	-4.32818	-0.65036
C	2.15485	-2.20412	-0.43526
F	1.02058	-2.83133	-0.09854
C	0.09735	-0.33245	1.26187
C	0.71940	-0.92376	2.35280
F	2.00870	-1.24165	2.31491
C	0.05616	-1.21932	3.53571
F	0.69544	-1.80139	4.53985
C	-1.28659	-0.91283	3.66598
F	-1.93962	-1.20192	4.78006
C	-1.93981	-0.29804	2.61329
F	-3.23340	0.01056	2.71882
C	-1.24051	-0.01764	1.45494
F	-1.94048	0.59043	0.47884

54

TMS-DCK·B @ PBE-D3/def2-TZVP

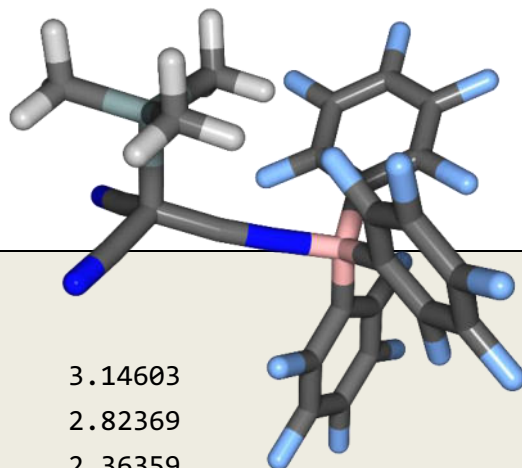
Si	-5.90690	-0.32374	-0.43643
N	-4.48595	-0.81813	-1.43420
C	-3.48952	-1.14935	-1.96031
C	-7.35203	-0.51702	-1.59906
H	-7.24498	0.12847	-2.48168
H	-8.27986	-0.23257	-1.08038
H	-7.46029	-1.55705	-1.93704
C	-5.52613	1.43539	0.03999
H	-5.42599	2.08028	-0.84379
H	-4.59581	1.48810	0.62255
H	-6.34184	1.83149	0.66368
C	-5.93947	-1.49649	1.01065
H	-6.02177	-2.54233	0.68397
H	-6.80800	-1.27042	1.64791
H	-5.03576	-1.38456	1.62565
C	-2.28926	-1.50158	-2.53469
C	-2.22894	-2.32380	-3.68960
C	-1.16221	-1.00018	-1.87781
N	-2.19135	-2.99959	-4.63975
N	-0.32246	-0.51506	-1.24124
B	0.70951	0.01630	-0.20579
C	0.83824	1.63950	-0.32643
C	0.26241	2.44894	-1.30708
F	-0.43332	1.91246	-2.34198
C	0.35939	3.84305	-1.30471
F	-0.22395	4.57111	-2.27326
C	1.06534	4.48192	-0.28777
F	1.16892	5.81844	-0.27002
C	1.66678	3.71423	0.71057
F	2.36011	4.31667	1.69014
C	1.54106	2.32741	0.66896
F	2.16637	1.63117	1.64527
C	2.05788	-0.84187	-0.54693
C	3.27999	-0.30500	-0.96247
F	3.45157	1.02595	-1.10675
C	4.39651	-1.09348	-1.25782
F	5.54937	-0.52579	-1.64669
C	4.30903	-2.48061	-1.15949
F	5.36861	-3.24783	-1.44649

C	3.10306	-3.06340	-0.76754
F	3.00334	-4.39934	-0.67363
C	2.01799	-2.23984	-0.47944
F	0.87197	-2.86174	-0.10359
C	0.00694	-0.32176	1.24972
C	0.65467	-0.90482	2.34364
F	1.95035	-1.26250	2.27348
C	0.02319	-1.14386	3.56835
F	0.69207	-1.71083	4.58340
C	-1.31569	-0.79353	3.73777
F	-1.93902	-1.02196	4.90180
C	-1.99698	-0.19734	2.67827
F	-3.29499	0.15185	2.82068
C	-1.32638	0.02897	1.47921
F	-2.05634	0.63473	0.49738

54			
TMS-DCK·B @ PBE-D3/def2-QZVP			
Si	-5.44906	0.43710	-1.25187
N	-4.21928	-0.62302	-2.04729
C	-3.32294	-1.35298	-2.25210
C	-6.79616	0.62917	-2.52397
H	-6.41425	1.09498	-3.44138
H	-7.59279	1.27174	-2.12366
H	-7.24479	-0.33822	-2.78452
C	-4.48993	1.99450	-0.90358
H	-4.07703	2.43325	-1.82062
H	-3.66295	1.79428	-0.21026
H	-5.15441	2.73568	-0.43700
C	-5.97980	-0.47431	0.28324
H	-6.43322	-1.44431	0.04152
H	-6.72706	0.12041	0.82799
H	-5.12725	-0.64094	0.95488
C	-2.20067	-2.12648	-2.44744
C	-2.20736	-3.30324	-3.23690
C	-1.08753	-1.63211	-1.76342
N	-2.22301	-4.26768	-3.89111
N	-0.29860	-1.05665	-1.13812
B	0.61933	-0.30567	-0.13851

C	0.37823	1.30763	-0.31504
C	-0.46018	1.94188	-1.23252
F	-1.12058	1.24221	-2.19446
C	-0.69307	3.31909	-1.23791
F	-1.52802	3.86640	-2.14185
C	-0.06280	4.12883	-0.29744
F	-0.27435	5.45185	-0.28940
C	0.79383	3.54301	0.63542
F	1.41764	4.31034	1.54206
C	0.99050	2.16413	0.60757
F	1.83768	1.65440	1.52646
C	2.11255	-0.86049	-0.49837
C	3.17256	-0.09632	-0.99237
F	3.04210	1.23010	-1.20843
C	4.42353	-0.63938	-1.29875
F	5.41204	0.14227	-1.76141
C	4.64350	-2.00488	-1.13217
F	5.83557	-2.53922	-1.42536
C	3.60600	-2.81244	-0.66518
F	3.80198	-4.13102	-0.50859
C	2.37736	-2.22864	-0.36921
F	1.40301	-3.05914	0.07522
C	0.04700	-0.70187	1.35664
C	0.82851	-1.07833	2.45305
F	2.16646	-1.18478	2.34801
C	0.29256	-1.35343	3.71458
F	1.08950	-1.71144	4.73204
C	-1.08242	-1.25378	3.92119
F	-1.61107	-1.51537	5.12345
C	-1.90027	-0.87050	2.85973
F	-3.23185	-0.75837	3.03756
C	-1.32097	-0.60141	1.62330
F	-2.18389	-0.20590	0.63976

7.3.1.3 TMS-TCM·B



54

TMS-TCM·B @ PBE0-D3/def2-SVP

N	3.14887	2.61690	3.14603
C	2.93504	1.52687	2.82369
C	2.74540	0.15711	2.36359
C	2.88241	-0.83824	3.41616
C	1.51895	0.03304	1.61081
N	3.06223	-1.65453	4.21575
N	0.60370	0.00099	0.92073
B	-0.61580	0.02410	-0.08311
C	-0.78220	-1.54093	-0.50425
C	0.32855	-2.25656	-0.94275
F	1.52037	-1.64229	-1.03717
C	0.29741	-3.59925	-1.29693
F	1.39972	-4.22434	-1.68036
C	-0.91755	-4.27728	-1.24175
F	-0.98337	-5.55147	-1.57564
C	-2.06201	-3.59852	-0.83263
F	-3.21912	-4.23383	-0.78886
C	-1.98050	-2.25177	-0.47585
F	-3.11634	-1.66945	-0.11534
C	-0.10290	0.96008	-1.31467
C	-0.42425	0.68274	-2.64342
F	-1.20999	-0.34269	-2.95163
C	0.02977	1.45762	-3.70897
F	-0.30082	1.15269	-4.95144
C	0.83599	2.56509	-3.45926
F	1.28219	3.30212	-4.45839
C	1.16495	2.88859	-2.14674
F	1.93946	3.93039	-1.88941
C	0.67696	2.09681	-1.11170
F	1.01249	2.47704	0.12759
C	-1.85182	0.64206	0.76552
C	-2.72263	1.61340	0.27630
F	-2.58416	2.10495	-0.95046
C	-3.78898	2.11088	1.02544

F	-4.59070	3.03367	0.52253
C	-4.01084	1.62689	2.31085
F	-5.01539	2.08955	3.02990
C	-3.16873	0.64818	2.83422
F	-3.37688	0.17595	4.05139
C	-2.11873	0.17899	2.05346
F	-1.35312	-0.78128	2.58050
Si	4.28831	-0.19555	1.03543
C	4.24313	-2.02643	0.71685
H	4.32345	-2.60357	1.65004
H	5.10957	-2.28649	0.08649
H	3.33750	-2.32917	0.17321
C	3.86627	0.86179	-0.43535
H	3.01109	0.44617	-0.98909
H	4.73034	0.88048	-1.11908
H	3.63767	1.90072	-0.15374
C	5.77999	0.35470	2.00133
H	5.74319	1.42752	2.24066
H	6.68115	0.17016	1.39422
H	5.88413	-0.21625	2.93666

54			
TMS-TCM·B @ PBE0-D3/def2-TZVP			
N	2.91311	2.30882	3.51104
C	2.84124	1.27146	3.02260
C	2.82373	-0.01427	2.34696
C	3.04349	-1.14165	3.23300
C	1.63468	-0.15305	1.54584
N	3.29139	-2.04725	3.89502
N	0.73075	-0.19689	0.85394
B	-0.51380	-0.14395	-0.13526
C	-0.80658	-1.69874	-0.49409
C	0.22764	-2.53250	-0.89387
F	1.46528	-2.02675	-1.03612
C	0.07256	-3.87413	-1.18092
F	1.10626	-4.61848	-1.55041
C	-1.18850	-4.43823	-1.08297
F	-1.36757	-5.71976	-1.35194
C	-2.25736	-3.64581	-0.70658

F	-3.46769	-4.17602	-0.61518
C	-2.05453	-2.30241	-0.42480
F	-3.14052	-1.60790	-0.09313
C	0.04160	0.77055	-1.36158
C	-0.05332	0.44433	-2.70696
F	-0.60516	-0.70201	-3.09983
C	0.39263	1.28243	-3.71905
F	0.27289	0.92725	-4.99002
C	0.96365	2.50122	-3.39933
F	1.40227	3.30743	-4.35063
C	1.07485	2.87007	-2.06984
F	1.61571	4.03744	-1.74748
C	0.61558	2.00705	-1.09382
F	0.74124	2.42388	0.17416
C	-1.67821	0.58235	0.73082
C	-2.48565	1.59933	0.24273
F	-2.37373	2.02463	-1.01615
C	-3.46039	2.22108	1.00622
F	-4.19267	3.19910	0.49349
C	-3.66877	1.81704	2.31226
F	-4.59935	2.39942	3.04835
C	-2.89870	0.79271	2.83721
F	-3.09210	0.38920	4.08523
C	-1.93585	0.20088	2.04084
F	-1.24238	-0.80688	2.58850
Si	4.41662	0.01423	1.05839
C	4.53512	-1.71755	0.41720
H	4.74669	-2.42842	1.21812
H	5.35945	-1.76469	-0.30094
H	3.62811	-2.03044	-0.10279
C	3.94132	1.27218	-0.21427
H	3.13582	0.90840	-0.85590
H	4.80650	1.47348	-0.85252
H	3.63280	2.21844	0.23561
C	5.81920	0.51261	2.16025
H	5.68242	1.51789	2.56234
H	6.74473	0.50362	1.57721
H	5.94298	-0.18599	2.99067

54

TMS-TCM·B @ PBE-D3/def2-TZVP

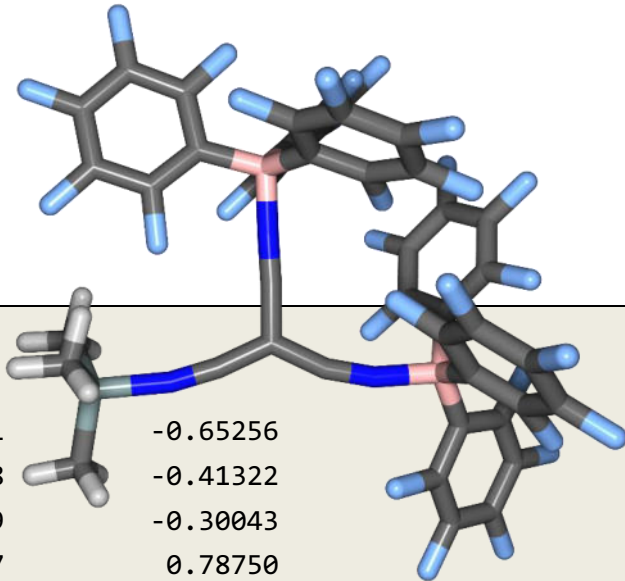
N	3.19155	2.60942	3.20789
C	2.99063	1.51610	2.86560
C	2.82336	0.15117	2.38013
C	2.92962	-0.86044	3.42260
C	1.63178	0.02324	1.57584
N	3.09289	-1.69161	4.21965
N	0.72636	-0.02055	0.86242
B	-0.51995	-0.01037	-0.11296
C	-0.71370	-1.58386	-0.50924
C	0.37290	-2.32796	-0.97522
F	1.58844	-1.72593	-1.12254
C	0.30696	-3.67254	-1.32833
F	1.39764	-4.32897	-1.75957
C	-0.91733	-4.33487	-1.23179
F	-1.01385	-5.62750	-1.56471
C	-2.03843	-3.63339	-0.79007
F	-3.22126	-4.25913	-0.70504
C	-1.92135	-2.28481	-0.43983
F	-3.05981	-1.67837	-0.04786
C	-0.03445	0.92668	-1.36170
C	-0.28132	0.61858	-2.70356
F	-0.98489	-0.48151	-3.04485
C	0.14460	1.42372	-3.76266
F	-0.12287	1.08197	-5.03199
C	0.85060	2.59685	-3.49737
F	1.27139	3.37588	-4.50161
C	1.10654	2.95379	-2.17366
F	1.78134	4.08249	-1.89988
C	0.65225	2.12616	-1.14825
F	0.90577	2.55047	0.11791
C	-1.72851	0.62802	0.77423
C	-2.61526	1.60269	0.30736
F	-2.52575	2.08005	-0.95299
C	-3.65403	2.12146	1.08475
F	-4.48090	3.05326	0.58638
C	-3.83551	1.66288	2.38880
F	-4.82461	2.15180	3.14668
C	-2.97961	0.68385	2.89529
F	-3.15115	0.22322	4.14415

C	-1.96136	0.19140	2.08270
F	-1.18354	-0.78706	2.61476
Si	4.42922	-0.17863	1.11136
C	4.37190	-2.00206	0.74083
H	4.48145	-2.60192	1.65462
H	5.21254	-2.24712	0.07287
H	3.44696	-2.29268	0.22569
C	4.08001	0.93186	-0.34373
H	3.21191	0.58397	-0.92095
H	4.95267	0.92363	-1.01471
H	3.90706	1.97175	-0.03227
C	5.88654	0.32975	2.15538
H	5.85647	1.39742	2.41037
H	6.81001	0.13912	1.58707
H	5.93756	-0.25661	3.08364

54			
TMS-TCM·B @ PBE-D3/def2-QZVP			
N	3.18345	2.59665	3.21774
C	2.98470	1.50553	2.87059
C	2.82421	0.14347	2.37630
C	2.93436	-0.87398	3.41214
C	1.63395	0.01445	1.57090
N	3.10462	-1.70969	4.20149
N	0.72888	-0.03109	0.85856
B	-0.51860	-0.01947	-0.11384
C	-0.71975	-1.59269	-0.50890
C	0.36318	-2.34375	-0.97117
F	1.58144	-1.74876	-1.11770
C	0.28942	-3.68765	-1.32367
F	1.37610	-4.35069	-1.75390
C	-0.93842	-4.34270	-1.22863
F	-1.04192	-5.63447	-1.56067
C	-2.05567	-3.63426	-0.78972
F	-3.24203	-4.25268	-0.70602
C	-1.93136	-2.28636	-0.44100
F	-3.06663	-1.67342	-0.05117
C	-0.03188	0.91893	-1.36179
C	-0.26259	0.60872	-2.70556

F	-0.94857	-0.49946	-3.05450
C	0.16368	1.41946	-3.75976
F	-0.08685	1.07494	-5.03140
C	0.85227	2.60075	-3.48747
F	1.27317	3.38495	-4.48691
C	1.09084	2.96014	-2.16154
F	1.74716	4.09777	-1.88173
C	0.63858	2.12595	-1.14117
F	0.87486	2.55065	0.12748
C	-1.72544	0.62396	0.77341
C	-2.61654	1.59068	0.29918
F	-2.53411	2.05250	-0.96704
C	-3.65216	2.11693	1.07474
F	-4.48246	3.04112	0.56903
C	-3.82731	1.67381	2.38457
F	-4.81355	2.16995	3.14057
C	-2.96804	0.70206	2.89785
F	-3.13350	0.25541	4.15228
C	-1.95260	0.20168	2.08705
F	-1.17209	-0.76951	2.62731
Si	4.43478	-0.17192	1.10836
C	4.38408	-1.99180	0.72567
H	4.49303	-2.59675	1.63465
H	5.22600	-2.23054	0.05920
H	3.46196	-2.28137	0.20770
C	4.08436	0.94794	-0.33794
H	3.21320	0.61021	-0.91421
H	4.95316	0.94046	-1.01184
H	3.91870	1.98539	-0.01882
C	5.88666	0.33557	2.15843
H	5.85051	1.39993	2.42092
H	6.81161	0.15424	1.59201
H	5.93862	-0.25642	3.08154

7.3.1.4 TMS-DCK·2B



88

TMS-DCK·2B @ PBE0-D3/def2-SVP

Si	-2.57304	5.95471	-0.65256
N	-1.28713	4.66738	-0.41322
C	-0.65765	3.69399	-0.30043
C	-3.71344	5.68507	0.78750
H	-4.19079	4.69713	0.70603
H	-4.51090	6.44538	0.76862
H	-3.19245	5.75838	1.75331
C	-3.34361	5.50740	-2.28166
H	-3.81907	4.51761	-2.20866
H	-2.61140	5.49935	-3.10242
H	-4.12835	6.24007	-2.53009
C	-1.61236	7.54463	-0.62998
H	-1.09429	7.68893	0.32994
H	-2.30394	8.39057	-0.77085
H	-0.86913	7.57934	-1.44066
C	-0.09045	2.44274	-0.16192
C	-1.00893	1.38287	-0.07436
C	1.26452	2.08144	-0.14169
N	-1.80973	0.55989	-0.02453
N	2.25428	1.49543	-0.09026
B	3.37839	0.39499	0.01375
C	3.59084	-0.11686	-1.51891
C	2.48857	-0.43401	-2.31134
F	1.24709	-0.25296	-1.83659
C	2.58142	-0.97532	-3.58706
F	1.49136	-1.27430	-4.27735
C	3.84288	-1.20610	-4.12818
F	3.96470	-1.71396	-5.33972
C	4.97496	-0.89322	-3.38137
F	6.17595	-1.11057	-3.88937
C	4.83396	-0.36137	-2.09928
F	5.95935	-0.12038	-1.43659

C	2.64558	-0.73508	0.94888
C	2.69722	-2.10238	0.67310
F	3.41638	-2.56908	-0.33978
C	2.01469	-3.05383	1.42902
F	2.07970	-4.33405	1.11133
C	1.25496	-2.64854	2.52120
F	0.58693	-3.53445	3.23775
C	1.19855	-1.29868	2.85005
F	0.48752	-0.89684	3.89449
C	1.89784	-0.38114	2.07237
F	1.81043	0.90069	2.45018
C	4.66696	1.09090	0.70271
C	5.50258	0.41846	1.59203
F	5.27594	-0.85086	1.90905
C	6.62020	1.01614	2.17208
F	7.38536	0.34179	3.01320
C	6.93575	2.33403	1.85368
F	7.99146	2.91391	2.39447
C	6.13394	3.03669	0.95857
F	6.42869	4.28874	0.64437
C	5.02877	2.40118	0.40116
F	4.30341	3.10946	-0.47172
B	-2.86691	-0.58676	-0.01613
C	-4.32626	0.10615	-0.23404
C	-4.59954	1.44584	-0.48610
F	-3.61641	2.35274	-0.65441
C	-5.88951	1.95947	-0.58483
F	-6.07204	3.25741	-0.81372
C	-6.97921	1.11080	-0.43532
F	-8.20919	1.58020	-0.52760
C	-6.75590	-0.24381	-0.19321
F	-7.78135	-1.06458	-0.05846
C	-5.44874	-0.71164	-0.09381
F	-5.28414	-2.00916	0.12633
C	-2.76541	-1.22777	1.47963
C	-2.63948	-2.58709	1.76020
F	-2.64851	-3.48974	0.78738
C	-2.48162	-3.07416	3.05680
F	-2.34567	-4.36950	3.27465
C	-2.47103	-2.18734	4.12893
F	-2.31656	-2.63572	5.35975
C	-2.61976	-0.82365	3.89483

F	-2.61056	0.03065	4.90510
C	-2.76832	-0.37910	2.58565
F	-2.90120	0.94245	2.40844
C	-2.32881	-1.53720	-1.22486
C	-2.99593	-1.83261	-2.41043
F	-4.23453	-1.40154	-2.63232
C	-2.40769	-2.57803	-3.43434
F	-3.07849	-2.83327	-4.54585
C	-1.10072	-3.03687	-3.29571
F	-0.53036	-3.72016	-4.26800
C	-0.39997	-2.76364	-2.12407
F	0.85216	-3.16818	-1.98029
C	-1.02695	-2.02747	-1.12980
F	-0.31336	-1.76075	-0.03312

88			
TMS-DCK·2B @ PBE0-D3/def2-TZVP			
Si	-1.94719	6.17550	-1.08036
N	-0.99581	4.70840	-0.59039
C	-0.54234	3.66492	-0.38086
C	-3.43106	6.09131	0.01928
H	-3.98998	5.16680	-0.14348
H	-4.09784	6.92842	-0.20626
H	-3.15477	6.15403	1.07361
C	-2.32387	5.89729	-2.87058
H	-2.90391	4.98206	-3.00881
H	-1.41421	5.83049	-3.47070
H	-2.91946	6.73068	-3.25369
C	-0.79681	7.58531	-0.74764
H	-1.28745	8.52416	-1.01870
H	-0.52592	7.64092	0.30857
H	0.11794	7.50450	-1.33854
C	-0.12361	2.38179	-0.13504
C	-1.11294	1.39503	-0.08086
C	1.20002	1.95655	-0.01970
N	-1.93955	0.60823	-0.05079
N	2.19531	1.40264	0.07933
B	3.36834	0.33999	0.09227
C	3.63431	0.00127	-1.47762

C	2.58246	-0.17993	-2.36740
F	1.31176	-0.08849	-1.94241
C	2.74314	-0.49023	-3.70339
F	1.68720	-0.64764	-4.49175
C	4.02214	-0.64493	-4.20927
F	4.20600	-0.93991	-5.48516
C	5.10482	-0.49073	-3.36257
F	6.33405	-0.64762	-3.83327
C	4.89677	-0.17646	-2.02723
F	5.99275	-0.07977	-1.27617
C	2.66074	-0.86784	0.93291
C	2.51484	-2.17436	0.48545
F	3.01156	-2.56561	-0.68569
C	1.85375	-3.15121	1.21488
F	1.72292	-4.37712	0.73210
C	1.32011	-2.84041	2.45143
F	0.68643	-3.76186	3.15704
C	1.45538	-1.55450	2.94646
F	0.95778	-1.24675	4.13762
C	2.11424	-0.60793	2.18471
F	2.21255	0.62068	2.71081
C	4.61374	1.03832	0.85750
C	5.46330	0.34559	1.70779
F	5.29583	-0.95916	1.91546
C	6.53023	0.94073	2.36141
F	7.31327	0.23129	3.16181
C	6.78248	2.28814	2.16994
F	7.79259	2.87655	2.79052
C	5.96923	3.01520	1.31888
F	6.20634	4.30583	1.11620
C	4.91669	2.37992	0.68418
F	4.17568	3.13649	-0.14156
B	-3.03411	-0.50854	-0.03123
C	-4.48175	0.23726	-0.01799
C	-4.73461	1.56727	-0.31167
F	-3.75559	2.39239	-0.73626
C	-5.98618	2.15039	-0.20996
F	-6.15143	3.44170	-0.49201
C	-7.06595	1.38479	0.18591
F	-8.26850	1.92512	0.29158
C	-6.87096	0.04200	0.46194
F	-7.89724	-0.71290	0.82107

C	-5.60147	-0.49760	0.35399
F	-5.48603	-1.79937	0.60252
C	-2.77866	-1.28096	1.38280
C	-2.75755	-2.66136	1.52571
F	-3.00266	-3.45634	0.48671
C	-2.49446	-3.29113	2.73113
F	-2.47641	-4.61275	2.81046
C	-2.24373	-2.53166	3.86082
F	-1.97726	-3.11799	5.01379
C	-2.27813	-1.15155	3.77178
F	-2.04807	-0.41038	4.84705
C	-2.55256	-0.56368	2.54971
F	-2.58980	0.77869	2.53199
C	-2.67925	-1.37012	-1.36456
C	-3.50339	-1.54215	-2.46582
F	-4.73241	-1.02363	-2.49745
C	-3.11259	-2.25028	-3.59354
F	-3.93603	-2.38568	-4.62457
C	-1.84966	-2.81063	-3.65083
F	-1.46987	-3.48415	-4.72295
C	-0.98748	-2.65581	-2.57758
F	0.22838	-3.17971	-2.62038
C	-1.41891	-1.94617	-1.47392
F	-0.55182	-1.82123	-0.46282

88			
TMS-DCK·2B @ PBE-D3/def2-TZVP			
Si	-1.76048	6.36925	-0.52007
N	-0.84116	4.79943	-0.56595
C	-0.40251	3.71630	-0.48585
C	-2.16195	6.62764	1.27926
H	-2.76024	5.79528	1.67570
H	-2.75026	7.55057	1.39637
H	-1.25255	6.72748	1.88786
C	-3.24265	6.01178	-1.58728
H	-3.81832	5.15601	-1.20668
H	-2.95069	5.80090	-2.62518
H	-3.90499	6.89091	-1.59073
C	-0.56229	7.60891	-1.22396

H	0.35174	7.67579	-0.61767
H	-1.03199	8.60414	-1.23431
H	-0.28258	7.35669	-2.25598
C	-0.01427	2.39606	-0.40291
C	-1.03837	1.43879	-0.34656
C	1.30413	1.92857	-0.32899
N	-1.90656	0.67622	-0.29614
N	2.29326	1.33377	-0.23800
B	3.45992	0.29169	-0.05989
C	3.82809	-0.18458	-1.57881
C	2.81696	-0.53025	-2.48240
F	1.51234	-0.46526	-2.10121
C	3.05014	-0.97883	-3.77949
F	2.02974	-1.30166	-4.59190
C	4.36595	-1.09623	-4.22811
F	4.62131	-1.52232	-5.47167
C	5.41122	-0.76522	-3.36707
F	6.68034	-0.87855	-3.78927
C	5.12896	-0.32019	-2.07240
F	6.20081	-0.04535	-1.29870
C	2.71708	-0.86396	0.84119
C	2.74571	-2.23178	0.54798
F	3.46533	-2.70682	-0.48892
C	2.05841	-3.18780	1.29991
F	2.10839	-4.48436	0.96306
C	1.30471	-2.78918	2.40255
F	0.62317	-3.68966	3.12174
C	1.26711	-1.43914	2.74864
F	0.55582	-1.03918	3.81777
C	1.97077	-0.51995	1.97414
F	1.90027	0.77799	2.37699
C	4.65322	1.06711	0.72949
C	5.43365	0.46263	1.71875
F	5.24416	-0.83109	2.05236
C	6.46073	1.12876	2.39091
F	7.18212	0.50231	3.33323
C	6.74202	2.45769	2.07474
F	7.72239	3.11237	2.71155
C	5.99719	3.09738	1.08412
F	6.26430	4.37572	0.76332
C	4.98445	2.39184	0.43667
F	4.31388	3.05894	-0.54128

B	-2.99672	-0.43247	-0.18596
C	-4.45738	0.27010	-0.39975
C	-4.71623	1.60278	-0.71875
F	-3.70429	2.48509	-0.97343
C	-6.00138	2.14011	-0.80366
F	-6.17851	3.44267	-1.10546
C	-7.10499	1.32370	-0.57043
F	-8.34617	1.82135	-0.65064
C	-6.89947	-0.02085	-0.25546
F	-7.95199	-0.82243	-0.03778
C	-5.59702	-0.51169	-0.17621
F	-5.45589	-1.82081	0.11391
C	-2.88940	-0.97081	1.35988
C	-2.85509	-2.31569	1.74159
F	-2.92438	-3.30006	0.82275
C	-2.75653	-2.72628	3.07346
F	-2.71882	-4.02999	3.38472
C	-2.69600	-1.77179	4.08827
F	-2.59339	-2.14981	5.36790
C	-2.74477	-0.41815	3.75640
F	-2.68904	0.51395	4.72277
C	-2.84588	-0.05455	2.41542
F	-2.90132	1.28179	2.15622
C	-2.51629	-1.48998	-1.33646
C	-3.22848	-1.84165	-2.48560
F	-4.45726	-1.33624	-2.73163
C	-2.72760	-2.72318	-3.44854
F	-3.45698	-3.03602	-4.53160
C	-1.45665	-3.27461	-3.29004
F	-0.96441	-4.11328	-4.20898
C	-0.70048	-2.93875	-2.16595
F	0.52710	-3.45450	-2.00162
C	-1.24232	-2.06154	-1.23171
F	-0.46410	-1.75732	-0.16352

88

TMS-DCK·2B @ PBE-D3/def2-QZVP

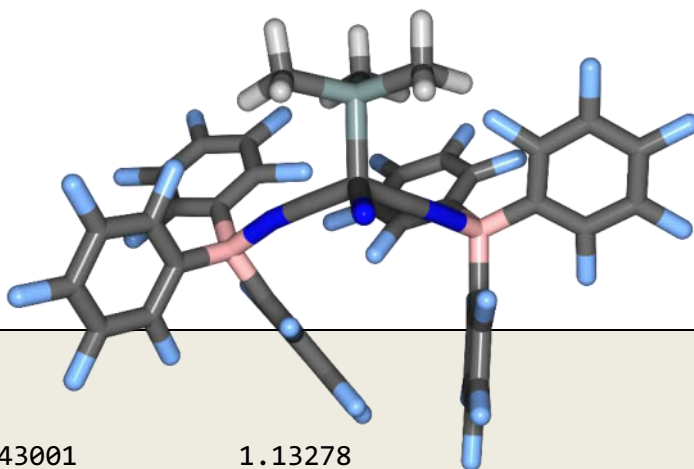
Si	-1.67428	6.34365	-0.89566
N	-0.83242	4.75258	-0.63780

C	-0.43182	3.65892	-0.52295
C	-3.37955	5.99014	-0.23960
H	-3.84983	5.14786	-0.76389
H	-4.01265	6.87704	-0.38611
H	-3.35697	5.76264	0.83373
C	-1.60231	6.63574	-2.73215
H	-2.11710	5.83811	-3.28306
H	-0.56681	6.69828	-3.09084
H	-2.09911	7.58632	-2.97334
C	-0.68231	7.55907	0.10487
H	-0.67964	7.29427	1.16984
H	-1.12383	8.56084	0.00617
H	0.35677	7.61564	-0.24446
C	-0.06930	2.33732	-0.37631
C	-1.10111	1.39784	-0.23730
C	1.24662	1.85918	-0.35210
N	-1.96695	0.63931	-0.13513
N	2.24488	1.27741	-0.29728
B	3.45068	0.27759	-0.16333
C	3.82464	-0.14074	-1.69810
C	2.82096	-0.48178	-2.61130
F	1.51775	-0.47927	-2.22277
C	3.06334	-0.86103	-3.92855
F	2.05099	-1.17698	-4.75301
C	4.37968	-0.91670	-4.38615
F	4.64252	-1.27624	-5.64862
C	5.41742	-0.59444	-3.51381
F	6.68762	-0.65042	-3.94309
C	5.12672	-0.21666	-2.20028
F	6.19272	0.05615	-1.41848
C	2.76473	-0.92537	0.72019
C	2.81870	-2.28232	0.38603
F	3.51481	-2.70797	-0.68719
C	2.18347	-3.27653	1.13352
F	2.25919	-4.56189	0.76157
C	1.45630	-2.92902	2.27039
F	0.82452	-3.86720	2.98544
C	1.39211	-1.59062	2.65448
F	0.70125	-1.23913	3.75265
C	2.04594	-0.63246	1.88443
F	1.95184	0.65219	2.32150
C	4.62326	1.08028	0.63283

C	5.44116	0.48107	1.59417
F	5.31004	-0.82810	1.89158
C	6.44811	1.16974	2.27303
F	7.20768	0.54731	3.18699
C	6.67084	2.51719	1.99223
F	7.63200	3.19294	2.63512
C	5.88800	3.15244	1.02928
F	6.09868	4.44882	0.74124
C	4.89689	2.42454	0.37399
F	4.18785	3.09145	-0.57667
B	-3.05563	-0.46547	0.01730
C	-4.51913	0.24593	-0.14999
C	-4.77483	1.55692	-0.55056
F	-3.76616	2.39288	-0.93644
C	-6.05281	2.11428	-0.59708
F	-6.22550	3.39441	-0.98293
C	-7.15367	1.34022	-0.24132
F	-8.38851	1.85666	-0.28361
C	-6.95238	0.01671	0.15296
F	-8.00387	-0.74606	0.48340
C	-5.65660	-0.49563	0.18988
F	-5.52489	-1.78712	0.55250
C	-2.88510	-0.99978	1.55929
C	-2.82921	-2.34297	1.94252
F	-2.93494	-3.32959	1.02995
C	-2.67695	-2.74966	3.27007
F	-2.62672	-4.05203	3.58347
C	-2.57964	-1.79248	4.27902
F	-2.42765	-2.16653	5.55445
C	-2.64699	-0.44044	3.94580
F	-2.55954	0.49412	4.90680
C	-2.80302	-0.08058	2.60935
F	-2.87599	1.25368	2.34889
C	-2.62987	-1.53296	-1.14601
C	-3.41393	-1.92264	-2.23437
F	-4.66379	-1.44058	-2.40686
C	-2.96855	-2.82260	-3.20693
F	-3.76452	-3.16909	-4.23069
C	-1.68456	-3.35808	-3.12006
F	-1.24569	-4.21629	-4.04737
C	-0.85866	-2.98515	-2.05884
F	0.38027	-3.48916	-1.96155

C	-1.34594	-2.08937	-1.11260
F	-0.50314	-1.75700	-0.10330

7.3.1.5 TMS-TCM·2B



88			
TMS-TCM·2B @ PBE0-D3/def2-SVP			
N	-2.03906	0.43001	1.13278
C	-1.16069	0.64394	1.83710
C	0.03061	0.91583	2.61039
C	0.00544	0.32302	3.93824
C	1.17456	0.53850	1.81115
N	-0.01718	-0.07242	5.02457
N	2.03457	0.29614	1.09344
B	3.13779	-0.06714	0.01401
C	4.53496	0.45817	0.64939
C	4.61498	1.67712	1.31710
F	3.52618	2.46227	1.40969
C	5.77376	2.16329	1.90748
F	5.77180	3.32072	2.55030
C	6.94181	1.41093	1.81044
F	8.05953	1.84766	2.35651
C	6.91982	0.19728	1.12934
F	8.02648	-0.51482	1.02310
C	5.72838	-0.25675	0.56160
F	5.78562	-1.41171	-0.08673
C	2.60641	0.74415	-1.29518
C	3.35193	1.66239	-2.03205
F	4.60068	1.96293	-1.69592
C	2.84401	2.30142	-3.16436
F	3.58407	3.16961	-3.83114
C	1.54950	2.02275	-3.59429
F	1.05950	2.62241	-4.66005
C	0.77909	1.09794	-2.89452
F	-0.44819	0.81384	-3.29911
C	1.31604	0.49933	-1.76317

F	0.53691	-0.36812	-1.10626
C	3.01724	-1.68060	-0.13634
C	3.04023	-2.33931	-1.36483
F	3.24115	-1.66770	-2.49439
C	2.85932	-3.71542	-1.48404
F	2.86958	-4.29267	-2.67116
C	2.67118	-4.48554	-0.34007
F	2.48919	-5.78647	-0.43987
C	2.67130	-3.87198	0.90903
F	2.49363	-4.59100	2.00266
C	2.85190	-2.49476	0.98261
F	2.84854	-1.95064	2.20635
Si	0.13014	2.97881	2.92554
C	1.58958	3.16064	4.05972
H	1.50507	2.53014	4.95698
H	1.63223	4.21116	4.39243
H	2.53279	2.94303	3.53749
C	0.38576	3.71193	1.24215
H	1.35962	3.41597	0.82397
H	0.39393	4.80917	1.35205
H	-0.40228	3.44825	0.52473
C	-1.52451	3.29257	3.71288
H	-2.36605	2.97923	3.07607
H	-1.63061	4.37421	3.89640
H	-1.60671	2.78001	4.68349
B	-3.13037	-0.09678	0.10924
C	-2.35912	-1.36653	-0.56104
C	-2.22454	-1.56470	-1.93465
F	-2.82885	-0.77007	-2.80786
C	-1.44972	-2.59189	-2.47456
F	-1.33411	-2.72484	-3.78312
C	-0.80074	-3.48357	-1.62730
F	-0.06413	-4.45967	-2.12342
C	-0.93456	-3.34102	-0.24868
F	-0.33366	-4.19094	0.56974
C	-1.70471	-2.29689	0.24774
F	-1.79202	-2.19693	1.58025
C	-4.40099	-0.44690	1.05414
C	-4.86388	0.49692	1.96766
F	-4.24230	1.68168	2.06746
C	-5.95739	0.28741	2.80027
F	-6.35057	1.21649	3.65573

C	-6.64072	-0.92357	2.71619
F	-7.68349	-1.14986	3.49110
C	-6.21816	-1.89300	1.81043
F	-6.86962	-3.03862	1.72490
C	-5.11443	-1.64181	0.99595
F	-4.77816	-2.59537	0.13780
C	-3.41364	1.12222	-0.92540
C	-4.65584	1.30921	-1.53101
F	-5.67532	0.50821	-1.24484
C	-4.88902	2.30103	-2.48238
F	-6.08289	2.43823	-3.03050
C	-3.85145	3.14772	-2.86710
F	-4.05965	4.08674	-3.76893
C	-2.59428	2.98902	-2.29344
F	-1.58406	3.76894	-2.64585
C	-2.41321	1.99053	-1.34555
F	-1.17060	1.87890	-0.84633

88			
TMS-TCM·2B @ PBE0-D3/def2-TZVP			
N	-1.97230	0.49819	1.13596
C	-1.09990	0.76903	1.81561
C	0.05866	1.10088	2.60899
C	-0.06524	0.67841	3.98940
C	1.22817	0.60862	1.92496
N	-0.17155	0.41982	5.10337
N	2.09595	0.30941	1.25073
B	3.15608	-0.02392	0.10759
C	4.61225	0.26213	0.76202
C	4.84483	1.38050	1.54729
F	3.84170	2.24647	1.78957
C	6.07289	1.70712	2.08852
F	6.21871	2.79578	2.83289
C	7.15829	0.88810	1.82813
F	8.34865	1.17709	2.32280
C	6.98396	-0.23226	1.03544
F	8.02015	-1.00948	0.76311
C	5.72968	-0.52580	0.52182
F	5.65590	-1.59999	-0.25969

C	2.73050	1.04048	-1.05329
C	3.61746	1.88734	-1.70557
F	4.92291	1.85477	-1.44843
C	3.21774	2.80418	-2.66759
F	4.10876	3.59110	-3.24962
C	1.88321	2.89792	-3.01870
F	1.48602	3.77426	-3.92292
C	0.96499	2.05998	-2.40855
F	-0.31835	2.13348	-2.73058
C	1.40634	1.16215	-1.45656
F	0.46514	0.38254	-0.90032
C	2.87803	-1.57937	-0.24856
C	2.74567	-2.07278	-1.53854
F	2.80230	-1.25919	-2.59217
C	2.58227	-3.42074	-1.81698
F	2.46383	-3.83943	-3.06695
C	2.55113	-4.33511	-0.77891
F	2.41962	-5.62376	-1.02796
C	2.66297	-3.88591	0.52661
F	2.62743	-4.75295	1.52639
C	2.82595	-2.53259	0.76001
F	2.96089	-2.15088	2.03784
Si	0.24129	3.17872	2.68220
C	1.52848	3.42492	3.98719
H	1.21135	3.04793	4.96044
H	1.70475	4.50112	4.08313
H	2.47981	2.96492	3.71293
C	0.78202	3.67924	0.98807
H	1.75695	3.26470	0.72691
H	0.87763	4.77005	0.98412
H	0.05291	3.41352	0.22225
C	-1.46988	3.69499	3.15324
H	-2.19419	3.47063	2.36803
H	-1.47179	4.77822	3.30837
H	-1.79745	3.22768	4.08430
B	-3.06725	-0.13135	0.18558
C	-2.26913	-1.44381	-0.35523
C	-1.91498	-1.69315	-1.67439
F	-2.15989	-0.81060	-2.63877
C	-1.28883	-2.86446	-2.07593
F	-0.99000	-3.06398	-3.35036
C	-0.97097	-3.82900	-1.13826

F	-0.39564	-4.95848	-1.51056
C	-1.25020	-3.59733	0.19828
F	-0.92168	-4.50048	1.11080
C	-1.88048	-2.42127	0.55389
F	-2.12718	-2.24453	1.85921
C	-4.34449	-0.43944	1.14896
C	-4.81189	0.53513	2.01939
F	-4.17268	1.71405	2.10075
C	-5.92239	0.37624	2.82788
F	-6.31138	1.33899	3.65303
C	-6.63402	-0.80940	2.76573
F	-7.70603	-0.98338	3.51913
C	-6.21446	-1.80739	1.90470
F	-6.88982	-2.94481	1.84137
C	-5.08989	-1.61040	1.11798
F	-4.75820	-2.61303	0.31085
C	-3.51297	0.95394	-0.93135
C	-4.49498	0.57681	-1.83914
F	-4.99535	-0.65671	-1.78349
C	-4.97771	1.40762	-2.83224
F	-5.89702	0.98173	-3.68500
C	-4.48108	2.69710	-2.93679
F	-4.93413	3.51427	-3.87193
C	-3.50890	3.12037	-2.05020
F	-3.01637	4.34937	-2.13983
C	-3.05325	2.25006	-1.07375
F	-2.11212	2.74414	-0.24811

88			
TMS-TCM·2B @ PBE-D3/def2-TZVP			
N	-2.09790	0.47636	1.06786
C	-1.18603	0.75535	1.71628
C	-0.01285	1.10935	2.48062
C	-0.10979	0.72586	3.88164
C	1.17283	0.63621	1.80512
N	-0.19671	0.49933	5.01890
N	2.08939	0.33200	1.17418
B	3.24611	-0.10239	0.18089
C	4.63451	0.36743	0.89658

C	4.74997	1.60056	1.54153
F	3.69178	2.46454	1.54872
C	5.90366	2.04736	2.17867
F	5.93605	3.24459	2.78847
C	7.03736	1.23433	2.16939
F	8.16247	1.63689	2.77076
C	6.98501	0.00228	1.51870
F	8.07332	-0.77925	1.49053
C	5.80024	-0.40641	0.89926
F	5.84716	-1.59593	0.26727
C	2.84639	0.71155	-1.18044
C	3.70654	1.54795	-1.89843
F	4.97292	1.76858	-1.48883
C	3.33077	2.18218	-3.08652
F	4.19503	2.97300	-3.73929
C	2.05026	1.98543	-3.60237
F	1.68174	2.58226	-4.74063
C	1.15742	1.15480	-2.92234
F	-0.06786	0.93836	-3.42228
C	1.57081	0.55434	-1.73623
F	0.66721	-0.24938	-1.11656
C	3.08175	-1.71986	0.06297
C	3.13666	-2.42905	-1.14073
F	3.35206	-1.79237	-2.31283
C	3.00851	-3.81767	-1.21195
F	3.06704	-4.44848	-2.39337
C	2.82106	-4.55407	-0.04252
F	2.68588	-5.88313	-0.09575
C	2.77189	-3.89063	1.18342
F	2.59359	-4.58559	2.31676
C	2.90744	-2.50421	1.20719
F	2.87529	-1.91279	2.43147
Si	0.09779	3.21345	2.49148
C	1.38146	3.55520	3.79314
H	1.09265	3.16299	4.77703
H	1.49107	4.64785	3.88122
H	2.36287	3.15003	3.51118
C	0.60990	3.67651	0.76602
H	1.59852	3.27237	0.50980
H	0.68063	4.77522	0.72193
H	-0.11840	3.35867	0.00926
C	-1.64305	3.68090	2.96015

H	-2.37429	3.40278	2.18871
H	-1.68596	4.77451	3.08275
H	-1.94692	3.22634	3.91347
B	-3.25579	-0.05765	0.12596
C	-2.46665	-1.20146	-0.73379
C	-2.41601	-1.26040	-2.12981
F	-3.09838	-0.38023	-2.89084
C	-1.67552	-2.22145	-2.82377
F	-1.65125	-2.22500	-4.16400
C	-0.95501	-3.18283	-2.11656
F	-0.23700	-4.10663	-2.76499
C	-0.99314	-3.17484	-0.72186
F	-0.31745	-4.10401	-0.02605
C	-1.73486	-2.19398	-0.07133
F	-1.71906	-2.22830	1.28799
C	-4.37573	-0.62718	1.16349
C	-4.76452	0.11585	2.28069
F	-4.19943	1.33404	2.51323
C	-5.72856	-0.30430	3.19433
F	-6.05556	0.45404	4.25297
C	-6.36062	-1.53176	2.99208
F	-7.29073	-1.96156	3.85271
C	-6.01786	-2.30410	1.88208
F	-6.63112	-3.47814	1.67489
C	-5.04248	-1.84410	0.99474
F	-4.78915	-2.62932	-0.07215
C	-3.75649	1.23749	-0.72895
C	-5.09751	1.50938	-1.01849
F	-6.07938	0.68087	-0.60872
C	-5.50649	2.62085	-1.76169
F	-6.80655	2.83377	-2.01037
C	-4.55526	3.51596	-2.25029
F	-4.93159	4.58667	-2.95891
C	-3.20397	3.27834	-1.99699
F	-2.26933	4.12249	-2.46654
C	-2.84548	2.15474	-1.25817
F	-1.50912	1.95524	-1.08265

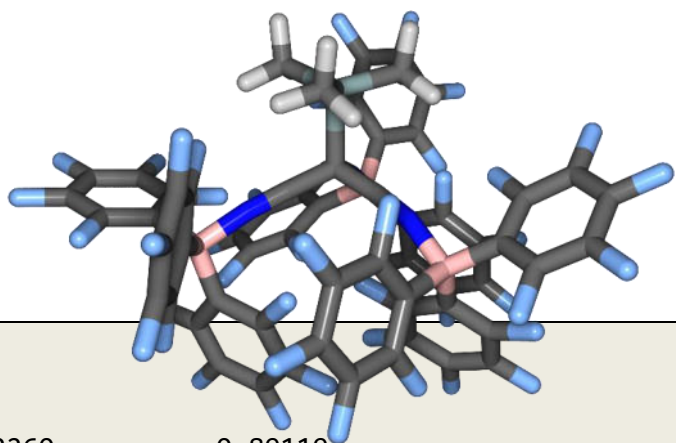
TMS-TCM·2B @ PBE-D3/def2-QZVP

N	-2.07804	0.47762	0.93464
C	-1.15939	0.80020	1.55056
C	-0.01925	1.26655	2.30232
C	-0.18202	1.10961	3.73974
C	1.19935	0.71185	1.76552
N	-0.31869	1.06674	4.89274
N	2.14004	0.32952	1.22092
B	3.34164	-0.19208	0.33468
C	4.68440	0.26206	1.14261
C	4.80841	1.54818	1.67281
F	3.80545	2.45588	1.48857
C	5.91926	2.00060	2.37761
F	5.96610	3.25196	2.86409
C	6.99575	1.13422	2.56843
F	8.07799	1.53960	3.24094
C	6.93135	-0.15595	2.04491
F	7.96489	-0.99190	2.21223
C	5.79154	-0.56736	1.34816
F	5.82551	-1.82022	0.85464
C	3.08317	0.58627	-1.08316
C	4.05697	1.29718	-1.79074
F	5.32017	1.39642	-1.32992
C	3.80335	1.91877	-3.01647
F	4.77489	2.58447	-3.65624
C	2.53168	1.84064	-3.58326
F	2.27686	2.43068	-4.75535
C	1.52884	1.13640	-2.91588
F	0.30198	1.04291	-3.44996
C	1.82689	0.53473	-1.69642
F	0.81074	-0.14375	-1.09884
C	3.11792	-1.80305	0.24262
C	3.29096	-2.54076	-0.93209
F	3.67790	-1.93863	-2.07799
C	3.11221	-3.92330	-0.99554
F	3.28836	-4.58153	-2.14963
C	2.74678	-4.62427	0.15261
F	2.56296	-5.94758	0.10613
C	2.57453	-3.93194	1.35074
F	2.23111	-4.59496	2.46492
C	2.76880	-2.55282	1.36925
F	2.61975	-1.93619	2.57139

Si	0.08466	3.35017	1.97473
C	1.25901	3.91811	3.29850
H	0.87173	3.72687	4.30637
H	1.39797	5.00384	3.18621
H	2.24627	3.45042	3.19360
C	0.73180	3.51967	0.24184
H	1.75648	3.14073	0.14279
H	0.74814	4.59187	-0.00611
H	0.08678	3.02441	-0.49311
C	-1.68836	3.86214	2.21772
H	-2.34477	3.48159	1.42462
H	-1.73720	4.96078	2.19345
H	-2.08167	3.53365	3.18874
B	-3.31253	-0.04592	0.09353
C	-2.61013	-1.05992	-0.97493
C	-2.82653	-1.02780	-2.35538
F	-3.69786	-0.15491	-2.90308
C	-2.18617	-1.89243	-3.24582
F	-2.42997	-1.81920	-4.56179
C	-1.28959	-2.84346	-2.76083
F	-0.66599	-3.67638	-3.60055
C	-1.05352	-2.92108	-1.38859
F	-0.19707	-3.83496	-0.90557
C	-1.71173	-2.03873	-0.53772
F	-1.43983	-2.16328	0.78808
C	-4.25819	-0.76931	1.20819
C	-4.53633	-0.14322	2.42625
F	-4.01930	1.08976	2.68588
C	-5.34579	-0.69467	3.41552
F	-5.57334	-0.04229	4.56580
C	-5.93063	-1.94133	3.19184
F	-6.71568	-2.49440	4.12266
C	-5.69560	-2.60046	1.98581
F	-6.26548	-3.79218	1.75902
C	-4.87345	-2.01036	1.02308
F	-4.72231	-2.69447	-0.12911
C	-3.96295	1.30637	-0.55169
C	-5.32682	1.61283	-0.54295
F	-6.23019	0.75825	-0.02397
C	-5.84436	2.79481	-1.08120
F	-7.16124	3.04044	-1.04488
C	-4.98486	3.72786	-1.65927

F	-5.46491	4.86728	-2.16941
C	-3.61716	3.45665	-1.70516
F	-2.77240	4.33820	-2.26665
C	-3.14966	2.26167	-1.16634
F	-1.81334	2.03031	-1.28171

7.3.1.6 TMS-TCM·3B



122

TMS-TCM·3B @ PBE0-D3/def2-SVP

N	1.80199	1.62260	-0.89119
C	1.01120	0.92946	-1.34208
C	-0.03237	0.07198	-1.85419
C	0.19393	-1.29157	-1.43681
C	-1.31252	0.51287	-1.35620
N	0.40200	-2.33117	-1.00743
N	-2.32679	0.79231	-0.90913
B	-3.66482	1.06563	-0.13239
C	-3.82502	-0.27065	0.78313
C	-3.56729	-1.54356	0.27284
F	-3.13191	-1.68801	-0.98953
C	-3.74105	-2.71297	1.00340
F	-3.45185	-3.89343	0.48128
C	-4.20946	-2.62205	2.31096
F	-4.36586	-3.71532	3.03173
C	-4.48063	-1.37455	2.86529
F	-4.91699	-1.28821	4.10630
C	-4.28259	-0.22612	2.09916
F	-4.58426	0.93030	2.67199
C	-4.78127	1.20421	-1.30550
C	-6.04553	0.62084	-1.24821
F	-6.42541	-0.08126	-0.18895
C	-6.97841	0.74943	-2.27745
F	-8.16431	0.17736	-2.18328
C	-6.65725	1.49129	-3.41103

F	-7.52911	1.61661	-4.39201
C	-5.40761	2.09942	-3.50316
F	-5.08561	2.80786	-4.57335
C	-4.51253	1.95167	-2.44998
F	-3.33213	2.58052	-2.57167
C	-3.34806	2.44351	0.67075
C	-4.26312	3.49345	0.74785
F	-5.47997	3.37404	0.22874
C	-3.96873	4.70624	1.36761
F	-4.86729	5.67309	1.41231
C	-2.71557	4.89662	1.94309
F	-2.41660	6.04226	2.52068
C	-1.78162	3.86614	1.90688
F	-0.58520	4.04397	2.44340
C	-2.11764	2.66557	1.29117
F	-1.17986	1.71014	1.29261
Si	-0.05626	0.11940	-3.93183
C	-1.45189	-1.05825	-4.27868
H	-1.29364	-2.04824	-3.82227
H	-1.53927	-1.20363	-5.36770
H	-2.41436	-0.66221	-3.91908
C	-0.40502	1.90889	-4.27492
H	-1.38164	2.22402	-3.87662
H	-0.42357	2.06520	-5.36607
H	0.38354	2.55895	-3.86447
C	1.64961	-0.46874	-4.35758
H	2.41343	0.27094	-4.07279
H	1.71239	-0.60803	-5.44937
H	1.89640	-1.43135	-3.88480
B	2.86619	2.49430	-0.10618
C	2.53876	2.08415	1.43343
C	2.20877	2.97962	2.44902
F	2.24521	4.29030	2.25144
C	1.81759	2.55917	3.72068
F	1.48847	3.44395	4.64270
C	1.76508	1.20057	4.01388
F	1.38622	0.78874	5.20637
C	2.12399	0.27601	3.03686
F	2.08000	-1.02093	3.30171
C	2.49274	0.73546	1.78193
F	2.79575	-0.18878	0.85862
C	4.27396	1.92521	-0.68430

C	4.43569	1.68168	-2.04552
F	3.45361	2.01177	-2.90499
C	5.55728	1.07034	-2.59176
F	5.62729	0.82670	-3.89091
C	6.60402	0.71034	-1.74778
F	7.67950	0.12870	-2.23716
C	6.50281	0.96472	-0.38252
F	7.49595	0.63691	0.42091
C	5.35306	1.57024	0.12368
F	5.32098	1.78728	1.43154
C	2.51144	4.03118	-0.47464
C	3.49579	5.01008	-0.59061
F	4.77940	4.69497	-0.47003
C	3.19558	6.35578	-0.79943
F	4.16013	7.25174	-0.90208
C	1.86546	6.75842	-0.88874
F	1.56874	8.02848	-1.07929
C	0.85092	5.81163	-0.77059
F	-0.41865	6.17706	-0.83655
C	1.19631	4.48006	-0.57636
F	0.17743	3.61590	-0.44982
B	0.79561	-3.55033	-0.08354
C	-0.09641	-3.29129	1.26078
C	-0.61466	-4.34863	2.01152
F	-0.43235	-5.60489	1.62854
C	-1.31071	-4.16362	3.20484
F	-1.78342	-5.19778	3.87202
C	-1.51493	-2.87476	3.68924
F	-2.20381	-2.67956	4.79496
C	-1.02008	-1.78999	2.97556
F	-1.21783	-0.55504	3.40767
C	-0.33610	-2.02195	1.78945
F	0.11518	-0.91627	1.16887
C	2.38880	-3.26418	0.12652
C	3.01949	-3.27775	1.36989
F	2.37368	-3.67350	2.45570
C	4.34074	-2.86706	1.54516
F	4.88667	-2.86429	2.74615
C	5.08693	-2.45540	0.44459
F	6.33245	-2.04879	0.59648
C	4.50744	-2.46731	-0.82090
F	5.20556	-2.08322	-1.88050

C	3.18955	-2.88750	-0.95044
F	2.67744	-2.88480	-2.19284
C	0.43992	-4.88963	-0.91438
C	-0.66445	-4.96068	-1.75941
F	-1.46499	-3.89640	-1.91029
C	-0.99512	-6.09779	-2.48988
F	-2.04657	-6.10582	-3.29259
C	-0.19946	-7.23328	-2.36581
F	-0.49318	-8.32508	-3.04485
C	0.90884	-7.21061	-1.52210
F	1.66100	-8.28900	-1.39688
C	1.20759	-6.04836	-0.81454
F	2.25895	-6.08932	-0.00609

122

TMS-TCM·3B @ PBE-D3/def2-TZVP

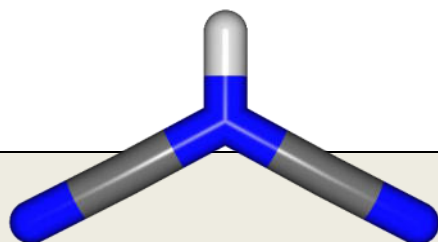
N	1.78886	1.66896	-0.80611
C	0.98027	0.94608	-1.19513
C	-0.03974	0.03623	-1.66168
C	0.22613	-1.30342	-1.19345
C	-1.35977	0.46986	-1.27305
N	0.47687	-2.34829	-0.77736
N	-2.43172	0.76515	-0.96861
B	-3.79220	1.10826	-0.25369
C	-4.07052	-0.25056	0.62086
C	-3.96857	-1.51011	0.02091
F	-3.60112	-1.60983	-1.28764
C	-4.22600	-2.70845	0.68326
F	-4.09089	-3.88822	0.05868
C	-4.62939	-2.66646	2.01835
F	-4.89254	-3.80130	2.67613
C	-4.75446	-1.43369	2.66030
F	-5.14620	-1.38860	3.93973
C	-4.47275	-0.25765	1.96010
F	-4.63578	0.89412	2.63700
C	-4.95190	1.30126	-1.37608
C	-6.29532	1.25662	-0.98709
F	-6.61115	1.12379	0.31778
C	-7.35859	1.37766	-1.88156

F	-8.62646	1.33221	-1.45073
C	-7.09398	1.55723	-3.24053
F	-8.09811	1.67403	-4.11695
C	-5.77055	1.62250	-3.67335
F	-5.49562	1.80290	-4.97635
C	-4.74226	1.50174	-2.73914
F	-3.47476	1.60454	-3.24082
C	-3.36841	2.43892	0.59226
C	-3.94295	3.70500	0.43459
F	-4.95827	3.91095	-0.42932
C	-3.51399	4.82730	1.14908
F	-4.10072	6.01777	0.96310
C	-2.46151	4.70968	2.05582
F	-2.03314	5.77726	2.73597
C	-1.85279	3.46762	2.23992
F	-0.82956	3.34333	3.09895
C	-2.30917	2.37681	1.50719
F	-1.65565	1.20235	1.70048
Si	-0.00314	0.01284	-3.77254
C	-1.46361	-1.06799	-4.16328
H	-1.40176	-2.04930	-3.67036
H	-1.48035	-1.24403	-5.25048
H	-2.41197	-0.58803	-3.88757
C	-0.17142	1.82270	-4.16706
H	-1.11431	2.24781	-3.79692
H	-0.16433	1.94009	-5.26219
H	0.67528	2.40010	-3.76894
C	1.65880	-0.71826	-4.16151
H	2.48347	-0.09148	-3.79625
H	1.74979	-0.77024	-5.25860
H	1.77921	-1.73649	-3.76950
B	2.87097	2.60975	-0.13178
C	2.65765	2.30220	1.45493
C	2.44735	3.27158	2.43996
F	2.43955	4.58620	2.13587
C	2.24762	2.95287	3.78594
F	2.04521	3.91950	4.69092
C	2.25015	1.61832	4.18955
F	2.05085	1.30030	5.47200
C	2.46534	0.61587	3.24191
F	2.48462	-0.67148	3.61929
C	2.66328	0.98042	1.91434

F	2.88768	-0.02990	1.03061
C	4.26859	2.05131	-0.76437
C	4.38335	1.81816	-2.13681
F	3.33993	2.12300	-2.96516
C	5.51215	1.27577	-2.74454
F	5.54301	1.05661	-4.07024
C	6.61555	0.95414	-1.95382
F	7.71139	0.42679	-2.50765
C	6.56239	1.19137	-0.58021
F	7.62012	0.89399	0.18498
C	5.40492	1.73230	-0.01373
F	5.44140	1.94937	1.31563
C	2.45355	4.11018	-0.60827
C	3.38613	5.08349	-0.97872
F	4.70769	4.81507	-0.96183
C	3.02360	6.38035	-1.35237
F	3.95804	7.27783	-1.69535
C	1.67720	6.74624	-1.36348
F	1.31558	7.98333	-1.71980
C	0.71148	5.80861	-0.99486
F	-0.58867	6.14508	-0.98752
C	1.11986	4.52881	-0.62874
F	0.13093	3.67201	-0.24768
B	0.88626	-3.64232	0.03834
C	-0.12577	-3.60464	1.32006
C	-0.77909	-4.73762	1.81816
F	-0.61379	-5.94491	1.24089
C	-1.60181	-4.70832	2.94781
F	-2.19425	-5.82598	3.38745
C	-1.80188	-3.50647	3.62633
F	-2.58610	-3.46168	4.70747
C	-1.17851	-2.34764	3.16210
F	-1.36546	-1.18283	3.79986
C	-0.36451	-2.42431	2.03535
F	0.23569	-1.26261	1.65736
C	2.45037	-3.30995	0.38638
C	3.00728	-3.35383	1.66901
F	2.28433	-3.76790	2.72677
C	4.32895	-2.98540	1.93522
F	4.80996	-3.03374	3.18395
C	5.15115	-2.55323	0.89486
F	6.41173	-2.17802	1.13647

C	4.64475	-2.51699	-0.40442
F	5.42437	-2.10985	-1.42164
C	3.32525	-2.89962	-0.62395
F	2.88844	-2.84417	-1.91470
C	0.67179	-4.88809	-0.98275
C	-0.42301	-4.94170	-1.84870
F	-1.34936	-3.94294	-1.83654
C	-0.64794	-5.98007	-2.74991
F	-1.71341	-5.96518	-3.56752
C	0.25219	-7.04503	-2.79274
F	0.06028	-8.05588	-3.64848
C	1.35192	-7.04721	-1.93371
F	2.21271	-8.07461	-1.96029
C	1.54104	-5.98031	-1.05237
F	2.60839	-6.06172	-0.23156

7.3.1.7 H-DCA

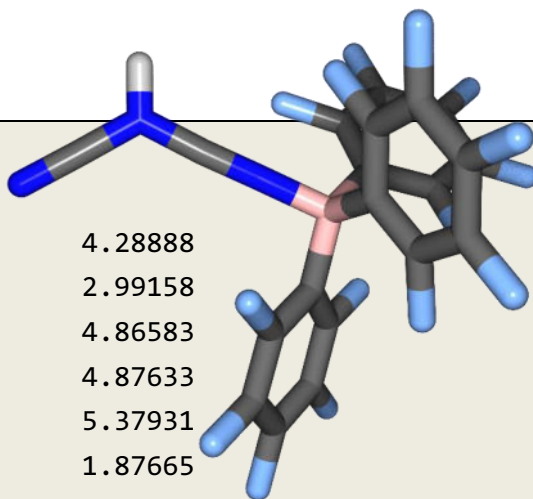


6			
H-DCA @ PBE0-D3/def2-SVP			
N	0.00000	0.00000	0.67384
C	0.00000	1.18184	0.03727
C	0.00000	-1.18184	0.03727
H	0.00000	0.00000	1.69114
N	0.00000	-2.21408	-0.48967
N	0.00000	2.21408	-0.48967

6			
H-DCA @ PBE0-D3/def2-QZVP			
N	0.00000	0.00000	0.70466
C	0.00000	1.18428	0.06352
C	0.00000	-1.18428	0.06352
H	0.00000	0.00000	1.72222
N	0.00000	-2.22074	-0.46915
N	0.00000	2.22074	-0.46915

7.3.1.8 H-DCA·B

40			
H-DCA·B @ PBE0-D3/def2-SVP			
N	0.76543	0.36486	4.28888
C	0.56454	0.20646	2.99158
C	1.98122	0.26719	4.86583
H	-0.04860	0.55401	4.87633
N	3.01511	0.18762	5.37931
N	0.33036	0.06951	1.87665
B	0.03732	-0.06611	0.33869
C	-1.27256	-1.01041	0.14606
C	-1.98156	-1.67734	1.13988
F	-1.58054	-1.64834	2.41806
C	-3.13909	-2.41200	0.88511
F	-3.77644	-3.02354	1.87077
C	-3.62200	-2.49707	-0.41577
F	-4.71472	-3.18994	-0.67553
C	-2.93950	-1.85106	-1.44476
F	-3.38399	-1.93536	-2.68615
C	-1.79269	-1.12507	-1.14397
F	-1.15919	-0.54242	-2.15727
C	1.44610	-0.65825	-0.22334
C	2.61153	0.08558	-0.03107
F	2.54657	1.24829	0.62442
C	3.86172	-0.30881	-0.49165
F	4.93161	0.43996	-0.28657
C	3.97501	-1.52023	-1.17071
F	5.14951	-1.92306	-1.61514
C	2.84366	-2.30380	-1.37219
F	2.94838	-3.45867	-2.00630
C	1.60699	-1.87186	-0.88987
F	0.58233	-2.68803	-1.10320
C	-0.32818	1.44405	-0.16036
C	-1.24184	2.20360	0.56835
F	-1.76967	1.70592	1.69592
C	-1.65587	3.47785	0.19452
F	-2.52083	4.15625	0.93148
C	-1.14466	4.03324	-0.97553
F	-1.51990	5.23987	-1.35568
C	-0.23597	3.30794	-1.74077

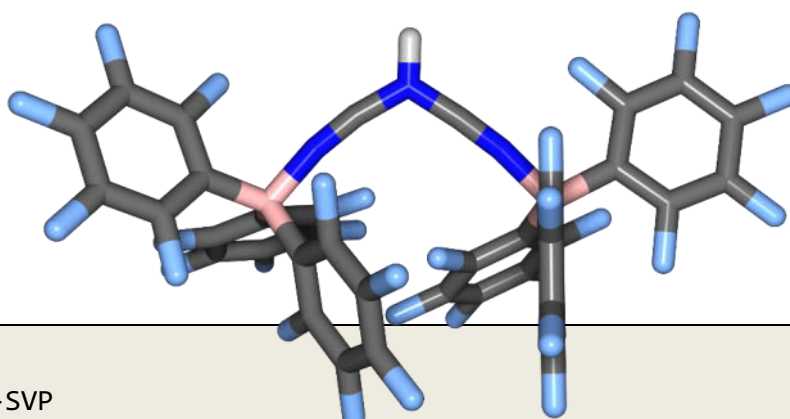


F	0.24747	3.83021	-2.85424
C	0.15409	2.03424	-1.32748
F	1.01273	1.39746	-2.11244

40			
H-DCA·B @ PBE0-D3/def2-QZVP			
N	0.84018	0.39449	4.30398
C	0.59004	0.23046	3.01166
C	2.04574	0.11977	4.85538
H	0.08106	0.71860	4.90526
N	3.07487	-0.11057	5.34692
N	0.32384	0.09323	1.89720
B	0.02929	-0.04643	0.36196
C	-1.28049	-0.99836	0.15844
C	-1.97918	-1.69340	1.14587
F	-1.56097	-1.68838	2.44165
C	-3.13331	-2.43783	0.89336
F	-3.76353	-3.08031	1.89034
C	-3.63235	-2.51151	-0.40489
F	-4.73585	-3.22181	-0.66782
C	-2.96422	-1.83980	-1.42939
F	-3.42383	-1.91356	-2.68694
C	-1.81811	-1.10766	-1.12919
F	-1.19499	-0.50295	-2.16325
C	1.45236	-0.63982	-0.18236
C	2.62200	0.10992	-0.00882
F	2.55958	1.31201	0.61776
C	3.87823	-0.29702	-0.44831
F	4.96021	0.47318	-0.25998
C	4.00236	-1.52954	-1.09120
F	5.19682	-1.94788	-1.52283
C	2.87163	-2.32437	-1.26819
F	2.98589	-3.51649	-1.87140
C	1.62987	-1.87850	-0.80664
F	0.59677	-2.72215	-1.00231
C	-0.34116	1.46867	-0.14232
C	-1.26811	2.23160	0.57300
F	-1.81658	1.73089	1.71529
C	-1.68923	3.50343	0.19190

F	-2.57825	4.18824	0.93028
C	-1.17379	4.06291	-0.97711
F	-1.56120	5.28226	-1.36973
C	-0.25338	3.33768	-1.73253
F	0.24102	3.86574	-2.86152
C	0.14420	2.06759	-1.30825
F	1.02658	1.42887	-2.10131

7.3.1.9 H-DCA·2B



74			
H-DCA·2B @ PBE0-D3/def2-SVP			
N	-0.03940	-0.46362	2.99893
C	1.07665	-0.30869	2.28540
C	-1.20917	-0.35409	2.36912
H	0.00896	-0.68715	3.99456
N	-2.10792	-0.23018	1.66891
N	1.98490	-0.15993	1.60253
B	3.09705	0.03643	0.48660
C	4.54732	0.07002	1.20487
C	4.79410	0.08927	2.57294
F	3.78356	0.13081	3.45217
C	6.07853	0.07122	3.11319
F	6.25739	0.08549	4.42397
C	7.17572	0.03951	2.25895
F	8.39947	0.02509	2.75107
C	6.97470	0.03048	0.87983
F	8.01193	0.01273	0.06268
C	5.67517	0.04337	0.38447
F	5.52448	0.05976	-0.93538
C	2.59266	1.41673	-0.21166
C	1.32691	1.44416	-0.79589
F	0.56506	0.34375	-0.75014
C	0.78767	2.55693	-1.42370
F	-0.42322	2.51748	-1.95627

C	1.52971	3.73463	-1.45326
F	1.03599	4.81481	-2.02197
C	2.79742	3.75983	-0.87834
F	3.50674	4.87402	-0.90382
C	3.30435	2.61429	-0.26145
F	4.51009	2.72380	0.28147
C	2.95011	-1.29319	-0.44487
C	2.84376	-2.55337	0.14199
F	2.85030	-2.66668	1.47758
C	2.71435	-3.73131	-0.58602
F	2.59445	-4.89689	0.02608
C	2.70566	-3.66587	-1.97639
F	2.57697	-4.76568	-2.69015
C	2.82606	-2.43118	-2.60686
F	2.82685	-2.36291	-3.92473
C	2.94998	-1.27404	-1.83953
F	3.06528	-0.13372	-2.50778
B	-3.16999	-0.08184	0.49597
C	-3.39373	1.51760	0.32080
C	-2.34418	2.42730	0.42660
F	-1.11697	2.01033	0.78115
C	-2.46173	3.78260	0.14538
F	-1.41030	4.58109	0.23379
C	-3.70055	4.28382	-0.24183
F	-3.84550	5.56612	-0.50977
C	-4.78590	3.41760	-0.34722
F	-5.96344	3.88450	-0.72091
C	-4.61651	2.06159	-0.07215
F	-5.68082	1.28652	-0.24350
C	-2.34941	-0.76594	-0.73848
C	-2.21368	-0.18104	-1.99773
F	-2.82523	0.95615	-2.29641
C	-1.43771	-0.74595	-3.00954
F	-1.32349	-0.14470	-4.17867
C	-0.78772	-1.95555	-2.78602
F	-0.05086	-2.50301	-3.73263
C	-0.91959	-2.58666	-1.55253
F	-0.31689	-3.74466	-1.32862
C	-1.69432	-1.98595	-0.56792
F	-1.78028	-2.63316	0.60295
C	-4.47274	-0.90610	0.98719
C	-5.22306	-1.71943	0.14040

F	-4.88828	-1.86264	-1.13541
C	-6.36317	-2.39629	0.57014
F	-7.04937	-3.15640	-0.26403
C	-6.78470	-2.26258	1.89071
F	-7.86097	-2.89868	2.31046
C	-6.06570	-1.45306	2.76653
F	-6.45790	-1.31917	4.02260
C	-4.93515	-0.79343	2.29549
F	-4.27727	-0.01668	3.16578

74			
H-DCA·2B @ PBE0-D3/def2-QZVP			
N	-0.05168	-0.21034	2.86456
C	1.09383	-0.14042	2.17825
C	-1.21300	-0.12943	2.20717
H	-0.03481	-0.33389	3.87857
N	-2.13438	-0.04757	1.51842
N	2.04326	-0.06868	1.52832
B	3.21407	-0.00220	0.46117
C	4.62632	0.00583	1.26987
C	4.79281	0.30729	2.62133
F	3.72843	0.67424	3.38822
C	6.02556	0.26934	3.27316
F	6.11830	0.56093	4.58047
C	7.16830	-0.07396	2.55331
F	8.36089	-0.11511	3.15789
C	7.05571	-0.36668	1.19366
F	8.14999	-0.67816	0.48582
C	5.80238	-0.31947	0.58544
F	5.76188	-0.56883	-0.73976
C	2.84398	1.35902	-0.35931
C	1.58317	1.48553	-0.95343
F	0.68519	0.47207	-0.83036
C	1.17382	2.59250	-1.68922
F	-0.04557	2.64544	-2.24422
C	2.06073	3.65871	-1.84807
F	1.69880	4.73703	-2.54863
C	3.32581	3.58855	-1.26651
F	4.18078	4.61015	-1.41279

C	3.69272	2.45658	-0.53287
F	4.93222	2.47517	-0.00423
C	3.03286	-1.39899	-0.37326
C	2.91056	-2.61376	0.30791
F	2.90778	-2.62762	1.66904
C	2.78756	-3.84912	-0.32383
F	2.66115	-4.97878	0.38927
C	2.79533	-3.89959	-1.71730
F	2.67456	-5.07050	-2.34961
C	2.92798	-2.71636	-2.44320
F	2.94616	-2.75734	-3.78188
C	3.04281	-1.49936	-1.76822
F	3.19250	-0.40521	-2.54124
B	-3.27744	0.04183	0.41973
C	-3.69521	1.61528	0.36115
C	-2.74406	2.63727	0.44280
F	-1.42230	2.33298	0.57016
C	-3.05198	3.99350	0.38127
F	-2.08836	4.92320	0.47250
C	-4.38228	4.37966	0.21807
F	-4.70653	5.67539	0.15626
C	-5.36829	3.39954	0.11666
F	-6.64823	3.75950	-0.05267
C	-5.01299	2.05056	0.18794
F	-6.02201	1.16632	0.04900
C	-2.46653	-0.51691	-0.88746
C	-2.38970	0.14895	-2.11546
F	-3.03039	1.31549	-2.31801
C	-1.67021	-0.35001	-3.20409
F	-1.62518	0.32858	-4.35752
C	-0.99005	-1.56138	-3.08852
F	-0.28868	-2.04562	-4.11760
C	-1.04922	-2.26567	-1.88588
F	-0.40692	-3.43818	-1.76084
C	-1.77752	-1.73349	-0.82701
F	-1.79170	-2.46364	0.32127
C	-4.45273	-0.94949	0.95182
C	-5.17142	-1.80889	0.11654
F	-4.92337	-1.84921	-1.20810
C	-6.19432	-2.63790	0.58044
F	-6.85821	-3.44149	-0.26192
C	-6.53379	-2.62348	1.93335

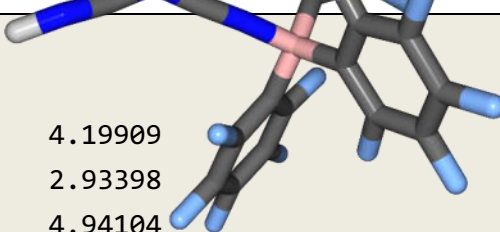
F	-7.50918	-3.41458	2.39370
C	-5.84992	-1.77282	2.80162
F	-6.16945	-1.74439	4.10522
C	-4.83900	-0.96006	2.29331
F	-4.21942	-0.13478	3.18171

7.3.1.10 H-CCI

6				
H-CCI @ PBE0-D3/def2-SVP				
N	0.06522	0.50542	0.01849	
C	-1.07858	0.06855	0.02144	
N	-2.23678	-0.23007	-0.12039	
C	1.29255	0.03807	0.00308	
N	2.40488	-0.29992	-0.00341	
H	-2.91699	-0.46770	0.59008	

6			
H-CCI @ PBE0-D3/def2-QZVP			
N	0.01852	0.54842	0.02282
C	-1.11777	0.07031	0.03082
N	-2.27699	-0.24786	-0.13010
C	1.23086	0.02709	0.01382
N	2.34255	-0.33565	0.01204
H	-2.92617	-0.48957	0.61231

7.3.1.11 H-CCI·B

40				
H-CCI·B @ PBE0-D3/def2-SVP				
N	0.80369	0.05031	4.19909	
C	0.56060	0.05010	2.93398	
C	1.78741	0.15680	4.94104	
N	0.27450	0.03358	1.81813	

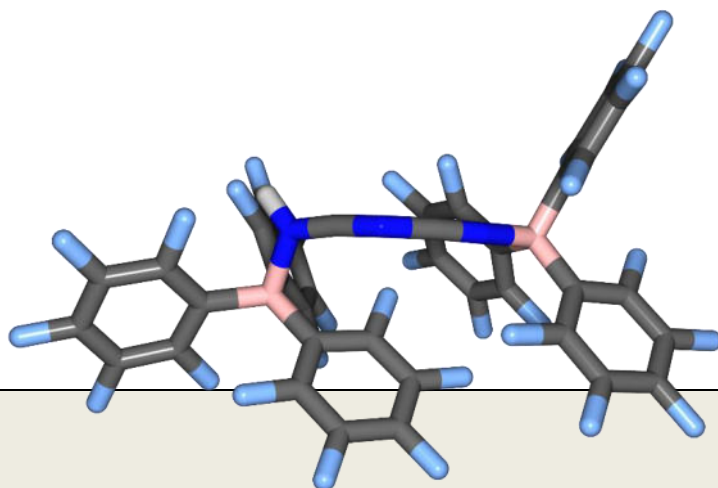
B	-0.02033	0.00733	0.27678
C	-1.53798	-0.56911	0.14846
C	-1.91916	-1.69918	0.87010
F	-1.03510	-2.30984	1.66651
C	-3.18998	-2.26068	0.80300
F	-3.49905	-3.33314	1.51511
C	-4.13966	-1.68092	-0.03379
F	-5.35341	-2.19468	-0.11716
C	-3.80007	-0.55917	-0.78336
F	-4.69545	-0.01029	-1.58757
C	-2.51438	-0.02781	-0.68524
F	-2.25528	1.02483	-1.45405
C	1.10920	-0.99264	-0.34549
C	2.43872	-0.92069	0.06672
F	2.81131	-0.01972	0.98629
C	3.44606	-1.73735	-0.43688
F	4.69146	-1.62856	0.00176
C	3.13021	-2.67318	-1.41733
F	4.06840	-3.45942	-1.91294
C	1.81919	-2.77040	-1.87260
F	1.51355	-3.64909	-2.81233
C	0.83991	-1.93361	-1.33823
F	-0.38038	-2.06301	-1.84694
C	0.14168	1.55364	-0.20997
C	-0.44327	2.58579	0.52244
F	-1.13966	2.30534	1.62836
C	-0.36274	3.92611	0.15931
F	-0.93320	4.86651	0.89605
C	0.32554	4.27056	-1.00091
F	0.41636	5.53574	-1.36850
C	0.91414	3.27262	-1.77086
F	1.56156	3.59284	-2.87910
C	0.81057	1.94092	-1.36939
F	1.37360	1.04268	-2.17128
N	2.62783	0.36670	5.74818
H	3.36139	-0.08343	6.27419

40

H-CCI • B @ PBE0-D3/def2-QZVP

N	0.78369	0.03055	4.23807
C	0.57832	0.04397	2.95732
C	1.80614	0.15328	4.93465
N	0.28287	0.03146	1.83777
B	-0.01381	0.00625	0.29426
C	-1.53764	-0.57364	0.17140
C	-1.93351	-1.69786	0.90185
F	-1.04360	-2.32680	1.71393
C	-3.20920	-2.25389	0.83924
F	-3.52917	-3.33505	1.57002
C	-4.15904	-1.67774	-0.00338
F	-5.39242	-2.19369	-0.08520
C	-3.80888	-0.56427	-0.76452
F	-4.71265	-0.01222	-1.58917
C	-2.51903	-0.03759	-0.66683
F	-2.25405	1.02048	-1.46239
C	1.12553	-0.99553	-0.32454
C	2.46339	-0.90049	0.06960
F	2.84533	0.04787	0.96827
C	3.47820	-1.71984	-0.41944
F	4.74505	-1.58106	0.00962
C	3.16779	-2.69096	-1.37006
F	4.12448	-3.49191	-1.85721
C	1.85159	-2.81438	-1.81030
F	1.54486	-3.73661	-2.73562
C	0.86493	-1.97457	-1.28801
F	-0.37431	-2.14118	-1.79494
C	0.14681	1.56228	-0.18361
C	-0.44146	2.59668	0.55045
F	-1.16569	2.31040	1.66303
C	-0.35408	3.94234	0.20094
F	-0.93978	4.89123	0.95051
C	0.34797	4.29976	-0.94965
F	0.44664	5.58633	-1.30913
C	0.94024	3.30391	-1.72364
F	1.60856	3.63803	-2.83878
C	0.82977	1.96719	-1.33366
F	1.40449	1.06516	-2.15765
N	2.66096	0.40868	5.73391
H	3.37547	-0.16571	6.16586

7.3.1.12 H-CCI·2B



74

H-CCI·2B @ PBE0-D3/def2-SVP

N	0.22595	0.57381	2.49413
C	1.28197	0.02106	2.22910
C	-0.93283	0.43635	1.90079
N	-1.92837	0.33818	1.33829
B	3.26440	0.17030	0.51781
C	4.76849	0.44491	1.03047
C	5.27993	0.30849	2.31618
F	4.48857	-0.05859	3.33483
C	6.62060	0.52833	2.62716
F	7.05516	0.38153	3.86579
C	7.50132	0.90381	1.61771
F	8.77182	1.11868	1.89303
C	7.03255	1.05163	0.31304
F	7.86061	1.41042	-0.64949
C	5.68855	0.81516	0.04865
F	5.26813	0.97404	-1.20329
C	2.39831	1.44451	0.03155
C	1.14670	1.26166	-0.56217
F	0.63489	0.02535	-0.63364
C	0.36441	2.28598	-1.07390
F	-0.79196	2.02972	-1.65613
C	0.81220	3.59877	-0.93940
F	0.08280	4.59456	-1.38814
C	2.04119	3.84238	-0.33192
F	2.47116	5.08185	-0.19687
C	2.80580	2.77565	0.14708
F	3.95425	3.09400	0.72624
C	3.21733	-1.14851	-0.42521
C	3.45531	-2.41800	0.10176
F	3.74007	-2.55298	1.41745
C	3.40044	-3.59427	-0.63563

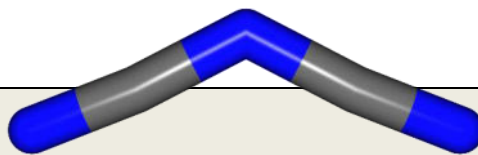
F	3.60603	-4.76454	-0.06283
C	3.13017	-3.51375	-1.99923
F	3.07086	-4.60645	-2.72740
C	2.92628	-2.26742	-2.58553
F	2.68520	-2.18071	-3.87747
C	2.97692	-1.11724	-1.80124
F	2.77046	0.03123	-2.43023
B	-3.09367	-0.08168	0.35952
C	-3.77850	1.26936	-0.21939
C	-3.30040	2.56707	-0.06601
F	-2.16118	2.81231	0.59464
C	-3.95343	3.68357	-0.58359
F	-3.45141	4.89518	-0.41149
C	-5.14291	3.51326	-1.28373
F	-5.77663	4.55840	-1.78118
C	-5.65737	2.23091	-1.46414
F	-6.78048	2.05956	-2.13913
C	-4.97203	1.14510	-0.93020
F	-5.47824	-0.06395	-1.15478
C	-2.26797	-0.99534	-0.71659
C	-2.21313	-0.76666	-2.09065
F	-2.91533	0.20172	-2.66005
C	-1.41152	-1.52157	-2.95081
F	-1.39406	-1.26369	-4.24567
C	-0.62316	-2.54524	-2.43862
F	0.14870	-3.26127	-3.23642
C	-0.63994	-2.80240	-1.07107
F	0.13683	-3.75091	-0.56322
C	-1.46113	-2.03684	-0.25464
F	-1.41051	-2.30786	1.05894
C	-4.14288	-0.89481	1.30038
C	-4.71601	-2.11947	0.96388
F	-4.39871	-2.73467	-0.16788
C	-5.65319	-2.75480	1.77761
F	-6.17536	-3.91593	1.42245
C	-6.04433	-2.15725	2.97269
F	-6.92908	-2.74992	3.75170
C	-5.49773	-0.93092	3.34298
F	-5.86312	-0.35605	4.47673
C	-4.56712	-0.32896	2.50168
F	-4.06984	0.84868	2.88860
N	2.38191	-0.40258	1.92107

H	2.80625	-1.24344	2.33908
---	---------	----------	---------

74			
H-CCI·2B @ PBE0-D3/def2-QZVP			
N	-0.12264	-0.15978	2.96221
C	1.11492	-0.20603	2.83083
C	-1.08701	-0.09611	2.09900
N	-2.02402	-0.03726	1.42072
B	3.87659	0.29910	-0.18178
C	5.10902	0.65998	0.70742
C	5.09211	1.74126	1.60871
F	3.98296	2.48712	1.75599
C	6.17938	2.07719	2.41065
F	6.11124	3.09952	3.27031
C	7.35810	1.33331	2.30941
F	8.41164	1.64886	3.05987
C	7.43038	0.25864	1.41889
F	8.56378	-0.44400	1.31697
C	6.31510	-0.06271	0.65031
F	6.44727	-1.09587	-0.20119
C	2.95591	1.42952	-0.74252
C	1.55830	1.30935	-0.78310
F	0.96128	0.20195	-0.28129
C	0.72199	2.30333	-1.28048
F	-0.60557	2.15850	-1.27842
C	1.28987	3.47524	-1.78990
F	0.50785	4.43325	-2.28064
C	2.67756	3.63912	-1.78078
F	3.21729	4.75755	-2.27598
C	3.47780	2.63042	-1.25117
F	4.80832	2.83200	-1.27493
C	3.55537	-1.19601	-0.52397
C	3.70974	-2.24504	0.39234
F	4.13120	-1.98526	1.66672
C	3.42998	-3.57416	0.10257
F	3.56580	-4.52793	1.03049
C	3.00674	-3.90886	-1.18781
F	2.75034	-5.17633	-1.49479
C	2.85879	-2.90780	-2.15067

F	2.48021	-3.22925	-3.38763
C	3.10896	-1.58171	-1.80103
F	2.94850	-0.66244	-2.76799
B	-3.19803	-0.17021	0.39642
C	-3.92333	1.28319	0.22872
C	-3.42574	2.50823	0.67537
F	-2.20994	2.59725	1.27512
C	-4.11513	3.71452	0.53587
F	-3.58458	4.86288	0.99081
C	-5.36309	3.72500	-0.08191
F	-6.03824	4.87324	-0.22679
C	-5.89779	2.52680	-0.55546
F	-7.09066	2.52522	-1.17107
C	-5.17466	1.34722	-0.39373
F	-5.72326	0.22644	-0.91182
C	-2.44635	-0.74749	-0.94296
C	-2.46716	-0.15533	-2.20873
F	-3.16486	0.97232	-2.44742
C	-1.77332	-0.67363	-3.30668
F	-1.82806	-0.05988	-4.49952
C	-1.01327	-1.83164	-3.16294
F	-0.34489	-2.33997	-4.20636
C	-0.95788	-2.45405	-1.91632
F	-0.22576	-3.57452	-1.75552
C	-1.66536	-1.90482	-0.85158
F	-1.56622	-2.56334	0.33273
C	-4.24473	-1.21788	1.10461
C	-4.83579	-2.31647	0.47553
F	-4.55450	-2.61646	-0.80981
C	-5.75747	-3.15220	1.10983
F	-6.29911	-4.19374	0.45820
C	-6.12348	-2.89987	2.43098
F	-7.00443	-3.69450	3.05336
C	-5.56641	-1.80881	3.09684
F	-5.91371	-1.54992	4.36871
C	-4.65360	-0.99877	2.42365
F	-4.15894	0.05762	3.11735
N	2.30651	-0.11480	2.87815
H	3.04392	-0.79991	2.70840

7.3.1.13 $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$

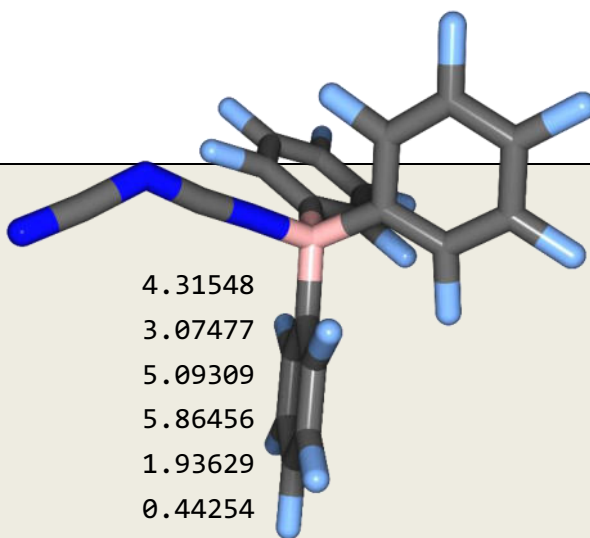


5

$[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ @ PBE0-D3/def2-SVP

N	0.00000	0.00000	0.65134
C	0.00000	1.15871	0.05428
C	0.00000	-1.15871	0.05428
N	0.00000	-2.25448	-0.37219
N	0.00000	2.25448	-0.37219

7.3.1.14 $[\text{N}(\text{CN})_2]^- \cdot \text{B}$



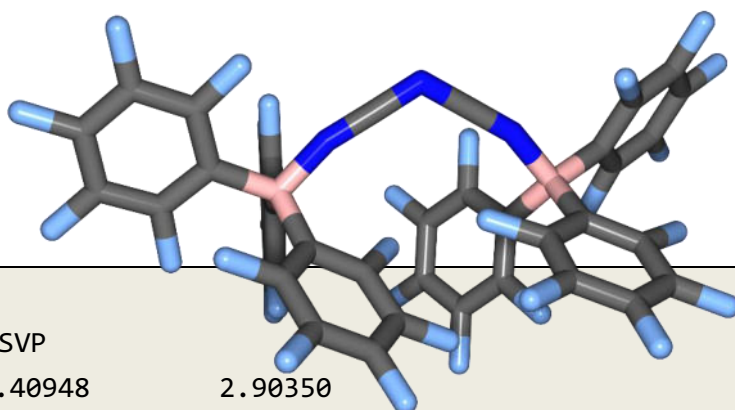
39

$[\text{N}(\text{CN})_2]^- \cdot \text{B}$ @ PBE0-D3/def2-SVP

N	0.79846	0.17848	4.31548
C	0.63544	0.06002	3.07477
C	1.80652	-0.12527	5.09309
N	2.65061	-0.36150	5.86456
N	0.36528	-0.00169	1.93629
B	0.08932	-0.05409	0.44254
C	-1.09220	-1.13459	0.07661
C	-1.76960	-1.94755	0.98205
F	-1.44817	-1.97877	2.27155
C	-2.82146	-2.78602	0.60441
F	-3.43967	-3.54194	1.50518
C	-3.22448	-2.83258	-0.72387
F	-4.22072	-3.62712	-1.09558
C	-2.56845	-2.04331	-1.66417
F	-2.93769	-2.08903	-2.93972
C	-1.53034	-1.21936	-1.24489
F	-0.92032	-0.50152	-2.18904
C	1.54490	-0.41211	-0.23241
C	2.59441	0.49575	-0.08136
F	2.38630	1.65302	0.54419
C	3.87981	0.27661	-0.56473
F	4.83660	1.18295	-0.40481
C	4.15988	-0.91589	-1.22576
F	5.37836	-1.15058	-1.69496

C	3.15237	-1.85780	-1.38660
F	3.41399	-3.00406	-2.00557
C	1.87593	-1.59700	-0.88359
F	0.98371	-2.57080	-1.06069
C	-0.51315	1.41669	-0.00726
C	-1.56847	1.95358	0.73134
F	-2.06169	1.29117	1.77630
C	-2.17518	3.17177	0.43300
F	-3.17470	3.63773	1.17341
C	-1.73142	3.89834	-0.66663
F	-2.29519	5.05980	-0.97409
C	-0.69390	3.39470	-1.44233
F	-0.27110	4.07983	-2.49940
C	-0.11406	2.17089	-1.10847
F	0.85625	1.75512	-1.91857

7.3.1.15 $[\text{N}(\text{CN})_2]^- \cdot 2\text{B}$

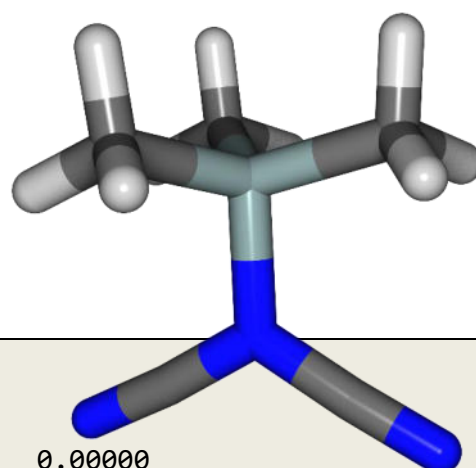


73			
$[\text{N}(\text{CN})_2]^- \cdot 2\text{B}$ @ PBE0-D3/def2-SVP			
N	-0.05533	-0.40948	2.90350
C	1.03953	-0.27511	2.24278
C	-1.17592	-0.33242	2.28272
N	-2.18707	-0.26269	1.71915
N	2.03830	-0.15459	1.66423
B	3.11723	0.03749	0.56929
C	4.60198	0.11265	1.23118
C	4.88851	0.18461	2.57463
F	3.92612	0.27037	3.45294
C	6.18444	0.18845	3.08422
F	6.40705	0.25643	4.37371
C	7.25049	0.12750	2.23118
F	8.48698	0.13306	2.70071
C	7.01024	0.07102	0.87803
F	8.02374	0.02224	0.05701
C	5.70361	0.06561	0.41099
F	5.52991	0.03883	-0.89252

C	2.62707	1.40479	-0.18691
C	1.36806	1.42179	-0.78848
F	0.61999	0.31894	-0.77443
C	0.82067	2.53106	-1.41688
F	-0.38188	2.48121	-1.97344
C	1.54441	3.71476	-1.43262
F	1.04222	4.79450	-2.00626
C	2.80388	3.74935	-0.84369
F	3.50156	4.87419	-0.85421
C	3.31942	2.60658	-0.23077
F	4.52471	2.73327	0.32275
C	3.02584	-1.30046	-0.37838
C	2.98011	-2.55917	0.21874
F	3.04422	-2.67253	1.54733
C	2.86649	-3.74552	-0.50059
F	2.81096	-4.91494	0.12144
C	2.82120	-3.69461	-1.88955
F	2.71479	-4.80884	-2.59502
C	2.88881	-2.46393	-2.53031
F	2.86530	-2.40767	-3.85363
C	2.99628	-1.29958	-1.77218
F	3.06837	-0.16582	-2.46160
B	-3.20489	-0.13091	0.54951
C	-3.47609	1.46965	0.34823
C	-2.43241	2.39202	0.41208
F	-1.19185	2.00097	0.70077
C	-2.57673	3.74461	0.13982
F	-1.53275	4.56035	0.18789
C	-3.83132	4.23087	-0.19454
F	-4.00080	5.51526	-0.45150
C	-4.90765	3.35245	-0.26131
F	-6.10738	3.80648	-0.58811
C	-4.71259	2.00123	0.00186
F	-5.78346	1.22034	-0.13426
C	-2.40178	-0.76859	-0.73048
C	-2.27314	-0.15572	-1.97316
F	-2.92322	0.96684	-2.26160
C	-1.46308	-0.65972	-2.98793
F	-1.35817	-0.02133	-4.14240
C	-0.76947	-1.84442	-2.78794
F	0.00222	-2.33875	-3.74029
C	-0.89541	-2.50990	-1.57510

F	-0.25170	-3.65205	-1.37648
C	-1.71072	-1.97080	-0.58882
F	-1.80635	-2.66857	0.54412
C	-4.53802	-0.96009	0.97830
C	-5.21139	-1.86030	0.15737
F	-4.80556	-2.09487	-1.08494
C	-6.34902	-2.55179	0.56743
F	-6.95732	-3.40331	-0.24814
C	-6.85512	-2.33879	1.84203
F	-7.93672	-2.98683	2.24498
C	-6.21995	-1.43755	2.69068
F	-6.70306	-1.22090	3.90504
C	-5.08740	-0.76788	2.24161
F	-4.53517	0.10638	3.08257

7.3.1.16 TMS-DCA

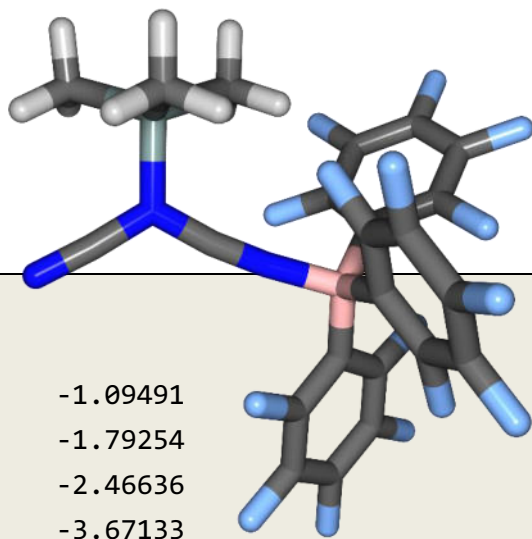


18			
TMS-DCA @ PBE0-D3/def2-SVP			
N	-2.79857	1.03480	0.00000
C	-1.63831	0.98980	0.00000
N	-0.30560	0.82468	0.00000
C	0.49593	1.90173	0.00000
N	1.24340	2.78991	0.00000
Si	0.36757	-0.90094	0.00000
C	-0.30560	-1.68499	1.54915
H	0.07105	-1.17413	2.44818
H	-0.00897	-2.74433	1.60525
H	-1.40585	-1.64154	1.56238
C	2.21319	-0.67264	0.00000
H	2.55348	-0.12314	0.89031
H	2.55348	-0.12314	-0.89031
H	2.70243	-1.65969	0.00000
C	-0.30560	-1.68499	-1.54915
H	-1.40585	-1.64154	-1.56238

H	-0.00897	-2.74433	-1.60525
H	0.07105	-1.17413	-2.44818

18			
TMS-DCA @ PBE0-D3/def2-QZVP			
N	-2.77255	0.93490	0.00000
C	-1.60559	0.89711	0.00000
N	-0.26921	0.73129	0.00000
C	0.53528	1.81052	0.00000
N	1.29318	2.69838	0.00000
Si	0.40321	-0.99321	0.00000
C	-0.27009	-1.77791	1.55115
H	0.11754	-1.28040	2.44962
H	0.01389	-2.83853	1.59802
H	-1.36702	-1.72305	1.57291
C	2.24975	-0.75748	0.00000
H	2.58809	-0.20872	0.88826
H	2.58809	-0.20872	-0.88826
H	2.74084	-1.74088	0.00000
C	-0.27009	-1.77791	-1.55115
H	-1.36702	-1.72305	-1.57291
H	0.01389	-2.83853	-1.59802
H	0.11754	-1.28040	-2.44962

7.3.1.17 TMS-DCA·B



52			
TMS-DCA·B @ PBE0-D3/def2-SVP			
N	0.58941	0.25234	-1.09491
C	1.46999	0.50140	-1.79254
N	2.57548	0.73083	-2.46636
C	2.52758	1.33175	-3.67133
N	2.57333	1.84420	-4.71002
Si	4.24427	0.37104	-1.63130

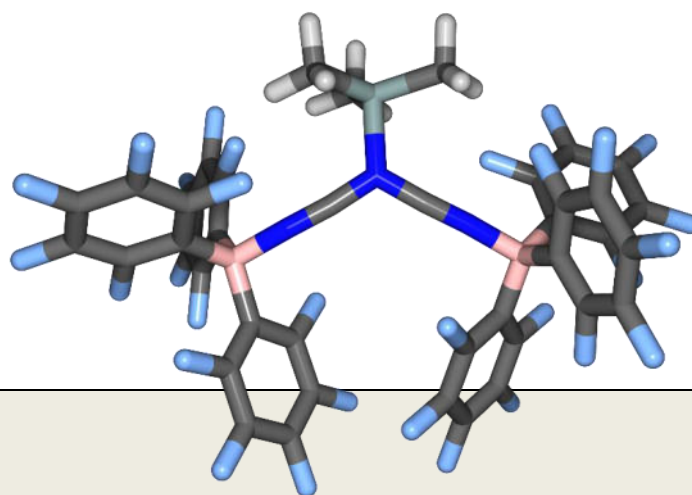
C	4.67161	1.95014	-0.75248
H	4.73352	2.79621	-1.45372
H	5.65069	1.85057	-0.25668
H	3.92270	2.17902	0.02080
C	5.33875	-0.03633	-3.07455
H	5.39273	0.79375	-3.79518
H	4.98808	-0.93596	-3.60230
H	6.35971	-0.23201	-2.70924
C	3.86619	-1.05244	-0.50166
H	3.19145	-0.75085	0.31339
H	4.80642	-1.40044	-0.04432
H	3.41485	-1.89981	-1.03884
B	-0.49528	-0.05048	0.00033
C	-0.48506	1.28904	0.93503
C	0.72395	1.82241	1.37501
F	1.88322	1.21782	1.05403
C	0.83187	2.97225	2.14746
F	2.01914	3.43531	2.51016
C	-0.33174	3.62989	2.53648
F	-0.26402	4.72218	3.27391
C	-1.56664	3.12413	2.14060
F	-2.67550	3.73821	2.51399
C	-1.62485	1.97078	1.35723
F	-2.83843	1.53858	1.03842
C	-1.88251	-0.30469	-0.80175
C	-2.26534	0.56085	-1.82534
F	-1.48636	1.60063	-2.13766
C	-3.44558	0.41971	-2.54708
F	-3.76046	1.26839	-3.51139
C	-4.30350	-0.63225	-2.23521
F	-5.43065	-0.78900	-2.90397
C	-3.96735	-1.51447	-1.21323
F	-4.78297	-2.50991	-0.90852
C	-2.77324	-1.33651	-0.51486
F	-2.52925	-2.20213	0.46402
C	0.07932	-1.36133	0.78531
C	0.72531	-2.40119	0.11970
F	0.87108	-2.37157	-1.21059
C	1.27113	-3.50607	0.76613
F	1.91566	-4.43676	0.07819
C	1.14147	-3.61717	2.14657
F	1.64656	-4.65803	2.78212

C	0.47230	-2.62009	2.85081
F	0.32997	-2.72396	4.16093
C	-0.04490	-1.52198	2.16556
F	-0.69175	-0.62323	2.89929

52			
TMS-DCA·B @ PBE0-D3/def2-QZVP			
N	0.70198	0.33375	-1.08077
C	1.59824	0.58063	-1.76957
N	2.71045	0.80028	-2.44470
C	2.67471	1.48657	-3.60860
N	2.74885	2.06876	-4.61567
Si	4.37842	0.34690	-1.66625
C	4.92835	1.89654	-0.79973
H	5.02629	2.73525	-1.50166
H	5.90983	1.73472	-0.33146
H	4.21983	2.17803	-0.00948
C	5.40678	-0.11735	-3.14353
H	5.47190	0.70701	-3.86558
H	4.99975	-0.99852	-3.65570
H	6.42773	-0.35663	-2.81366
C	3.94738	-1.05824	-0.52930
H	3.23868	-0.75231	0.25103
H	4.86396	-1.40162	-0.02846
H	3.52467	-1.91071	-1.07660
B	-0.40133	0.02355	-0.00194
C	-0.44463	1.36538	0.93517
C	0.73695	1.93731	1.41468
F	1.93951	1.35369	1.13365
C	0.78941	3.08192	2.20385
F	1.96591	3.57675	2.62715
C	-0.40261	3.71117	2.56174
F	-0.38430	4.81314	3.32122
C	-1.61131	3.17458	2.12295
F	-2.76393	3.76692	2.46852
C	-1.61297	2.02461	1.32806
F	-2.82850	1.56365	0.96912
C	-1.77653	-0.27439	-0.82460
C	-2.14558	0.49898	-1.92839

F	-1.36328	1.53756	-2.31889
C	-3.30875	0.28828	-2.66647
F	-3.60763	1.06232	-3.72189
C	-4.17391	-0.73892	-2.29070
F	-5.29896	-0.96221	-2.98175
C	-3.85981	-1.52524	-1.18365
F	-4.69440	-2.50587	-0.80497
C	-2.68203	-1.27981	-0.47589
F	-2.46849	-2.06088	0.60597
C	0.19098	-1.30372	0.75967
C	0.66121	-2.39642	0.02461
F	0.62820	-2.36917	-1.33288
C	1.18092	-3.55361	0.60045
F	1.63605	-4.56043	-0.16556
C	1.23071	-3.65846	1.98970
F	1.72620	-4.75993	2.56788
C	0.75561	-2.60438	2.76790
F	0.78540	-2.70074	4.10584
C	0.24807	-1.45992	2.14787
F	-0.22027	-0.50381	2.97669

7.3.1.18 TMS-DCA·2B



86			
TMS-DCA·2B @ PBE0-D3/def2-SVP			
N	-2.13684	0.70680	0.28938
C	-1.11665	1.23459	0.30462
N	0.00031	1.94423	0.31825
C	1.15254	1.30240	0.22240
N	2.17752	0.79587	0.12232
Si	-0.09767	3.88655	0.30614
C	-0.63657	4.27294	-1.41598
H	0.04401	3.82832	-2.15451

H	-0.61524	5.36503	-1.55236
H	-1.66097	3.93559	-1.60954
C	1.63879	4.36402	0.69309
H	2.32561	4.06344	-0.10848
H	1.99935	3.94205	1.63824
H	1.67206	5.46180	0.77529
C	-1.34780	4.22657	1.61925
H	-2.32310	3.80388	1.36605
H	-1.47087	5.31750	1.71829
H	-1.03580	3.83206	2.59029
B	-3.51018	-0.02608	0.08302
C	-4.09271	0.61570	-1.29785
C	-4.06258	1.99116	-1.47944
F	-3.54123	2.78947	-0.52732
C	-4.52734	2.62368	-2.61498
F	-4.42541	3.93508	-2.73417
C	-5.09158	1.85347	-3.62921
F	-5.55255	2.42329	-4.71462
C	-5.16817	0.47570	-3.48432
F	-5.71127	-0.25944	-4.43869
C	-4.67174	-0.11820	-2.33362
F	-4.77996	-1.43339	-2.26759
C	-3.06766	-1.58371	-0.03171
C	-2.14989	-1.95203	-1.01189
F	-1.63899	-1.01759	-1.82008
C	-1.73112	-3.25595	-1.21661
F	-0.86099	-3.54550	-2.16654
C	-2.21873	-4.26053	-0.38821
F	-1.82044	-5.50117	-0.54957
C	-3.12280	-3.93933	0.61216
F	-3.58525	-4.88384	1.40851
C	-3.52356	-2.61594	0.78165
F	-4.37368	-2.39077	1.77014
C	-4.49925	0.36150	1.30663
C	-4.16572	1.09179	2.44233
F	-2.90969	1.50960	2.65612
C	-5.09282	1.43933	3.41935
F	-4.72000	2.14585	4.47490
C	-6.41654	1.03976	3.27435
F	-7.30677	1.35431	4.19146
C	-6.79468	0.29863	2.15641
F	-8.04874	-0.09218	2.01464

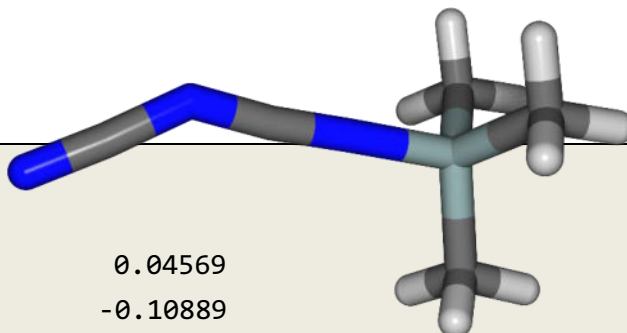
C	-5.83765	-0.01823	1.20317
F	-6.23609	-0.74310	0.16275
B	3.52747	0.00739	0.01457
C	3.03934	-1.41985	-0.59761
C	3.51258	-1.99935	-1.77219
F	4.42176	-1.39180	-2.52613
C	3.07005	-3.24367	-2.22790
F	3.55157	-3.75301	-3.34693
C	2.10895	-3.94364	-1.50588
F	1.67464	-5.11274	-1.92917
C	1.60363	-3.39405	-0.33185
F	0.68260	-4.04667	0.36170
C	2.06396	-2.15174	0.08355
F	1.53611	-1.65616	1.20824
C	4.55022	0.87440	-0.90358
C	5.88778	0.48641	-0.93195
F	6.25648	-0.61569	-0.29634
C	6.87501	1.18389	-1.62124
F	8.12594	0.77080	-1.61670
C	6.53180	2.33258	-2.32266
F	7.45358	3.01529	-2.97659
C	5.20913	2.75011	-2.33103
F	4.86436	3.83688	-2.99449
C	4.25307	2.01406	-1.63330
F	2.99854	2.48341	-1.70181
C	4.10185	-0.05032	1.54062
C	4.58925	-1.18768	2.16718
F	4.60295	-2.35279	1.54384
C	5.09084	-1.17105	3.46833
F	5.53275	-2.27391	4.03038
C	5.12661	0.01885	4.18241
F	5.59504	0.04691	5.41478
C	4.66166	1.18052	3.58885
F	4.69099	2.32073	4.25283
C	4.17093	1.11775	2.29017
F	3.74627	2.26490	1.75590

N	-2.13851	0.77530	0.24752
C	-1.11069	1.30014	0.29742
N	0.01332	2.00656	0.33845
C	1.16668	1.35196	0.28155
N	2.19684	0.83458	0.21125
Si	-0.09443	3.93928	0.28761
C	-0.74214	4.27240	-1.41958
H	-0.05452	3.89292	-2.18671
H	-0.83960	5.35849	-1.56281
H	-1.73489	3.83173	-1.57484
C	1.66446	4.44941	0.56426
H	2.32735	4.09741	-0.23621
H	2.06021	4.10584	1.52766
H	1.69660	5.54933	0.56276
C	-1.27010	4.30569	1.67468
H	-2.23675	3.80455	1.53998
H	-1.46012	5.38859	1.70216
H	-0.85234	4.01015	2.64548
B	-3.48518	0.01373	-0.01787
C	-4.13254	0.76927	-1.32583
C	-4.23580	2.16199	-1.34213
F	-3.76811	2.88857	-0.28491
C	-4.79838	2.89326	-2.38498
F	-4.84737	4.23662	-2.33913
C	-5.31600	2.21036	-3.48519
F	-5.86706	2.88452	-4.50096
C	-5.25703	0.81761	-3.50986
F	-5.76172	0.15251	-4.55801
C	-4.67365	0.12695	-2.44380
F	-4.67125	-1.21521	-2.54346
C	-2.95971	-1.50997	-0.28810
C	-2.06177	-1.75399	-1.33401
F	-1.61679	-0.71721	-2.09296
C	-1.59010	-3.01746	-1.67557
F	-0.73911	-3.18356	-2.70132
C	-2.01599	-4.12136	-0.93535
F	-1.58697	-5.34760	-1.24451
C	-2.88295	-3.92779	0.13789
F	-3.27767	-4.97875	0.86933
C	-3.32767	-2.63979	0.44903
F	-4.14939	-2.54659	1.51343
C	-4.48937	0.22932	1.24760

C	-4.19393	0.87385	2.44869
F	-2.94414	1.35030	2.70258
C	-5.13200	1.07953	3.46220
F	-4.78691	1.71699	4.59352
C	-6.43658	0.62164	3.29314
F	-7.34956	0.80733	4.25401
C	-6.77971	-0.03543	2.11063
F	-8.02826	-0.49310	1.93934
C	-5.81121	-0.21308	1.12559
F	-6.18965	-0.87506	0.01093
B	3.52007	-0.00916	0.13619
C	2.95735	-1.47367	-0.32306
C	3.35252	-2.17586	-1.46570
F	4.23894	-1.65502	-2.33818
C	2.87369	-3.45157	-1.77733
F	3.29562	-4.08609	-2.87977
C	1.94737	-4.06794	-0.93864
F	1.48610	-5.28880	-1.22235
C	1.49935	-3.39112	0.19671
F	0.59882	-3.96591	1.01057
C	2.00405	-2.12375	0.46957
F	1.53547	-1.51517	1.59090
C	4.54458	0.72790	-0.90063
C	5.88010	0.30911	-0.92808
F	6.26595	-0.74053	-0.17292
C	6.85817	0.89601	-1.72848
F	8.11996	0.44397	-1.71500
C	6.51200	1.96162	-2.56017
F	7.43372	2.54372	-3.33646
C	5.19263	2.40701	-2.57706
F	4.83948	3.43070	-3.37351
C	4.24701	1.78405	-1.76136
F	2.97867	2.27858	-1.86168
C	4.15378	0.04335	1.64825
C	4.64019	-1.05739	2.35963
F	4.59971	-2.29752	1.83462
C	5.20887	-0.95087	3.63144
F	5.65943	-2.04002	4.27040
C	5.31292	0.29851	4.24157
F	5.85274	0.41561	5.46033
C	4.85249	1.42707	3.56420
F	4.95032	2.64134	4.13215

C	4.29726	1.27198	2.29650
F	3.88345	2.41280	1.67669

7.3.1.19 TMS-CCI

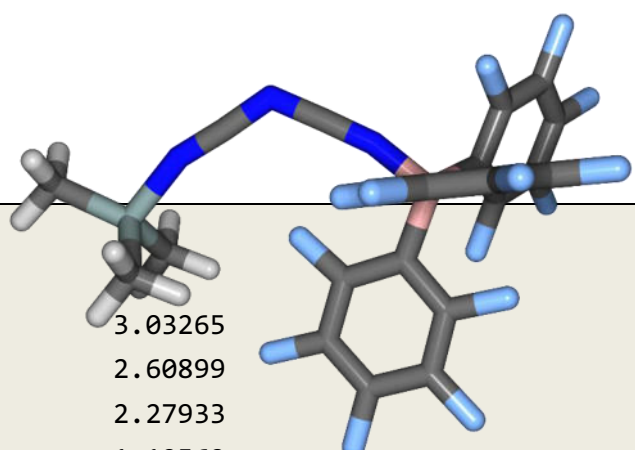


18			
TMS-CCI @ PBE0-D3/def2-SVP			
N	-0.70375	2.35801	0.04569
C	-0.38127	1.15854	-0.10889
C	0.07713	3.43792	0.10497
N	0.24630	4.61503	0.17128
N	-0.22946	-0.02425	-0.29148
Si	0.11346	-1.74478	-0.03248
C	-0.65880	-2.23599	1.61723
H	-0.22844	-1.65514	2.45475
H	-0.48491	-3.31267	1.81950
H	-1.74362	-2.06512	1.60954
C	-0.65928	-2.66783	-1.48038
H	-1.74468	-2.50402	-1.51436
H	-0.48177	-3.75841	-1.38678
H	-0.23398	-2.33161	-2.44523
C	1.97538	-1.91291	-0.01304
H	2.41751	-1.32574	0.81313
H	2.41451	-1.56121	-0.96547
H	2.26101	-2.97422	0.12679

18			
TMS-CCI @ PBE0-D3/def2-QZVP			
N	-0.72088	2.31730	-0.24122
C	-0.33815	1.13598	-0.25976
C	-0.20832	3.43977	0.21398
N	0.16506	4.48435	0.58907
N	-0.09397	-0.02645	-0.38476
Si	0.15757	-1.73530	-0.05436
C	-0.62672	-2.11323	1.60168
H	-0.16685	-1.51971	2.40289
H	-0.49807	-3.17589	1.85171

H	-1.70314	-1.89687	1.58957
C	-0.67120	-2.66072	-1.45059
H	-1.74811	-2.44911	-1.48286
H	-0.54310	-3.74431	-1.31942
H	-0.23867	-2.38292	-2.42067
C	2.00765	-1.99938	-0.03181
H	2.48388	-1.40235	0.75707
H	2.45839	-1.71874	-0.99269
H	2.23997	-3.05684	0.15694

7.3.1.20 TMS-CCI·B



52			
TMS-CCI·B @ PBE0-D3/def2-SVP			
N	2.17415	-0.62324	3.03265
C	3.36435	-0.61267	2.60899
N	4.49138	-0.61236	2.27933
Si	5.93704	-0.60187	1.19562
C	7.40396	-0.97872	2.34081
H	7.50594	-0.19765	3.14396
H	8.33839	-0.99268	1.75484
H	7.30812	-1.98064	2.82645
C	5.57831	-1.94506	-0.11142
H	5.44012	-2.95682	0.34816
H	6.41934	-2.02604	-0.82360
H	4.65856	-1.66369	-0.70334
C	5.93799	1.14029	0.45507
H	5.96043	1.93609	1.24318
H	5.03992	1.28719	-0.18877
H	6.82358	1.26625	-0.18873
C	1.15630	-0.48536	2.25137
N	0.26743	-0.36561	1.52428
B	-0.65936	-0.13058	0.29614
C	-1.74646	-1.34132	0.36066
C	-2.57330	-1.43076	1.48173
F	-2.47113	-0.51614	2.44642
C	-3.52396	-2.42921	1.65927
F	-4.28715	-2.46162	2.74036

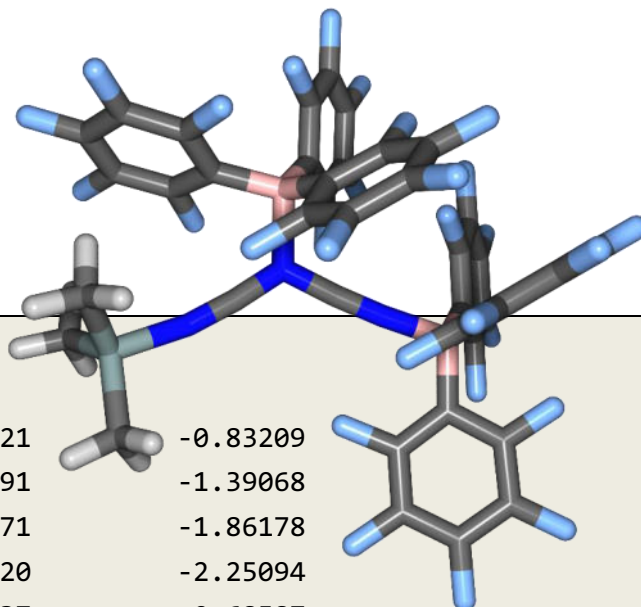
C	-3.66341	-3.40842	0.67820
F	-4.55668	-4.37095	0.82290
C	-2.85212	-3.36876	-0.45016
F	-2.96983	-4.30359	-1.38018
C	-1.90759	-2.34975	-0.58592
F	-1.15311	-2.40182	-1.68142
C	0.28602	-0.10606	-1.04685
C	-0.33224	0.25310	-2.24769
F	-1.64578	0.44855	-2.27084
C	0.34439	0.40027	-3.45469
F	-0.30098	0.73485	-4.55850
C	1.72193	0.19398	-3.49282
F	2.39048	0.33299	-4.62349
C	2.37903	-0.16989	-2.32494
F	3.69483	-0.37212	-2.33136
C	1.65778	-0.31500	-1.14141
F	2.40263	-0.68324	-0.08026
C	-1.27226	1.37737	0.47424
C	-2.60934	1.73138	0.29931
F	-3.52515	0.82245	-0.01109
C	-3.06594	3.04315	0.42776
F	-4.34628	3.32989	0.25744
C	-2.16530	4.05976	0.72967
F	-2.58447	5.30665	0.85267
C	-0.81797	3.75358	0.89854
F	0.05225	4.71248	1.17810
C	-0.40517	2.43169	0.76091
F	0.90597	2.20073	0.90885

52			
TMS-CCI·B @ PBE0-D3/def2-QZVP			
N	2.25167	-0.25396	2.77562
C	3.46113	-0.38448	2.42940
N	4.61858	-0.51015	2.23522
Si	6.21416	-0.68632	1.44229
C	7.28192	-1.58728	2.67703
H	7.37804	-1.02027	3.61210
H	8.29041	-1.73092	2.26467
H	6.87019	-2.57707	2.91319

C	5.86662	-1.66371	-0.10622
H	5.48174	-2.66388	0.13164
H	6.79205	-1.78585	-0.68669
H	5.13042	-1.15494	-0.74270
C	6.79692	1.05206	1.10150
H	6.89570	1.63229	2.02809
H	6.10232	1.57883	0.43425
H	7.78070	1.02722	0.61178
C	1.24596	-0.16741	1.96622
N	0.32250	-0.09336	1.26865
B	-0.73023	-0.00266	0.12429
C	-1.70281	-1.29466	0.37234
C	-2.33404	-1.43817	1.61340
F	-2.15781	-0.49122	2.56660
C	-3.16272	-2.50644	1.94514
F	-3.74462	-2.58437	3.15374
C	-3.38751	-3.50798	1.00027
F	-4.17782	-4.54975	1.29374
C	-2.77491	-3.41700	-0.24684
F	-2.97613	-4.38220	-1.15958
C	-1.94701	-2.32779	-0.53477
F	-1.38508	-2.33408	-1.76404
C	0.08462	-0.00224	-1.30527
C	-0.60680	0.38318	-2.46106
F	-1.92919	0.64368	-2.39349
C	-0.02102	0.48909	-3.72124
F	-0.74531	0.85815	-4.78865
C	1.33408	0.19556	-3.87244
F	1.92321	0.29266	-5.07219
C	2.06190	-0.20882	-2.75788
F	3.37190	-0.50560	-2.88226
C	1.43023	-0.30666	-1.51709
F	2.23928	-0.74368	-0.50609
C	-1.45128	1.46306	0.31008
C	-2.82875	1.69681	0.29729
F	-3.70445	0.68551	0.12348
C	-3.38923	2.96834	0.43821
F	-4.72156	3.13535	0.41963
C	-2.55823	4.07628	0.59335
F	-3.08087	5.30272	0.73090
C	-1.17619	3.89502	0.59683
F	-0.36023	4.95527	0.73470

C	-0.66127	2.60809	0.45148
F	0.69453	2.50482	0.44182

7.3.1.21 TMS-CCI·2B



86

TMS-CCI·2B @ PBE0-D3/def2-SVP

N	-1.30971	-0.60821	-0.83209
C	-1.87955	-1.62191	-1.39068
N	-2.48096	-2.49671	-1.86178
Si	-3.64805	-3.84520	-2.25094
C	-4.64489	-3.95737	-0.68587
H	-3.99669	-4.15111	0.18184
H	-5.38094	-4.77344	-0.76062
H	-5.19173	-3.02030	-0.50353
C	-4.58561	-3.21441	-3.72439
H	-5.05805	-2.24399	-3.51185
H	-5.38083	-3.92681	-3.99604
H	-3.92417	-3.09496	-4.59561
C	-2.54958	-5.30448	-2.58584
H	-1.94632	-5.56102	-1.70211
H	-1.87041	-5.11082	-3.42970
H	-3.16628	-6.18071	-2.84191
C	0.00479	-0.52838	-0.76929
N	1.13975	-0.41401	-0.65437
B	-2.22271	0.45898	0.23757
C	-3.77176	0.04047	-0.00364
C	-4.67324	-0.25910	1.02016
F	-4.28695	-0.29851	2.28462
C	-6.02403	-0.51974	0.78423
F	-6.83666	-0.80301	1.78483
C	-6.51675	-0.48475	-0.51733
F	-7.78615	-0.74518	-0.75644
C	-5.65526	-0.17470	-1.56659
F	-6.10459	-0.15877	-2.81337

C	-4.31923	0.09061	-1.28771
F	-3.53363	0.37242	-2.33021
C	-1.55887	0.03581	1.64988
C	-1.62358	-1.29975	2.05781
F	-2.26379	-2.19057	1.28221
C	-1.07454	-1.78537	3.23590
F	-1.18124	-3.05891	3.56479
C	-0.40021	-0.89407	4.06839
F	0.14246	-1.31386	5.19139
C	-0.28147	0.44003	3.69818
F	0.39233	1.27229	4.47012
C	-0.86230	0.88792	2.51070
F	-0.72300	2.17665	2.25043
C	-1.99107	1.97613	-0.26561
C	-2.67743	2.95665	0.45280
F	-3.43010	2.59071	1.48948
C	-2.59532	4.31480	0.17073
F	-3.25394	5.19923	0.89777
C	-1.80338	4.73742	-0.89507
F	-1.70301	6.01968	-1.17979
C	-1.11983	3.79445	-1.65307
F	-0.35966	4.17917	-2.66420
C	-1.23059	2.44360	-1.33288
F	-0.54330	1.60471	-2.11649
B	2.66637	-0.18380	-0.41087
C	3.49440	-1.37795	-1.13820
C	4.86170	-1.46223	-0.87538
F	5.43890	-0.53404	-0.11856
C	5.67815	-2.46281	-1.39096
F	6.97115	-2.49401	-1.11863
C	5.11582	-3.44252	-2.20701
F	5.86942	-4.40533	-2.70617
C	3.75713	-3.39516	-2.49760
F	3.21190	-4.31951	-3.27508
C	2.97746	-2.37003	-1.96406
F	1.67947	-2.39101	-2.29807
C	2.89768	1.31133	-1.01416
C	2.15290	2.36691	-0.48765
F	1.31568	2.13422	0.52592
C	2.21385	3.66963	-0.96295
F	1.47854	4.62863	-0.42085
C	3.05209	3.95459	-2.03763

F	3.12374	5.18087	-2.51759
C	3.81306	2.93529	-2.59919
F	4.60938	3.19636	-3.62261
C	3.72063	1.63821	-2.08959
F	4.46106	0.72027	-2.70152
C	2.82463	-0.34904	1.20799
C	3.49472	0.53770	2.04912
F	4.05778	1.63864	1.57038
C	3.61922	0.32464	3.42227
F	4.25424	1.19963	4.18180
C	3.08261	-0.82539	3.99498
F	3.19707	-1.04116	5.29055
C	2.42239	-1.74491	3.18539
F	1.89457	-2.84124	3.70859
C	2.29930	-1.48307	1.82557
F	1.62632	-2.38969	1.10513

86			
TMS-CCI·2B @ PBE0-D3/def2-QZVP			
N	-1.38165	-0.53415	-0.83248
C	-1.92104	-1.56106	-1.40313
N	-2.49837	-2.44106	-1.91188
Si	-3.49212	-3.91259	-2.28087
C	-4.56760	-4.08875	-0.77108
H	-3.96368	-4.22335	0.13527
H	-5.22481	-4.96295	-0.88020
H	-5.20203	-3.20290	-0.63606
C	-4.42273	-3.47315	-3.83026
H	-5.04521	-2.58047	-3.68528
H	-5.08425	-4.30338	-4.11504
H	-3.73736	-3.28439	-4.66657
C	-2.21929	-5.25311	-2.49588
H	-1.65320	-5.41537	-1.56967
H	-1.51096	-5.00700	-3.29747
H	-2.71622	-6.19705	-2.76025
C	-0.06555	-0.47770	-0.72846
N	1.07879	-0.40215	-0.60453
B	-2.38624	0.55566	0.27368
C	-3.90350	0.06535	-0.01750

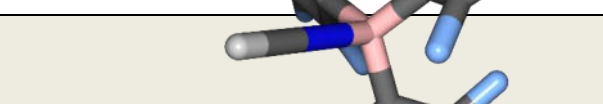
C	-4.82257	-0.30188	0.97457
F	-4.46909	-0.33434	2.27061
C	-6.15309	-0.62802	0.69877
F	-6.98982	-0.97208	1.68637
C	-6.61502	-0.59586	-0.61691
F	-7.88084	-0.92035	-0.89847
C	-5.74093	-0.22168	-1.63784
F	-6.16850	-0.19492	-2.91133
C	-4.42739	0.11283	-1.31663
F	-3.63003	0.47598	-2.35086
C	-1.70599	0.13897	1.67390
C	-1.73737	-1.19598	2.10353
F	-2.36073	-2.13186	1.33548
C	-1.16456	-1.65540	3.28301
F	-1.24700	-2.94531	3.63372
C	-0.50150	-0.74369	4.10775
F	0.05329	-1.14983	5.25133
C	-0.42310	0.59330	3.72382
F	0.22213	1.46875	4.50391
C	-1.01693	1.01149	2.52929
F	-0.90199	2.31968	2.25101
C	-2.19584	2.07628	-0.24200
C	-2.96191	3.03846	0.42878
F	-3.75164	2.65065	1.45724
C	-2.94488	4.39582	0.12210
F	-3.69225	5.26675	0.81434
C	-2.12976	4.84752	-0.91711
F	-2.09407	6.14560	-1.23263
C	-1.35945	3.92774	-1.62448
F	-0.57900	4.34248	-2.63290
C	-1.41017	2.57542	-1.28106
F	-0.63710	1.75474	-2.03779
B	2.62434	-0.25877	-0.41775
C	3.35497	-1.49155	-1.20567
C	4.72475	-1.68197	-0.99092
F	5.40592	-0.80451	-0.22392
C	5.45798	-2.72557	-1.55124
F	6.77258	-2.84890	-1.31501
C	4.81227	-3.64687	-2.37666
F	5.49387	-4.65976	-2.92788
C	3.45067	-3.49596	-2.62507
F	2.81237	-4.37498	-3.41960

C	2.75789	-2.43202	-2.04480
F	1.43280	-2.36439	-2.35857
C	2.91822	1.23758	-1.00670
C	2.26358	2.33361	-0.43424
F	1.44353	2.14038	0.62776
C	2.38715	3.64192	-0.89048
F	1.72616	4.64787	-0.29423
C	3.20765	3.89976	-1.98874
F	3.34467	5.14741	-2.45260
C	3.87663	2.84231	-2.60095
F	4.66159	3.07929	-3.66394
C	3.71700	1.54215	-2.11195
F	4.38499	0.58038	-2.78401
C	2.86393	-0.47175	1.19257
C	3.63400	0.35440	2.01548
F	4.23491	1.45609	1.52555
C	3.84966	0.09120	3.37074
F	4.59720	0.91774	4.11665
C	3.29431	-1.04815	3.95167
F	3.49872	-1.31707	5.24647
C	2.53069	-1.90994	3.16487
F	1.99716	-3.01938	3.70411
C	2.33267	-1.60250	1.82063
F	1.58008	-2.48423	1.10876

7.3.1.22 HCN

3				
HCN @ PBE0-D3/def2-SVP				
C	0.00000	0.00000	-0.49978	
H	0.00000	0.00000	-1.57934	
N	0.00000	0.00000	0.65400	

7.3.1.23 HCN·B

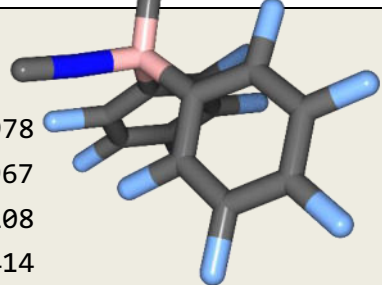
37	
HCN·B @ PBE0-D3/def2-SVP	

C	-0.00042	0.00027	3.38348
N	-0.00031	0.00006	2.24090
B	-0.00005	-0.00001	0.65194
C	-0.21320	1.56140	0.25296
C	-1.08536	1.99259	-0.74530
F	-1.81841	1.12834	-1.43773
C	-1.22400	3.33609	-1.09275
F	-2.06399	3.69983	-2.04606
C	-0.46564	4.29922	-0.43435
F	-0.58784	5.57348	-0.75341
C	0.42648	3.90956	0.56137
F	1.15845	4.81505	1.18899
C	0.53489	2.55936	0.87565
F	1.42497	2.22932	1.81802
C	-1.24562	-0.96532	0.25291
C	-2.48382	-0.81685	0.87591
F	-2.64302	0.11857	1.81871
C	-3.59887	-1.58587	0.56152
F	-4.74897	-1.40506	1.18938
C	-3.49029	-2.55295	-0.43454
F	-4.53270	-3.29590	-0.75372
C	-2.27708	-2.72782	-1.09312
F	-2.17208	-3.63681	-2.04675
C	-1.18294	-1.93595	-0.74558
F	-0.06797	-2.13826	-1.43814
C	1.45881	-0.59603	0.25315
C	1.94943	-1.74254	0.87614
F	1.21890	-2.34833	1.81878
C	3.17298	-2.32364	0.56174
F	3.59153	-3.41001	1.18963
C	3.95610	-1.74613	-0.43443
C	3.50073	-0.60824	-1.09323
F	4.23523	-0.06299	-2.04712
C	2.26789	-0.05667	-0.74566
F	1.88543	1.00972	-1.43869
F	5.12073	-2.27737	-0.75365
H	-0.00055	0.00046	4.46474

7.3.1.24 [CN]⁻

2				
[CN] ⁻ @ PBE0-D3/def2-SVP				
N	0.00000	0.00000	0.54362	
C	0.00000	0.00000	-0.63422	

7.3.1.25 [CN]⁻·B

36				
[CN] ⁻ ·B @ PBE0-D3/def2-SVP				
C	-0.28128	0.13899	3.54978	
N	-0.15029	0.03763	2.38967	
B	-0.09447	-0.04289	0.87208	
C	-1.64141	-0.38690	0.42414	
C	-2.08577	-1.59054	-0.11512	
F	-1.24525	-2.59034	-0.38387	
C	-3.42787	-1.84931	-0.40261	
F	-3.79658	-3.01682	-0.92243	
C	-4.38659	-0.88327	-0.12973	
F	-5.66784	-1.11426	-0.39338	
C	-3.99147	0.32980	0.42627	
F	-4.90259	1.26038	0.69238	
C	-2.64401	0.54631	0.69447	
F	-2.33143	1.72461	1.22691	
C	0.99808	-1.14573	0.33307	
C	1.81665	-1.95105	1.12227	
F	1.72604	-1.95880	2.44514	
C	2.78042	-2.80653	0.58105	
F	3.54098	-3.55512	1.37461	
C	2.94718	-2.88035	-0.79550	
F	3.85865	-3.69244	-1.31989	
C	2.14436	-2.09951	-1.62144	
F	2.28632	-2.16964	-2.94182	
C	1.20122	-1.25799	-1.04259	
F	0.44418	-0.54907	-1.88192	
C	0.46053	1.40771	0.30581	

C	1.63786	1.92190	0.85245
F	2.28731	1.25315	1.80063
C	2.21324	3.12423	0.44592
F	3.33388	3.57013	1.00534
C	1.61196	3.85516	-0.57267
C	0.45049	3.37131	-1.16222
F	-0.12451	4.05935	-2.14446
C	-0.09354	2.16355	-0.72501
F	-1.19110	1.76645	-1.36534
F	2.14463	5.00177	-0.98057

7.4 Lebenslauf

Schulische & akademische Ausbildung

10.2021 - 01.2025	Promotionsstudium im Fachbereich Chemie an der Universität Rostock (AK Prof. Schulz), Promotionsverteidigung (07.01.2025) unter dem Titel „Protonierung, Silylierung und Lewis-Addukte planarer, cyanid-basierter Pseudohalogenide“
10.2019 - 09.2021	Master of Science Chemie an der Universität Rostock (AK Prof. Schulz)
10.2020 - 04.2021	Forschungspraktikum am Institut für Chemie (AK Prof. Schulz)
10.2019 - 02.2020	Methodenpraktikum am Institut für Chemie (AK Prof. Schulz)
10.2016 - 09.2019	Bachelor of Science Chemie an der Universität Rostock (AK Prof. Schulz)
07.2016	Abitur an der Lauenburgischen Gelehrtenschule Ratzeburg mit Profulfach Chemie

Publikationen

ORCID	0000-0001-8729-9807
Artikel	J. Surkau, J. Bresien, D. Michalik, A. Schulz, <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> 2024, 63, e202413565 (DOI: 10.1002/anie.202413565), <i>Tricyanomethane or Dicyanoketenimine – Silylation makes the Difference</i>; <i>Angew. Chem.</i> 2024, 136, e202413565 (DOI: 10.1002/ange.202413565). J. Surkau, J. Bresien, D. Michalik, M. E. Rohregger, A. Villinger, A. Schulz, <i>Eur. J. Org. Chem.</i> 2024, 27, e202301061 (DOI: 10.1002/ejoc.202301061), <i>On the Keto-Enol-Tautomerism of 2-(1-Hydroxyethylidene)malononitrile and Its Lewis Adduct Formation with B(C₆F₅)₃</i>. J. Surkau, K. Bläsing, J. Bresien, D. Michalik, A. Villinger, A. Schulz, <i>Chem. – Eur. J.</i> 2022, 28, e202201905 (DOI: 10.1002/chem.202201905), <i>A Lewis Acid Stabilized Ketenimine in an Unusual Variant of the Electrophilic Aromatic Substitution</i>.
Review	A. Schulz, J. Surkau, <i>Rev. Inorg. Chem.</i> 2023 , 43, 49-188 (DOI: 10.1515/revic-2021-0044), <i>Main Group Cyanides: From Hydrogen Cyanide to Cyanido-Complexes</i> .

Tagungen

2025	21st European Workshop on Pnictogen Chemistry (EWPC-21), Innsbruck, Poster
2024	24. Norddeutsches Doktorandenkolloquium (NDDK 2024), Rostock, Vortrag
2023	23. Norddeutsches Doktorandenkolloquium (NDDK 2023), Berlin, Poster
2022	21 st Conference on Inorganic Chemistry (Wöhler-Tagung), Marburg, Poster European Workshop on Phosphorus Chemistry (EWPC-18), Rostock