

Universität
Rostock



Traditio et Innovatio

Darstellung und Charakterisierung neuer Pnictogen-Cyanid- Verbindungen

Dissertation

zur

Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von Alrik Stoffers, geb. am 19.09.1990 in Schwerin

Rostock, 26.04.2017

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2013 bis Oktober 2016 am Institut für Chemie der Universität Rostock am Lehrstuhl für Anorganische Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Axel Schulz angefertigt.

Erstgutachter: Prof. Dr. Axel Schulz (Universität Rostock, Institut für Chemie)

Zweitgutachter: Prof. Dr. Wolfram W. Seidel (Universität Rostock, Institut für Chemie)

Eingereicht am: 26. April 2017

Verteidigt am: 17. Oktober 2017

ERKLÄRUNG

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

Rostock, 26.04.2017

.....

Alrik Stoffers

Danksagung

Zunächst gilt mein Dank **Prof. Dr. Axel Schulz** für das entgegengebrachte Vertrauen und die Einführung in das überaus spannende Forschungsthema. Außerdem bedanke ich mich für die Hilfe beim Publizieren der erzielten Ergebnisse sowie für die Möglichkeit, diese Ergebnisse auf verschiedenen Tagungen präsentieren zu können.

Des Weiteren bedanke ich mich bei meinem Themengruppenleiter **Dr. Jörg Harloff**, der bei Fragen und Problemen stets ein offenes Ohr und viele gute Ideen und Vorschläge hatte.

Dr. Alexander Villinger und **Fr. Isabell Schicht** danke ich für das Aufsetzen und Vermessen von Einkristallen. Dr. Villinger danke ich außerdem für das Lösen und Verfeinern der Strukturen und das Weitergeben seiner Erfahrungen aus der Pnictogen-Azid-Chemie, die sich bei der Cyanid-Chemie als sehr nützlich erwiesen.

Auch den Mitarbeitern der anderen analytischen Abteilungen gebührt Dank, insbesondere **Dr. Dirk Michalik** und **Fr. Brigitte Goronzi** aus der NMR-Abteilung und **Fr. Petra Duncker** für das Messen der Elementaranalysen. Außerdem danke ich **Fr. Jana Unger** aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Udo Kragl für das Anfertigen zahlreicher KARL-FISCHER-Titrationen und **Dr. Christine Fischer** für die Anfertigung von Massenspektren.

Ich danke zudem allen Mitgliedern der **Arbeitsgruppe Schulz** für das angenehme Arbeitsklima. Insbesondere hervorheben möchte ich hierbei **Dr. Jonas Bresien**, sowohl für die Unterstützung in fachlichen Fragen, als auch für die schöne Zeit während des Studiums. Außerdem danke ich **Sören Arlt**, der für mehr als zwei Jahre mein Labor-Partner war, für die stets kollegiale Zusammenarbeit. Des Weiteren danke ich allen **Kommilitonen** für die schöne Studienzeit.

Abschließend möchte ich mich herzlich bei meinen **Eltern** für die finanzielle und seelisch-moralische Unterstützung während meines Studiums und bei **Jana** für das wunderschöne gemeinsam verbrachte letzte Jahr bedanken.

Zusammenfassung

Auf der Suche nach neuen cyanidhaltigen Verbindungen mit Elementen der 15. Gruppe (Pnictogene, insbesondere von Arsen, Antimon und Bismut), wurden systematisch verschiedene mögliche Zugangsrouten untersucht. Es gelang die erstmalige Darstellung von ternären Anionen der allgemeinen Formel $[\text{Pn}(\text{CN})_x]^{y-}$ ($\text{Pn} = \text{Sb}, \text{Bi}$). Konkret wurden die Anionen $[\text{Sb}(\text{CN})_5]^{2-}$, $[\text{Bi}(\text{CN})_5]^{2-}$, $[\text{Bi}(\text{CN})_6]^{3-}$ sowie $[\text{Bi}_2(\text{CN})_{11}]^{5-}$ dargestellt und charakterisiert. Zugänglich sind diese Verbindungen durch Umsetzung von *in-situ* generiertem $\text{Pn}(\text{CN})_3$ und $[\text{WCC}]\text{CN}$ ($[\text{WCC}]$ = schwachkoordinierendes Kation). Wird hingegen das als Polymer vorliegende $\text{Pn}(\text{CN})_3$ eingesetzt, wird keine Reaktion beobachtet. Das amorph vorliegende $\text{Pn}(\text{CN})_3$ ($\text{Pn} = \text{Sb}, \text{Bi}$) seinerseits wurde erstmals vollständig charakterisiert.

Beim Arsen entsteht bei der Reaktion von $\text{As}(\text{CN})_3$ und $[\text{WCC}]\text{CN}$ das bislang unbekannte heterocyclische Anion $[\text{AsC}_4\text{N}_4]^-$. Der Reaktionsmechanismus der Bildung von $[\text{AsC}_4\text{N}_4]^-$ wurde mithilfe quantenchemischer Methoden untersucht. Es wurde damit begonnen, die Folgechemie dieses Anions zu erforschen. Unter anderem gelang die Darstellung des Silbersalzes $\text{Ag}[\text{AsC}_4\text{N}_4]$. Davon ausgehend konnte ein strukturell interessantes Koordinationspolymer mit der Formel $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2][\text{AsC}_4\text{N}_4]$ erhalten werden. Darüber hinaus können auch organische Kationen eingeführt werden, wie am Beispiel des $[\text{BMIm}][\text{AsC}_4\text{N}_4]$ gezeigt werden konnte. Dabei handelt es sich um eine neue RT-IL (Ionische Flüssigkeit bei Raumtemperatur). Neben dem $[\text{AsC}_4\text{N}_4]^-$ konnte auch das unvollständig substituierte Anion $[\text{AsCl}_2(\text{CN})_3]^{2-}$ charakterisiert werden.

Darüber hinaus wurden Untersuchungen zur Trocknung und Mischbarkeit von Ionischen Flüssigkeiten durchgeführt.

Summary

In the quest for new cyanide-containing compounds of group 15 elements (pnictogens, especially arsenic, antimony, and bismuth), different possible synthetic access routes were investigated systematically. Ternary anions of the general formula $[\text{Pn}(\text{CN})_x]^{y-}$ ($\text{Pn} = \text{Sb}, \text{Bi}$) were synthesized for the first time. Precisely, it was possible to isolate and characterize the anions $[\text{Sb}(\text{CN})_5]^{2-}$, $[\text{Bi}(\text{CN})_5]^{2-}$, $[\text{Bi}(\text{CN})_6]^{3-}$, as well as $[\text{Bi}_2(\text{CN})_{11}]^{5-}$. Those compounds are accessible by the reaction of *in-situ* generated $\text{Pn}(\text{CN})_3$ and $[\text{WCC}]\text{CN}$ ($[\text{WCC}]$ = weakly coordinating cation). If, however, the polymeric $\text{Pn}(\text{CN})_3$ is used, no reaction can be observed. The amorphous compounds $\text{Pn}(\text{CN})_3$ ($\text{Pn} = \text{Sb}, \text{Bi}$) were fully characterized for the first time as well.

The reaction of $\text{As}(\text{CN})_3$ and $[\text{WCC}]\text{CN}$ led to the formation of the hitherto unknown heterocyclic anion $[\text{AsC}_4\text{N}_4]^-$. The reaction mechanism of the formation of $[\text{AsC}_4\text{N}_4]^-$ was studied in depth by quantum chemical calculations. Investigations of the follow-up chemistry of the anion were started, for example the silver salt $\text{Ag}[\text{AsC}_4\text{N}_4]$ was successfully prepared. Using the silver salt as the starting material, it was possible to isolate a structurally interesting coordination polymer with the formula $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2][\text{AsC}_4\text{N}_4]$. Moreover, it is possible to introduce organic cations. This was demonstrated with the $[\text{BMIm}][\text{AsC}_4\text{N}_4]$, which is a novel RT-IL (room-temperature ionic liquid). Apart from the $[\text{AsC}_4\text{N}_4]^-$, it was also possible to characterize the incompletely substituted anion $[\text{AsCl}_2(\text{CN})_3]^{2-}$.

Further investigations concerning the drying and miscibility of ionic liquids were carried out.

Wissenschaftlicher Lebenslauf

geboren am 19. September 1990 in Schwerin

2000–2008 Abitur, Goethe-Gymnasium Schwerin

2008–2011 Bachelorstudium, Institut für Chemie, Universität Rostock

2011–2013 Masterstudium, Institut für Chemie, Universität Rostock

2014–2017 Promotionsstudium, Institut für Chemie, Universität Rostock

Publikationen

„Tetracyanido(difluorido)phosphate $M^+[PF_2(CN)_4]^-$ “

J. Bresien, S. Ellinger, J. Harloff, A. Schulz, K. Sievert, A. Stoffers, C. Täschler, C. Zur Täschler, A. Villinger

a) Angewandte Chemie, **2015**, 127, 4556–4559.

b) Angewandte Chemie International Edition, **2015**, 54, 4474–4477.

doi: a) 10.1002/ange.201412209; b) 10.1002/anie.201412209

„Molecular $E(CN)_3$ ($E = Sb, Bi$) Species Synthesized From Ionic Liquids“

S. Arlt, J. Harloff, A. Schulz, A. Stoffers, A. Villinger

Chemistry - A European Journal, **2016**, 22, 16012–16016.

doi: 10.1002/chem.201603849

„Cyanido Antimonate(III) and Bismuthate(III) Anions“

S. Arlt, J. Harloff, A. Schulz, A. Stoffers, A. Villinger

Inorganic Chemistry, **2016**, 55, 12321–12328.

doi: 10.1021/acs.inorgchem.6b02174

„Arsenic Mediated C-C Coupling of Cyanides Leading to Cyanido Arsazolide $[AsC_4N_4]^-$ “

S. Arlt, J. Harloff, A. Schulz, A. Stoffers, A. Villinger

Chemistry - A European Journal, **2016**, 23, 12735–12738.

doi: 10.1002/chem.201703317

Patente

"Fluoro and chloro cyano compounds of the 15th group"

S. Ellinger, P. Franke, J. Harloff, C. Rijksen, C. Täschler, L. Ott, A. Schulz, K. Sievert, A. Stoffers, C. Zur Täschler

Lonza Group Ltd., PCT Int. Appl. **2014**, WO 2014167034 A2, 20141016

"Method for the preparation of fluoro and chloro cyano compounds of the 15th group"

S. Ellinger, P. Franke, J. Harloff, C. Rijksen, C. Täschler, L. Ott, A. Schulz, K. Sievert, A. Stoffers, C. Zur Täschler

Lonza Group Ltd., PCT Int. Appl. **2014**, WO 2014167035 A1, 20141016

Tagungen

- | | |
|----------------|--|
| September 2015 | 18. Norddeutsches Doktorandenkolloquium (Goslar)
Posterbeitrag: <i>"Darstellung und Struktur neuer Cyanidopniktogenat-Anionen"</i> |
| März 2016 | 13. European Workshop on Phosphorus Chemistry (Berlin)
Vortrag: <i>"Cyanidophosphates"</i> (engl.) |
| Mai 2016 | 115. Bunsen-Tagung für Physikalische Chemie (Rostock)
als ehrenamtlicher Helfer |
| September 2016 | 18. Wöhler-Tagung (Berlin)
Posterbeitrag und Kurzvortrag: <i>"The Unexpected Formation of 4,5-Dicyano-1,3,2-diazarsolide"</i> (engl.) |

Inhalt

Verzeichnis ausgewählter synthetisierter Verbindungen	XII
Abkürzungsverzeichnis	XIII
Vom SI-System abweichende Einheiten	XIV
1 Zielsetzung	1
2 Einleitung	2
2.1 Kenntnisstand - Pnictogen-Cyanid-Verbindungen	2
2.1.1 Neutralverbindungen.....	2
2.1.2 Anionen.....	5
2.1.3 Kationen	10
2.1.4 Zusammenfassung: Eigenschaften ausgewählter Pnictogen-Cyanid-Verbindungen	11
3 Ergebnisse und Diskussion.....	13
3.1 Synthesestrategien zur Darstellung neuer cyanidhaltiger Verbindungen.....	13
3.2 Darstellung und Charakterisierung von Sb(CN) ₃ und Bi(CN) ₃	15
3.3 Darstellung von [WCC]CN	19
3.4 Reaktion von in-situ dargestelltem Pn(CN) ₃ und [WCC]CN (Pn = Sb, Bi).....	21
3.4.1 Synthese und Charakterisierung von [WCC] ₂ [Sb(CN) ₅]	22
3.4.2 Synthese und Charakterisierung von [WCC] ₂ [Bi(CN) ₅], [WCC] ₃ [Bi(CN) ₆] und [WCC] ₆ [Bi ₂ (CN) ₁₁](CN).....	26
3.4.3 Quantenmechanische Untersuchungen	34
3.5 Reaktionen von AsCl ₃ und As(CN) ₃ mit [WCC]CN / TMSCN	39
3.5.1 Synthese und Charakterisierung von [WCC] ₂ [AsCl ₂ (CN) ₃].....	39
3.5.2 Synthese und Charakterisierung von [WCC][AsC ₄ N ₄]	42
3.5.3 Quantenchemische Untersuchungen	48
3.6 Kationen-Austausch und Folgechemie mit [AsC ₄ N ₄] ⁻	54
3.6.1 Synthese und Charakterisierung von Ag[AsC ₄ N ₄]	54
3.6.2 Synthese und Charakterisierung von [Ag(PPh ₃) ₂][AsC ₄ N ₄].....	56
3.6.3 Synthese und Charakterisierung von [BMIm][AsC ₄ N ₄].....	60
3.6.4 Weitere Reaktionen mit [Kat.][AsC ₄ N ₄].....	61
3.7 Untersuchungen zur Reaktion von [WCC][PnF ₆] und TMSCN	65
3.8 Untersuchungen zur Reaktion von [WCC] ₃ [PnI ₆] und AgCN	70
3.9 Untersuchungen zur Darstellung, Mischbarkeit und Trocknung von RT-ILs	72
4 Zusammenfassung und Ausblick	79

5 Anhang	81
5.1 Arbeitstechnik.....	81
5.2 Analysenmethoden	83
5.3 Darstellung der Verbindungen.....	85
5.3.1 Darstellung von Antimon(III)-cyanid $\text{Sb}(\text{CN})_3$ (1).....	85
5.3.2 Darstellung von Bismut(III)-cyanid $\text{Bi}(\text{CN})_3$ (2).....	86
5.3.3 Darstellung von Tetraphenylphosphonium-cyanid $[\text{PPh}_4]\text{CN}$ (3)	87
5.3.4 Darstellung von μ -Nitrido-bis(triphenylphosphan)-cyanid $[\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3]\text{CN}$ (4)	88
5.3.5 Darstellung von Bis(tetraphenylphosphonium)-pentacyanidoantimonat(III) $[\text{PPh}_4]_2[\text{Sb}(\text{CN})_5]$ (5).....	89
5.3.6 Darstellung von Bis(μ -nitrido-bis(triphenylphosphan))-pentacyanidoantimonat(III) $[\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3]_2[\text{Sb}(\text{CN})_5]$ (6)	90
5.3.7 Darstellung von Bis(μ -nitrido-bis(triphenylphosphan))-pentacyanidobismutat(III) $[\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3]_2[\text{Bi}(\text{CN})_5] \cdot \text{MeCN}$ (7 $\cdot \text{MeCN}$) und Tris(μ -nitrido-bis(triphenylphosphan))- hexacyanidobismutat(III) $[\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3]_3[\text{Bi}(\text{CN})_6]$ (8).....	91
5.3.8 Darstellung von Hexakis(tetraphenylphosphonium)-undecacyanidodibismutat(III)- cyanid $[\text{PPh}_4]_6[\text{Bi}_2(\text{CN})_{11}](\text{CN})$ (9).....	93
5.3.9 Darstellung von Arsen(III)-cyanid $\text{As}(\text{CN})_3$ (10)	94
5.3.10 Darstellung von Bis(tetraphenylphosphonium)-dichloridotricyanidoarsenat(III) $[\text{PPh}_4]_2[\text{AsCl}_2(\text{CN})_3]$ (11)	95
5.3.11 Darstellung von μ -Nitrido-bis(triphenylphosphan)-4,5-dicyano-1,3,2-diazarsolid $[\text{PPN}][\text{AsC}_4\text{N}_4]$ (12).....	96
5.3.12 Darstellung von Tetraphenylphosphonium-4,5-dicyano-1,3,2-diazarsolid $[\text{PPh}_4][\text{AsC}_4\text{N}_4]$ (13)	97
5.3.13 Darstellung von Silber-4,5-dicyano-1,3,2-diazarsolid $\text{Ag}[\text{AsC}_4\text{N}_4]$ (14)	98
5.3.14 Darstellung von Silber-4,5-dicyano-1,3,2-diazarsolid $\text{Ag}[\text{AsC}_4\text{N}_4] \cdot \text{dmso}$ (14 \cdot dmso).....	98
5.3.15 Darstellung von Bis(triphenylphosphan)silber(I)-4,5-dicyano-1,3,2-diazarsolid $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2][\text{AsC}_4\text{N}_4]$ (15)	99
5.3.16 Darstellung von 1-Butyl-3-methylimidazolium-1,3,2-diazarsolid $[\text{BMIm}][\text{AsC}_4\text{N}_4]$ (16).....	100
5.3.17 Darstellung von Tetraethylammonium-hexafluoridoantimonat $[\text{Et}_4\text{N}][\text{SbF}_6]$	101
5.3.18 Darstellung von Tetrabutylammonium-hexafluoridoantimonat $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{SbF}_6]$.	101
5.3.19 Darstellung von 1-Ethyl-3-methylimidazolium-hexafluoridoantimonat $[\text{EMIm}][\text{SbF}_6]$	102
5.3.20 Darstellung von Trityl-hexafluoridoantimonat $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{SbF}_6]$	102

5.3.21 Darstellung von 1-Butyl-3-methylimidazolium-tricyanmethanid [BMIm][TCM]	103
5.3.22 Darstellung von 1-Ethyl-3-methylimidazolium-tricyanmethanid [EMIm][TCM]	104
5.3.23 Darstellung von 1-Butyl-3-methylimidazolium-dicyanamid [BMIm][DCA]	105
5.3.24 Darstellung von 1-Ethyl-3-methylimidazolium-dicyanamid [EMIm][DCA].....	106
5.4 Daten zu den Röntgenstrukturanalysen	107
5.5 Ausgewählte Atomabstände und Winkel der Verbindungen	112
5.6 Quantenchemische Untersuchungen – optimierte Strukturen	126
5.6.1 $\text{Pn}(\text{CN})_3$, $[\text{Pn}(\text{CN})_4]^-$, $[\text{Pn}(\text{CN})_5]^{2-}$, $[\text{Pn}(\text{CN})_6]^{3-}$ (Gasphase).....	126
5.6.2 $\text{Pn}(\text{CN})_3$, $[\text{Pn}(\text{CN})_4]^-$, $[\text{Pn}(\text{CN})_5]^{2-}$, $[\text{Pn}(\text{CN})_6]^{3-}$ (PCM-Modell, LM = Acetonitril)	130
5.6.3 $[\text{PnC}_4\text{N}_4]^-$ im Vergleich zu $[\text{Pn}(\text{CN})_4]^-$	134
5.6.4 Übergangszustände und Zwischenprodukte beim Reaktionsmechanismus zum $[\text{AsC}_4\text{N}_4]^-$	137
5.7 Karl-Fischer-Titrationen zur Bestimmung des Wassergehalts Ionischer Flüssigkeiten	141
6 Literaturverzeichnis.....	144

Verzeichnis ausgewählter synthetisierter Verbindungen

Nummer	Summenformel	Systematischer Name
1	$\text{Sb}(\text{CN})_3$	Antimon(III)-cyanid
2	$\text{Bi}(\text{CN})_3$	Bismut(III)-cyanid
3	$[\text{PPh}_4]\text{CN}$	Tetraphenylphosphonium-cyanid
4	$[\text{PPN}]\text{CN}$	μ -nitrido-bis(triphenylphosphan)-cyanid
4 · 2 MeCN	$[\text{PPN}]\text{CN} \cdot 2 \text{ MeCN}$	
4 · tol	$[\text{PPN}]\text{CN} \cdot \text{tol}$	
5	$[\text{PPh}_4]_2[\text{Sb}(\text{CN})_5]$	Bis(tetraphenylphosphonium)pentacyanidoantimonat(III)
6	$[\text{PPN}]_2[\text{Sb}(\text{CN})_5]$	Bis(μ -nitrido-bis(triphenylphosphan))pentacyanidoantimonat(III)
7	$[\text{PPN}]_2[\text{Bi}(\text{CN})_5]$	Bis(μ -nitrido-bis(triphenylphosphan))pentacyanidobismutat(III)
7 · MeCN	$[\text{PPN}]_2[\text{Bi}(\text{CN})_5] \cdot \text{MeCN}$	
8	$[\text{PPN}]_3[\text{Bi}(\text{CN})_6]$	Tris(μ -nitrido-bis(triphenylphosphan))hexacyanidobismutat(III)
9	$[\text{PPh}_4]_6[\text{Bi}_2(\text{CN})_{11}](\text{CN})$	Hexakis(tetraphenylphosphonium)undecacyanido-dibismutat(III) cyanid
10	$\text{As}(\text{CN})_3$	Arsen(III)-cyanid
11	$[\text{PPh}_4]_2[\text{AsCl}_2(\text{CN})_3]$	Bis(tetraphenylphosphonium)-dichloridotricyanidoarsenat(III)
12	$[\text{PPN}][\text{AsC}_4\text{N}_4]$	μ -Nitrido-bis(triphenylphosphan)-4,5-dicyano-1,3,2-diazarsolid
13	$[\text{PPh}_4][\text{AsC}_4\text{N}_4]$	Tetraphenylphosphonium-4,5-dicyano-1,3,2-diazarsolid
14	$\text{Ag}[\text{AsC}_4\text{N}_4]$	Silber(I)-4,5-dicyano-1,3,2-diazarsolid
14 · dmsO	$\text{Ag}[\text{AsC}_4\text{N}_4] \cdot \text{dmsO}$	
15	$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2][\text{AsC}_4\text{N}_4]$	Bis(triphenylphosphan)silber(I)-4,5-dicyano-1,3,2-diazarsolid
16	$[\text{BMIm}][\text{AsC}_4\text{N}_4]$	1-Butyl-3-methylimidazolium-1,3,2-diazarsolid
17 · dmsO	$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_6 \cdot \text{dmsO}$	5,6-Diamino-2,3-dicyanopyrazin

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung	NBO	<i>Natural bond orbital</i> (Natürliches Bindungsorbital)
ATR	<i>Attenuated Total Reflection</i> (abgeschwächte Totalreflexion)	N_{imag.}	Anzahl imaginärer Frequenzen
Bdg.	Bindung	NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> (Kernspinresonanzspektroskopie)
ber.	berechnet		Nebenprodukt
BMI_m	1-Butyl-3-methylimidazolium	NRT	<i>Natural resonance theory</i> (Natürliche Resonanztheorie)
δ	Chemische Verschiebung (NMR)	o	<i>ortho</i>
DCA	Dicyanamid	p	<i>para</i>
DFT	Dichtefunktionaltheorie	Pn	Pnictogen (Element der 15. Gruppe)
dmsO	Dimethylsulfoxid	ppm	<i>parts per million</i>
DSC	<i>Differential Scanning Calometry</i> (Dynamische Differenzkalorimetrie)	PPN	μ-Nitrido-bis(triphenylphosphan)
EA	Elementaranalyse	q	Quartett (NMR)
EMI_m	1-Ethyl-3-methylimidazolium	RT-IL	<i>Room temperature ionic liquid</i> (Ionische Flüssigkeit bei Raumtemperatur)
ESI	Elektronensprayionisation	s	<i>strong</i> (IR), Singulett (NMR)
gef.	gefunden	Schmp.	Schmelzpunkt
Hal.	Halogen	TCM	Tricyanmethanid
HP	Hauptprodukt	TGA	Thermogravimetrische Analyse
IG	<i>Inverse gated</i>	theo.	theoretisch
IL	<i>Ionic Liquid</i> (Ionische Flüssigkeit)	thf	Tetrahydrofuran
IR	Infrarot	TMS-	Trimethylsilyl-
J	Kopplungskonstante	TOF	<i>Time of flight</i> (Flugzeit)
m	<i>medium</i> (IR), <i>meta</i> (NMR), Multiplett (NMR)	tol.	Toluol
MeCN	Acetonitril	TS	<i>Transition state</i> (Übergangszustand)
MHz	Megahertz	w	<i>weak</i> (IR)
MS	Massenspektrometrie	WCC	<i>Weakly coordinating cation</i> (schwach koordinierendes Kation)

Vom SI-System abweichende Einheiten

Größe	Symbol	Bezeichnung	Umrechnung in SI-Einheit
Frequenz	MHz	Megahertz	$1 \text{ MHz} = 10^6 \text{ s}^{-1}$
	Hz	Hertz	$1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$
Länge	Å	Ångström	$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
Leistung	mW	Milliwatt	$1 \text{ mW} = 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-3}$
Temperatur	°C	Grad Celsius	$x \text{ °C} = (x + 273.15) \text{ K}$
Volumen	ml	Milliliter	$1 \text{ ml} = 1 \text{ cm}^3 = 10^{-6} \text{ m}^3$
Wärmemenge	kJ	Kilojoule	$1 \text{ kJ} = 1000 \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$
	kcal	Kilokalorie	$1 \text{ kcal} = 4186.8 \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$
Wellenzahl	cm ⁻¹	reziproke Zentimeter	$1 \text{ cm}^{-1} = 100 \text{ m}^{-1}$
Zeit	h	Stunde	$1 \text{ h} = 3600 \text{ s}$
	min	Minute	$1 \text{ min} = 60 \text{ s}$

1 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit war die Darstellung neuer cyanidreicher Verbindungen mit Elementen der 15. Gruppe (Pnictogene), insbesondere des Arsens, Antimons und Bismuts. Dabei lag der Fokus hauptsächlich auf ternären anionischen Verbindungen der allgemeinen Summenformel $[\text{Pn}(\text{CN})_x]^{y-}$ (Pn = Pnictogen). Dazu wurden verschiedene mögliche synthetische Zugangswege untersucht. Da sich die Reaktionen von Pnictogen(III)-Verbindungen und Trimethylsilylcyanid zu *in-situ* generiertem $\text{Pn}(\text{CN})_3$ mit $[\text{WCC}]\text{CN}$ (WCC = schwachkoordinierendes Kation) als sehr erfolgreich erwiesen, wurde diese Route am intensivsten untersucht.

Zur Charakterisierung neuer Verbindungen wurden die Röntgenkristallstrukturanalyse, schwingungsspektroskopische Methoden (IR- und RAMAN-Spektroskopie), Kernresonanzspektroskopie (^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektroskopie), thermische Analysemethoden (DSC, TGA) und die Massenspektrometrie verwendet. Die experimentell ermittelten Ergebnisse wurden außerdem mit DFT-Rechnungen verglichen.

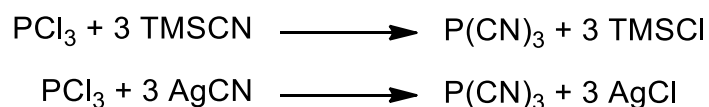
2 Einleitung

2.1 Kenntnisstand - Pnictogen-Cyanid-Verbindungen

2.1.1 Neutralverbindungen

Phosphor(III)-cyanid ist bereits seit über 150 Jahren bekannt. Erstmals erwähnt wurde es in einer Veröffentlichung von CENEDELLA, die erste gesicherte Synthese geht jedoch auf H. HÜBNER und G. WERHAHNE zurück.^[1,2] Sie publizierten 1863 die erfolgreiche Umsetzung von Phosphor(III)-chlorid mit drei Äquivalenten Silbercyanid in einer abgeschmolzenen Glasampulle bei 120–140 °C mit Chloroform als Lösungsmittel.

Diese Synthese wurde später vereinfacht. So kann durch Einsatz anderer Lösungsmittel, wie beispielsweise Acetonitril, oder der Verwendung von TMSCN als Cyanierungsreagenz die Reaktion bereits bei Raumtemperatur durchgeführt werden (Schema 1).^[3]



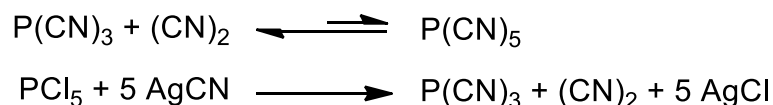
Schema 1. Darstellung von Phosphor(III)-cyanid.

Die Molekülstruktur des Phosphor(III)-cyanids wurde erstmals 1964 von K. EMERSON und D. BRITTON durch Röntgenkristallstrukturanalyse bestimmt.^[4]

Phosphor(III)-cyanid ist hydrolyseempfindlich^[5] und besitzt trotz seines freien Elektronenpaars am Phosphor LEWIS-sauren und nicht etwa LEWIS-basischen Charakter. Entsprechend bildet es keine Addukte mit klassischen LEWIS-Säuren wie beispielsweise Aluminium(III)-chlorid oder Diboran.^[6]

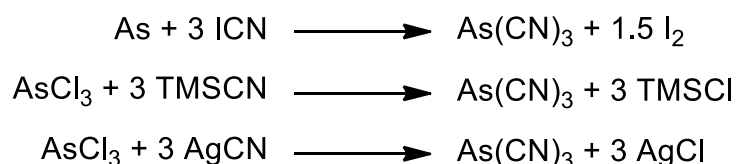
Im Gegensatz zum Phosphor(III)-cyanid konnte Phosphor(V)-cyanid noch nicht strukturell charakterisiert werden. H. GALL und J. SCHÜPPEN publizierten 1930 ihre Untersuchungen zur Reaktion von Phosphor(III)-cyanid mit einem Überschuss Dicyan bei 80 °C Reaktionstemperatur, bei der sie *in situ* generiertes Phosphor(V)-cyanid beobachteten, das jedoch bei Standardbedingungen schnell wieder in die Ausgangsstoffe zerfiel.

Auch bei der Reaktion von Phosphor(V)-chlorid mit Silbercyanid konnte ausschließlich Phosphor(III)-cyanid und Dicyan beobachtet werden (Schema 2).^[7]



Schema 2. Versuchte Darstellung von Phosphor(V)-cyanid.

Arsen(III)-cyanid wurde erstmals 1892 von E. GUENEZ beschrieben.^[8] Dargestellt wurde es durch Reaktion von Iodcyan mit elementarem Arsen. Auch für As(CN)_3 wurden später alternative Syntheserouten publiziert, bei denen Arsen(III)-chlorid mit TMSCN oder AgCN umgesetzt wird (Schema 3).



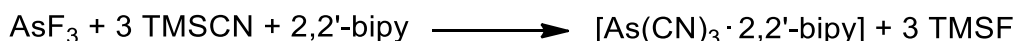
Schema 3. Verschiedene Darstellungen von Arsen(III)-cyanid.

Die Molekülstruktur des Arsen(III)-cyanids wurde erstmals 1963 von K. EMERSON und D. BRITTON publiziert, noch ein Jahr vor der des Phosphor(III)-cyanids.^[9] 2016 wurde in einer Publikation der Gruppe von K. O. CHRISTE die Struktur erneut veröffentlicht und diskutiert.^[10] Beide Strukturen unterscheiden sich nicht bezüglich Raumgruppe, Elementarzelle oder Konnektivität, d. h. es handelt sich nicht um unterschiedliche Modifikationen des As(CN)_3 . In der Molekülstruktur von CHRISTE et al. sind alle drei Arsen-Kohlenstoff-Bindungen im Rahmen der doppelten Standardabweichung gleich lang (ca. 196 pm).

EMERSON und BRITTON waren hingegen noch von unterschiedlich langen As-C-Bindungslängen ausgegangen (182, 185 und 196 pm), haben in der Strukturdiskussion allerdings auch die Möglichkeit in Betracht gezogen, dass die Unterschiede auf die Messungenauigkeit zurückzuführen sein könnten und die tatsächliche Struktur identische Bindungslängen besitzt.

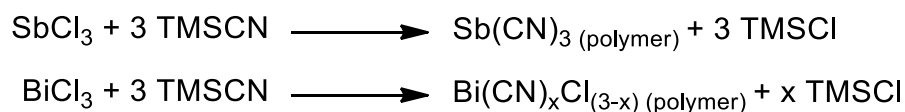
Zusätzlich wurde von der Gruppe um K. O. CHRISTE auch das 2,2'-Bipyridin-Addukt des Arsen(III)-cyanids mittels Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert (Schema 4). Die

Arbeitsgruppe hatte bereits in einer vorherigen Publikation die Strukturen der 2,2'-Bipyridin-Addukte von Arsen(III)-azid und Antimon(III)-azid veröffentlicht.^[11]



Schema 4. Darstellung des 2,2'-Bipyridin-Adduktes von Arsen(III)-cyanid.

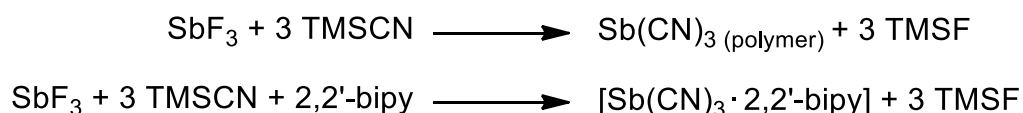
Molekülstrukturen von Antimon(III)-cyanid oder Bismut(III)-cyanid waren zu Beginn der Anfertigung dieser Arbeit nicht literaturbekannt. Ihre Darstellung wurde erstmals von T. A. BITHER et al. beschrieben, wobei nur die Elementaranalyse und Zersetzungstemperatur als analytische Methoden zur Charakterisierung angegeben wurden. Für Bismut(III)-cyanid merkten die Autoren an, dass vermutlich nur eine unvollständige Halogen-Pseudohalogen-Substitution stattfand, somit also kein reines Bismut(III)-cyanid dargestellt werden konnte (Schema 5). Beide Verbindungen sind, genau wie das ebenfalls dargestellte Germanium(IV)-cyanid, unlöslich in organischen Lösungsmitteln, was die Autoren zur Vermutung führt, dass die entsprechenden Strukturen einen ausgeprägten Polymer-Charakter besitzen.



Schema 5. Darstellung von polymerem Antimon(III)-cyanid und (vermutlich noch mit Chlorid verunreinigtem) Bismut(III)-cyanid.

In ihrer Publikation aus dem Jahre 2016 untersuchten K. O. CHRISTE et al. Antimon(III)-cyanid erneut.^[10] Auch sie versuchten vergeblich einen Einkristall für die Röntgenkristallstrukturanalyse zu erhalten und konnten lediglich NMR-, IR- und RAMAN-Spektroskopie als zusätzliche analytische Methoden angeben.

In Anwesenheit von 2,2'-Bipyridin als Abfangreagenz gelang es, analog zum Arsen, das Addukt ($[\text{Sb}(\text{CN})_3 \cdot (2,2'\text{-bipy})]$) kristallografisch zu charakterisieren (Schema 6).



Schema 6. Darstellung von polymerem Antimon(III)-cyanid und des 2,2'-Bipyridin-Adduktes von Antimon(III)-cyanid.

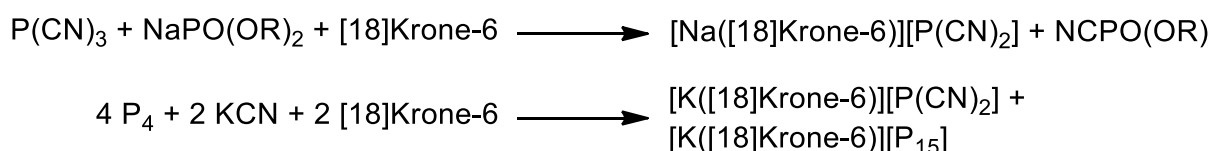
Über die intermolekularen Wechselwirkungen in $\text{Pn}(\text{CN})_3$ liegen auch umfangreiche theoretische Studien vor. Unter anderem konnte gezeigt werden, dass die nicht-kovalenten intermolekularen Wechselwirkungen in $\text{Pn}(\text{CN})_3$ mit steigendem Atomgewicht von Pn drastisch zunehmen und so eine netzwerkartige Struktur entsteht.^[12,13]

Dies steht in gutem Einklang mit den experimentellen Befunden, die eine schlechte Löslichkeit für $\text{Pn}(\text{CN})_3$ ($\text{Pn} = \text{Sb}, \text{Bi}$) zeigten.

2.1.2 Anionen

Ternäre Cyanid-Anionen waren zu Beginn dieser Arbeit nur für die Pnictogene Stickstoff und Phosphor bekannt.

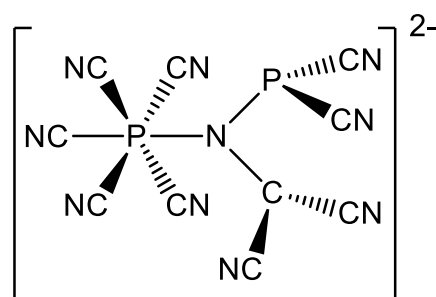
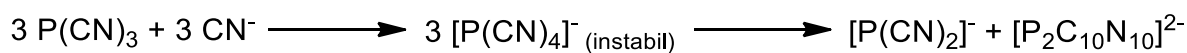
Dicyanphosphid, das Homologe des Dicyanamids, kann beispielsweise durch Reduktion von Phosphor(III)-cyanid mit Natrium-[18]Krone-6-Diethylphosphit dargestellt werden.^[14, 15] Eine andere Möglichkeit ist die Reaktion von weißem Phosphor mit Kaliumcyanid und [18]Krone-6 unter Bildung von Polyphosphiden, bevorzugt $[P_{15}]^-$ als Nebenprodukt (Schema 7).^[16]



Schema 7. Verschiedene Darstellungen von Dicyanphosphid.

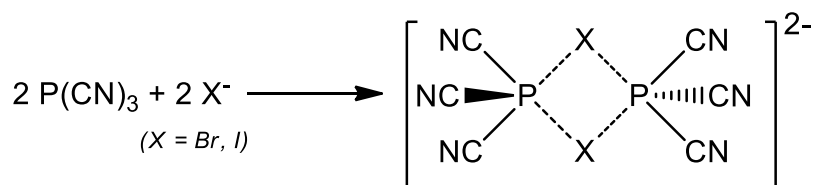
1980 beschrieben C. WILKIE und R. PARRY die Addition von Kaliumcyanid und Phosphor(III)-cyanid zu $\text{K}[\text{P}(\text{CN})_4]$.^[6] Dies wurde später durch Untersuchungen von SCHMIDPETER et al. widerlegt.^[17] Sie konnten ^{31}P -NMR-spektroskopisch zeigen, dass sich das $[\text{P}(\text{CN})_4]^-$ bei der Reaktion von Phosphor(III)-cyanid und Cyanid zwar *in situ* bildet ($\delta_{\text{thf}} = -242$ ppm), dann allerdings selbst bei niedrigen Temperaturen innerhalb weniger Minuten im Zuge einer reduktiven Eliminierung vollständig in Dicyanphosphid ($\delta_{\text{thf}} = -193$ ppm) umwandelt. Als weiteres Produkt dieser Reaktion konnte das im Zuge einer Disproportionierung entstehende Dianion $[\text{P}_2\text{C}_{10}\text{N}_{10}]^{2-}$ isoliert werden (Schema 8). Hierbei liegen die beiden Phosphoratome in

sehr unterschiedlichen chemischen Umgebungen vor, was sich gut im ^{31}P -NMR-Spektrum widerspiegelt ($\delta_{\text{A}} = 19 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{B}} = -298 \text{ ppm}$, $J_{\text{AB}} = 513 \text{ Hz}$).



Schema 8. Disproportionierung von $[\text{P}(\text{CN})_4]^-$ und Konnektivität des Produktes $[\text{P}_2\text{C}_{10}\text{N}_{10}]^{2-}$.

Die Additionsprodukte von Phosphor(III)-cyanid und Halogeniden (Hal. = Cl, Br, I) sind isolierbar und strukturell charakterisiert.^[18,19,20] Interessanterweise bilden sich im Falle von Brom und Iod pseudooktaedrische halogenidverbrückte Dimere (Schema 9) aus und zwar sowohl im Festkörper als auch in Lösung. Die P-X-Bindungen dabei deutlich verlängert sind und nicht als klassische kovalente Einfachbindungen aufzufassen.

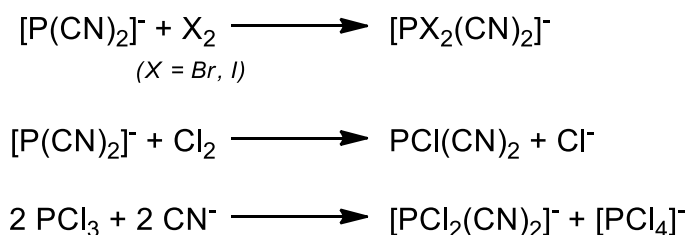


Schema 9: Addition von Bromid bzw. Iodid an Phosphor(III)-cyanid.

Im Gegensatz dazu liegt $[\text{PCl}(\text{CN})_3]^-$ monomer in verzerrt-bisphenoidaler Struktur vor. Bei der Reaktion Phosphor(III)-cyanid mit Kaliumfluorid wird als Produkt hingegen nicht $[\text{PF}(\text{CN})_3]^-$, sondern Dicyanphosphid beobachtet.^[16]

Von den Anionen mit der allgemeinen Formel $[\text{PX}_2(\text{CN})_2]^-$ ist nur eines strukturell charakterisiert ($\text{X} = \text{Br}$)^[21], die analogen Verbindungen des Chlors und Iods hingegen nur NMR-spektroskopisch nachgewiesen worden. Die Darstellung von $[\text{PX}_2(\text{CN})_2]^-$ lässt sich für $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ über die Addition von X_2 und Dicyanphosphid realisieren. Für $[\text{PCl}_2(\text{CN})_2]^-$ ist dies jedoch nicht möglich, stattdessen lässt es sich durch Umsetzung von Phosphor(III)-chlorid und

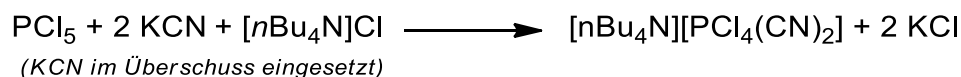
Cyanid darstellen, wobei es im Zuge einer Disproportionierungsreaktion neben Tetrachloridophosphat als Produkt anfällt (Schema 10).



Schema 10. Darstellung gemischter Cyanidohalogenidophosphate der Form $[\text{PX}_2(\text{CN})_2]^-$.

Anders als Hexaazidophosphat^[22,23] oder Hexathiocyanatophosphat^[24] ist das Hexacyanidophosphat, also das ternäre Anion des formal fünfwertigen Phosphors, bisher nicht literaturbekannt. Dagegen gibt es eine ganze Reihe an Veröffentlichungen zu gemischten Cyanido-Halogenido-Phosphaten der allgemeinen Formel $[\text{PX}_{(6-n)}(\text{CN})_n]^-$ (X = Hal.).

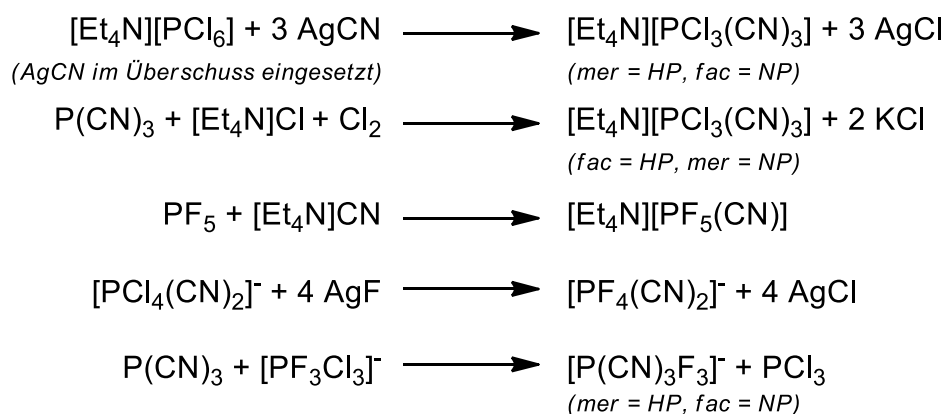
Bereits 1967 publizierte H. W. ROESKY die Synthese des $[\text{PCl}_4(\text{CN})_2]^-$. Es wurde ausgehend von Phosphor(V)-chlorid und einem Überschuss Kaliumcyanid dargestellt, konnte allerdings nur schwingungsspektroskopisch charakterisiert werden (Schema 11).^[25]



Schema 11. Darstellung von $[\text{PCl}_4(\text{CN})_2]^-$.

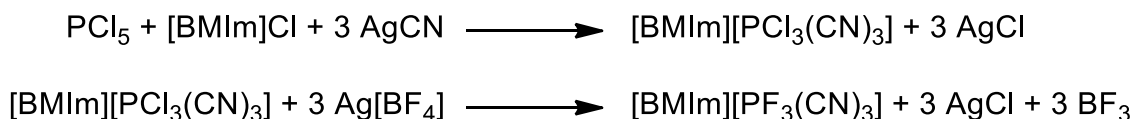
K. B. DILLON et al. publizierten etwa 15 Jahre später NMR-spektroskopische Daten der Anionen des Typs $[\text{PF}_{(6-n)}(\text{CN})_n]^-$ und $[\text{PCl}_{(6-n)}(\text{CN})_n]^-$ für $n = 1 - 3$, zu welchen sie auf ganz unterschiedlichen Wegen synthetischen Zugang erhielten (Schema 12).

Dabei ist zu beachten, dass bei Mehrfachsubstitution verschiedene Konfigurationsisomere auftreten können (*cis/trans* bzw. *fac/mer*). Die Isolierung und Strukturaufklärung der jeweiligen Verbindungen gelang jedoch nicht.^[24,26]



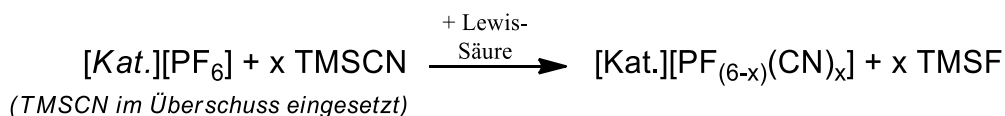
Schema 12. Verschiedene M\u00f6glichkeiten zur Darstellung von Verbindungen mit der allgemeinen Summenformel $[\text{PF}_{(6-n)}(\text{CN})_n]^-$ bzw. $[\text{PCl}_{(6-n)}(\text{CN})_n]^-$ (HP = Hauptprodukt, NP = Nebenprodukt).

Die Umsetzung von $[\text{BMIm}][\text{PCl}_3(\text{CN})_3]$ mit $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ zur Synthese der RT-IL $[\text{BMIm}][\text{PF}_3(\text{CN})_3]$ wurde 2012 patentiert (Schema 13).^[27]



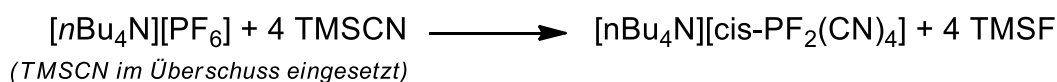
Schema 13. Darstellung von $[\text{BMIm}][\text{PCl}_3(\text{CN})_3]$ und $[\text{BMIm}][\text{PF}_3(\text{CN})_3]$.

Erst k\u00fcrzlich konnte unsere Arbeitsgruppe die verschiedenen Isomere der Reihe $[\text{PF}_{(6-n)}(\text{CN})_n]^-$ ($n = 1 - 3$) vollst\u00e4ndig charakterisieren. Ausgangsstoffe der Synthesen waren $[\text{PF}_6]^-$ -Salze und TMSCN als Cyanid-Quelle. Die Reaktionsbedingungen wurden dann derart optimiert, dass die Zielverbindungen selektiv gebildet werden. Dazu wurden unter anderem verschiedene LEWIS-S\u00e4uren als Katalysator eingesetzt (Schema 14).^[28]



Schema 14. Einsatz von LEWIS-S\u00e4uren zur Darstellung von $[\text{PF}_{(6-n)}(\text{CN})_n]^-$ ($n = 1 - 3$).

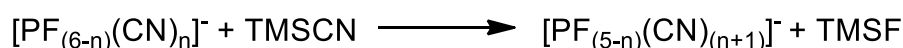
Dar\u00fcber hinaus konnte das zuvor unbekannte $[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]^-$ isoliert und in Kombination mit verschiedenen Kationen charakterisiert werden, darunter Metallkationen (z. B. Ag^+ , K^+ , Li^+ , Zn^+), organische Kationen (z. B. $[\text{nBu}_4\text{N}]^+$, $[\text{nBu}_4\text{P}]^+$, $[\text{nPr}_3\text{NH}]^+$, $[\text{EMIm}]^+$, $[\text{BMIm}]^+$, $[\text{BMPyrr}]^+$ u.v.m.) sowie $[\text{H}_3\text{O}]^+$ (Schema 15).



Schema 15. Darstellung von $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{cis-PF}_4(\text{CN})_2]^-$.

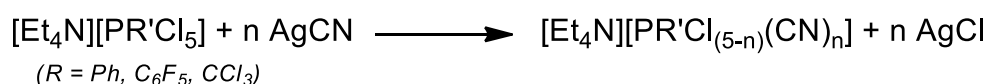
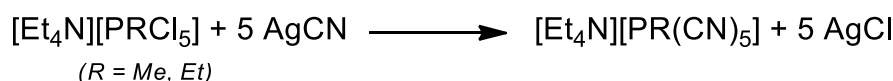
NMR-spektroskopisch konnte auch $[\text{PF}(\text{CN})_5]^-$ als Nebenprodukt beobachtet werden, es konnte allerdings nicht in reiner Form erhalten werden.^[29, 30]

Quantenchemische Rechnungen weisen darauf hin, dass die Substitutionsreaktion



zwar für $n = 0-4$ exergonisch ist, für den letzten Schritt ($n = 5$, also vom $[\text{PF}(\text{CN})_5]^-$ zum $[\text{P}(\text{CN})_6]^-$) jedoch endergonisch.^[31] Dies steht in gutem Einklang mit den experimentellen Befunden.

Auch Anionen des Typs $[\text{PR}(\text{CN})_5]^-$ ($R = \text{Me}, \text{Et}$) sind bereits ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachgewiesen worden. Ihre Darstellung gelingt durch Umsatz von $[\text{Et}_4\text{N}][\text{PRCl}_5]$ mit Silbercyanid. Für einige andere getestete organischen Reste blieb die Reaktion hingegen unvollständig und Gemische von $[\text{PR}'\text{Cl}_{(5-n)}(\text{CN})_n]^-$ wurden detektiert (Schema 16).^[32,33]



Schema 16. Darstellung von $[\text{PR}(\text{CN})_5]^-$ bzw. $[\text{PR}'\text{Cl}_{(5-n)}(\text{CN})_n]^-$.

Für die Arsen, Antimon und Bismut sind keine ternären cyanidhaltigen Anionen literaturbekannt.

Zwar beschreiben F. RENZ et al. die Darstellung von $[\text{Sb}(\text{CN})_6]^-$ ausgehend von $[\text{SbCl}_6]^-$ und KCN unter Rückfluss-Bedingungen in Aceton, allerdings belegen sie dies nicht hinreichend mit analytischen Methoden (Röntgenkristallstrukturanalyse und Elementaranalyse fehlen völlig und die im Text erwähnten IR- und ESI-MS-Daten werden nicht weiter aufgeführt). Außerdem erlaubt die sehr vage gehaltene Versuchsbeschreibung keine Reproduktion der Ergebnisse

(beispielsweise fehlt die Angabe welches $[\text{SbCl}_6]^-$ -Salz genau eingesetzt wurde), sodass die gelungene Darstellung des $[\text{Sb}(\text{CN})_6]^-$ mehr als zweifelhaft ist.^[34]

Es finden sich einige wenige Beispiele für gemischte Anionen in der Literatur, allerdings jeweils ohne strukturelle Charakterisierung: U. MÜLLER publizierte die Synthese von $[\text{SbCl}_5(\text{CN})]^-$ ausgehend von SbCl_5 und MCN ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) in SO_2 .^[35] In Analogie dazu wurde von P. J. CHEVRIER und S. BROWNSTEIN das $[\text{AsF}_5(\text{CN})]^-$ ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht.^[36]

M. K. RATSOGI beschrieb die Reaktion von Antimon(III)-chlorid mit Kaliumcyanid zu $\text{K}_2[\text{SbCl}_3(\text{CN})_2]$ ^[37] und ausgehend von $[\text{Ph}_2\text{BiCl}_2]^-$ und Natriumcyanid erhielten T. ALLMAN et al. das $[\text{Ph}_2\text{Bi}(\text{CN})_2]^-$ -Anion.^[38]

2.1.3 Kationen

Über cyanidreiche Kationen des Phosphors ist deutlich weniger bekannt, als über Anionen. K. B. DILLON und A. W. G. PLATT publizierten 1983 ihre Arbeiten über die Reaktion von $[\text{PBr}_4]^+$ und $[\text{PCl}_4]^+$ mit $\text{Zn}(\text{CN})_2$ in flüssigem Brom. Eine Reihe von Kationen, darunter $[\text{PBr}_3(\text{CN})]^+$, $[\text{PCl}_3(\text{CN})]^+$, $[\text{PCl}(\text{CN})_3]^+$ und sogar $[\text{P}(\text{CN})_4]^+$ konnten ^{31}P -NMR-spektroskopisch detektiert werden.^[39]

Literaturbekannte Beispiele cyanidreicher Kationen der schwereren Homologe des Phosphors konnten hingegen nicht gefunden werden.

2.1.4 Zusammenfassung: Eigenschaften ausgewählter Pnictogen-Cyanid-Verbindungen

Tabelle 1. Eigenschaften ausgewählter literaturbekannter Pnictogen-Cyanid-Verbindungen.

	NMR			IR / Raman ν_{CN} [cm^{-1}]	$d(\text{Pn-C})$ [pm]	Quelle [*]
	$^{13}\text{C}_{\text{CN}}$ [ppm]	^{31}P [ppm]	J_{PC} [Hz]			
$\text{P}(\text{CN})_3$	106.5	$-125.1^{[\text{a}]}$	52.9	2205 (IR), 2207 (Ra.)	177.4(27), 178.5(29), 180.3(29)	[4,31]
$[\text{P}(\text{CN})_2]^-$	132.1	$-193^{[\text{b}]}$	106	2113, 2090	166.5(11), 169.1(10) ^[A]	[16]
$[\text{P}(\text{CN})_4]^-$	–	$-242^{[\text{b}]}$	–	–	keine Struktur	[17]
$[\text{P}_2\text{C}_{10}\text{N}_{10}]^{2-}$	–	$P_{\text{pyr.}}: +19.2,$ $P_{\text{okt.}}: -297.7^{[\text{c}]}$	–	2176, 2165, 2132 (IR)	174.9(13), 175.5(11), 183.9(10), 184.9(9), 185.1(9), 189.0(10), 190.1(10) ^[B]	[17]
$[\text{PCl}(\text{CN})_3]^-$	–	$-191.8^{[\text{a}]}$	–	–	178.1(5), 178.5(4), 191.5(5) ^[B]	[18]
$[\text{PBr}(\text{CN})_3]^{2-}$	–	$-179.4^{[\text{a}]}$	–	–	182.3(6), 181.0(8) ^[C]	[19]
$[\text{PI}(\text{CN})_3]^{2-}$	–	$-163.0^{[\text{a}]}$	–	–	183.5(13), 184.6(18) ^[C]	[20]
$[\text{PCl}_2(\text{CN})_2]^-$	–	$-156.4^{[\text{a}]}$	–	–	keine Struktur	[18]
$[\text{PBr}_2(\text{CN})_2]^-$	–	$-164.4^{[\text{a}]}$	–	–	177.5(9) ^[C]	[18,19]
$[\text{PI}_2(\text{CN})_2]^-$	–	$-171.9^{[\text{b}]}$	–	–	keine Struktur	[18]
$[\text{PF}_5(\text{CN})]^-$	126.0	-158.4 (dquin) ^[d]	322	2231 (IR), 2229 (Ra.)	184.4(2) ^[D]	[29]
<i>trans</i> - $[\text{PF}_4(\text{CN})_2]^-$	124.3	-168.9 (quin) ^[e]	320	2237 (IR), 2233 (Ra.)	183.2(3), 183.8(2) ^[D]	[29]
<i>cis</i> - $[\text{PF}_4(\text{CN})_2]^-$	127.7	-183.1 (tt) ^[e]	247	2237, 2283, 2312 (IR) 2235, 2282, 2312 (Ra.)	184.84(14) ^[E]	[29]
<i>mer</i> - $[\text{PF}_3(\text{CN})_3]^-$	124.9, 127.9	-210.7 (dt) ^[f]	262, 183	2216, 2227 (IR) 2212, 2226 (Ra.)	184.16(9), 184.77(12) ^[D]	[29]
<i>fac</i> - $[\text{PF}_3(\text{CN})_3]^-$	–	-224.8 (q) ^[f]	–	–	keine Struktur	[29]
<i>cis</i> - $[\text{PF}_2(\text{CN})_4]^-$	125.7, 128.1	-269.1 (t) ^[d]	218, 143	2193, 2202 (IR) 2197, 2205, 2216 (Ra.)	183.0(4), 183.4(5), 185.4(8), 185.7(11) ^[F]	[29]
$[\text{PF}(\text{CN})_5]^-$	–	-316.5 (d) ^[d]	–	–	keine Struktur	[29]

$[\text{PCl}_5(\text{CN})]^-$	–	–309.5 ^[a]	–	–	keine Struktur	[24]
$\text{trans-}[\text{PCl}_4(\text{CN})_2]^-$	–	–315.0 ^[a]	–	–	keine Struktur	[24]
$\text{cis-}[\text{PCl}_4(\text{CN})_2]^-$	–	–331.2 ^[a]	–	–	keine Struktur	[24]
$\text{mer-}[\text{PCl}_3(\text{CN})_3]^-$	–	–340.0 ^[a]	–	–	keine Struktur	[24]
$\text{fac-}[\text{PCl}_3(\text{CN})_3]^-$	–	–351.2 ^[a]	–	–	keine Struktur	[24]
$[\text{PMe}(\text{CN})_5]^-$	–	–333.7 ^[a]	–	–	keine Struktur	[32]
$[\text{PEt}(\text{CN})_5]^-$	–	–306.2 ^[a]	–	–	keine Struktur	[33]
$\text{As}(\text{CN})_3$	114 ^[b]	–	–	2210, 2201 (IR) 2210, 2201 (Ra.) ^[**]	195.6(3), 196.4(2), 196.4(3)	[10]
$\text{As}(\text{CN})_3 \cdot 2,2'\text{-bipy}$	114 ^[b]	–	–	2189, 2170, 2000 (IR) – (Ra.)	195.0(2), 196.4(2), 202.6(2)	[10]
$\text{Sb}(\text{CN})_3$	122 ^[b]	–	–	2193, 2184 (IR) 2192 (Ra.) ^[**]	keine Struktur	[10]
$\text{Sb}(\text{CN})_3 \cdot 2,2'\text{-bipy}$	121 ^[b]	–	–	2173, 2158, 2142 (IR) 2173, 2158, 2143 (Ra.)	213(1), 221(1), 230(1)	[10]
$[\text{SbCl}_5(\text{CN})]^-$	–	–	–	2173 (IR)	keine Struktur	[35]
$[\text{SbCl}_3(\text{CN})_2]^{2-}$	–	–	–	2065 (IR)	keine Struktur	[37]
$[\text{Ph}_2\text{Bi}(\text{CN})_2]^-$	–	–	–	2100, 2060 (IR)	keine Struktur	[38]

[*] angegeben ist die Literaturstelle aus der die Werte übernommen wurden, nicht notwendigerweise die der erstmaligen Charakterisierung.

[**] Die Zahlenwerte aus der Publikation und den „Supporting information“ unterschieden sich teilweise. Hier angegeben sind die Daten aus den Supporting information.

deuterierte Lösungsmittel:

[a] = CD_2Cl_2
[b] = $\sigma^8\text{-thf}$
[c] = $\sigma^6\text{-dmf}$
[d] = CD_3CN
[e] = $\sigma^6\text{-dmsO}$
[f] = D_2O

Kationen:

[A] = $[\text{K}([18]\text{Krone-6})]^+$
[B] = $[\text{Ph}_3\text{P-CH-PPh}_3]^+$
[C] = $[\text{Na}([18]\text{Krone-6})]^+$
[D] = K^+
[E] = Li^+
[F] = $[\text{nBu}_4\text{N}]^+$

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthesestrategien zur Darstellung neuer cyanidhaltiger Verbindungen

Der Blick in die Literatur der bereits bekannten Pnictogen-Cyanid-Verbindungen sowie anderer Pnictogen-Pseudohalogenid-Verbindungen zeigt, dass es verschiedene Möglichkeiten zur Darstellung derartiger Verbindungen gibt.

Als Ausgangsstoff wird meistens eine Pnictogen-Halogen-Verbindung verwendet und mit einem Reagenz, welches Cyanidgruppen übertragen kann, umgesetzt. Häufig genutzt als Cyanid-Quelle werden unter anderem Silbercyanid und Trimethylsilylcyanid (TMSCN).

Damit eine Reaktion aus thermodynamischer Sicht ablaufen kann, muss die freie GIBBS-Energie des Endzustandes kleiner als die des Anfangszustandes sein ($\Delta_R G^\circ < 0$). Dies wird am besten dadurch erreicht, dass die Reaktion so geplant wird, dass energetisch tiefliegende Reaktionsprodukte entstehen.

So ist etwa die Bildung von Trimethylsilylfluorid (TMSF) eine sehr gute Triebkraft, aufgrund der überaus stabilen Silicium-Fluor-Bindung, deren mittlere Bindungsenthalpie außerordentlich groß ist (Tabelle 2).

Tabelle 2. Ausgewählte mittlere Bindungsenthalpien bei 298 K in kJ/mol (Einfachbindungen).^[40]

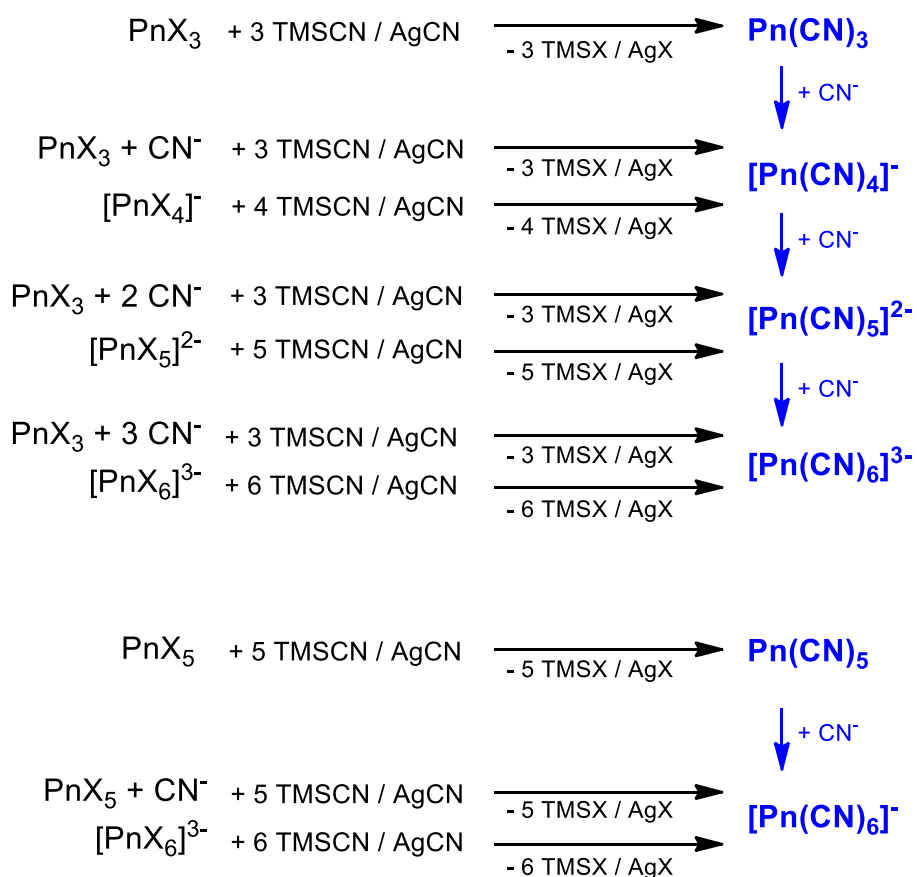
	–H	–F	–Cl	–O
C	411	485	327	358
Si	326	582	391	452
Ge	289	452	349	–

Eine Erklärung dafür ist eine partielle Hyperkonjugation von den nichtbindenden Elektronen am Fluor in σ^* -Molekülorbitale, die aufgrund der vergleichsweise geringen Elektronegativität des Siliciums entstehen.^[40] Demnach sollte für TMSCN die Reaktivität mit Pnictogen-Fluorid-Verbindungen am besten sein, während der Einsatz von Ausgangsstoffen mit den schwereren Halogenen, insbesondere Brom und Iod, in Kombination mit TMSCN weniger erfolgsversprechend wäre.

Zudem hat TMSF, im Gegensatz zu den anderen Trimethylsilylhalogeniden, den Vorteil bei Raumtemperatur und Normaldruck gasförmig zu sein. Durch den Austritt eines der Reaktionsprodukte wird, gemäß dem Prinzip von LE CHATELIER, das Reaktionsgleichgewicht in Richtung der Reaktionsprodukte verschoben.

Setzt man als CN-Übertragungsreagenz hingegen Silbercyanid ein, ergibt sich eine andere Situation. Hier ist der Einsatz von chlorid-, bromid- oder iodidhaltigen Ausgangsstoffen zu bevorzugen, damit als Triebkraft die Bildung der entsprechenden schwerlöslichen Silbersalze zum Tragen kommt.

Beim zweiten Ausgangsstoff, der entsprechenden Pnictogen-Halogen-Verbindung, kann man zwischen formal dreiwertigen und fünfwertigen sowie zwischen neutralen und anionischen Verbindungen unterscheiden. In Schema 17 ist eine allgemeine Übersicht über mögliche Zugangswege für verschiedene ternäre Pnictogen-Cyanid-Verbindungen abgebildet.



Schema 17. Allgemeine Zugangswege für verschiedene ternäre Pnictogen-Cyanid-Verbindungen (X = Hal.).

3.2 Darstellung und Charakterisierung von $\text{Sb}(\text{CN})_3$ und $\text{Bi}(\text{CN})_3$

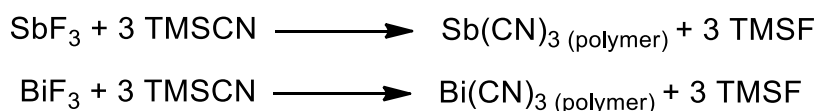
Wie bereits in Abschnitt 2.1 ausgeführt waren zu Beginn der Anfertigung dieser Arbeit weder spektroskopische Daten noch Molekülstrukturen der neutralen Tricyanide des Antimons und Bismuts bekannt. Die von T. BITHER et al. publizierte Synthese stützt sich lediglich auf Elementaranalysen und Zersetzungstemperaturen als analytische Methoden zur Strukturaufklärung. Im Fall des Bismut(III)-cyanids merkten die Autoren zudem Zweifel an, dass der Halogen-Pseudohalogen-Austausch tatsächlich vollständig abgelaufen war.

Ziel war es daher, Antimon(III)-cyanid und Bismut(III)-cyanid in reiner Form darzustellen und erstmals vollständig zu charakterisieren. Dazu wurde Antimon(III)- bzw. Bismut(III)-fluorid mit einem Überschuss TMSCN bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach der Reaktion wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, bis Gewichtskonstanz erreicht wurde.

Zunächst wurde eine Reaktionszeit von einem Tag bei Raumtemperatur gewählt. Anhand der Elementaranalyse wurde aufgrund des deutlich zu niedrigen Kohlenstoff- und Stickstoffgehalts schnell deutlich, dass die Reaktion nur unvollständig abgelaufen war. Da der Fortschritt der Reaktion optisch nicht abschätzbar ist, wurde die Reaktionszeit deutlich auf eine Woche erhöht. Daraufhin verbesserte sich das Ergebnis der Elementaranalyse, sodass die Differenz zwischen theoretischen und experimentellen Werten im Bereich von etwa 1.5 Prozentpunkten oder weniger lag. Es wurde auch versucht mögliche Verunreinigungen mit verschiedenen Lösungsmitteln auszuwaschen, aber es konnte kein signifikanter Reinigungseffekt festgestellt werden.

Die durchgeführten Untersuchungen ergaben außerdem, dass als Lösungsmittel zum Beispiel Acetonitril oder thf eingesetzt werden kann. Darüber hinaus ist es auch möglich, ohne zusätzliches Lösungsmittel zu arbeiten, wenn das bei Raumtemperatur flüssige TMSCN in deutlichem Überschuss eingesetzt wird. Zwar sind die Ausgangsstoffe Antimon(III)-fluorid bzw. Bismut(III)-fluorid generell nur schlecht löslich und liegen suspendiert vor, aber die Löslichkeit ist ausreichend, um den Ablauf der Reaktion zu gewährleisten.

Erhalten wurde Antimon(III)-cyanid (1) als farbloses amorphes Pulver und Bismut(III)-cyanid (2) als hellgraues amorphes Pulver in Ausbeuten von über 95 % (Schema 18).



Schema 18. Darstellung von Sb(CN)₃ und Bi(CN)₃.

Es war nicht möglich, Lösungsmittel zu finden, die Antimon(III)-cyanid (**1**) und Bismut(III)-cyanid (**2**) aufzulösen vermögen. Selbst in Lösungsmitteln mit guten Donor-Eigenschaften wie Pyridin oder Dimethylsulfoxid konnte, auch unter Zugabe von Wärme, keine merkliche Löslichkeit festgestellt werden. Da das Lösen in klassischen organischen Lösungsmitteln nicht erfolgreich war, wurde auch die Verwendung CN-funktionalisierter Ionischer Flüssigkeiten (ILs) ausprobiert.

Eingesetzt wurden [BMIm][TCM], [EMIm][TCM], [BMIm][DCA] und [EMIm][DCA]. Ihre Synthese ist in Kapitel 3.9 näher beschreiben. Allerdings konnte auch keine Löslichkeit der Verbindungen (**1**) und (**2**) in den Ionischen Flüssigkeiten festgestellt werden. Stattdessen wurde eine dunkelbraune Färbung der ILs beobachtet. Ihre unspezifische Zersetzung konnte anhand NMR-spektroskopischer Untersuchungen bestätigt werden.

Es ist ebenfalls nicht gelungen, Kristalle durch Sublimation zu erhalten. Statt eines festen Schmelz- oder Sublimationspunktes zeigen beide Substanzen langsame Zersetzung, die sich optisch durch eine Färbung von weiß über grau zu schwarz bemerkbar macht. Die Zersetzungen wurden per TGA/DSC (10 K/min) genauer untersucht und zeigen, dass beide Verbindungen die erste Cyanid-Gruppe im Temperaturbereich von 70-140 °C (**1**) bzw. 70-165 °C (**2**) abgeben. Zwischen 225-240 °C zeigt (**1**) einen weiteren Masseverlust, dessen Betrag etwa den verbleibenden beiden CN-Gruppen entspricht, während (**2**) bereits bei 170-215 °C eine weitere CN-Gruppe verliert.

In der Folge wurden Pulverdiffraktogramme von Sb(CN)₃ (**1**) und Bi(CN)₃ (**2**) aufgenommen. Allerdings konnten keine scharfen Reflexe beobachtet werden, was noch einmal belegt, dass die Substanzen amorph vorliegen und nicht mikrokristallin (Abbildung 1).

Gegenüber Luftfeuchtigkeit bzw. Wasser sind beide Verbindungen instabil. Für Sb(CN)₃ (**1**) konnte dies gut anhand des Pulverdiffraktogramms nachgewiesen werden. Nach mehrstündigem Rühren einer Suspension von (**1**) in Wasser, zeigte das immer noch farblose Pulver die typischen Reflexe von Antimon(III)-oxid^[41] (s. a. Abbildung 1).

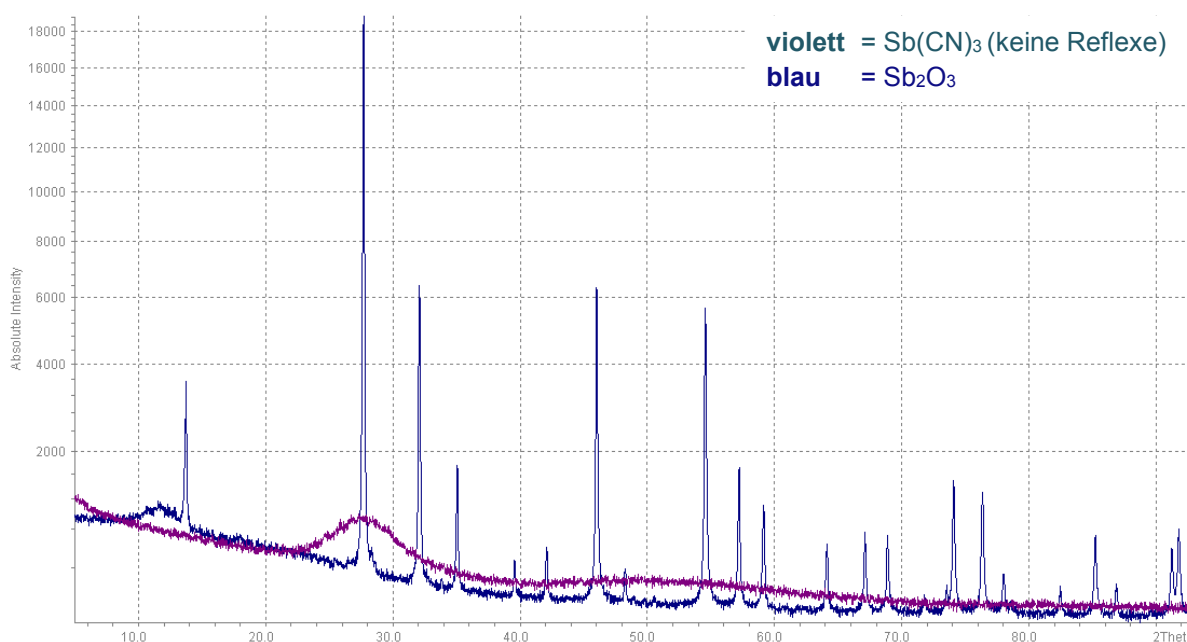


Abbildung 1. Pulverdiffraktogramme von Sb(CN)_3 vor (violett) und nach (blau) Behandlung mit Wasser.

Für Bi(CN)_3 (**2**) führte das gleiche Experiment zu einem unübersichtlicheren Pattern, was auf ein Produktgemisch hindeutet.

Zudem wurden die IR- und RAMAN-Spektren der Verbindungen aufgenommen. Dabei ist vor allem die Wellenzahl der Cyanid-Schwingungen von Interesse. Im RAMAN-Spektrum wird jeweils eine intensive Bande bei 2187 cm^{-1} für Sb(CN)_3 (**1**) bzw. 2171 cm^{-1} für Bi(CN)_3 (**2**) beobachtet.

Theoretisch sollten für Moleküle mit C_{3v} -Symmetrie zwei verschiedene Schwingungen beobachtet werden können; eine gleichphasige (A_1) und zwei degenerierte gegenphasige (E). Auf B3LYP/aug-cc-pVDZ basierende Berechnungen zeigen, dass diese nur um wenige Wellenzahlen auseinander liegen, sodass es nicht verwundert, dass sie experimentell nicht unterscheidbar sind. Anzumerken ist allerdings, dass es zweifelhaft ist, ob im polymeren Festkörper aufgrund der intermolekularen Wechselwirkungen wirklich C_{3v} -Symmetrie vorliegt.^[10,42]

Verglichen mit den anderen Tricyaniden innerhalb der 15. Gruppe setzt sich damit der Trend fort, dass die Wellenzahlen der CN-Gruppen mit steigendem Atomgewicht des Zentralatoms kleiner werden, was ebenfalls für einen größeren Polymercharakter spricht.

Die IR-Spektren zeigten für beide Verbindungen mehrere Schwingungen von ähnlicher Intensität. Jeweils eine davon ist, innerhalb einer Abweichung von $\pm 3\text{ cm}^{-1}$, identisch zu denen

des RAMAN-Spektrums (2188 cm^{-1} für $\text{Sb}(\text{CN})_3$ bzw. 2174 cm^{-1} für $\text{Bi}(\text{CN})_3$). Die anderen beobachteten IR-Schwingungen liegen etwa im Bereich zwischen 2250 und 2295 cm^{-1} und können nicht zweifelsfrei zugeordnet werden. Es ist dabei zu bedenken, dass es nicht möglich war, die IR-Spektren unter streng inerten Bedingungen aufzunehmen, sodass es plausibel erscheint, dass durch Luftfeuchtigkeit induzierte Verunreinigungen präsent gewesen sein könnten.

Anmerkung: Die 2016 von CHRISTE et al. vorgelegte Publikation^[10] entstand parallel zur vorliegenden Arbeit und wurde fast zeitgleich mit einer von unserer Arbeitsgruppe angefertigten Publikation^[42] veröffentlicht.

*Beide Publikationen beinhalten die Synthese von $\text{Sb}(\text{CN})_3$ (**1**) und dessen Charakterisierung, unter anderem mittels Schwingungsspektroskopie. Sie geben in guter Übereinstimmung mit unseren Beobachtungen für $\text{Sb}(\text{CN})_3$ Wellenzahlen von 2194 cm^{-1} (zugeordnet als A_1) bzw. 2188 cm^{-1} (zugeordnet als E) an.*

3.3 Darstellung von [WCC]CN

Die geplante Umsetzung von $\text{Pn}(\text{CN})_3$ mit Cyanidsalzen zur Darstellung ternärer Pnictogen-Cyanid-Anionen machte zunächst die Synthese geeigneter Ausgangsstoffe nötig. Ziel war es, schwach koordinierende Kationen ($[\text{WCC}] = \text{weakly coordinating cation}$) zu verwenden, die im Vergleich zu anorganischen Cyanid-Salzen (z.B. Kaliumcyanid oder Natriumcyanid) unter anderem den Vorteil haben, sich in organischen Lösungsmitteln wie Acetonitril deutlich besser zu lösen. Da ihre positive Ladung delokalisiert über einer Vielzahl von Atomen vorliegt, ist die Wechselwirkung mit dem Anion deutlich abgeschwächt.

In unserer Arbeitsgruppe wurden im Bereich der Bismut-Azid-Chemie bereits gute Erfahrungen mit Phosphonium-Kationen gemacht^[43], sodass diese auch für die Pnictogen-Cyanid-Chemie verwendet werden sollten. Konkret wurde die Synthese von Tetraphenylphosphonium-cyanid $[\text{PPh}_4]\text{CN}$ (**3**) und μ -Nitrido-bis(triphenylphosphan)-cyanid $[\text{PPN}]\text{CN}$ (**4**) angestrebt.

Für $[\text{PPh}_4]\text{CN}$ (**3**) wurde eine literaturbekannte Vorschrift von RAUCHFUSS et al. gefunden, nach der ausgehend von Tetraphenylphosphonium-bromid und Kaliumcyanid die Zielverbindung in 42-prozentiger Ausbeute isoliert werden konnte.^[44] Anstelle von Tetraphenylphosphonium-bromid kann ebenso das entsprechende Chlorid verwendet werden (Schema 19).



Schema 19: Darstellung von $[\text{WCC}]\text{CN}$ ($[\text{WCC}]^+ = [\text{PPh}_4]^+, [\text{PPN}]^+$).

Durchgeführt wird die Reaktion in Methanol bei Raumtemperatur mit einem Überschuss Kaliumcyanid. Das Produkt kann nach Entfernen des Methanols durch Extraktion mit Acetonitril erhalten werden, da sich das noch im Rückstand befindliche überschüssige Kaliumcyanid darin praktisch nicht löst.

Während nach der Vorschrift von RAUCHFUSS et al. das Produkt durch Ausfällen in der Kälte isoliert wurde, konnte durch vorheriges Einengen auf wenige Milliliter und Zugabe eines unpolaren Lösungsmittels wie z. B. Toluol vor dem Abkühlen die Ausbeute mehr als verdoppelt werden (bis zu 88 %).

Wird hingegen nach der Extraktion das Acetonitril vollständig entfernt, so wird verunreinigtes Produkt erhalten. Dies kann sowohl rein optisch anhand der Farbe (es wird gelbliches anstelle von farblosem Pulver erhalten), als auch anhand der Elementaranalyse beobachtet werden. Das oben beschriebene Syntheseprotokoll lässt sich ebenso zur Darstellung von [PPN]CN (**4**) nutzen und führt ebenso zu Ausbeuten von über 80 %.

Im RAMAN-Spektrum wird die CN-Schwingung beider Verbindungen (**3** und **4**) bei ca. 2050 cm^{-1} beobachtet. Die Lage der Schwingungen der Kationen ändern sich, wie zu erwarten, nicht signifikant im Vergleich zu ihren jeweiligen Ausgangsstoffen, da keine starken Kation-Anion-Wechselwirkungen vorliegen.

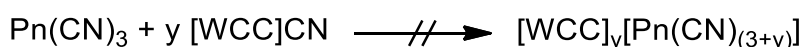
Es wurden außerdem die Röntgenkristallstrukturanalysen von [PPh₄]CN (**3**), [PPN]CN · 2 MeCN (**4** · 2 MeCN) sowie [PPN]CN · tol (**4** · tol) ermittelt (tol. = Toluol).

Auch hier sind keine signifikanten Wechselwirkungen zwischen Kation und Anion erkennbar. [PPh₄]CN (**3**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1, während beide Lösungsmittel-Addukte von [PPN]CN in monoklinen Zellen vorliegen (*P*2₁/*c* im Falle von **4** · 2 MeCN und *C*2/*c* im Falle von **4** · tol).

Weitere Details zu den kristallografischen Daten sind dem Anhang zu entnehmen.

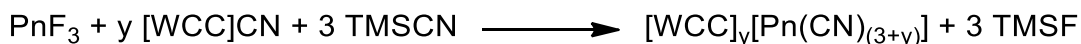
3.4 Reaktion von in-situ dargestelltem $\text{Pn}(\text{CN})_3$ und $[\text{WCC}]\text{CN}$ ($\text{Pn} = \text{Sb, Bi}$)

In einer Reihe von Experimenten wurde die Reaktion von $\text{Sb}(\text{CN})_3$ (**1**) bzw. $\text{Bi}(\text{CN})_3$ (**2**) mit $[\text{PPh}_4]\text{CN}$ (**3**) und $[\text{PPN}]\text{CN}$ (**4**) in verschiedenen Stöchiometrien untersucht. Dabei wurde auch das Lösungsmittel variiert, insbesondere verschiedene Lösungsmittel mit guten Donor-Eigenschaften wie Acetonitril, Pyridin und thf wurden verwendet. Dennoch konnten keine Hinweise dafür beobachtet werden, dass eine Reaktion stattfindet (Schema 20). Dies ist durch die sehr schlechte Löslichkeit von **1** und **2** in allen getesteten Lösungsmitteln erklärbar (siehe Abschnitt 3.2).



Schema 20. Versuchte Darstellung von $[\text{WCC}]_y[\text{Pn}(\text{CN})_{(3+y)}]$ durch Umsetzung von polymerem $\text{Pn}(\text{CN})_3$ mit $[\text{WCC}]\text{CN}$.

Im nächsten Schritt wurde dazu übergangen das $\text{Pn}(\text{CN})_3$ nicht mehr in seiner polymeren, amorphen Form einzusetzen, sondern ausgehend vom entsprechenden Pnictogen(III)-fluorid und TMSCN *in-situ* zu generieren (Schema 21). Für den Fall, dass die Polymerisationsreaktion nicht deutlich schneller als die Bildungsreaktion der gewünschten Anionen sein sollte, ließe sich in diesem Fall das Problem der schlechten Löslichkeit der Pnictogen(III)-cyanide umgehen.



Schema 21. Darstellung von $[\text{WCC}]_y[\text{Pn}(\text{CN})_{(3+y)}]$ durch Reaktion von *in-situ* generiertem $\text{Pn}(\text{CN})_3$ mit $[\text{WCC}]\text{CN}$.

Es stellte sich heraus, dass es mit dieser Methode tatsächlich möglich ist, Anionen der allgemeinen Formel $[\text{Pn}(\text{CN})_x]^{y-}$ darzustellen, wenn auch nur in relativ schlechten Ausbeuten. Als Lösungsmittel wurde stets Acetonitril verwendet, da es einerseits polar genug ist, um die Pnictogen(III)-fluoride und das $[\text{WCC}]\text{CN}$ hinreichend gut zu lösen und andererseits kein Halogen-Pseudohalogen-Austausch stattfinden kann, wie dies beispielsweise beim Dichlormethan der Fall wäre und in ähnlichen Reaktionen mit Aziden auch bereits beobachtet wurde.^[43]

Optisch verliefen die Reaktionen stets nach ähnlichem Muster. Die nach Zusammengeben aller drei Edukte noch farblose Suspension färbt sich nach einiger Zeit unter Rühren orange oder

rotbräunlich. Es entsteht stets ein feiner, grauer Feststoff, der durch Dekantieren und anschließende Filtration entfernt wurde. Aus der verbleibenden Lösung konnten in einigen Fällen Kristalle erhalten werden, die für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren.

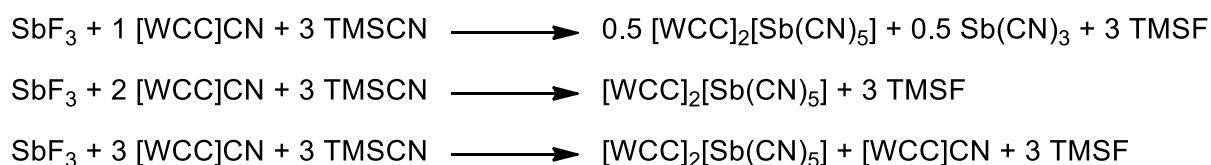
Eine allgemein auftretende Schwierigkeit bei dieser Art von Reaktion war es, dass es mit den gängigen analytischen Methoden nicht möglich war, die Vorgänge in der Reaktionslösung zu untersuchen (für die NMR-Spektroskopie fehlten etwa geeignete, aussagekräftige Atomkerne). Daher waren in jedem Fall Einkristalle nötig, um zweifelsfrei Aufschluss über die synthetisierten Verbindungen zu erhalten.

3.4.1 Synthese und Charakterisierung von $[WCC]_2[Sb(CN)_5]$

Bei der Reaktion von Antimon(III)-fluorid, TMSCN und $[WCC]CN$ konnte stets nur ein einziges Produkt beobachtet werden und zwar $[WCC]_2[Sb(CN)_5]$. Dabei spielte es keine Rolle, ob ein, zwei oder drei Äquivalente $[WCC]CN$ (bezogen auf SbF_3) eingesetzt wurden. Ebenso war es unerheblich, ob $[PPh_4]^+$ oder $[PPN]^+$ als Kation eingesetzt wurden.

Dies ist insofern erstaunlich, da $[Sb(CN)_4]^-$ als Zwischenprodukt auf dem Weg zum isolierbaren $[Sb(CN)_5]^{2-}$ gebildet werden müsste. Auch das $[Sb(CN)_6]^{3-}$, welches formal als Additionsprodukt bei Einsatz von drei Äquivalenten $[WCC]CN$ entstünde, konnte nicht beobachtet werden.

Rein formal betrachtet lässt sich die Situation für die verschiedenen Stöchiometrien wie folgt als Reaktionsgleichung formulieren (Schema 22):



Schema 22. Formale Reaktionsgleichungen für die erfolgreiche Darstellung von $[WCC]_2[Sb(CN)_5]$.

Diese spiegeln die Situation allerdings nur unvollständig wieder, da in allen Fällen stets die Bildung von unlöslichem Nebenprodukt (vermutlich $Sb(CN)_3$) beobachtet wurde. Auch die Beobachtung, dass die erhaltenen Einkristalle $[WCC]_2[Sb(CN)_5]$ farblos, die Reaktionslösungen aber stets gelblich oder rötlich gefärbt sind, ist ein Indiz dafür, dass noch

weitere Nebenreaktion stattfinden, deren genauer Ablauf unklar ist. Dies schlägt sich auch in den relativ niedrigen Ausbeuten, welche im Bereich zwischen 20-30 % liegen, nieder.

Interessanterweise konnte in einem Ansatz, bei dem nur ein Äquivalent TMSCN (anstelle von drei, bezogen auf SbF_3) eingesetzt wurde, trotzdem $[\text{Sb}(\text{CN})_5]^{2-}$ isoliert werden und nicht etwa ein gemischtes Anion der Form $[\text{SbF}_x(\text{CN})_y]^{z-}$.

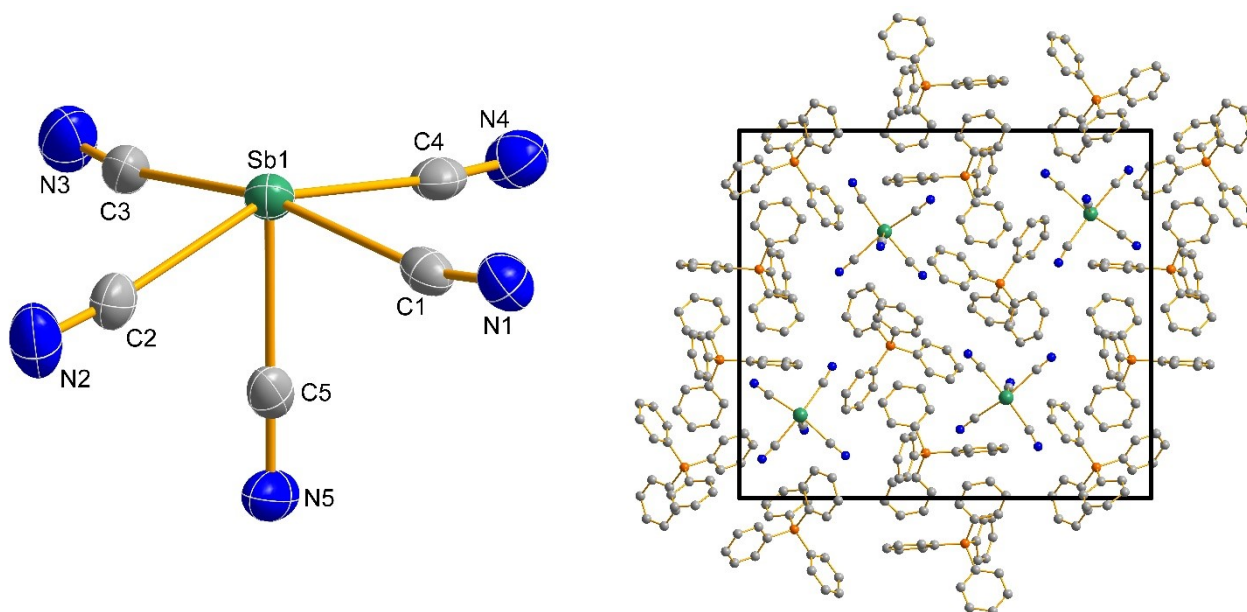


Abbildung 2. Links: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Anions von $[\text{PPh}_4]_2[\text{Sb}(\text{CN})_5]$ (**5**). Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Rechts: Kugel-Stab-Modell von $[\text{PPh}_4]_2[\text{Sb}(\text{CN})_5]$ in Blickrichtung der *a*-Achse der Elementarzelle.

Die Röntgenkristallstrukturanalysen zeigen sowohl für $[\text{PPh}_4]_2[\text{Sb}(\text{CN})_5]$ (**5**) als auch für $[\text{PPN}]_2[\text{Sb}(\text{CN})_5]$ (**6**) separierte Kat- und Anionen. Auch untereinander zeigen die Anionen keine signifikanten Wechselwirkungen: Der kürzeste Abstand zwischen zwei verschiedenen Anionen beträgt in $[\text{PPh}_4]_2[\text{Sb}(\text{CN})_5]$ (**5**) 577 pm und in $[\text{PPN}]_2[\text{Sb}(\text{CN})_5]$ (**6**) 677 pm.

Für $[\text{PPh}_4]_2[\text{Sb}(\text{CN})_5]$ (**5**) wurde die monokline Raumgruppe $P2_1/n$ und für $[\text{PPN}]_2[\text{Sb}(\text{CN})_5]$ (**6**) die orthorhombische Raumgruppe $Pbca$ ermittelt. Es befinden sich jeweils vier Formeleinheiten in einer Elementarzelle.

In beiden Fällen liegen die Anionen in verzerrt quadratisch-pyramidaler Geometrie vor, was für ein AB_5E -System gemäß VSEPR-Modell auch so zu erwarten ist. Die Sb–C-Bindungslängen sind allerdings nicht etwa gleichmäßig, sondern unterscheiden sich signifikant. Am kürzesten ist stets die dem freien Elektronenpaar gegenüberstehende CN-Gruppe mit 214 pm (**5**) bzw.

219 pm (6). Damit liegen sie etwa im Bereich einer klassischen kovalenten Sb–C-Einfachbindung (zum Vgl.: 215.4 pm^[45]).

Im Gegensatz dazu sind die Bindungslängen der basalen Sb–C-Bindungen deutlich größer und liegen im Bereich zwischen 231-248 pm (5) bzw. 227-244 pm (6).

Offensichtlich sorgt der sterische Anspruch des freien Elektronenpaares dafür, dass der Winkel C_{apikal}–Sb–C_{basal} gestaucht ist. Er beträgt zwischen 77° und 85° und ist somit durchweg kleiner als die 90° in einer idealen quadratischen Pyramide. Auch die CN-Gruppen sind relativ flexibel und liegen nicht streng linear vor, sondern weichen von den idealen 180° um bis zu 14° ab. (Abbildung 2)

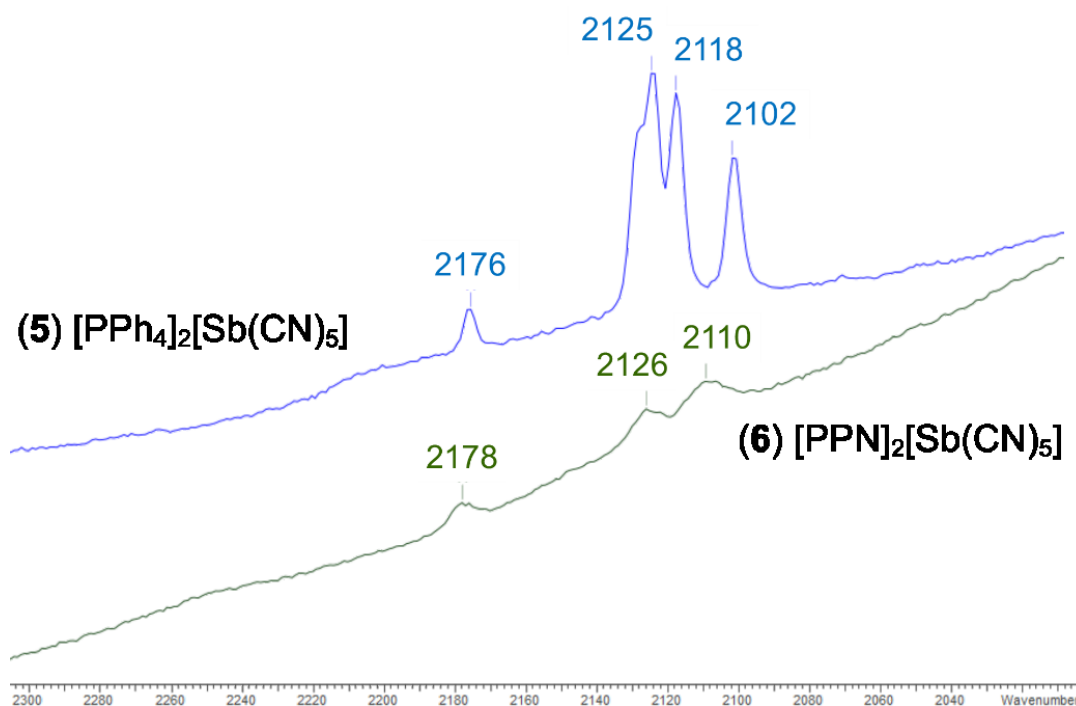


Abbildung 3. RAMAN-Spektren von [PPh₄]₂[Sb(CN)₅] (5) (in blau) und [PPN]₂[Sb(CN)₅] (6) (in grün) im Bereich von 2000 bis 2300 cm⁻¹.

Abbildung 3 zeigt einen Ausschnitt der RAMAN-Spektren der Verbindungen im Bereich von 2000-2300 cm⁻¹, wo üblicherweise die Schwingungen von Cyanid-Gruppen zu finden sind. In beiden Spektren zeigt sich klar voneinander getrennt eine Bande bei 2176 bzw. 2178 cm⁻¹ und eine Gruppe an zum Teil überlagerten Banden im Bereich von ungefähr 2100 cm⁻¹ bis 2130 cm⁻¹. Die Schwingung mit der größeren Wellenzahl kann jeweils der apikalen CN-Gruppe und

die Banden im Bereich von ungefähr 2100-2130 cm^{-1} den basalen CN-Gruppen zugeordnet werden.

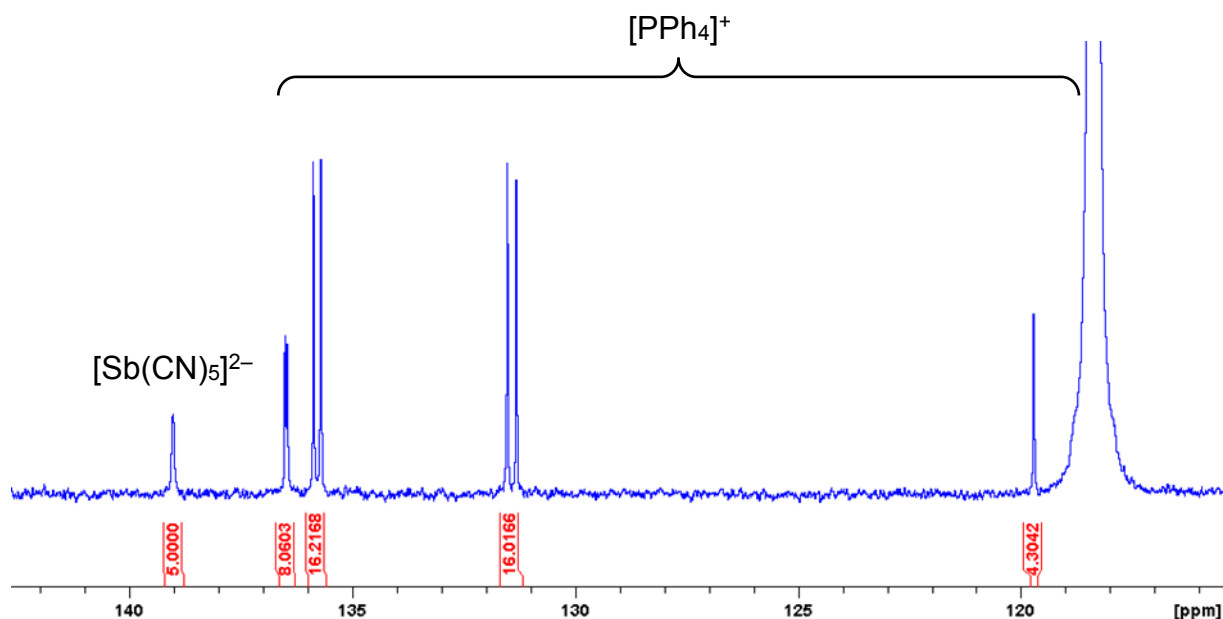


Abbildung 4. ^{13}C -IG-NMR-Spektrum von $[\text{PPh}_4]_2[\text{Sb}(\text{CN})_5]$ (**5**).

Für $[\text{PPh}_4]_2[\text{Sb}(\text{CN})_5]$ (**5**) wurde ein ^{13}C -IG-NMR-Spektrum mit verlängerter Relaxationszeit ($D1 = 60$ s, IG = „inverse gated“) aufgenommen. (Abbildung 4) Das Besondere an einem IG-Spektrum ist, dass die ^1H -Kerne nicht permanent entkoppelt werden, sondern nur während des ^{13}C -Impulses und der Datenaufnahme. Als Konsequenz daraus kommt es nicht zum Kern-OVERHAUSER-Effekt, sodass man – anders als bei herkömmlichen ^{13}C -NMR-Spektren – auch die Integrale quantitativ auswerten kann. Die verlängerte Relaxationszeit ist nötig um die CN-Gruppen detektieren zu können, da sie ansonsten ein zu schlechtes Signal-zu-Rauschen-Verhältnis besitzen.

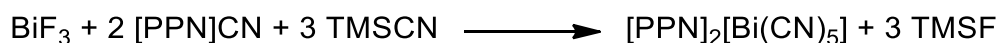
Die Integrale entsprechen der erwarteten Verteilung von 5 : 8 : 16 : 16 : 8 (CN : C_{ipso} : C_{ortho} : C_{meta} : C_{para}) sehr gut (Abbildung 4). Allerdings ist zu beachten, dass eines der beiden C_{ipso} -Signale vom Lösungsmittelsignal (CD_3CN) verdeckt wird. Wegen der direkten Nachbarschaft zum Phosphor besitzt das *ipso*-C-Atom eine deutlich höhere ^{13}C - ^{31}P -Kopplungskonstante als die anderen Kohlenstoffatome des Kations. Die CN-Gruppen weisen eine chem. Verschiebung von 139.0 ppm auf und liegen damit ca. 30 ppm hochfeldverschoben im Vergleich zu freiem Cyanid.^[46,47]

Beide Verbindungen besitzen keinen definierten Schmelzpunkt, sondern zersetzen sich ab ungefähr 180 °C (**5**) bzw. 190 °C (**6**), was an einer sukzessiven Verfärbung des farblosen Pulvers von farblos über grau zu schwarz erkennbar ist. Für $[\text{PPh}_4]_2[\text{Sb}(\text{CN})_5]$ (**5**) wurde die Zersetzung mittels thermogravimetrischer Analyse näher untersucht. Dabei wurde im Bereich von ca. 200-450 °C ein relativ kontinuierlicher Masseverlust von ungefähr 60 % beobachtet.

3.4.2 Synthese und Charakterisierung von $[\text{WCC}]_2[\text{Bi}(\text{CN})_5]$, $[\text{WCC}]_3[\text{Bi}(\text{CN})_6]$ und $[\text{WCC}]_6[\text{Bi}_2(\text{CN})_{11}](\text{CN})$

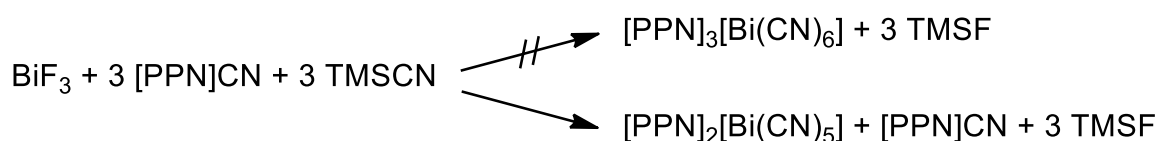
Während bei der Reaktion von Antimon(III)-fluorid, TMSCN und $[\text{WCC}]\text{CN}$ stets nur $[\text{WCC}]_2[\text{Sb}(\text{CN})_5]$ beobachtet wurde, zeigt die analoge Reaktion mit Bismut(III)-fluorid eine größere Vielfalt an neuen isolierten Anionen und interessanterweise auch eine Abhängigkeit vom verwendeten Kation.

Bei der Reaktion von Bismut(III)-fluorid mit TMSCN und zwei Äquivalenten $[\text{PPN}]\text{CN}$ (bezogen auf BiF_3) wurde ein Gemisch aus zwei verschiedenen Kristallen erhalten, die nebeneinander vorlagen. Beim Hauptprodukt handelte es sich um das Acetonitril-Addukt des $[\text{PPN}]_2[\text{Bi}(\text{CN})_5] \cdot \text{MeCN}$ (**7** · MeCN), welches als Homolog des bereits beschriebenen $[\text{WCC}]_2[\text{Sb}(\text{CN})_5]$ aufgefasst werden kann. Daneben konnte als Nebenprodukt auch das $[\text{PPN}]_3[\text{Bi}(\text{CN})_6]$ (**8**) strukturell charakterisiert werden (Schema 23). Da es sich allerdings nur durch „crystal picking“ vom Hauptprodukt trennen ließ, ist die Analytik für diese Verbindung unvollständig.



Schema 23. Darstellung von $[\text{PPN}]_2[\text{Bi}(\text{CN})_5]$ (**7**) bzw. $[\text{PPN}]_2[\text{Bi}(\text{CN})_5] \cdot \text{MeCN}$ (**7** · MeCN). Als Nebenprodukt konnte auch $[\text{PPN}]_3[\text{Bi}(\text{CN})_6]$ (**8**) gefunden werden.

Verblüffender Weise gelang es nicht, reines $[\text{PPN}]_3[\text{Bi}(\text{CN})_6]$ in einem separaten Ansatz durch Einsatz von drei Äquivalenten $[\text{PPN}]\text{CN}$ (bezogen auf BiF_3) darzustellen. In diesem Fall wurden, neben dem bereits bekannten $[\text{PPN}]_2[\text{Bi}(\text{CN})_5] \cdot \text{MeCN}$ (**7** · MeCN), als weiteres Nebenprodukt Kristalle des Eduktes $[\text{PPN}]\text{CN} \cdot 2 \text{MeCN}$ (**4** · 2MeCN) erhalten (Schema 24).

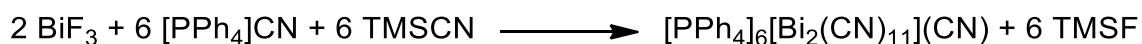


Schema 24. Versuchte Darstellung von reinem $[\text{PPN}]_3[\text{Bi}(\text{CN})_6]$. Trotz stöchiometrischen Einsatzes der Edukte wurde erneut $[\text{PPN}]_2[\text{Bi}(\text{CN})_5] \cdot \text{MeCN}$ (**7** · MeCN) isoliert.

Nur in einem einzigen Fall gelang es, allerdings unter nicht reproduzierbaren Bedingungen, Kristalle des lösungsmittelfreien $[\text{PPN}]_2[\text{Bi}(\text{CN})_5]$ (**7**) zu erhalten und zu vermessen.

Der Wechsel des Kations von $[\text{WCC}]^+ = [\text{PPN}]^+$ zu $[\text{PPh}_4]^+$ führte zur Isolierung einer weiteren neuen Verbindung mit sehr interessantem Strukturmotiv. Bei Einsatz von drei Äquivalenten $[\text{PPh}_4]\text{CN}$ (bezogen auf BiF_3) wurde $[\text{PPh}_4]_6[\text{Bi}_2(\text{CN})_{11}](\text{CN})$ (**9**) erhalten (Schema 25).

Hierbei handelt es sich formal um ein Doppelsalz, bestehend aus $[\text{PPh}_4]_5[\text{Bi}_2(\text{CN})_{11}]$ und unkoordiniertem $[\text{PPh}_4]\text{CN}$. Das $[\text{Bi}_2(\text{CN})_{11}]^{5-}$ wiederum lässt sich formal als Dimer zweier $[\text{Bi}(\text{CN})_5]^{2-}$ -Einheiten auffassen, welche über eine weitere CN-Gruppe verbunden sind.



Schema 25. Darstellung von $[\text{PPh}_4]_6[\text{Bi}_2(\text{CN})_{11}](\text{CN})$.

Jedoch ist es, ganz analog zu den Versuchen mit Antimon, nicht gelungen $[\text{WCC}][\text{Bi}(\text{CN})_4]$ zu isolieren oder zu beobachten.

Aus diesen Beobachtungen ist abzuleiten, dass die Reaktionsgemische bzgl. der Ligandensphäre des Bi^{III} hochdynamisch sind und die isolierten Produkte stark von Faktoren wie Löslichkeit, Konzentration und Temperatur abhängig sind.

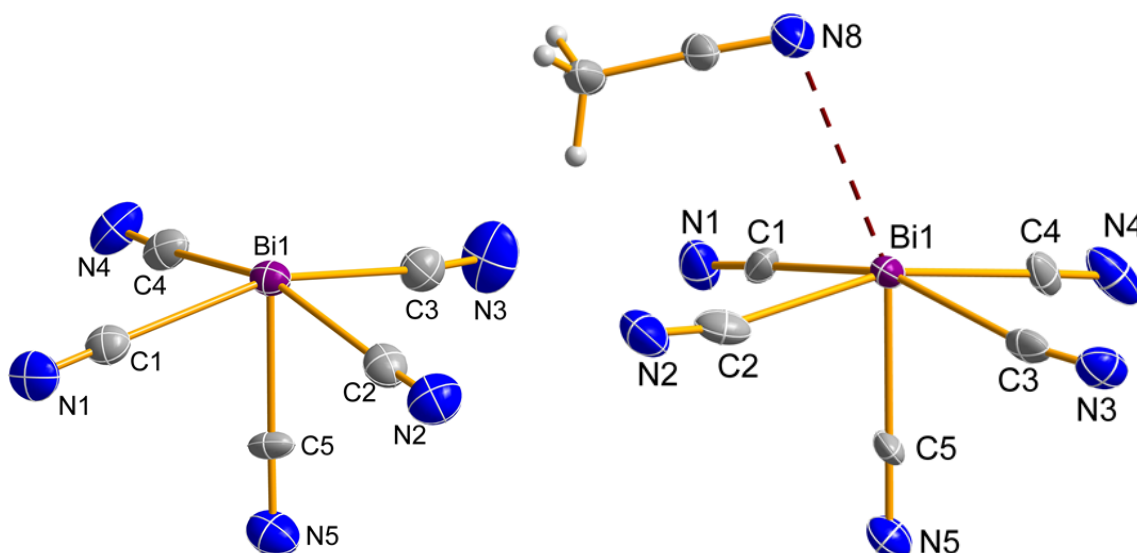


Abbildung 5. Links: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Anions von $[\text{PPN}]_2[\text{Bi}(\text{CN})_5]$ (**7**). Rechts: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Anions von $[\text{PPN}]_2[\text{Bi}(\text{CN})_5] \cdot \text{MeCN}$ (**7** · MeCN). Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K.

Lösungsmittelfreies $[\text{PPN}]_2[\text{Bi}(\text{CN})_5]$ (**7**) kristallisiert, ganz in Analogie zum $[\text{PPN}]_2[\text{Sb}(\text{CN})_5]$ (**6**), in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Im Gegensatz dazu wurde für das Acetonitril-Addukt $[\text{PPN}]_2[\text{Bi}(\text{CN})_5] \cdot \text{MeCN}$ (**7** · MeCN) die monokline Raumgruppe Cc (ebenfalls mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle) bestimmt.

Für (**7**) lassen sich auch bezüglich Bindungslängen viele Gemeinsamkeiten zum $[\text{Sb}(\text{CN})_5]^{2-}$ finden. So ist die apikale Bi-C-Bindung mit 221 pm im typischen Bereich für eine kovalente Einfachbindung, deren Länge in der Literatur mit 226 pm angegeben wird.^[45] Die basalen Bi-C-Bindungen sind hingegen mit 247–256 pm deutlich länger und ebenfalls untereinander nicht identisch (Abbildung 5).

Bemerkenswerterweise werden beim Acetonitril-Addukt $[\text{PPN}]_2[\text{Bi}(\text{CN})_5] \cdot \text{MeCN}$ (**7** · MeCN) ganz ähnliche Bindungslängen wie bei der lösungsmittelfreien Struktur gefunden. Das Acetonitril-Molekül koordiniert mit einer schwachen Donor-Akzeptor-Bindung vom Stickstoff an Bismut. Der Bi-N-Bindungsabstand beträgt 314 pm. Dies ist deutlich länger als die $\text{MeCN} \cdots \text{Bi}$ -Bindung im literaturbekannten $\text{Bi}(\text{N}_3)_3 \cdot \text{MeCN}$ ^[43], deren Länge 281 pm beträgt (zum Vgl.: $\sum r_{\text{kov.}}(\text{Bi-N}) = 222 \text{ pm}$ ^[45]; $\sum r_{\text{vdW.}}(\text{Bi-N}) = 362 \text{ pm}$ ^[48]).

Die oktaederartige Grundstruktur ist stark verzerrt ($\text{C4-Bi1-N8} = 118.7(4)^\circ$), sodass es sinnvoll erscheint, die Struktur als $[5+1]$ -Koordinationsmodus zu beschreiben.

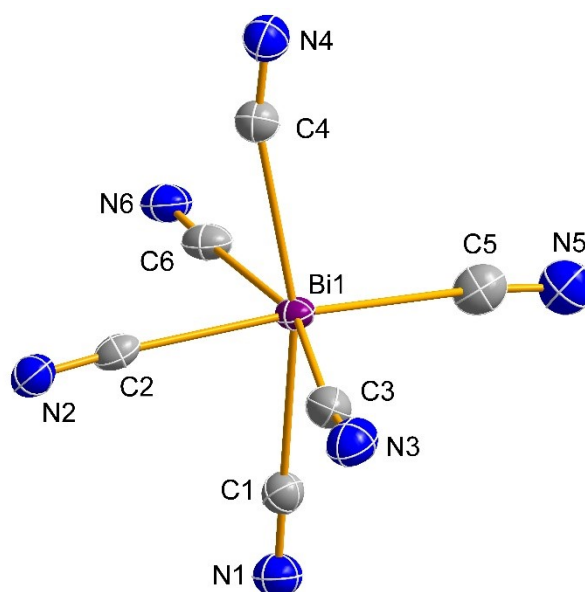


Abbildung 6. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Anions von $[\text{PPN}]_3[\text{Bi}(\text{CN})_6]$ (**8**). Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K.

$[\text{PPN}]_3[\text{Bi}(\text{CN})_6]$ (**8**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Geometrie des Anions lässt sich am besten als stark verzerrter Oktaeder beschreiben. Anders als bei den bisher besprochenen Strukturen lassen sich die CN-Gruppen hier nicht mehr in apikal und basal einteilen (Abbildung 6).

Dabei kann man die Bi-C-Bindungen anhand ihrer Länge in zwei Gruppen unterteilen. Zum einen drei vergleichsweise kurze Bindungen (234.2(6) pm, 241.4(6) pm, 246.7(6) pm), die noch relativ nahe an der Summe der Kovalenzradien ($\sum r_{\text{kov.}(\text{Bi-C})} = 226 \text{ pm}$) liegen, sowie drei vergleichsweise lange Bindungen (261.5(6) pm, 268.8(7) pm, 279.8(6) pm).

Somit lässt sich das Anion, ganz ähnlich wie die Tieftemperatur-Struktur von $[\text{Bi}(\text{N}_3)_6]^{3-}$, als [3+3]-Koordinationsmodus beschreiben. Die Bindungen sind derart angeordnet, dass die längste Bindung der kürzesten gegenübersteht, die zweitlängste der zweitkürzesten und die drittlängste der drittkürzesten.

Mithilfe des VSEPR-Modells würde man das Anion als AB_6E -System klassifizieren. Während die meisten AB_6E -Moleküle eine oktaedrische Struktur mit inaktivem Elektronenpaar aufweisen, gibt es auch einige Beispiele für verzerrt-oktaedrische Strukturen (z. B. $[\text{SeF}_6]^{2-}$, $[\text{TeF}_6]^{2-}$, $[\text{IF}_6]^-$ und XeF_6). Für diese findet man ebenfalls einen [3+3]-Koordinationsmodus.

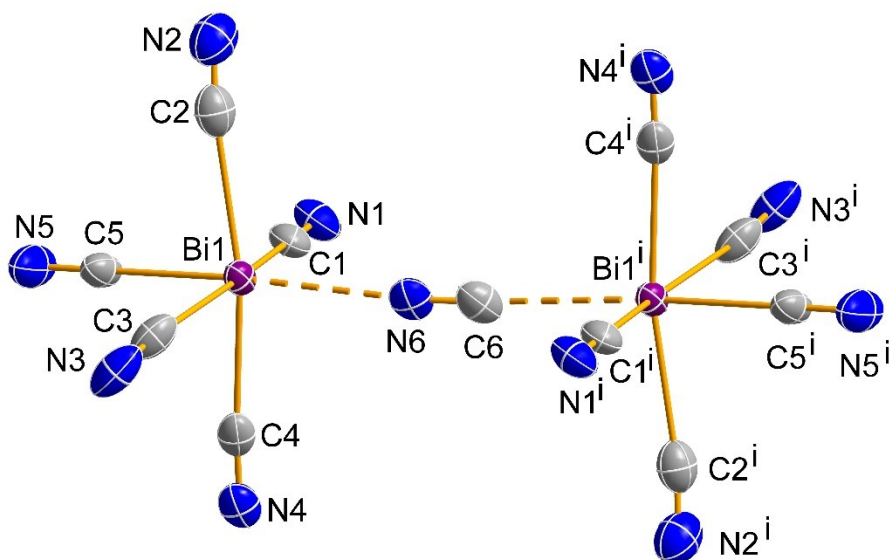


Abbildung 7. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Anions von $[\text{PPh}_4]_6[\text{Bi}_2(\text{CN})_{11}](\text{CN})$ (**9**). Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Die Fehlordnung der verbrückenden CN-Gruppe (C6-N6) ist nicht abgebildet. Symmetrie Code: 1-x,1-y,2-z.

$[\text{PPh}_4]_6[\text{Bi}_2(\text{CN})_{11}](\text{CN})$ (**9**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P-1$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Es lässt sich als Doppelsalz auffassen, das sich aus $[\text{PPh}_4]\text{CN}$ (**3**) und $[\text{PPh}_4]_5[\text{Bi}_2(\text{CN})_{11}]$ zusammensetzt, da eine der insgesamt zwölf CN-Gruppen in der Struktur isoliert vorliegt (Abbildung 7). Interessanterweise ist es formal ein Isomer von $[\text{PPh}_4]_3[\text{Bi}(\text{CN})_6]$, welches jedoch nicht isoliert werden konnte (im Gegensatz zu $[\text{PPN}]_3[\text{Bi}(\text{CN})_6]$ (**8**)). Es ist anzunehmen, dass die Größe des Kations bei der Kristallisation die entscheidende Rolle spielt und das kleinere $[\text{PPh}_4]^+$ -Kation die Ausbildung der intermolekularen Wechselwirkungen besser erlaubt als das sperrigere $[\text{PPN}]^+$ -Kation.

Das $[\text{Bi}_2(\text{CN})_{11}]^{5-}$ setzt sich aus zwei $[\text{Bi}(\text{CN})_5]^{2-}$ -Einheiten zusammen, die über ein weiteres Cyanid miteinander verbrückt sind. Man kann es auch als Addukt einer LEWIS-Säure ($[\text{Bi}(\text{CN})_5]^{2-}$) und einer LEWIS-Base ($[\text{Bi}(\text{CN})_6]^{3-}$) beschreiben. Eine ähnliche Situation liegt im literaturbekannten $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ vor, hier allerdings in der formalen Oxidationsstufe +V statt +III.^[49]

Die verbrückende CN-Gruppe ist über zwei Positionen fehlgeordnet und ist über eine koordiniert einmal über den Stickstoff und einmal über den Kohlenstoff zu den $[\text{Bi}(\text{CN})_5]^{2-}$ -Einheiten. Auch die isolierte und von Kationen umgebene CN-Gruppe ist fehlgeordnet über zwei Positionen, wobei Kohlenstoff und Stickstoff nicht unterscheidbar sind. (Abbildung 8)

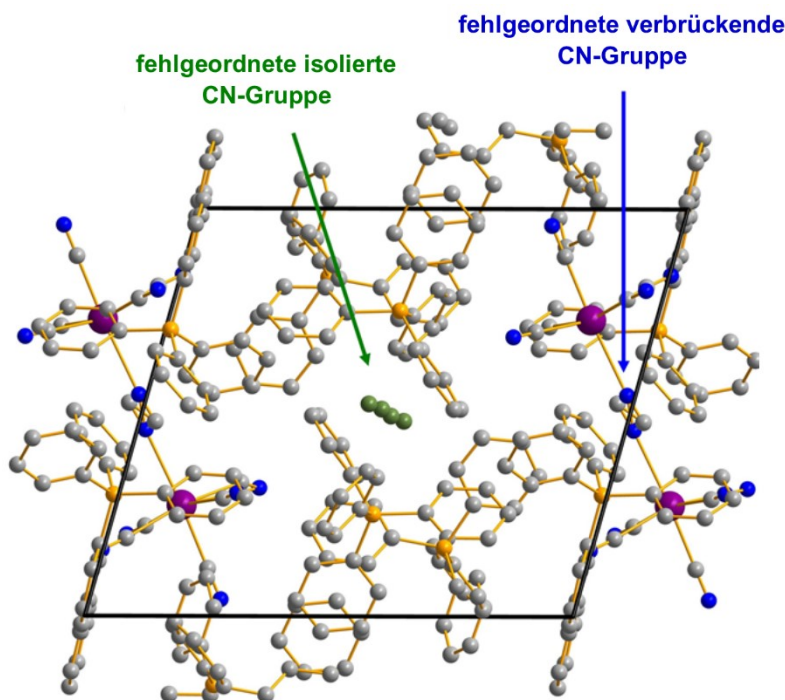


Abbildung 8. Blick entlang der a-Achse der Elementarzelle von $[\text{PPh}_4]_6[\text{Bi}_2(\text{CN})_{11}](\text{CN})$ (**9**). Farb-Code: Bi violett, C grau, N blau, P orange, grün für die isolierte CN-Gruppe, für die C und N nicht unterscheidbar sind. Die H-Atome des Kations sind aus Übersichtlichkeitsgründen nicht abgebildet.

Für die beiden $[\text{Bi}(\text{CN})_5]^{2-}$ -Einheiten werden ähnliche Bindungsverhältnisse beobachtet, wie im bereits diskutierten Acetonitril-Addukt des Pentacyanidobismutats ($[\text{PPN}]_2[\text{Bi}(\text{CN})_5] \cdot \text{MeCN}$ (**7** · MeCN)). Die apikale Bi1-C5-Bindung ist mit 231.2(2) pm um etwa 9 pm länger in (**7** · MeCN), während sich die basalen Bi-C-Bindungslängen kaum von denen in (**7** · MeCN) unterscheiden und im Bereich zwischen 248-261 pm liegen.

Die Abstände von den Bismutatomen zur verbrückenden CN-Gruppe sind vergleichsweise lang und betragen 296.0(9) pm für die Bi1ⁱ-C6-Bindung bzw. 281.9(8) pm für die Bi1-N6-Bindung (zum Vgl.: $\sum r_{\text{kov.}(\text{Bi-C})} = 226 \text{ pm}$, $\sum r_{\text{kov.}(\text{Bi-N})} = 222 \text{ pm}$).

Daher erscheint es sinnvoll, die Bindungssituation zwischen Bismut und der verbrückenden CN-Gruppe als schwache Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zu beschreiben. Entsprechend ergibt sich für das Bismut wie auch in (**7** · MeCN) ein [5+1]-Koordinationsmodus.

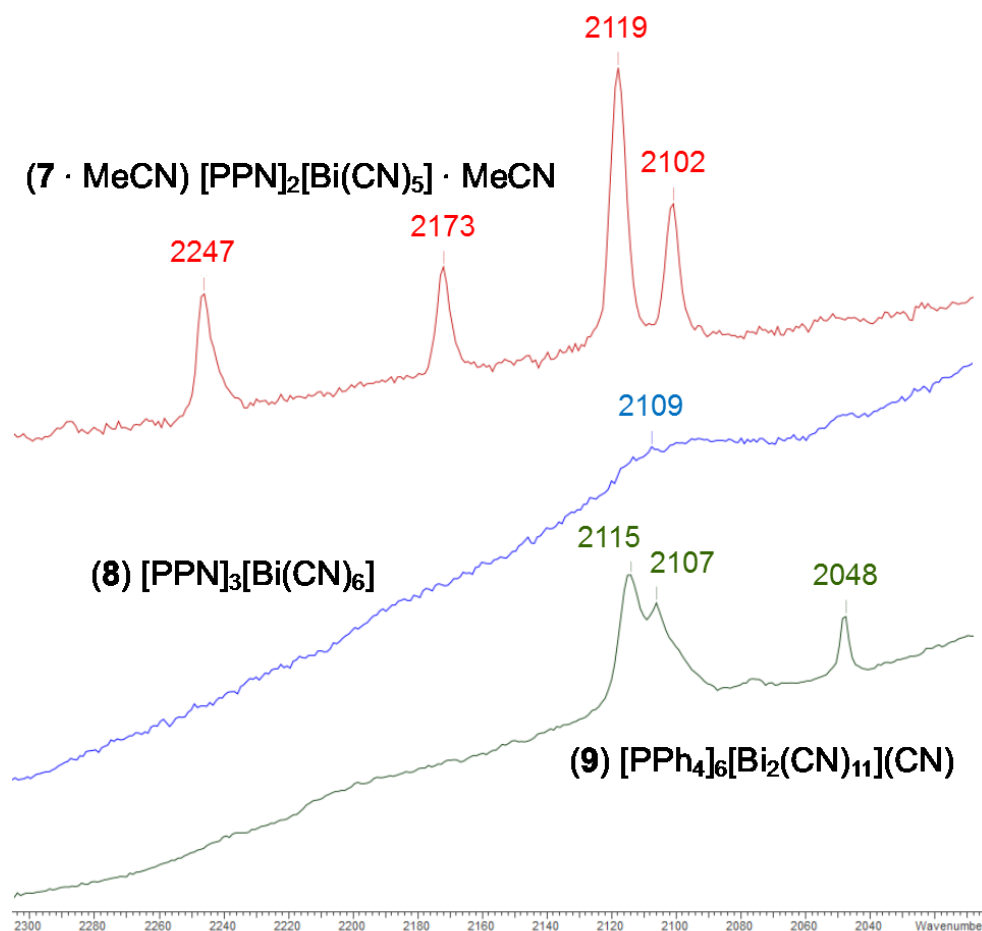


Abbildung 9. RAMAN-Spektren von $[\text{PPN}]_2[\text{Bi}(\text{CN})_5] \cdot \text{MeCN}$ (**7** · MeCN) (in rot), $[\text{PPN}]_3[\text{Bi}(\text{CN})_6]$ (**8**) (in blau) und $[\text{PPh}_4]_6[\text{Bi}_2(\text{CN})_{11}](\text{CN})$ (**9**) (in grün) im Bereich von 2000 cm^{-1} bis 2300 cm^{-1} .

In Abbildung 9 sind die RAMAN-Spektren von $[\text{PPN}]_2[\text{Bi}(\text{CN})_5] \cdot \text{MeCN}$ (**7** · MeCN), $[\text{PPN}]_3[\text{Bi}(\text{CN})_6]$ (**8**) und $[\text{PPh}_4]_6[\text{Bi}_2(\text{CN})_{11}](\text{CN})$ (**9**) im Cyanid-Bereich vergleichend dargestellt. Die Bande bei 2247 cm^{-1} in (**7** · MeCN) lässt sich der CN-Gruppe des Acetonitril-Lösungsmittelmoleküls zuordnen. Die übrigen CN-Gruppen ähneln denen im $[\text{Sb}(\text{CN})_5]^{2-}$, mit einer Schwingung für die apikale CN-Gruppe bei 2173 cm^{-1} und in diesem Fall zwei Signalen für die basalen CN-Gruppen, hier etwa im Bereich zwischen 2100 und 2120 cm^{-1} .

Für $[\text{PPN}]_3[\text{Bi}(\text{CN})_6]$ (**8**) ist nur eine sehr breite Bande bei ungefähr 2109 cm^{-1} erkennbar. Trotz Messungen mit verschiedenen Lasern war kein Spektrum mit besserem Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten.

Das RAMAN-Spektrum des Doppelsalzes $[\text{PPh}_4]_6[\text{Bi}_2(\text{CN})_{11}](\text{CN})$ (**9**) zeigt eine Schwingung bei 2048 cm^{-1} , welche durch die isolierte CN-Gruppe hervorgerufen wird. Dies steht im Einklang mit den RAMAN-Spektren von $[\text{PPh}_4]\text{CN}$ (**3**) und $[\text{PPN}]\text{CN}$ (**4**), die ebenfalls eine einzelne Bande bei rund 2050 cm^{-1} aufweisen. Das Ausbleiben von Signalen in diesem

Wellenzahl-Bereich in den anderen bisher diskutierten Spektren kann zugleich als Nachweis dafür gelten, dass diese nicht in signifikanten Maße durch verbleibendes Edukt verunreinigt sind.

Darüber hinaus findet sich eine sehr breite Bande bei 2115 cm^{-1} mit einer Schulter bei 2107 cm^{-1} , welche zu den CN-Gruppen des $[\text{Bi}_2(\text{CN})_{11}]^{5-}$ -Anions gehört. Hier wird allerdings kein Signal im Bereich um $2170\text{--}2180\text{ cm}^{-1}$ gefunden, welches noch bei den $[\text{Pn}(\text{CN})_5]^{2-}$ -Anionen auftrat.

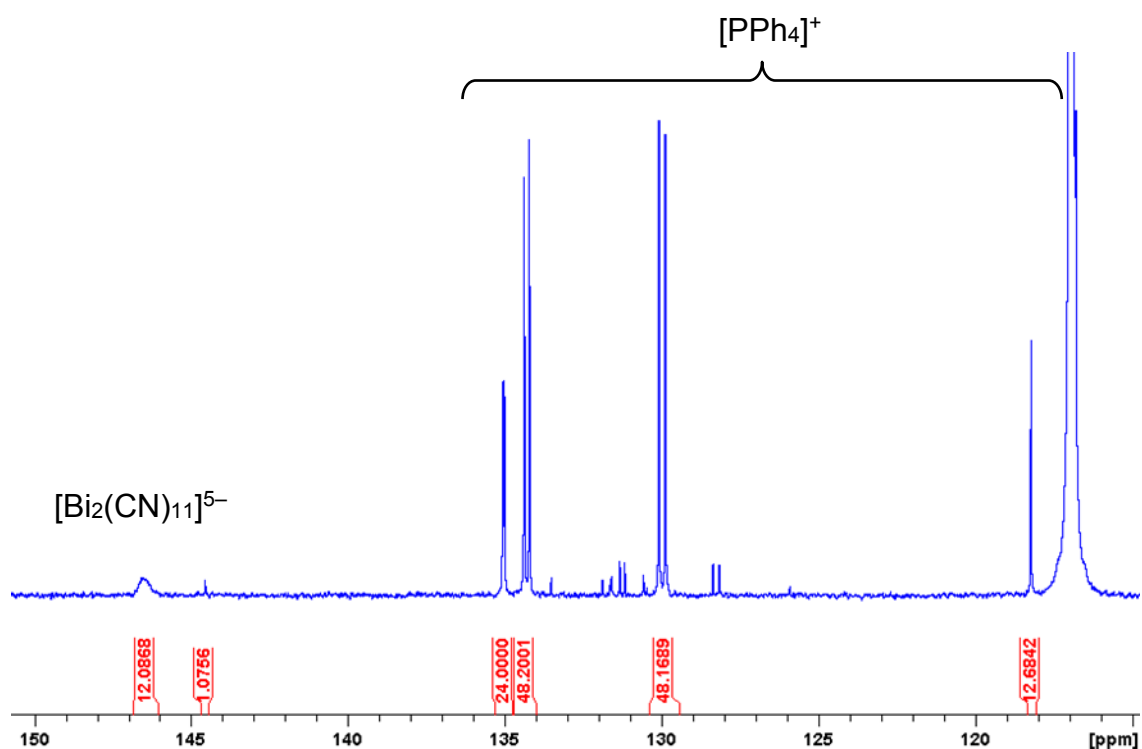


Abbildung 10. ^{13}C -IG-NMR-Spektrum von $[\text{PPh}_4]_6[\text{Bi}_2(\text{CN})_{11}](\text{CN})$ (**9**).

Auch für $[\text{PPh}_4]_6[\text{Bi}_2(\text{CN})_{11}](\text{CN})$ (**9**) wurde ein ^{13}C -IG-NMR-Spektrum mit verlängerter Relaxationszeit ($D1 = 60\text{ s}$, IG = „inverse gated“) aufgenommen. (Abbildung 10)

Wie bereits für $[\text{PPh}_4]_2[\text{Sb}(\text{CN})_5]$ (**5**) konnten so die Integrale von Kation und Anion qualitativ verglichen werden. Gemäß der Summenformel ergibt sich eine relative Verteilung von $2 : 10 : 24 : 48 : 48 : 24$ ($\text{CN}_{\text{frei}} : \text{CN}_{\text{Bi}} : C_{\text{ipso}} : C_{\text{ortho}} : C_{\text{meta}} : C_{\text{para}}$), wenn man annimmt, dass in Lösung die assoziative Wechselwirkung zwischen den beiden $[\text{Bi}(\text{CN})_5]^{2-}$ -Einheiten verlorengelht und nun zwei Äquivalente freier Cyanid-Anionen vorliegen.

Beobachtet wird ein sehr breites Signal bei etwa 147.9 ppm (zum Vgl.: 139.0 ppm in (5)), welches allerdings eine relative Intensität von ca. 12 aufweist. Möglicherweise tauschen die CN-Gruppen aufgrund von dynamischen Prozessen in der flüssigen Phase so schnell aus, dass sie nicht einzeln aufgelöst sind.

Im Bereich, in dem freies CN^- zu erwarten ist (ca. 165–170 ppm), wird jedenfalls kein Signal beobachtet. Dafür existiert ein weiteres kleines Signal bei ungefähr 146 ppm mit einer relativen Intensität von ungefähr eins. Möglicherweise könnte es sich auch hierbei um eine CN-Gruppe handeln.

Da allerdings auch im Bereich des Kations kleinere Signale unbekannter Herkunft beobachtet werden, vermutlich aufgrund kleinerer Verunreinigungen oder ausgelöst durch dynamische Prozesse in der Reaktionslösung, sollte dieses ^{13}C -IG-NMR-Spektrum nicht überinterpretiert werden. Erneut ist zu bedenken, dass eines der beiden C_{ipso} -Signale vom Lösungsmittelsignal (CD_3CN) verdeckt wird (vgl. Kapitel. 3.4.1).

3.4.3 Quantenmechanische Untersuchungen

Ergänzende DFT-Untersuchungen wurden zunächst mithilfe des Gaussian-Programmpakets^[50] für die Verbindungen $\text{Pn}(\text{CN})_3$, $[\text{Pn}(\text{CN})_4]^-$, $[\text{Pn}(\text{CN})_5]^{2-}$ und $[\text{Pn}(\text{CN})_6]^{3-}$ in der Gasphase mithilfe des Funktional M06-2X durchgeführt. Für die Atome Kohlenstoff und Stickstoff wurde der Basissatz *aug-cc-pvTZ* und für die Atome Antimon und Bismut das entsprechende relativistische Pseudopotential (Sb: ECP28MDF, Bi: ECP60MDF) in Verbindung mit dem Basissatz *aug-cc-pvTZ* eingesetzt.^[51,52]

Da Lösungsmittel mit hochgeladenen Anionen signifikant wechselwirken können, wurden Lösungsmittelleffekte mithilfe des Polarisierbaren Kontinuum Modells (PCM) für das verwendete Acetonitril miteinberechnet.^[53]

Die optimierte Struktur des auch experimentell gefundenen $[\text{Pn}(\text{CN})_5]^{2-}$ liegt in quadratisch-pyramidaler C_{4v} -Symmetrie vor. Das nicht isolierte $[\text{Pn}(\text{CN})_4]^-$ zeigt eine Minimumstruktur bei bisphenoidaler Geometrie in C_{2v} -Symmetrie und das neutrale $\text{Pn}(\text{CN})_3$ als trigonale Pyramide in C_{3v} -Symmetrie.

Etwas komplizierter ist die Situation hingegen beim $[\text{Pn}(\text{CN})_6]^{3-}$. Das Minimum des experimentell nicht beobachteten $[\text{Sb}(\text{CN})_6]^{3-}$ besitzt C_{3v} -Symmetrie, während die oktaedrische

Form keine Minimumstruktur darstellt. Sie liegt energetisch ca. 14.3 kcal/mol höher und besitzt drei imaginäre Frequenzen. Die einzig gefundene Minimumstruktur liegt in C_{3v} -Symmetrie vor und besitzt drei kürzere (242.6 pm) und drei längere (272.1 pm) Bi-C-Bindungslängen. Für $[\text{Bi}(\text{CN})_6]^{3-}$ hingegen sind die energetischen Unterschiede zwischen C_{3v} und O_h sehr gering (etwa 1 kcal/mol), sodass eine sehr flache Potentialhyperfläche vorliegt. Dies steht in Einklang mit dem experimentell gefundenen [3+3]-Koordinationsmodus in $[\text{PPN}]_3[\text{Bi}(\text{CN})_6]$ (**8**).

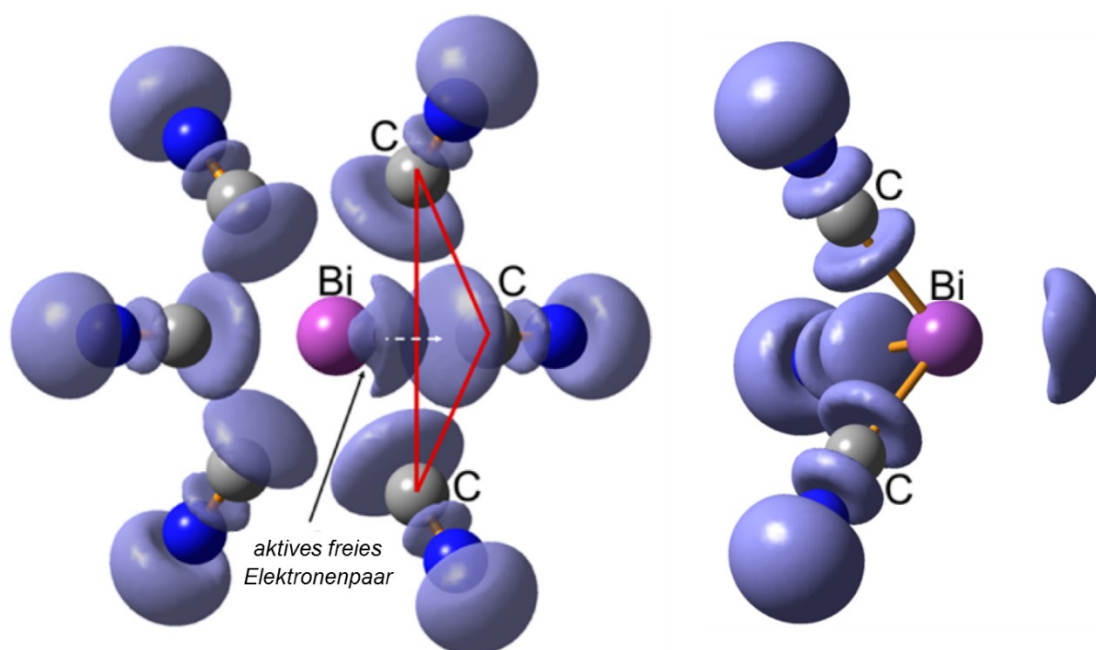


Abbildung 11. Links: Elektronenlokalisationsfunktion (ELF) von $[\text{Bi}(\text{CN})_6]^{3-}$. Das aktive freie Elektronenpaar am Bismut ist hervorgehoben. Rechts: ELF von $\text{Bi}(\text{CN})_3$ zum Vergleich. ISO-Wert: 0.85.

Die Elektronenlokalisationsfunktion (ELF) für $[\text{Bi}(\text{CN})_6]^{3-}$ zeigt deutlich ein stereochemisch aktives freies Elektronenpaar am zentralen Bismut-Atom und die ionische Bindung zwischen dem Bi^{III} -Zentrum und den CN-Gruppen. Das Elektronenpaar zeigt dabei in Richtung des Mittelpunktes des Dreiecks, das durch die drei Kohlenstoffatome mit der längeren Bi-C-Bindung aufgespannt wird (Abbildung 11, links). Gerade im Hinblick auf die ELF von $\text{Bi}(\text{CN})_3$ (Abbildung 11, rechts) untermauert dies das Konzept des [3+3]-Koordinationsmodus in $[\text{Bi}(\text{CN})_6]^{3-}$. Das freie Elektronenpaar könnte dabei im 6s Orbital liegen. Allerdings wäre auch denkbar, dass die Elektronendichte von den drei 6p Orbitalen, die an den kürzeren Bi-CN-Bindungen beteiligt sind, stammt.

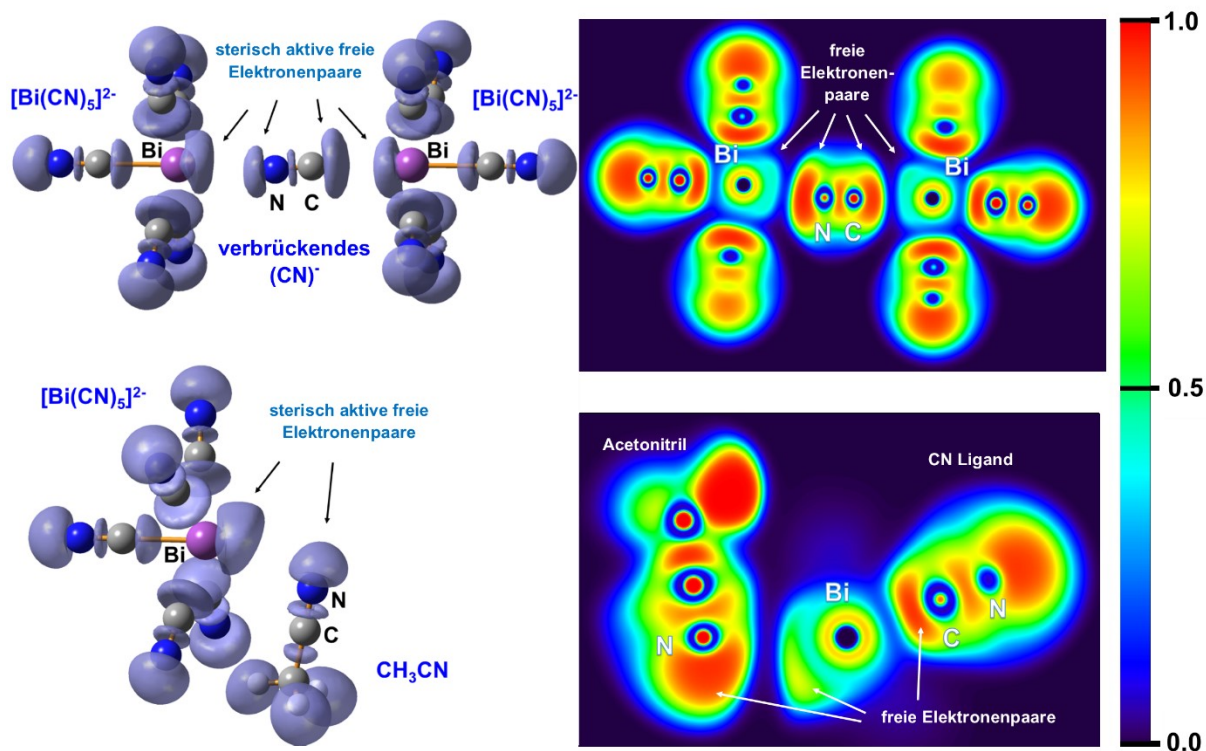


Abbildung 12. Links oben: Elektronenlokalisationsfunktion von $[\text{Bi}_2(\text{CN})_{11}]^{5-}$. Rechts oben: 2D-Querschnitt der ELF von $[\text{Bi}_2(\text{CN})_{11}]^{5-}$. Links unten: ELF von $[\text{Bi}(\text{CN})_5 \cdot \text{MeCN}]^{2-}$. Rechts unten: 2D-Querschnitt der ELF von $[\text{Bi}(\text{CN})_5 \cdot \text{MeCN}]^{2-}$. Aufenthaltswahrscheinlichkeit: jeweils 0.85. Es wurden die experimentellen Strukturparameter verwendet.

Auch in den Anionen $[\text{Bi}_2(\text{CN})_{11}]^{5-}$ und $[\text{Bi}(\text{CN})_5 \cdot \text{MeCN}]^{2-}$ zeigt die ELF deutlich ein sterisch aktives freies Elektronenpaar am Bismut sowie verzernte freie Elektronenpaare am verbrückenden CN (in $[\text{Bi}_2(\text{CN})_{11}]^{5-}$) bzw. am Stickstoff des Acetonitril-Moleküls (in $[\text{Bi}(\text{CN})_5 \cdot \text{MeCN}]^{2-}$). Zudem ist stets eine starke Stauchung der freien Elektronenpaare der CN-Liganden sichtbar. (Abbildung 12)

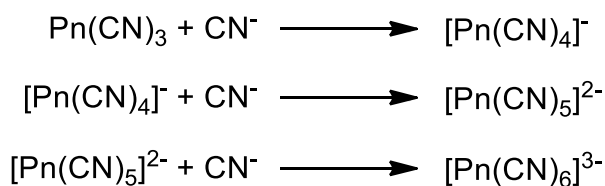
Tabelle 3. NBO-Analyse verschiedener Antimon- und Bismut-Cyanidverbindungen.

	Ladung q am Sb bzw. Bi [e]	s-Charakter des fr. Elektronen- paars [%]	Lokalisation des fr. Elektronen- paars [%]	Besetzung des Valenz- s-Orbitals [e]
Sb(CN) ₃	1.347	74.6	97.5	1.64
[Sb(CN) ₄] [−]	1.265	75.6	96.6	1.64
[Sb(CN) ₅] ^{2−}	1.245	82.8	95.9	1.70
[Sb(CN) ₆] ^{3−}	1.341	86.7	97.2	1.77
Bi(CN) ₃	1.449	85.7	98.4	1.78
[Bi(CN) ₄] [−]	1.405	87.5	97.8	1.79
[Bi(CN) ₅] ^{2−}	1.491	98.3	95.5	1.89
[Bi(CN) ₆] ^{3−}	1.422	98.8	97.8	1.94
[Bi(CN) ₅ · MeCN] ^{2−}	1.382	91.7	97.5	1.84
[Bi ₂ (CN) ₁₁] ^{5−} :				
C-verbrückt	1.443	96.9	97.9	1.91
N-verbrückt	1.371	97.0	97.9	1.92

Die NBO-Analyse^[54,55] von Pn(CN)₃, [Pn(CN)₄][−], [Pn(CN)₅]^{2−} und [Pn(CN)₆]^{3−} zeigt, dass in allen Spezies eine positive Partialladung am Pnictogen Pn vorliegt. Interessanterweise ändert sich diese nur unwesentlich mit steigender Anzahl an Cyanido-Liganden und beträgt für Antimon 1.25–1.35 e und für Bismut 1.41–1.45 e.

Beim Vergleich zwischen Antimon- und Bismutverbindungen bezüglich des berechneten s-Charakters des freien Elektronenpaares zeigt sich einerseits, dass dieser beim Bismut stets größer ist und andererseits, dass er mit steigender Anzahl CN-Liganden jeweils zunimmt. Folglich ist er beim Sb(CN)₃ am geringsten (74.6 %) und beim [Bi(CN)₆]^{3−} am größten (98.8 %). Ganz analog dazu verhält sich die Besetzung des Valenz-s-Orbitals (5s für Sb und 6s für Bi). Auch sie ist beim Bismut stets größer als beim Antimon und wächst mit steigender Anzahl an CN-Liganden. Eine vollständige Übersicht der detaillierten Ergebnisse ist Tabelle 3 zu entnehmen.

Abschließend sollte die Frage geklärt werden, warum experimentell in keinem Fall [Pn(CN)₄][−] und nur beim Bismut [Pn(CN)₆]^{3−} isoliert werden konnte. Dazu wurde die schrittweise Addition von CN[−] ausgehend von Pn(CN)₃ untersucht (Schema 26).



Schema 26. Schrittweise Addition von Cyanid ausgehend von $\text{Pn}(\text{CN})_3$ zu $[\text{Pn}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 4 zusammengefasst und zeigen, dass die erste Teilreaktion vom $\text{Pn}(\text{CN})_3$ zum $[\text{Pn}(\text{CN})_4]^-$ in beiden Fällen stark exergonisch ist (Sb: -14.8 , Bi: -13.5 kcal/mol). Auch die Addition einer weiteren Cyanidgruppe zum $[\text{Pn}(\text{CN})_5]^{2-}$ ist noch exergonisch, allerdings ist der freiwerdende Energiebetrag insbesondere beim Antimon bereits deutlich geringer (Sb: -2.7 , Bi: -7.3 kcal/mol).

Der letzte Reaktionsschritt vom $[\text{Pn}(\text{CN})_5]^{2-}$ zum $[\text{Pn}(\text{CN})_6]^{3-}$ ist für Antimon deutlich endergonisch ($+8.7$ kcal/mol). Beim Bismut liegt die Energiedifferenz mit $+1.9$ kcal/mol hingegen nur knapp über null. Dies erklärt sehr gut, warum $[\text{Sb}(\text{CN})_6]^{3-}$ experimentell nicht isolierbar war, während $[\text{Bi}(\text{CN})_6]^{3-}$ zumindest als Nebenprodukt beobachtet werden konnte.

Tabelle 4. Berechnete thermodynamische Daten für die schrittweise Addition von CN^- ausgehend von $\text{Pn}(\text{CN})_3$. (M06-2X/avg-cc-pVTZ; Sb und Bi mit entsprechenden Pseudopotentialen, mit Berücksichtigung von Lösungsmittelleffekten (PCM, LM = Acetonitril)).

Edukte	Produkt	ΔE^0 [kcal/mol]	ΔH^{298} [kcal/mol]	ΔG^{298} [kcal/mol]
$\text{Sb}(\text{CN})_3 + \text{CN}^-$	$[\text{Sb}(\text{CN})_4]^-$	-25.18	-24.10	-14.81
$[\text{Sb}(\text{CN})_4]^- + \text{CN}^-$	$[\text{Sb}(\text{CN})_5]^{2-}$	-12.15	-11.34	-2.66
$[\text{Sb}(\text{CN})_5]^{2-} + \text{CN}^-$	$[\text{Sb}(\text{CN})_6]^{3-}$	-0.48	-0.56	$+8.73$
$\text{Bi}(\text{CN})_3 + \text{CN}^-$	$[\text{Bi}(\text{CN})_4]^-$	-23.57	-22.58	-13.50
$[\text{Bi}(\text{CN})_4]^- + \text{CN}^-$	$[\text{Bi}(\text{CN})_5]^{2-}$	-16.28	-15.43	-7.33
$[\text{Bi}(\text{CN})_5]^{2-} + \text{CN}^-$	$[\text{Bi}(\text{CN})_6]^{3-}$	-6.31	-5.39	$+1.89$

3.5 Reaktionen von AsCl₃ und As(CN)₃ mit [WCC]CN / TMSCN

In Analogie zu den in Kapitel 3.4 beschriebenen Reaktionen ist es nun nur naheliegend, auch die entsprechenden Reaktionen mit Arsen anstelle von Antimon und Bismut durchzuführen. Da Arsen(III)-fluorid allerdings schwierig in der Handhabung ist und Glas angreift, wurde stattdessen zunächst Arsen(III)-chlorid als Ausgangsstoff verwendet.

Darüber hinaus wurden auch die Reaktion von Arsen(III)-cyanid (**10**) mit verschiedenen Stöchiometrien [WCC]CN durchgeführt, da es im Gegensatz zu Antimon(III)-cyanid (**1**) und Bismut(III)-cyanid (**2**) gute Löslichkeit in Lösungsmitteln wie Acetonitril zeigt und somit besser als Edukt geeignet ist.

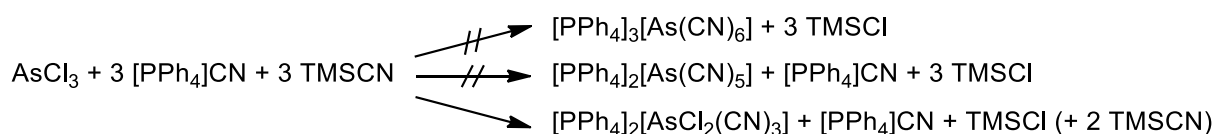
Arsen(III)-cyanid (**10**) wurde ausgehend von Arsen(III)-chlorid und TMSCN bei Raumtemperatur dargestellt, wobei TMSCN im leichten Überschuss eingesetzt wurde (Schema 27). Das farblose Reaktionsprodukt kann dann einfach durch Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum isoliert werden. Die Reaktion verläuft unkompliziert und liefert das Produkt in sehr guter Ausbeute.



Schema 27. Darstellung von Arsen(III)-cyanid (**10**).

3.5.1 Synthese und Charakterisierung von [WCC]₂[AsCl₂(CN)₃]

In einer Reaktion von Arsen(III)-chlorid mit drei Äquivalenten [PPh₄]CN (**3**) und TMSCN im leichten Überschuss bei gleicher Durchführung wie zuvor beim Antimon und Bismut (Rühren über Nacht bei Raumtemperatur) konnten Kristalle isoliert werden, die mittels Röntgenkristallstrukturanalyse als [PPh₄]₂[AsCl₂(CN)₃] (**11**) identifiziert wurden (Schema 28).



Schema 28. Darstellung von [PPh₄]₂[AsCl₂(CN)₃] (**11**).

Dies ist aus mehrerlei Hinsicht interessant: Zum einen ist im Gegensatz zu den vorherigen Reaktionen der Halogenid-Pseudohalogenid-Austausch unvollständig. Dies ist plausibel, da die Bildung von TMSCl als Triebkraft im Vergleich zur Bildung von TMSF etwas schwächer ist. Darüber hinaus verbleibt TMSCl als Flüssigkeit in der Reaktionslösung, während TMSF als Gas entweicht, was ebenfalls Einfluss auf das chemische Gleichgewicht hat.

Zum anderen wird erneut die Bildung eines Dianions in der Form $[\text{WCC}]_2[\text{PnL}_5]$ beobachtet ($\text{L} = \text{Ligand, CN oder Cl}$). Dies scheint, gerade in Hinblick auf die Reaktionen mit Antimon und Bismut, die bevorzugte Stöchiometrie zu sein, in Anbetracht der Tatsache, dass nie $[\text{WCC}][\text{PnL}_4]$ und nur in einem Fall $[\text{WCC}]_3[\text{PnL}_6]$ beobachtet wurde. Bemerkenswerterweise scheint dies auch für $\text{L} = \text{SCN}^-$ zu gelten, wie erste Ergebnisse von SÖREN ARLT nahelegen. Er konnte in einer ganz analogen Reaktion $[\text{WCC}]_2[\text{Sb}(\text{SCN})_5]$ isolieren, obwohl drei Äquivalente $[\text{WCC}]\text{SCN}$ (bezogen auf SbF_3) eingesetzt wurden.^[56]

Eine interessante Beobachtung ist das Ausbleiben eines unlöslichen Niederschlags während der Reaktion, so wie dies noch beim Antimon und Bismut zu beobachten war. Dies stützt die Annahme, dass es sich bei jenen Niederschlägen um die neutralen polymeren Tricyanide handelte. Das gut lösliche Arsen(III)-cyanid würde hingegen, falls es *in situ* in der Reaktionslösung entstanden ist, nicht ausfallen.

Es wurde auch die analoge Reaktion von AsCl_3 mit $[\text{PPN}]\text{CN}$ (**4**) durchgeführt. Hier konnten nach Übersichten mit Toluol sogar zwei verschiedene Sorten Kristalle erhalten werden, die sich jedoch beide als unspektakulär herausstellten: Zum einen handelte es sich um das Lösungsmittel-Addukt des Eduktes $[\text{PPN}]\text{CN} \cdot \text{tol}$ (**4** · tol), zum anderen um $[\text{PPN}]\text{Cl} \cdot \text{tol}$.

Der Nachweis von $[\text{PPN}]\text{Cl}$ zeigt, dass auch hier ein zumindest teilweiser CN/Cl -Austausch stattfand. Es ist somit auch vorstellbar, dass sich auch mit $[\text{PPN}]^+$ als Kation das $[\text{AsCl}_2(\text{CN})_3]^{2-}$ -Dianion bildet. Allerdings gelang es nicht, Einkristalle dieser Verbindung zu erhalten und auch spektroskopische Methoden waren nicht aussagekräftig genug, um diese Annahme zweifelsfrei zu bestätigen.

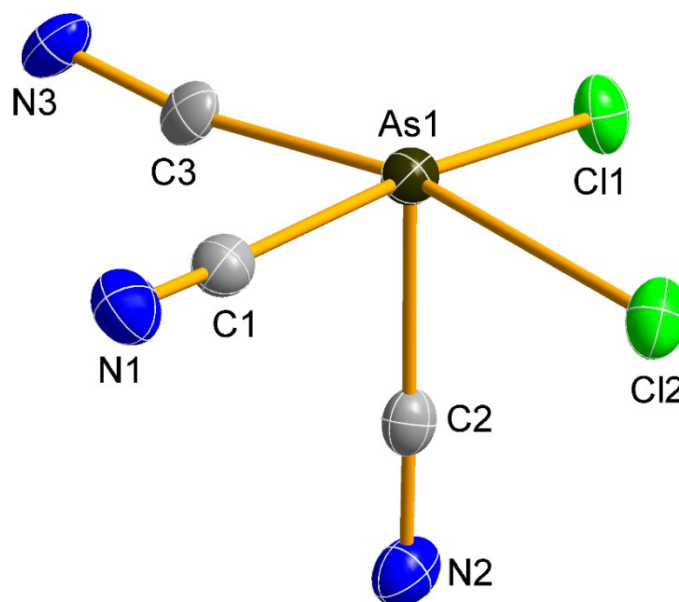


Abbildung 13. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Anions von $[\text{PPh}_4]_2[\text{AsCl}_2(\text{CN})_3]$ (**11**). Fehlordnung nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K.

$[\text{PPh}_4]_2[\text{AsCl}_2(\text{CN})_3]$ (**11**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Bei der Struktur liegt eine Fehlordnung über zwei Lagen vor, wobei nur die mit der höheren Besetzungswahrscheinlichkeit (ca. 69 %) in Abbildung 13 dargestellt ist.

Genau wie in $[\text{WCC}]_2[\text{Sb}(\text{CN})_5]$ und $[\text{WCC}]_2[\text{Bi}(\text{CN})_5]$ liegt das Anion in verzerrt tetragonal-pyramidalen Geometrie vor, wobei die As-C-Bindung der apikalen CN-Gruppe ist mit 192.2(7) pm deutlich kürzer als die As-C-Bindungen der basalen CN-Gruppen, welche 201.1(11) pm bzw. 203.2(2) pm betragen.

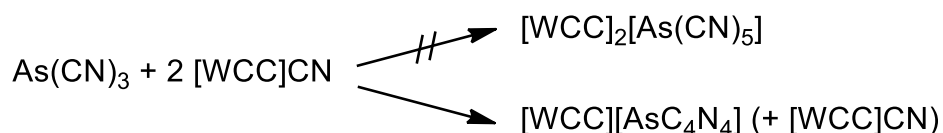
Die beiden Chlorido-Liganden stehen in *cis*-Position zueinander und haben eine Bindungslänge von 273.6(1) bzw. 280.8(1) pm und sind damit deutlich länger als die Summe der Kovalenzradien, welche etwa 220 pm beträgt.^[45]

Es wurde auch versucht $[\text{PPh}_4]_2[\text{AsCl}_2(\text{CN})_3]$ (**11**) erneut mit einem großen Überschuss TMS-CN umzusetzen, um möglicherweise $[\text{AsCl}(\text{CN})_4]^{2-}$ oder sogar $[\text{As}(\text{CN})_5]^{2-}$ zu erhalten. Dies gelang allerdings nicht.

3.5.2 Synthese und Charakterisierung von $[WCC][AsC_4N_4]$

Wie zuvor beschrieben, konnten bei Reaktionsansätzen mit Antimon(III)-cyanid und Bismut(III)-cyanid keine neuen Produkte isoliert werden, allerdings besitzen diese im Gegensatz zu Arsen(III)-cyanid keine merkliche Löslichkeit in Acetonitril, daher lag es nahe auch die Reaktion von $As(CN)_3$ mit $[WCC]CN$ in verschiedenen Stöchiometrien durchzuführen.

In Analogie zum Antimon und Bismut könnte man vermuten, dass sich das Dianion $[As(CN)_5]^{2-}$ bildet. Dieses konnte jedoch nicht beobachtet werden, stattdessen wird in einer Ringschlussreaktion das bisher unbekannte 4,5-Dicyano-1,3,2-diazarsolid-Anion gebildet. Es besitzt die Summenformel $[AsC_4N_4]^-$ und ist somit formal ein Isomer des $[As(CN)_4]^-$ (Schema 29).



Schema 29. Darstellung von $[WCC][AsC_4N_4]$.

Grundsätzlich ist es dabei unerheblich, ob das $[PPh_4]^+$ - oder das $[PPN]^+$ -Kation verwendet wird und auch, ob ein, zwei oder drei Äquivalente von $[WCC]CN$ eingesetzt werden. In jedem Fall war $[AsC_4N_4]^-$ das einzig beobachtete Produkt dieser Reaktionen. Über fraktionierte Kristallisation konnte es dann in Ausbeuten bis zu 67 % isoliert werden.

In der Praxis stellte es sich als günstig heraus, einen Überschuss $[WCC]CN$ einzusetzen, da es insbesondere bei Einsatz von nur einem Äquivalent $[PPh_4]CN$ vermehrt zu Nebenreaktionen (vermutlich Oligo- oder Polymerisierungen) kommt, was die Aufarbeitung erheblich erschwert. Beim $[PPN]^+$ -Kation trat dieses Problem in deutlich geringerem Maße auf. Dies wird durch die Elementaranalyse gestützt, die für $[PPN][AsC_4N_4]$ eine sehr gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten zeigt, während auch nach Umkristallisation des $[PPh_4][AsC_4N_4]$ noch eine Abweichung von etwas mehr als einem Prozentpunkt vorlag.

Bemerkenswert ist, dass das Arsen zwei Bindungen zum Stickstoff besitzt. Verglichen mit dem Ausgangsstoff, welcher noch drei As–C-Bindungen besaß, lässt das auf einen relativ komplexen Reaktionsmechanismus schließen. Mithilfe von quantenchemischen

Untersuchungen wurde der Ablauf der Reaktion im Detail untersucht. Die Ergebnisse werden in Kapitel 3.5.3 ausführlich diskutiert.

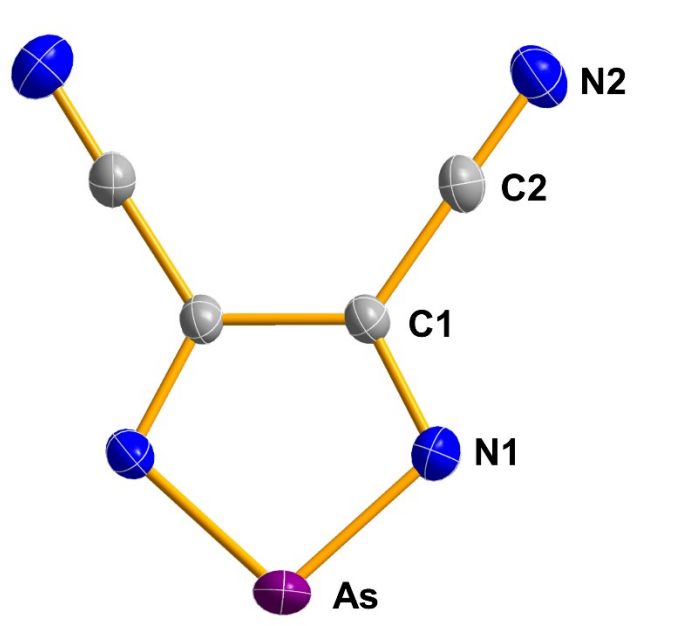


Abbildung 14. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Anions von $[\text{PPN}][\text{AsC}_4\text{N}_4]$ (**11**). Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K.

Sowohl $[\text{PPN}][\text{AsC}_4\text{N}_4]$ (**12**) als auch $[\text{PPh}_4][\text{AsC}_4\text{N}_4]$ (**13**) kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Da auch hier signifikante Kation-Anion-Wechselwirkungen ausbleiben, unterscheiden sich die strukturellen Parameter des Anions in beiden Strukturen nur unwesentlich. (Abbildung 14)

Tabelle 5. Bindungslängen in $[\text{WCC}][\text{AsC}_4\text{N}_4]$ -Anion im Vergleich zu den entsprechenden Summen der Kovalenzradien.

	Bindungslänge	$\sum r_{\text{kov. (Einfach-Bdg.)}}$	$\sum r_{\text{kov. (Doppel-Bdg.)}}$	$\sum r_{\text{kov. (Dreifach-Bdg.)}}$
As–N1	1.79 – 1.81	1.92	1.74	
N1–C1	1.33 – 1.34	1.46	1.27	
C1–C1'	1.41 – 1.42	1.50	1.34	
C1–C2	1.43 – 1.44	1.50	1.34	
C2–N2	1.14 – 1.15		1.27	1.14

Die Bindungslängen für $[\text{AsC}_4\text{N}_4]^-$ sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Auffällig ist, dass die Länge aller Bindungen innerhalb des Rings im Bereich zwischen den typischen Bindungslängen der entsprechenden Einfach- und Doppelbindungen liegen.

Innerhalb des fünfgliedrigen Rings findet man deutliche Abweichungen zu einem regelmäßigen Fünfeck, welches fünf gleiche Innenwinkel von ca. 108° besitzt. Der N1–As–N1'-Winkel weicht mit ca. 93° sehr deutlich davon ab. Entsprechend sind die N1–C1–C1'-Winkel mit ca. 117° größer.

Mithilfe der RAMAN-Spektroskopie lässt sich das $[\text{AsC}_4\text{N}_4]^-$ gut anhand seiner charakteristischen Schwingungen nachweisen (Abbildung 15). Die symmetrische und asymmetrische Cyanid-Valenzschwingung werden bei Wellenzahlen von 2218 bzw. 2204 cm^{-1} detektiert.

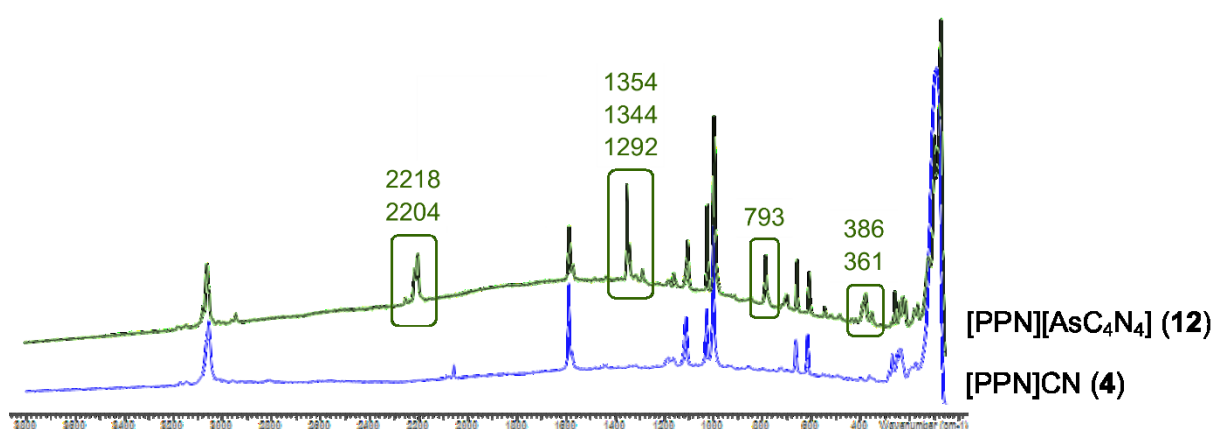


Abbildung 15. RAMAN-Spektrum von $[\text{PPN}][\text{AsC}_4\text{N}_4]$ (**12**) (in grün) sowie $[\text{PPN}]\text{CN}$ (**4**) zum Vergleich (in blau). Hervorgehoben sind die Schwingungen, die sich eindeutig dem $[\text{AsC}_4\text{N}_4]^-$ -Anion zuordnen lassen.

Damit liegen die CN-Valenzschwingungen signifikant höher, als in den zuvor diskutierten Verbindungen der allgemeinen Formel $[\text{WCC}]_x[\text{Pn}(\text{CN})_{(x+3)}]$. Da zu vermuten ist, dass die CN-Schwingungen des hypothetischen $[\text{As}(\text{CN})_4]^-$ im RAMAN-Spektrum ebenfalls unterhalb von 2200 cm^{-1} Wellenzahlen beobachtet werden würden, ist dies ein Hinweis dafür, dass $[\text{AsC}_4\text{N}_4]^-$ als einziges Reaktionsprodukt entsteht und nicht etwa ein Gemisch aus $[\text{As}(\text{CN})_4]^-$ und $[\text{AsC}_4\text{N}_4]^-$ vorliegt, aus dem zufällig die $[\text{WCC}][\text{AsC}_4\text{N}_4]$ -Kristalle vermessen wurden. (Per Elementaranalyse wären beide Verbindungen aufgrund der identischen Summenformel nicht unterscheidbar)

Im Bereich zwischen 1290 und 1360 cm^{-1} sind die Ring-Valenzschwingungen der Kohlenstoff-Stickstoff (symmetrisch und anti-symmetrisch) sowie der C1-C1'-Bindung zu finden.

Die Schwingung bei 793 cm^{-1} entspricht der Arsen-Stickstoff-Valenzschwingung. Signale bei noch kleineren Wellenzahlen ($< 400\text{ cm}^{-1}$) entstehen aufgrund von Deformationsschwingungen.

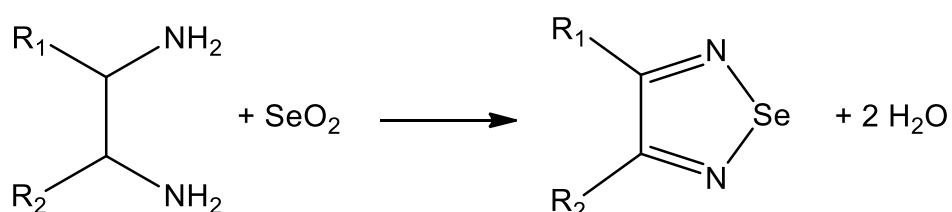
Auch im IR-Spektrum sind zwei CN-Schwingungen erkennbar, hier bei Wellenzahlen von 2214 bzw. 2200 cm^{-1} .

Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden für das Anion erwartungsgemäß zwei neue Signale gefunden: eines bei 119.5 ppm, welches dem Kohlenstoff-Atom außerhalb des Ringes, sowie eines bei 130.3 ppm, welches dem Kohlenstoff-Atom innerhalb des Ringes zugeordnet werden kann (LM: CD_3CN). Zum Vergleich: Im isoelektronischen SeC_4N_4 werden die entsprechenden Signale für die beiden nicht-äquivalenten Kohlenstoffatome im ^{13}C -NMR-Spektrum bei 111.6 ppm bzw. 139.4 ppm detektiert (LM: CDCl_3).^[57]

Sowohl $[\text{PPN}][\text{AsC}_4\text{N}_4]$ (**12**) als auch $[\text{PPh}_4][\text{AsC}_4\text{N}_4]$ (**13**) besitzen definierte Schmelzpunkte von $151\text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $144\text{ }^\circ\text{C}$, die mittels DSC (5 K/min) bestimmt wurden. Für $[\text{PPN}][\text{AsC}_4\text{N}_4]$ (**12**) wurde zudem ein ESI-TOF-Massenspektrum durchgeführt, bei dem der Anionen-Peak bei 178.93384 m/z gefunden wurde. Dies steht in sehr gutem Einklang mit dem theoretisch berechneten Wert von 178.93444.

Ein Blick in die Literatur zeigt, dass es nur wenige Berichte über vergleichbare fünfgliedrige Ringsysteme gibt. Literaturbekannte Beispiele für anionische Diazarsolide gibt es bisher nicht.

Schon lange bekannt sind hingegen die neutralen Gruppe-16-Analoga. 1,2,5-Selenadiazol kann beispielsweise durch Umsetzung von Ethylendiamin mit Selendioxid unter Abspaltung von Wasser dargestellt werden (Schema 30).^[58,59] Ebenfalls beschrieben wurde das homologe 1,2,5-Telluradiazol.^[60]



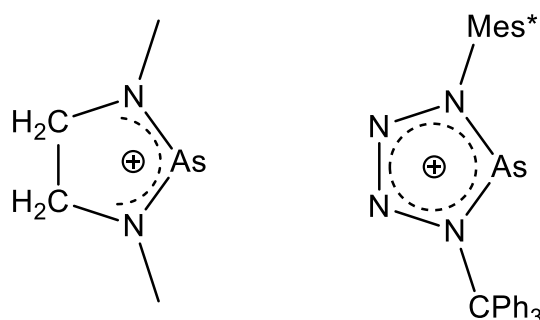
Schema 30. Allgemeines Beispiel für die Darstellung von 1,2,5-Selenadiazolen.

Auch das CN-funktionalisierte Selenadiazol, isoelektronisch zum 4,5-Dicyano-1,3,2-diazarsolid, ist literaturbekannt und lässt sich ausgehend von 2,3-Diiminosuccinonitril (DISN)

und Selenoxidchlorid oder Selen(I)-chlorid (Se_2Cl_2) darstellen.^[57] DISN ist durch Reaktion von Dicyan und Blausäure unter basischen Bedingungen zugänglich. Alternativ lässt sich auch ausgehend von Blausäure und Chlorgas synthetisieren.^[61] Die homologe CN-funktionalisierte Tellur-Verbindung konnte ebenfalls strukturell charakterisiert werden.^[62,63]

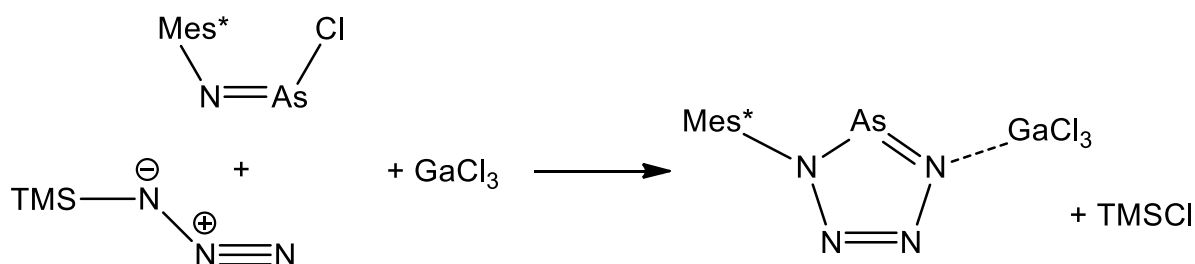
Das 1,3-Dimethyldiaza-2-arsenium-Kation ist ein literaturbekanntes Beispiel, in dem die Verknüpfung der Atome im Ring mit der von $[\text{AsC}_4\text{N}_4]^+$ identisch ist (Schema 31).^[64,65,66] Mit 176.3 pm wird hier ein typischer Wert für eine Arsen-Stickstoff-Doppelbindung gefunden.

Des Weiteren wurde ein Tetrazarsolium-Kation, ein fünfgliedriger Ring bestehend aus einem Arsen und vier Stickstoff-Atomen, mit sterisch anspruchsvollen Gruppen an den Stickstoffatomen in direkter Nachbarschaft zum Arsen charakterisiert (Schema 31). Hier liegt eine etwas längere Arsen-Stickstoff-Bindung von 180.3(3) bzw. 181.4(3) pm vor.^[67]



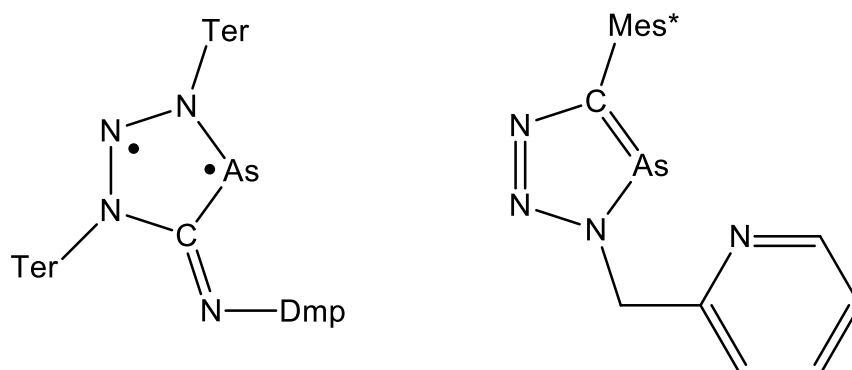
Schema 31. Struktur vom 1,3-Dimethyldiaza-2-arsenium-Kation und Tetrazarsolium-Kation.

Ebenfalls bekannt ist das Gallium(III)-chlorid-stabilisierte Tetrazarsol (Schema 32).^[68] Die As–N-Bindungslängen betragen hier 178.4(2) bzw. 180.5(2) pm.



Schema 32. Darstellung eines Gallium(III)-chlorid-stabilisierten Tetrazarsols.

Erst kürzlich wurden zwei Veröffentlichungen über neutrale Triazarsol-Heterocyclen veröffentlicht, die durch Insertion von Isonitrilen in $[\text{As}(\mu\text{-N}^-\text{Ter})_2\text{N}]^{[69]}$ oder durch [3+2]-Cycloaddition von Arsaalkinen und organischen Aziden zugänglich sind (Schema 33).^[70]



Schema 33. Struktur von Triazarsol-Heterocyclen (Ter = 2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl, Dmp = 2,6-dimethylphenyl).

Arsenhaltige anionische Fünfringe der allgemeinen Formel $[\text{R}_4\text{C}_4\text{As}]^-$ wurden von WESTERHAUSEN et al. beschrieben. Ihnen gelang die Darstellung von Salzen mit Tetraphenylarsolid^[71] und Tetraethylarsolid^[72] als Anion.

3.5.3 Quantenchemische Untersuchungen

Auch zum $[\text{AsC}_4\text{N}_4]^-$ wurden ergänzende DFT-Untersuchungen durchgeführt. Zunächst wurde dazu mittels NBO-Analyse und NRT-Rechnungen die elektronische Situation genauer untersucht. Dabei wurde für die Atome Kohlenstoff und Stickstoff das Funktional pbe1pbe und der Basissatz aug-cc-pvTZ verwendet. Für Arsen kam das relativistische Pseudopotential ECP10MDF und der Basissatz aug-cc-pvTZ zum Einsatz.^[51,52] Erneut geschah dies unter Einbeziehung der Lösungsmittelleffekte (PCM, LM = Acetonitril).^[53]

Die berechneten Molekülorbitale des $[\text{AsC}_4\text{N}_4]^-$ sind in Abbildung 16 dargestellt. Sie zeigen typische Eigenschaften einer aromatischen Verbindung und eine starke Kupplung des 6π -Elektronen-Fünfringes mit den beiden Nitril-Gruppen, sodass formal ein 10π -Elektronen-7-Zentren-System vorliegt.

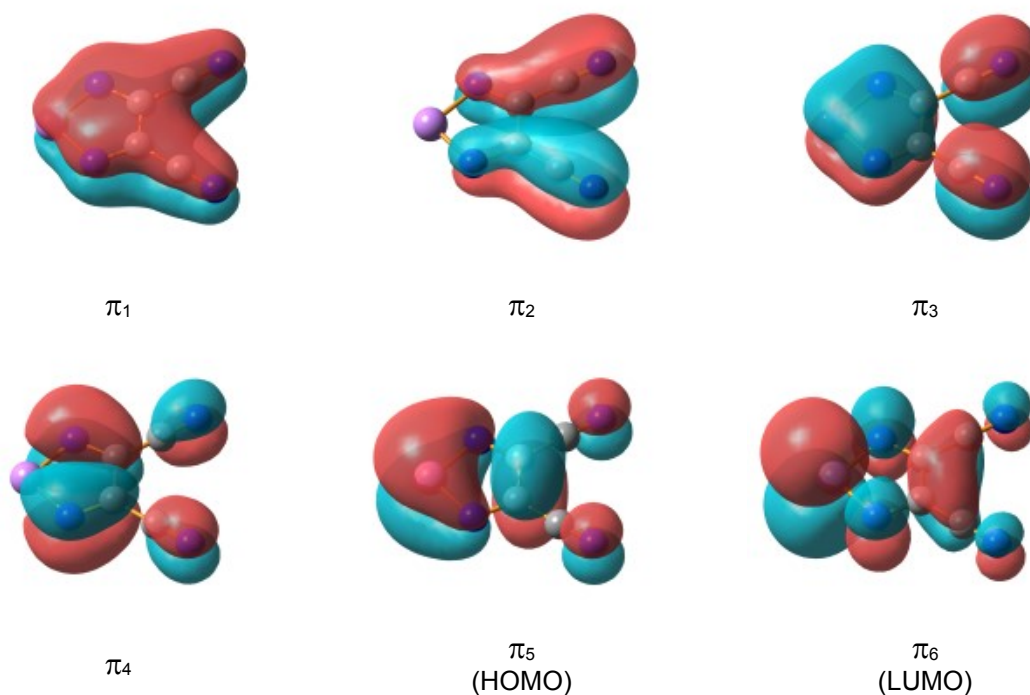
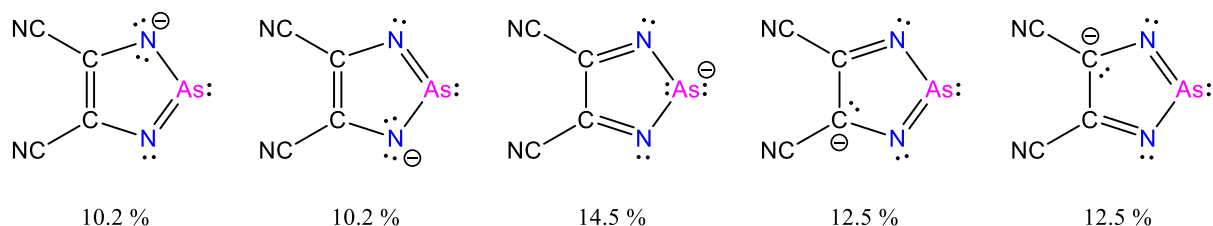


Abbildung 16. Molekülorbitale in $[\text{AsC}_4\text{N}_4]^-$.

Die Grenzorbitale (HOMO und LUMO) sind jeweils überwiegend am Arsen lokalisiert. In guter Übereinstimmung mit den Molekülorbitalen zeigt die NBO/NRT-Analyse, dass die sechs π -Elektronen delokalisiert vorliegen (Schema 34). Die NBO-Besetzung der p-Atomorbitale senkrecht zur Ringebene addiert sich auf 5.8e (As: 1.05e, N_{Ring} : 1.28e, C_{Ring} : 1.09e). Diese

Situation ähnelt der von bekannten nichtlinearen resonanzstabilisierten Pseudohalogeniden wie beispielsweise Tetracyanopyrroliden.^[73]



Schema 34. Auswahl der wichtigsten LEWIS-Strukturen von $[\text{AsC}_4\text{N}_4]^-$ (von insg. 189). Delokalisierungen in den CN-Dreifachbindungen aus Übersichtlichkeitsgründen nicht dargestellt.

Es ist anzumerken, dass von den Resonanzformeln in Schema 34 keine direkten Schlüsse auf die Partialladungen gezogen werden können. Da Arsen im Vergleich zum Stickstoff deutlich elektropositiver ist, liegen polarisierte Atombindungen vor. Das Arsen trägt dabei laut Elektronendichtebestimmung sogar eine positive Partialladung von +0.8, während der Großteil der negativen Gesamtladung des Anions an den beiden Ring-Stickstoffen lokalisiert ist (Tabelle 6).

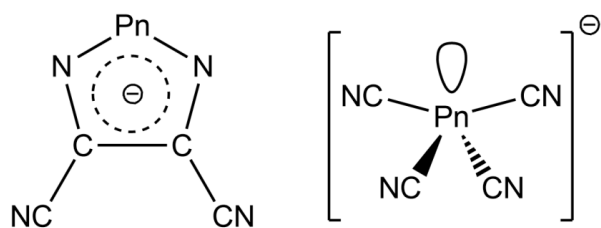
Tabelle 6. Berechnete Partialladungen im $[\text{AsC}_4\text{N}_4]^-$ (pbe1pbe/aug-cc-pVDZ).

As	N1 / N1' (Ring)	C1 / C1' (Ring)	C2 / C2' (Nitril)	N2 / N2' (Nitril)
+0.80	-0.80	-0.02	+0.32	-0.41

Im nächsten Schritt sollte untersucht werden, warum und auf welchem Weg sich das experimentell gefundene heterocyclische $[\text{AsC}_4\text{N}_4]^-$ bildet und warum das bisphenoidale $[\text{As}(\text{CN})_4]^-$ nicht isoliert werden konnte. Des Weiteren sollte untersucht werden, warum sich das Verhalten des Arsens im Vergleich zu den anderen Elementen der 15. Gruppe unterscheidet.

Dazu wurden zunächst die Strukturen des ringförmigen $[\text{PnC}_4\text{N}_4]^-$ und des bisphenoidalen $[\text{Pn}(\text{CN})_4]^-$ (für Pn = P, As, Sb, Bi) optimiert (Schema 35) und die thermodynamischen Daten miteinander verglichen (Tabelle 7).

Erneut wurden für Arsen, Antimon und Bismut die entsprechenden relativistischen Pseudopotentiale (As: ECP10MDF, Sb: ECP28MDF, Bi: ECP60MDF) und der Basissatz aug-cc-pvDZ eingesetzt. Die kartesischen Koordinaten der optimierten Strukturen können dem Anhang entnommen werden.



Schema 35. Struktur der beiden untersuchten Isomere $[\text{PnC}_4\text{N}_4]^-$ (Ringform) und $[\text{Pn}(\text{CN})_4]^-$ (bisphenoidale Form).

Es zeigt sich anhand der Rechnungen, dass die Ringform für alle vier untersuchten Elemente im Vergleich zur bisphenoidalen Form thermodynamisch bevorzugt ist. Allerdings nimmt die Energiedifferenz von Phosphor über Arsen und Antimon zu Bismut sukzessive ab. Diese Daten allein erklären daher noch nicht, warum die Umlagerung zum heterocyclischen $[\text{PnC}_4\text{N}_4]^-$ nur beim Arsen beobachtet werden konnte.

Tabelle 7. Relative thermodynamische Daten von $[\text{PnC}_4\text{N}_4]^-$ (Ring) im Vergleich zu $[\text{Pn}(\text{CN})_4]^-$ (bisphenoidal). N_{IMAG} (die Anzahl an imaginären Frequenzen) beträgt für alle berechneten Strukturen null, d.h. es handelt sich jeweils um Minimumstrukturen. (pbe1pbe/aug-cc-pVDZ; As, Sb und Bi mit entsprechenden Pseudopotentialen, ohne Berücksichtigung von Lösungsmittelleffekten).

	E^0 [kcal/mol]	H^{298} [kcal/mol]	G^{298} [kcal/mol]	N_{IMAG}
$[\text{PC}_4\text{N}_4]^-$ (bisphenoidal)	0.00	0.00	0.00	0
$[\text{P}(\text{CN})_4]^-$ (Ring)	-63.45	-61.11	-57.26	0
$[\text{AsC}_4\text{N}_4]^-$ (bisphenoidal)	0.00	0.00	0.00	0
$[\text{As}(\text{CN})_4]^-$ (Ring)	-53.99	-51,58	-46.98	0
$[\text{SbC}_4\text{N}_4]^-$ (bisphenoidal)	0.00	0.00	0.00	0
$[\text{Sb}(\text{CN})_4]^-$ (Ring)	-34.07	-31.71	-26.58	0
$[\text{BiC}_4\text{N}_4]^-$ (bisphenoidal)	0.00	0.00	0.00	0
$[\text{Bi}(\text{CN})_4]^-$ (Ring)	-31.08	-28.60	-22.44	0

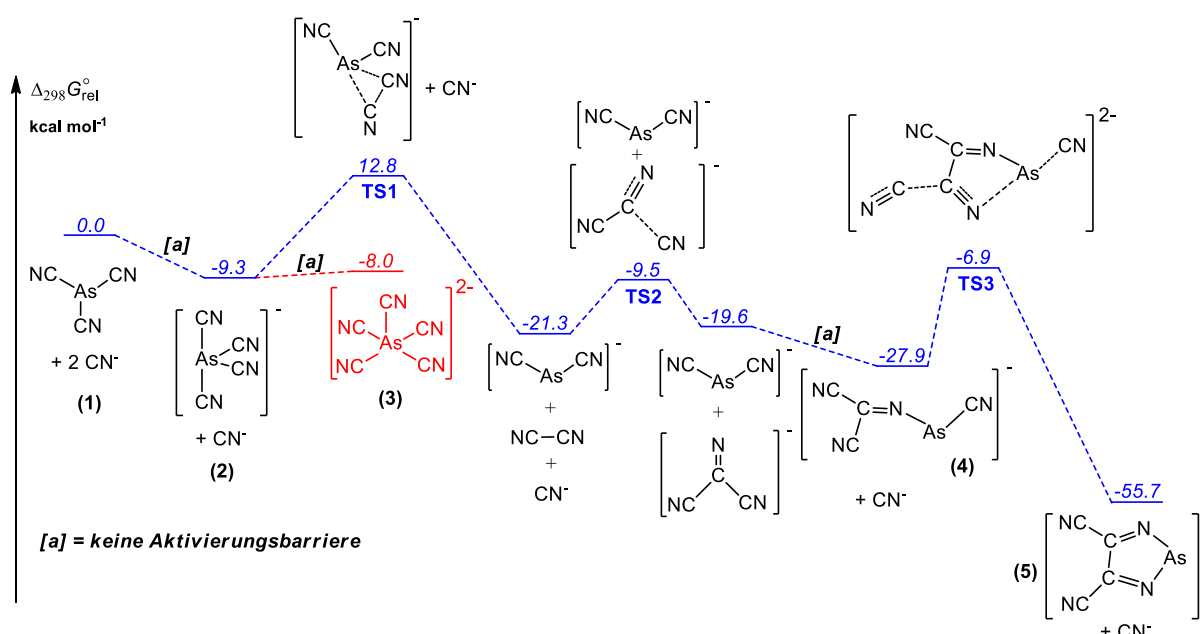
Im nächsten Schritt wurde der Mechanismus für die Bildung des $[\text{AsC}_4\text{N}_4]^-$ genauer untersucht. Der Reaktionsmechanismus ist in Schema 36 abgebildet. Erneut kam dabei auch das Polarisierbare Kontinuum Modell (PCM) zum Einsatz, um den Effekt des Lösungsmittels Acetonitril zu simulieren.^[53]

Zunächst ist festzuhalten, dass an der Reaktion zwei Äquivalente Cyanid beteiligt sind, obwohl in der Bruttogleichung nur eines erscheint, da im letzten Reaktionsschritt ein CN^- wieder

freigesetzt wird (vgl. Schema 36). Dies erklärt, warum die Reaktion bei Zugabe eines Überschusses $[\text{WCC}]\text{CN}$ in höherer Ausbeute abläuft.

Im ersten Teilschritt der Reaktion erfolgt die Anlagerung eines CN^- an das $\text{As}(\text{CN})_3$ zum $[\text{As}(\text{CN})_4]^-$ ((2) in Schema 36). Dieser Vorgang läuft barrierefrei und unter Freisetzung von 9.3 kcal/mol ab. Anschließend kann es im $[\text{As}(\text{CN})_4]^-$ zur Annäherung zweier Cyanidgruppen kommen (TS1, s.a. Abbildung 17), was die Eliminierung von Dicyan ermöglicht. Hierfür ist eine Aktivierungsenergie von 22.1 kcal/mol nötig. Neben dem Dicyan entsteht $[\text{As}(\text{CN})_2]^-$.

Eine weitere Cyanidgruppe kann nun an das Dicyan addieren. Diese Teilreaktion benötigt eine Aktivierungsenergie von 11.8 kcal/mol (TS2, s.a. Abbildung 17) und ist leicht endergonisch ($\Delta G^{298} = +1.7$ kcal).



Schema 36. Reaktionskoordinate der Reaktion von $\text{As}(\text{CN})_3$ und zwei Äquivalenten CN^- zu $[\text{AsC}_4\text{N}_4]^-$ und einem Äquivalent CN^- . (pbe1pbe/aug-cc-pVTZ; As mit Pseudopotential, mit Berücksichtigung von Lösungsmittelleffekten (PCM, LM = Acetonitril).

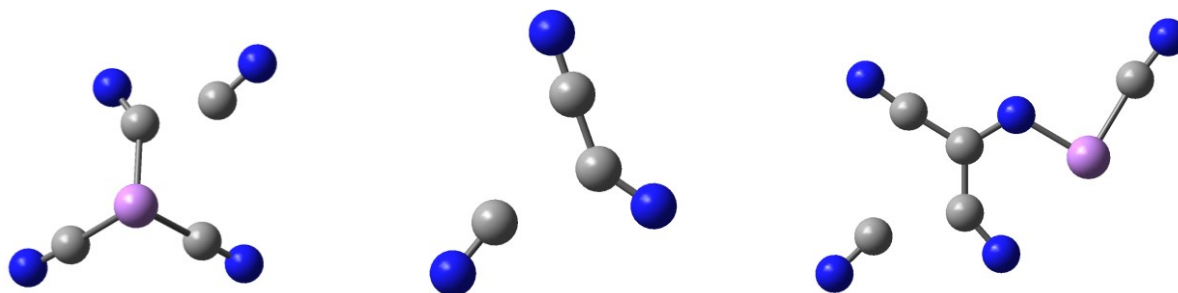


Abbildung 17. Kugel-Stab-Modelle der Übergangszustände TS1- $[\text{As}(\text{CN})_4]^-$, TS2- $[(\text{CN})_2\cdots\text{CN}]^-$ und TS3- $[\text{NC}\cdots\text{AsC}_4\text{N}_4]^{2-}$ (v.l.n.r.). Farbcode: As pink, C grau, N blau.

Von hier kann in einer weiteren barrierefreien Teilreaktion das Anion $[(\text{NC})_2\text{C}=\text{N}]^-$ nukleophil an das Arsen binden, während eine der beiden verbleibenden As–CN-Bindungen gespalten wird. Als Zwischenprodukt bildet sich in einer exergonischen Reaktion ($\Delta G^{298} = -8.3 \text{ kcal}$) das offenkettige Anion (**4**).

Im letzten Teilschritt erfolgt die Ausbildung des Fünfringes durch Angriff einer Cyanidgruppe (**TS3**, s.a. Abbildung 17) an eines der beiden CN-Kohlenstoffatome von (**4**). Durch Spaltung der letzten vorhandenen As–CN-Bindung und Freisetzung von CN^- wird als Endprodukt $[\text{AsC}_4\text{N}_4]^-$ (**5**) erhalten. Die letzte Teilreaktion ist stark exergonisch, auch wenn für die Bildung von (**TS3**) eine Aktivierungsenergie von 21.0 kcal/mol aufgebracht werden muss.

Auch der Angriff eines CN^- an ein freies $[(\text{NC})_2\text{C}=\text{N}]^-$ unter Bildung von $[(\text{NC})_2(\text{C}=\text{N})_2]^{2-}$ wurde berechnet. Allerdings handelt es sich dabei um einen endergonischen Prozess (+ 27.6 kcal/mol) mit einer Aktivierungsbarriere von + 27.9 kcal/mol, was unterstreicht, dass es sich bei der Reaktion um eine arsenvermittelte C–C-Knüpfungsreaktion handelt.

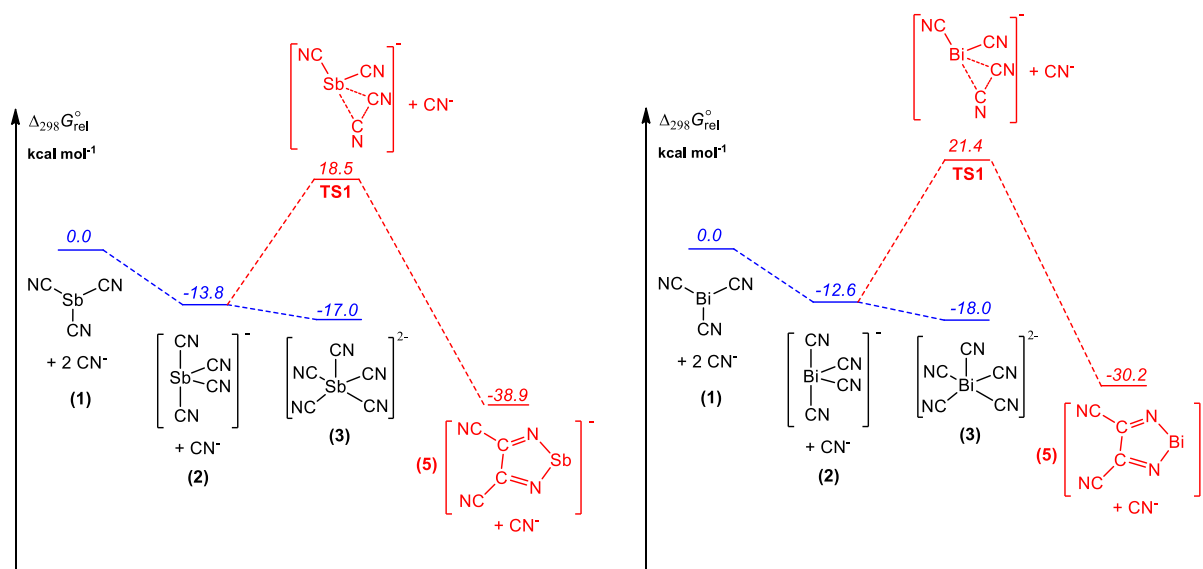
Tabelle 8. Zusammenfassung der berechneten thermodynamischen Daten der in Schema 36 abgebildeten Zwischenstufen.

	$\Delta G_{\text{rel.}}$ [kcal/mol]
As(CN)₃ + 2 CN⁻	0.00
$[\text{As}(\text{CN})_4]^- + \text{CN}^-$	-9.34
<i>TS1</i> - $[\text{As}(\text{CN})_4]^- + \text{CN}^-$	+12.80
$[\text{As}(\text{CN})_2]^- + (\text{CN})_2 + \text{CN}^-$	-21.29
<i>TS2</i> - $[(\text{CN})_2 \cdots \text{CN}]^- + [\text{As}(\text{CN})_2]^-$	-9.55
$[(\text{NC})_2\text{C}=\text{N}]^- + [\text{As}(\text{CN})_2]^-$	-19.59
$[(\text{NC})_2\text{C}=\text{NAs}(\text{CN})]^- + \text{CN}^-$	-27.92
<i>TS3</i> - $[\text{NC} \cdots \text{AsC}_4\text{N}_4]^{2-}$	-6.88
$[\text{AsC}_4\text{N}_4]^- + \text{CN}^-$	-55.67
zum Vergleich: $[\text{As}(\text{CN})_5]^{2-}$	-8.00

Interessanterweise ist die Anlagerung eines weiteren Cyanids an $[\text{As}(\text{CN})_4]^-$ (**2**) unter Bildung von $[\text{As}(\text{CN})_5]^{2-}$ (**3**) schwach endergonisch (+1.3 kcal/mol). Im Gegensatz dazu verläuft derselbe Reaktionsschritt beim Antimon und Bismut hingegen jeweils exergonisch (Sb: -3.2, Bi: -5.3 kcal/mol). Des Weiteren ist für die Ausbildung des Übergangszustandes **TS1** bei Antimon und Bismut eine höhere Aktivierungsenergie als beim Arsen nötig.

Dies erklärt sehr gut, warum für diese beiden Elemente keine Bildung von heterocyclischen Systemen ($[\text{SbC}_4\text{N}_4]^-$ bzw. $[\text{BiC}_4\text{N}_4]^-$) beobachtet werden konnte. Sobald es zur Ausbildung der Dianionen $[\text{Sb}(\text{CN})_5]^{2-}$ bzw. $[\text{Bi}(\text{CN})_5]^{2-}$ kommt, ist ein lokales Minimum erreicht, in dem das System kinetisch stabil ist (vgl. Schema 37, Tabelle 9).

Anmerkung: Im Vergleich zu den in Kapitel 3.4.3 präsentierten Ergebnissen für die entsprechenden Antimon- und Bismut-Verbindungen treten geringfügige Abweichungen auf. Diese betragen weniger als 2 kcal/mol und sind auf die unterschiedlichen verwendeten Dichtefunktionale zurückzuführen (M06-2X bzw. pbe1pbe).



Schema 37. Reaktionskoordinaten $\text{As}(\text{CN})_3$ und 2 Äquivalenten $[\text{WCC}]\text{CN}$ zu $[\text{WCC}][\text{AsC}_4\text{N}_4]$. (pbe1pbe/aug-cc-pVTZ; As mit Pseudopotential, mit Berücksichtigung von Lösungsmittelleffekten (PCM, LM = Acetonitril).

Tabelle 9. Zusammenfassung der berechneten thermodynamischen Daten der in Schema 37 abgebildeten Zwischenstufen.

	$\Delta G_{\text{rel.}}$ [kcal/mol]		$\Delta G_{\text{rel.}}$ [kcal/mol]
$\text{Sb}(\text{CN})_3 + 2 \text{CN}^-$	0.00	$\text{Bi}(\text{CN})_3 + 2 \text{CN}^-$	0.00
$[\text{Sb}(\text{CN})_4]^- + \text{CN}^-$	-13.80	$[\text{Bi}(\text{CN})_4]^- + \text{CN}^-$	-12.63
$\text{TS1}-[\text{Sb}(\text{CN})_4]^- + \text{CN}^-$	+18.50	$\text{TS1}-[\text{Bi}(\text{CN})_4]^- + \text{CN}^-$	+21.35
$[\text{SbC}_4\text{N}_4]^- + \text{CN}^-$	-38.91	$[\text{BiC}_4\text{N}_4]^- + \text{CN}^-$	-30.21
$[\text{Sb}(\text{CN})_5]^{2-}$	-17.00	$[\text{Bi}(\text{CN})_5]^{2-}$	-17.95

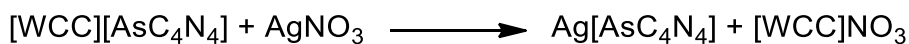
3.6 Kationen-Austausch und Folgechemie mit $[\text{AsC}_4\text{N}_4]^-$

Mit der Synthese von $[\text{AsC}_4\text{N}_4]^-$ ist die Darstellung eines neuartigen und interessanten Anions gelungen, das vielfältige Möglichkeiten für eine Folgechemie bietet. Denkbare Reaktionen, die untersucht werden sollten, waren zum einen der Kationenaustausch zur Darstellung von neuen Salzen, Koordinationspolymeren und ionischen Flüssigkeiten. Erneut wurde dabei gewissermaßen in Analogie zu den Cyanidofluoridophosphaten gearbeitet, bei denen dies bereits erfolgreich durchgeführt wurde.

Darüber hinaus wurde auch die Reaktivität bezüglich weiteren CN-Quellen und Bestrahlung mit UV-Licht untersucht.

3.6.1 Synthese und Charakterisierung von $\text{Ag}[\text{AsC}_4\text{N}_4]$

Die Umsetzung von $[\text{WCC}][\text{AsC}_4\text{N}_4]$ mit einem Äquivalent Silbernitrat führt in Acetonitril als Lösungsmittel innerhalb von wenigen Sekunden zur Bildung von $\text{Ag}[\text{AsC}_4\text{N}_4]$ (**14**), welches gut sichtbar als intensiv gelber Niederschlag anfällt (Schema 38).



Schema 38. Reaktion von $[\text{WCC}][\text{AsC}_4\text{N}_4]$ und Silbernitrat zum $\text{Ag}[\text{AsC}_4\text{N}_4]$ (**14**).

Zur Aufarbeitung wird filtriert und der Rückstand mehrfach mit Acetonitril gewaschen, damit keine signifikanten Verunreinigungen von $[\text{WCC}][\text{NO}_3]$ oder unverbrauchtem Edukt im Produkt enthalten sind. Die Ausbeute der Reaktion beträgt etwa 95 %.

$\text{Ag}[\text{AsC}_4\text{N}_4]$ (**14**) ist nicht nur in Acetonitril, sondern auch in den meisten anderen getesteten Lösungsmitteln, unlöslich. In Wasser und Methanol wird hingegen Zersetzung beobachtet. Einzig in Dimethylsulfoxid (dmsO) gelang es einen Teil des Silbersalzes zu lösen. Durch Einengen der gesättigten Lösung wurden kleine Kristalle erhalten, die mittels Röntgenkristallstrukturanalyse untersucht wurden. Aufgrund der geringen Größe der Kristalle und einer Zwillingsbildung war der Datensatz zwar ausreichend, um die Konnektivität der Atome zu bestimmen, auf eine vollständige Strukturdiskussion der Bindungslängen und -winkel muss jedoch verzichtet werden.

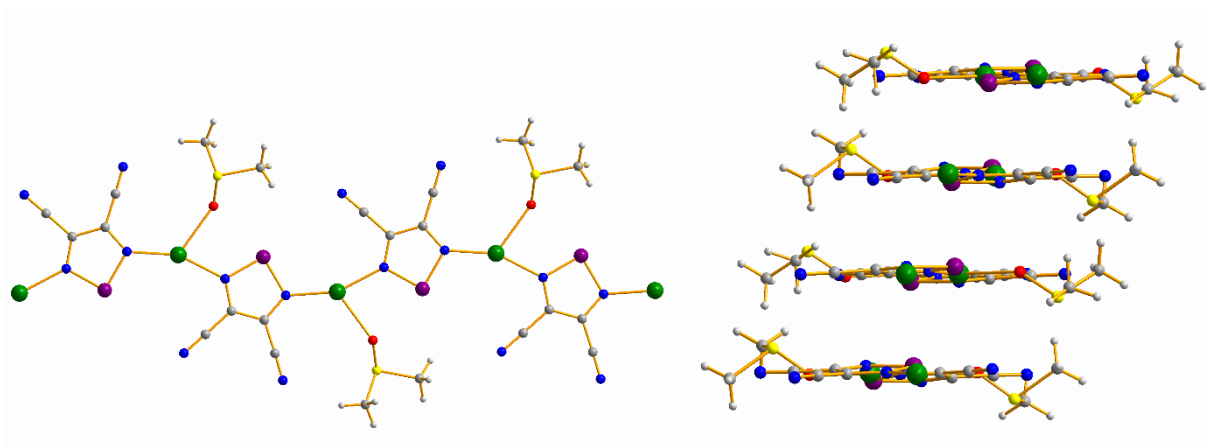


Abbildung 18. Kugel-Stab-Modell-Darstellung der Molekülstruktur von $\text{Ag}[\text{AsC}_4\text{N}_4] \cdot \text{dmsO}$ (**14** · dmsO). Links: Darstellung eines Ausschnittes aus einem polymeren Strang; Rechts: Darstellung mehrerer polymerer Stränge, die leicht versetzt in Schichten übereinander vorliegen. Farbcode: Ag grün, As violett, C grau, N blau, H weiß, S gelb, O rot.

Die Struktur wurde in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ gelöst. Die Koordination des Silber-Kations zum Anion erfolgt über die Stickstoffatome des Ringes und nicht etwa über die exocyclischen Stickstoffatome der Cyanid-Gruppe. Dies ist plausibel in Anbetracht der berechneten Elektronendichteverteilung, nach der der Großteil der negativen Ladungsdichte am Ring-Stickstoff lokalisiert ist.

Jedes Silber-Kation verknüpft auf diese Art zwei Anionen, sodass ein eindimensionales Koordinationspolymer entsteht. Zudem ist an jedem Silberkation ein dmsO-Lösungsmittelmolekül gebunden, wobei sich dadurch eine Koordinationszahl von 3 für Silber ergibt (Abbildung 18, links).

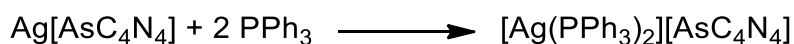
Die Atome eines Polymerstranges liegen fast alle in einer Ebene, lediglich die dmsO-Moleküle sind leicht abgewinkelt und treten somit etwas aus der Ebene hervor. Die einzelnen Polymerstränge stapeln sich übereinander, wobei sie jeweils leicht versetzt zueinander angeordnet sind (Abbildung 18, rechts).

Mit der Darstellung des schwerlöslichen Silbersalzes ist für $[\text{AsC}_4\text{N}_4]^-$ eines der typischen Merkmale für ein Pseudohalogenid erfüllt. Es war daher auch von Interesse, ob es auch andere Merkmale aufweist, darunter unter anderem die Bildung von Dimeren oder Interpseudohalogenverbindungen.

3.6.2 Synthese und Charakterisierung von $[Ag(PPh_3)_2][AsC_4N_4]$

In Anbetracht der schlechten Löslichkeit des Silbersalzes in fast allen getesteten Lösungsmitteln sollte im Folgenden untersucht werden, ob es möglich ist, die Verbindung durch Komplexierung in Lösung zu bringen.

Dazu wurde $Ag[AsC_4N_4]$ mit zwei Äquivalenten Triphenylphosphan bei Raumtemperatur in Acetonitril umgesetzt (Schema 39).



Schema 39. Darstellung von $[Ag(PPh_3)_2][AsC_4N_4]$ (**15**).

Nach Zugabe lag der Großteil des Silbersalzes noch ungelöst als gelber Feststoff vor, doch es war bereits eine leichte Gelbfärbung der Lösung erkennbar. Nach wenigen Minuten Rühren wurde dann schließlich eine klare gelbgefärbte Lösung erhalten. Über Nacht wurde die Reaktionslösung nicht gerührt, sondern nur stengelassen und am nächsten Tag konnte die Bildung nadelförmiger Kristalle beobachtet werden. Zusätzlich fiel etwas grauer Feststoff aus, sodass bei nachfolgenden Versuchen der Kolben stets mit Alufolie vor Lichteinfall geschützt wurde.

Die Kristalle waren zunächst verwachsen und nicht messbar, aber nach Umkristallisieren aus Acetonitril konnte die Struktur aufgeklärt werden. Die isolierte Verbindung hat die Summenformel $[Ag(PPh_3)_2][AsC_4N_4]$ (**15**) (Abbildung 19).

In Analogie zum Silbersalz-dmso-Addukt bildet sich auch hier ein eindimensionales Koordinationspolymer, allerdings mit völlig anderen strukturellen Eigenschaften.

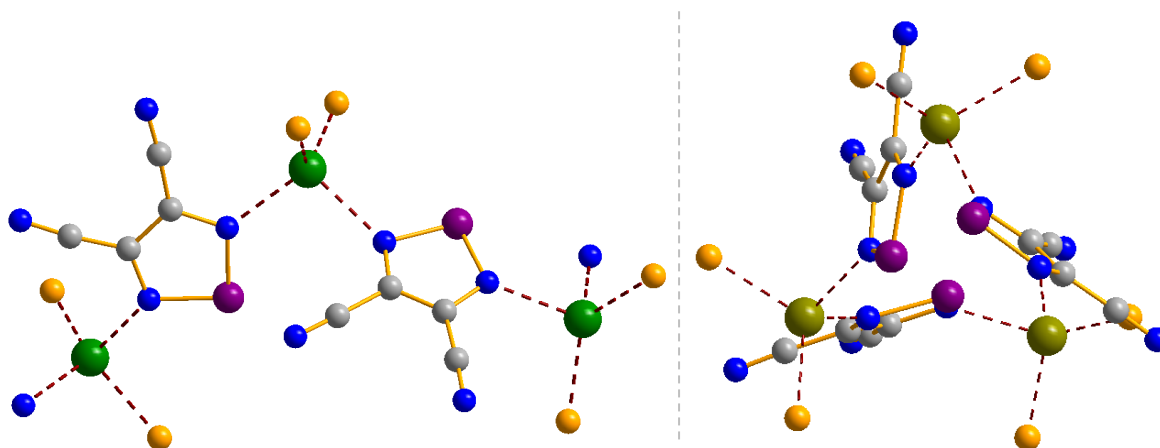


Abbildung 19. Kugel-Stab-Modell-Darstellung der Molekülstruktur von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2][\text{AsC}_4\text{N}_4]$ (**15**). Die Phenylgruppen sind zur besseren Übersichtlichkeit hier nicht dargestellt. links: Darstellung eines Ausschnittes aus einem polymeren Strang; rechts: Darstellung eines polymeren Stranges, Ansicht auf die dreizählige Drehachse (Blickrichtung entlang der b-Achse). Farbcode: Ag grün, As violett, C grau, N blau, H weiß, S gelb, O rot, P orange.

$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2][\text{AsC}_4\text{N}_4]$ kristallisiert in einer ungewöhnlich großen monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit 24 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Genau wie in $\text{Ag}[\text{AsC}_4\text{N}_4] \cdot \text{dmso}$ (**14** · dmso), verknüpft jedes Silberkation zwei $[\text{AsC}_4\text{N}_4]^-$ -Anionen über die Stickstoffatome des Ringes, während die exocyclischen Cyanidgruppen unkoordiniert vorliegen. Anstelle von nur einer weiteren Kontaktstelle an das dmso, koordiniert jedes Silberkation hier mit zwei Äquivalenten Triphenylphosphan, sodass sich eine Koordinationszahl von 4 ergibt. Silber ist dabei verzerrt-tetraedrisch umgeben, wobei die P–Ag–P-Winkel größer als die N–Ag–N-Winkel bzw. P–Ag–N-Winkel sind.

Aus dieser verzerrt-tetraedrischen Koordination ergibt sich auch zwingend, dass die Struktur nicht wie $\text{Ag}[\text{AsC}_4\text{N}_4] \cdot \text{dmso}$ (**14** · dmso) in einer Ebene vorliegen kann. Stattdessen bilden sich Helices, wobei immer drei Einheiten an einer vollständigen Umdrehung beteiligt sind. Die Spiralen winden sich, zumindest in den vermessenen Kristallen, allesamt entgegen dem Uhrzeigersinn, d.h. sie sind linksgängig.

Bemerkenswerterweise existieren sechs verschiedene Formeleinheiten $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2][\text{AsC}_4\text{N}_4]$, die sich bezüglich der Bindungsparameter geringfügig voneinander unterscheiden. Am Aufbau einer Helix sind immer drei beteiligt, sodass zwei nicht durch Symmetrie ineinander überführbare Helices in der Struktur vorhanden sind. Die Bindungssituation wird beim Blick auf Abbildung 20 deutlich, wo mehrere parallel zueinander verlaufende Helices dargestellt und die Silberatome indiziert sind.

Dies ist auch der Grund dafür, dass die Elementarzelle mit 24 Formeleinheiten und einem Volumen von 23531 Å³ so ungewöhnlich groß ist.

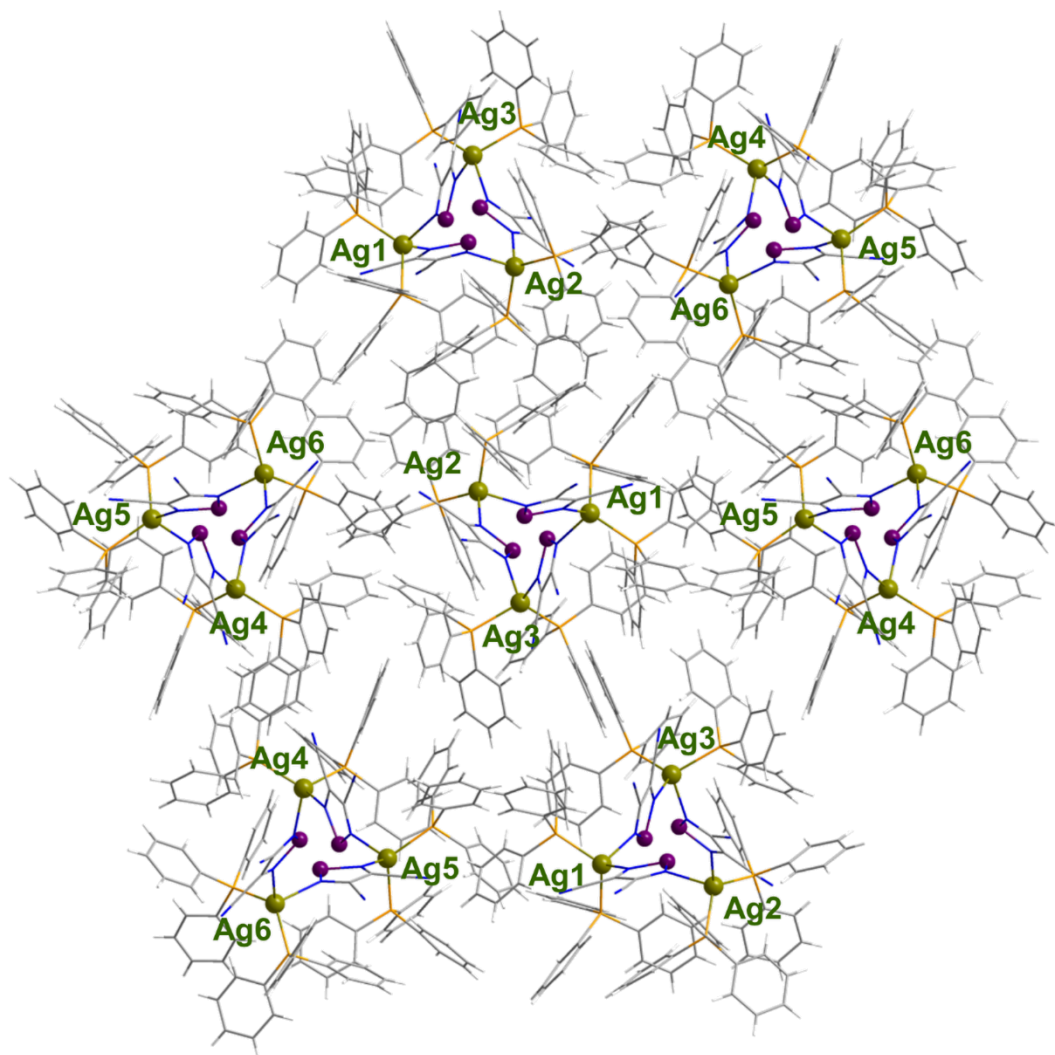


Abbildung 20. Darstellung der Struktur von [Ag(PPh₃)₂][AsC₄N₄] (**15**). Die Silber- und Arsenatome sind als Kugel-, alle anderen Atome als Drahtgittermodell dargestellt. Farbcode: Ag grün, As violett, C grau, N blau, H weiß, S gelb, O rot, P orange.

Die Kohlenstoff- und Stickstoffatome der Struktur sind nur isotrop verfeinert und auch der wR₂-Wert der Struktur ist mit 28 % vergleichsweise hoch, was neben der ungewöhnlich großen Zelle auch an der geringen Auflösung (2θ = 48°) liegt. Daher weisen die Bindungslängen und –winkel der Struktur auch eine vergleichsweise große Standardabweichung auf.

Im Raman-Spektrum sind die Signale des [AsC₄N₄][–]-Anions im Ag[AsC₄N₄] (**14**) und im [Ag(PPh₃)₂][AsC₄N₄] (**15**) nicht unähnlich im Vergleich zum [PPN][AsC₄N₄]. Beim Ag[AsC₄N₄] (**14**) wird nur ein einziges breites Signal bei 2219 cm^{–1} beobachtet. Beim

$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2][\text{AsC}_4\text{N}_4]$ (**15**) ist das Maximum bei 2212 cm^{-1} , wobei eine deutlich sichtbare Schulter bei ebenfalls 2219 cm^{-1} erkennbar ist (Abbildung 21). In den Hohlräumen der Struktur des $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2][\text{AsC}_4\text{N}_4]$ (**15**) ist etwas Acetonitril eingelagert, welches in der Röntgenkristallstrukturanalyse sichtbar ist und im RAMAN-Spektrum bei 2251 cm^{-1} detektiert wird.

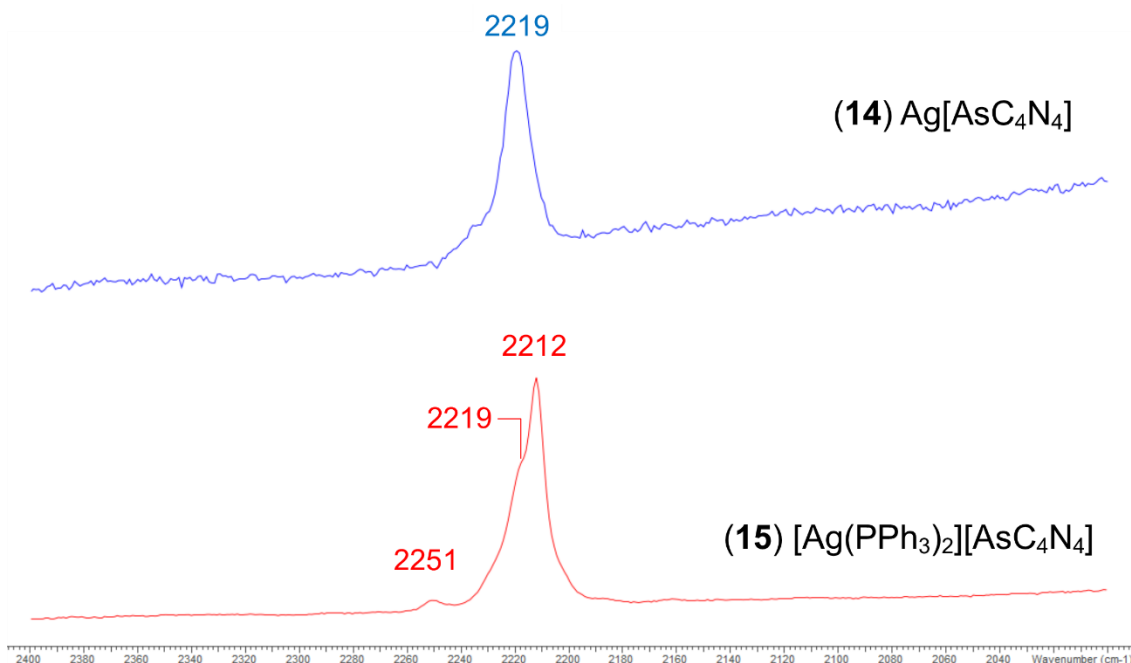


Abbildung 21. RAMAN-Spektren von $\text{Ag}[\text{AsC}_4\text{N}_4]$ (**14**) (in blau) und $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2][\text{AsC}_4\text{N}_4]$ (**15**) (in rot) im Bereich von 2300 cm^{-1} bis 2000 cm^{-1} .

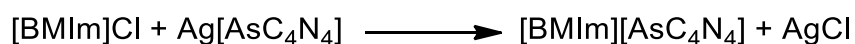
Im ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt die Verbindung ein einziges Signal bei ca. 10 ppm. Damit ist sie deutlich vom Triphenylphosphan zu unterscheiden, welches bei ca. -6 ppm detektiert werden kann (LM: CD_3CN).

Die Verbindung zeigt keinen definierten Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich ab ca. $180\text{ }^\circ\text{C}$ (DSC, Onset, 5 K/min).

3.6.3 Synthese und Charakterisierung von [BMIm][AsC₄N₄]

In Kapitel 3.6.1 wurde gezeigt, wie das Silbersalz Ag[AsC₄N₄] (**14**) in guter Reinheit und Ausbeute dargestellt werden kann. Ausgehend vom Silbersalz sollte es nun möglich sein, durch Metathese-Reaktionen verschiedenste andere Kationen einzuführen.

Unter anderem wäre von Interesse, ob es möglich ist, Ionische Flüssigkeiten mit dem [AsC₄N₄]⁻-Anion darzustellen. Ionische Flüssigkeiten, insbesondere solche, die bereits unterhalb der Raumtemperatur flüssig sind („*room-temperature ionic liquids*“, kurz: RT-IL), besitzen klassischerweise ein großes, sterisch anspruchsvolles und asymmetrisch substituiertes Kation. Als typischer Vertreter wurde das 1-Butyl-3-methylimidazolium (kurz [BMIm]⁺) ausgewählt und das entsprechende Chlorid-Salz mit Ag[AsC₄N₄] umgesetzt (Schema 40).



Schema 40. Darstellung von [BMIm][AsC₄N₄] (**16**).

Für die Reaktion wurde das Silbersalz als Suspension in Acetonitril vorgelegt und dann das [BMIm]Cl, gelöst in Acetonitril, hinzugegeben. Dies ist nötig, da beide Feststoffe ohne Vorhandensein eines Lösungsmittels bereits an den Kontaktstellen miteinander reagieren und sich dunkel färben.

Nach Rühren bei Raumtemperatur über Nacht wird zunächst eine Suspension erhalten. Der Feststoff wird durch Filtration entfernt, sodass eine klare, leicht gelbliche Lösung erhalten wird.

Durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz wird [BMIm][AsC₄N₄] (**16**) als orangefarbene ölige Flüssigkeit in sehr guter Ausbeute (83 %) erhalten. Der Schmelzpunkt wurde mittels DSC untersucht und beträgt für den Phasenübergang fest zu flüssig –62 °C (bei einer Heizrate von 10 K/min).

Mithilfe der Elementaranalyse wurde die Reinheit der Verbindung überprüft. Die Abweichung liegt bei etwas über einem Prozentpunkt, was bedeutet, dass sie nicht ganz frei von Nebenprodukten ist. Es ist denkbar, dass es sich dabei überwiegend um Spuren von Chlorid oder Silber handelt, da sowohl im NMR-Spektrum als auch im IR-Spektrum keine definierten Nebenprodukte zu erkennen sind.

Es wurde auch versucht die Verbindung RAMAN-spektroskopisch zu untersuchen, allerdings ist es nicht gelungen, ein aussagekräftiges Spektrum zu erhalten, unabhängig vom verwendeten Laser.

Da, im Gegensatz zu den Cyanidofluoridphosphaten, für diese Verbindungen keine technische Anwendung zu erwarten ist, wurde darauf verzichtet weitere organische Kationen einzuführen. Die erfolgreiche Darstellung des [BMIm][AsC₄N₄] (**16**) kann allerdings als „proof of principle“ dafür dienen, dass auf diesem Weg eine Vielzahl neuartiger Ionischen Flüssigkeiten synthetisch zugänglich ist.

3.6.4 Weitere Reaktionen mit [Kat.][AsC₄N₄]

Zum Abschluss der praktischen Tätigkeit im Rahmen dieser Dissertation sollte die Reaktivität des [AsC₄N₄]⁻-Anions erforscht werden. Dazu wurden Ag[AsC₄N₄] und [PPN][AsC₄N₄] mit verschiedenen Reagenzien umgesetzt.

Weil der Großteil der durchgeführten Reaktionen aus Zeitgründen nur ein einziges Mal durchgeführt werden konnte, ist dieses Forschungsgebiet daher noch keinesfalls als erschöpfend bearbeitet zu betrachten. Vielmehr hat die Erfahrung gezeigt, dass bei der Wahl der Reaktionsparameter (Reaktionszeit, Stöchiometrie, Kristallisationsmethode usw.) nur selten der erste Ansatz sofort zum Erfolg führt.

Da die Ausgangsverbindungen reproduzierbar und in guter Ausbeute und Reinheit zugänglich sind, wäre dies also durchaus ein vielversprechendes Forschungsthema, auf dem vermutlich noch weitere neuartige Verbindungen zu synthetisieren sind.

Reaktion von Ag[AsC₄N₄] und Bromcyan

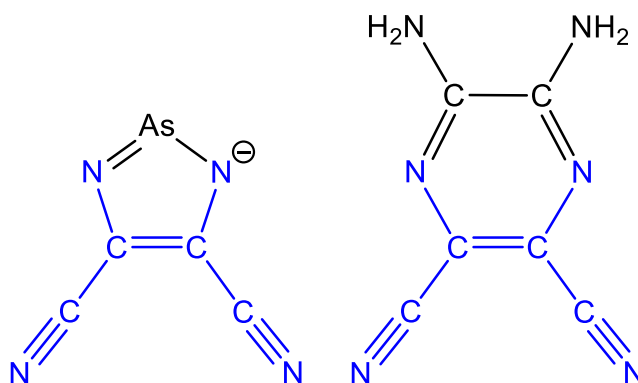
In einer der ersten Reaktion wurde Ag[AsC₄N₄] mit Bromcyan, einer Interpseudohalogenverbindung, umgesetzt.

Bei der Reaktion von Ag[AsC₄N₄] und Bromcyan in dmso wurde zunächst eine Suspension erhalten, da sich Ag[AsC₄N₄] selbst in dmso nur schlecht löst. Die überstehende Lösung ist zunächst schwach gelb. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur hat sich die flüssige

Phase intensiv gelb gefärbt, während nun ein grauer Feststoff als Niederschlag vorliegt. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel im Vakuum langsam entfernt.

Als Rückstand wurden farblose Kristalle sowie ein brauner Feststoff erhalten. Der braune Feststoff konnte nicht genauer charakterisiert werden. Vermutlich handelt es sich um ein undefiniertes Produktgemisch. Die Kristalle wurden jedoch mittels Röntgenkristallstrukturanalyse untersucht. Überraschenderweise wurde so das dmso-Addukt von 5,6-Diamino-2,3-dicyanopyrazin (**17** · dmso) erhalten.

5,6-Diamino-2,3-dicyanopyrazin (**17**) ist eine literaturbekannte Verbindung und sogar kommerziell erhältlich. Die Bildung dieser Verbindung ist aus mehreren Gründen interessant. Zunächst fällt auf, dass das Reaktionsprodukt kein Arsen mehr enthält. Anstelle des Arsens befinden sich jetzt zwei Amino-funktionalisierte Kohlenstoffatome (Schema 41). Der Rest des Ringes liegt hingegen unverändert vor.



Schema 41. Vergleich der Struktur von [AsC₄N₄]⁻ und 5,6-Diamino-2,3-dicyanopyrazin (**17**). Das gemeinsame Strukturmotiv beider Verbindungen ist blau hervorgehoben.

Unklar ist, woher die Protonen der Aminogruppe stammen, da in den Edukten keine Wasserstoffatome vorhanden sind. Am plausibelsten erscheint es, dass Spuren von Wasser an der Reaktion beteiligt waren, die vermutlich entweder über das Bromcyan oder das Lösungsmittel hineingetragen wurden. Es sei darauf hingewiesen, dass auch hier (wie bei allen anderen Versuchen) die SCHLENK-Technik zur Anwendung kam, um den Eintritt von Feuchtigkeit zu vermeiden.

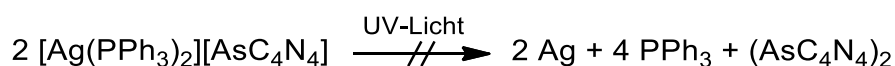
Der genaue Reaktionsmechanismus der Reaktion ist unklar. Es kann vermutet werden, dass im ersten Schritt ein nukleophiler Angriff des Ringstickstoffes auf das Bromcyan erfolgt. Im weiteren Verlauf der Reaktion muss dann noch ein zweites Äquivalent Bromcyan beteiligt sein.

Es ist ebenso unklar, in welcher Form das Arsen am Ende der Reaktion vorliegt. Denkbar wäre etwa die Bildung von elementarem Arsen oder von Arsen(III)-bromid.

Bestrahlung von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2][\text{AsC}_4\text{N}_4]$ mit UV-Licht

In einem weiteren Experiment wurde $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2][\text{AsC}_4\text{N}_4]$ (**15**) in Acetonitril gelöst und mit einer UV-Lampe (125 W) für einen Zeitraum von 3 Stunden bestrahlt. Der Abstand zwischen Lampe und Kolben betrug dabei etwa 3 cm, anschließend wurde der Aufbau mit Alufolie nach außen geschützt.

Hintergrund war die Überlegung, dass das Silberkation lichtinduziert zu elementarem Silber reduziert werden könnte und es dann von Interesse wäre, wie sich der Rest des Moleküls stabilisiert. Denkbar wäre etwa eine Dimerisierung (Schema 42). Dies wäre zudem ein weiterer Anhaltspunkt für einen möglichen Pseudohalogenidcharakter des $[\text{AsC}_4\text{N}_4]^-$.



Schema 42. Versuchte Bestrahlung von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2][\text{AsC}_4\text{N}_4]$ (**15**).

Nach 3 Stunden Belichtungszeit konnte an der Kolbeninnenwand ein schwacher Metallspiegel beobachtet werden. Die überstehende klare Lösung zeigte eine schwach gelbliche Färbung. Daraufhin wurde die Lösung filtriert und eingeeengt und anschließend der Rückstand genauer untersucht.

Elementaranalyse und RAMAN-Spektroskopie konnten jedoch keinen Hinweis darauf geben, dass die Reaktion abgelaufen ist. Stattdessen zeigte sich die Analytik des Rückstandes nur leicht verändert im Vergleich zum Edukt, sodass geschlussfolgert werden muss, dass die in Schema 42 postulierte Reaktion, wenn überhaupt, dann sehr langsam und unvollständig abgelaufen ist. Andernfalls wäre, aufgrund des ausgefallenen Silbers, insbesondere ein deutlich erhöhter Kohlenstoffgehalt in der Elementaranalyse zu erwarten gewesen. Tatsächlich ist er sogar leicht verringert, wie Tabelle 10 veranschaulicht.

Möglicherweise wäre für eine vollständige Reaktion eine Bestrahlung über mehrere Tage oder sogar Wochen nötig. Dies konnte allerdings nicht mehr umgesetzt werden

Tabelle 10. Berechnete und experimentell gefundene Werte für die Elementaranalyse der UV-Licht-Bestrahlung von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2][\text{AsC}_4\text{N}_4]$

	C	H	N
Edukt $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2][\text{AsC}_4\text{N}_4]$ (<i>ber.</i>)	59.21	3.73	6.90
Edukt $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2][\text{AsC}_4\text{N}_4]$ (<i>gef.</i>)	58.60	3.71	7.00
Postuliertes Produktgemisch: 4 PPh_3 + $(\text{AsC}_4\text{N}_4)_2$ (<i>ber.</i>)	68.29	4.30	7.96
Rückstand nach Bestrahlung mit UV-Licht: (<i>gef.</i>)	57.84	3.72	7.11

Weitere Reaktionen und Ausblick

Es wurde damit begonnen die Reaktivität von $\text{Ag}[\text{AsC}_4\text{N}_4]$ gegenüber elementarem Iod, Methyljodid und Phosphor(III)-jodid zu untersuchen. Ein auftretendes Problem dabei ist die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels, da $\text{Ag}[\text{AsC}_4\text{N}_4]$ selbst in dmso nur sehr schlecht löslich ist. In keinem der genannten Fälle konnte ein definiertes Produkt isoliert werden. Denkbar wäre dieses Problem durch Einsatz von $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2][\text{AsC}_4\text{N}_4]$ zu umgehen, was allerdings nicht mehr untersucht werden konnte und auch zu unerwünschten Nebenreaktion führen könnte.

Eine weitere potentiell interessante Verbindung wäre die freie Säure $\text{H}[\text{AsC}_4\text{N}_4]$, doch mit Reaktionen zur Darstellung dieser konnte nicht mehr begonnen werden.

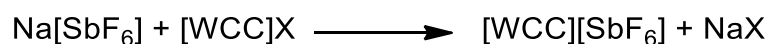
Des Weiteren ist die Darstellung einer ganzen Reihe an neuen Koordinationspolymeren mit verschiedenen Nebengruppenmetallen denkbar. Auch dies konnte jedoch, mit Ausnahme der bereits diskutierten Silber-Verbindungen, noch nicht genauer untersucht werden.

3.7 Untersuchungen zur Reaktion von [WCC][PnF₆] und TMSCN

Als möglicher Zugangsweg zu ternären Pnictogen-Cyanid-Anionen wurde auch die Umsetzung von Hexahalogenuidopnictogenat(V) mit TMSCN in Betracht gezogen. Im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Ergebnissen liegt das Pnictogen hier in der formalen Oxidationsstufe +V, anstelle von +III, vor.

Dass über diesen Reaktionsweg grundsätzlich ein CN/F-Austausch möglich ist, konnte für den Phosphor bereits gezeigt werden, wo Anionen der allgemeinen Summenformel $[\text{PF}_n(\text{CN})_{(6-n)}]^-$ ($n = 1-5$) erhalten werden konnten (vgl. Kapitel 2.1.2).

Es wurde zunächst ausgehend vom kommerziell erhältlichen Natriumhexafluoridoantimonat (NaSbF_6) in einer Metathese-Reaktion das Natrium gegen verschiedene schwach koordinierende Kationen (WCC) ausgetauscht (Schema 43). Zum Einsatz kamen Tetraethylammonium ($[\text{Et}_4\text{N}]^+$), Tetrabutylammonium ($[\text{nBu}_4\text{N}]^+$) und 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid ($[\text{EMIm}]^+$). Als Lösungsmittel wurde Dichlormethan verwendet.



Schema 43. Allgemeine Darstellung von $[\text{WCC}][\text{SbF}_6]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $[\text{WCC}] = [\text{Et}_4\text{N}]$, $[\text{nBu}_4\text{N}]$, $[\text{EMIm}]$).

Beim $[\text{EMIm}][\text{SbF}_6]$ handelt es sich erwartungsgemäß um eine Ionische Flüssigkeit, deren Schmelzpunkt mittels DSC (2 K/min, Onset) auf 0.5 °C bestimmt wurde. Die anderen beiden dargestellten Verbindungen sind bei Raumtemperatur farblose Feststoffe. Ihre Reinheit wurde mittels NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse überprüft.

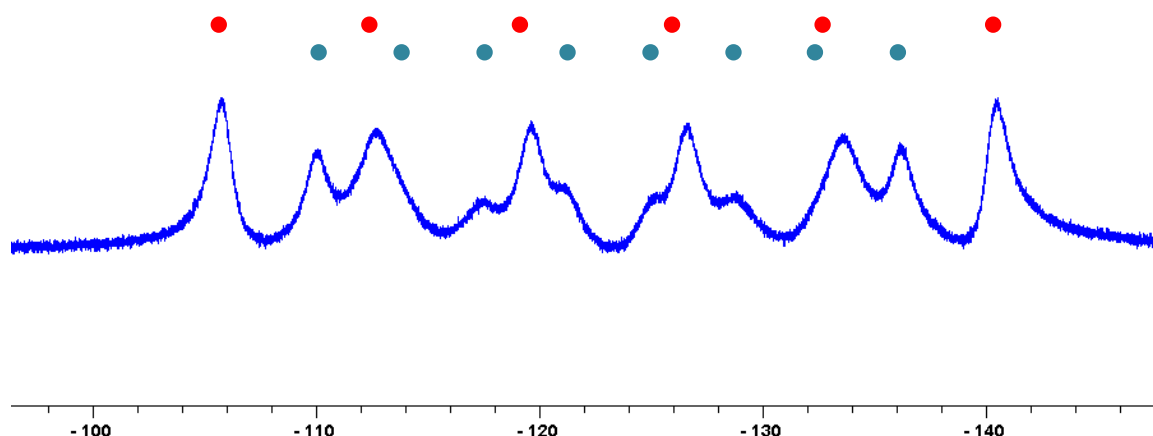


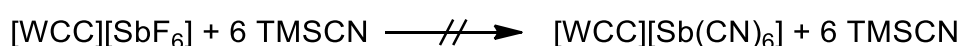
Abbildung 22. ^{19}F -NMR-Spektrum des $[\text{SbF}_6]^-$ -Anions. Die sechs Signale der ^{121}Sb -F-Kopplung sind rot markiert und die acht Signale des ^{123}Sb -F-Kopplung sind grau markiert. (LM: CD_2Cl_2)

Das hochsymmetrische $[\text{SbF}_6]^-$ Anion zeigt im ^{19}F -NMR-Spektrum eine Aufspaltung in Sextett und Oktett mit jeweils identischer Intensität, welche sich durch die natürliche Isotopenverteilung von Antimon ergeben. Antimon liegt zu ca. 57 % als ^{121}Sb mit dem Kernspin 5/2 und zu ca. 43 % als ^{123}Sb mit dem Kernspin 7/2 vor.

Da auch die Sb-F-Kopplungskonstanten mit ca. 1940 Hz für die ^{121}Sb -F-Kopplung und ca. 1050 Hz für die ^{123}Sb -F-Kopplung sehr groß sind, beobachtet man ein relativ komplexes Spektrum (Abbildung 22).

Der Umsatz von $[\text{WCC}][\text{SbF}_6]$ mit einem Überschuss TMSCN , mit dem Ziel neue Verbindungen der Form $[\text{WCC}][\text{SbF}_n(\text{CN})_{(6-n)}]$ ($n = 0-5$) zu erhalten, erfolgte zunächst für 36 Stunden bei Raumtemperatur und anschließend für weitere neun Stunden bei höheren Temperaturen bis zu 100 °C (Schema 44). Der Reaktionslösung wurden dabei regelmäßig Proben entnommen, die ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht wurden.

Sollte tatsächlich ein CN/F-Austausch stattfinden, wäre das Erscheinen des literaturbekannten Signals für TMSF bei ca. -159 ppm zu erwarten. Je nachdem, ob die Reaktion vollständig oder nur partiell abläuft, müsste auch das Signal des Eduktes kleiner werden und neue Signale für $[\text{SbF}_n(\text{CN})_{(6-n)}]^-$ ($n = 1-5$) hinzukommen. Lediglich $[\text{Sb}(\text{CN})_6]^-$ wäre im ^{19}F -NMR-Spektrum nicht detektierbar.



Schema 44. Versuchte Darstellung von $[\text{WCC}][\text{SbF}_n(\text{CN})_{(6-n)}]$ ($n = 0-5$).

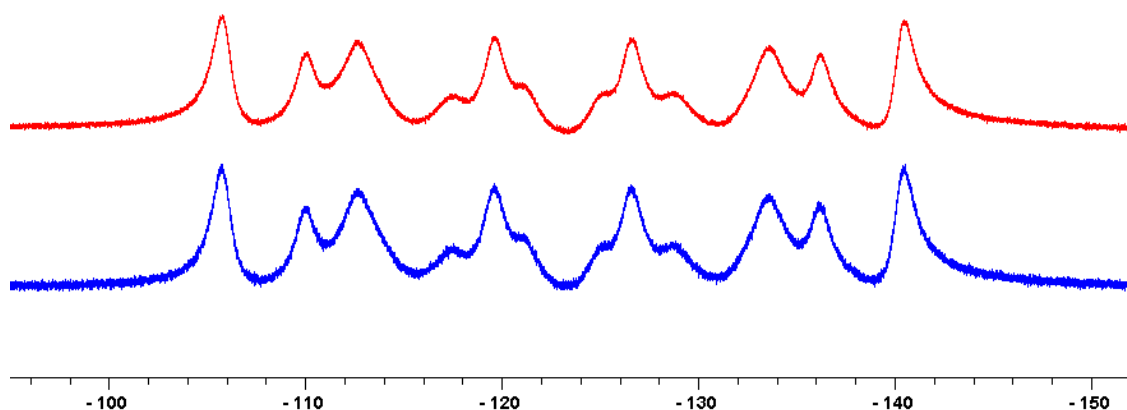


Abbildung 23. ^{19}F -NMR-Spektrum nach Reaktion von $[\text{EMIm}][\text{SbF}_6]$ und TMSCN im Überschuss (rot) und ^{19}F -NMR-Spektrum des Ausgangsstoffes $[\text{EMIm}][\text{SbF}_6]$ zum Vergleich (blau). (LM: CD_2Cl_2)

Das Spektrum der Reaktionslösung sieht allerdings im Vergleich zum Ausgangsstoff unverändert aus (Abbildung 23). Zur Absicherung wurde das überschüssige TMSCN der Reaktionslösung im Vakuum entfernt und eine Elementaranalyse und ein IR-Spektrum des Rückstandes angefertigt. Auch diese stimmten mit denen des Ausgangsstoffes gut überein, sodass als gesichert gelten kann, dass die Reaktion unter diesen Bedingungen nicht wie erhofft abläuft. Die detaillierten Ergebnisse der Elementaranalyse für die Reaktion mit $[\text{EMIm}][\text{SbF}_6]$ sind in Tabelle 11 zusammen mit den jeweiligen theoretischen Werten der Zielverbindungen aufgeführt.

Tabelle 11. Ergebnis der Elementaranalyse im Vergleich zu den theoretischen Werten der Zielverbindungen.

	C	H	N
Rückstand (exp.)	21.00	3.11	7.93
$[\text{EMIm}][\text{SbF}_6]$ (ber.)	20.77	3.20	8.08
$[\text{EMIm}][\text{SbF}_5(\text{CN})]$ (ber.)	23.76	3.13	11.87
$[\text{EMIm}][\text{SbF}_4(\text{CN})_2]$ (ber.)	26.62	3.07	15.52
$[\text{EMIm}][\text{SbF}_3(\text{CN})_3]$ (ber.)	29.38	3.01	19.03
$[\text{EMIm}][\text{SbF}_2(\text{CN})_4]$ (ber.)	32.03	2.96	22.41
$[\text{EMIm}][\text{SbF}(\text{CN})_5]$ (ber.)	34.59	2.90	25.67
$[\text{EMIm}][\text{Sb}(\text{CN})_6]$ (ber.)	37.05	2.85	28.80

Möglich ist einerseits, dass die Bildung von TMSF als Triebkraft für diese Reaktion thermodynamisch nicht ausreicht; es sich also schon beim ersten Teilschritt zum $[\text{WCC}][\text{SbF}_5\text{CN}]$ um eine endergonische Reaktion handelt. Sollte es sich jedoch um eine

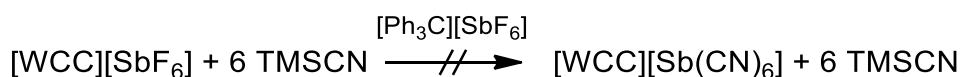
exergonische Reaktion handeln, die lediglich aufgrund der Kinetik nicht wie gewünscht abläuft, könnte die Zugabe eines geeigneten Katalysators helfen.

Bei den Cyanidophosphaten konnte etwa durch Zugabe von Trityl-Salzen oder Gallium(III)-chlorid die Reaktionszeit und nötige Temperatur signifikant verringert werden.

Daher wurde Tritylhexafluoridoantimonat ($[\text{Ph}_3\text{C}][\text{SbF}_6]$) dargestellt (Schema 45) und in katalytischer Menge (10 mol-% bezogen auf $[\text{WCC}][\text{SbF}_6]$) zugegeben (Schema 46). Erneut wurde die Reaktion zunächst bei Raumtemperatur und dann bei erhöhten Temperaturen bis zu 100 °C für mehrere Stunden durchgeführt.



Schema 45. Darstellung von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{SbF}_6]$ ausgehend von Natriumhexafluoridoantimonat und Tritylchlorid.



Schema 46. Einsatz von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{SbF}_6]$ als Katalysator bei der Reaktion von $[\text{WCC}][\text{SbF}_6]$ und TMSCN im Überschuss.

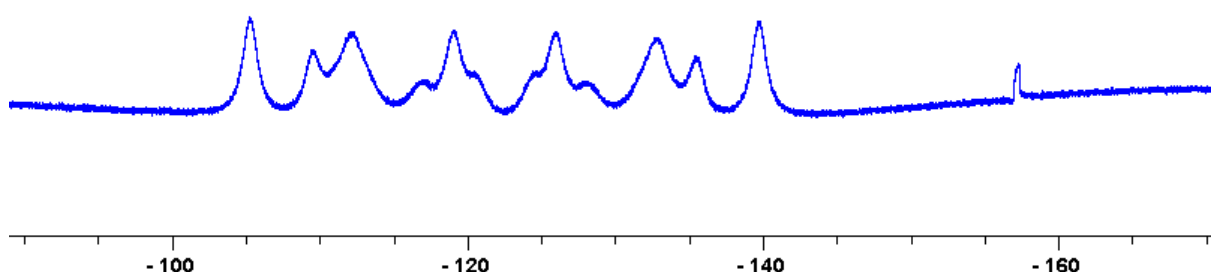


Abbildung 24. ^{19}F -NMR-Spektrum nach Reaktion von $[\text{EMIm}][\text{SbF}_6]$, 10 mol-% $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{SbF}_6]$ und TMSCN im Überschuss. Das kleine Signal bei ca. 159 ppm lässt sich TMSF zuordnen. (LM: CD_2Cl_2)

Erneut wurde die Reaktion ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht. Zwar konnte diesmal ein kleines Signal, welches dem TMSF zugeordnet werden kann, beobachtet werden, allerdings besitzt dieses, im Vergleich zum immer noch vorliegenden Edukt, nur eine sehr geringe Intensität (Abbildung 24). Auch hier wurde der Rückstand nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile per Elementaranalyse untersucht. Erneut wurden Werte bestimmt, die gut zu denen des Ausgangsstoffes passen, wenn man die 10 mol-% des als Katalysator eingesetzten

$[\text{Ph}_3\text{C}][\text{SbF}_6]$ miteinberechnet. Auch schwingungsspektroskopisch war keine Schwingung im typischen CN-Bereich zu detektieren.

Da die Reaktionen bei verhältnismäßig milden Reaktionsbedingungen bis 100 °C nicht zum Erfolg führten, wurde eine Reihe von weiteren Ansätzen bei deutlich erhöhter Temperatur im Autoklaven unter autogenem Druck durchgeführt. Dies geschah in Analogie zum Syntheseprotokoll für die Cyanidophosphate, wobei die Reaktion von $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ mit TMSCN im Überschuss im Autoklaven bei 150-200 °C zur Synthese des bis dato unbekannten $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ führte.

Allerdings war auch diese Route nicht erfolgreich. Nach 15 h Reaktionszeit von $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{SbF}_6]$ und TMSCN im Überschuss bei 180 °C im Autoklaven konnte NMR-spektroskopisch nur unspezifische Zersetzung festgestellt werden (Abbildung 25). Auch schwingungsspektroskopisch konnte im Rückstand kein Hinweis auf CN-Banden gefunden werden. Daraufhin wurde dieser Ansatz nicht weiter verfolgt.

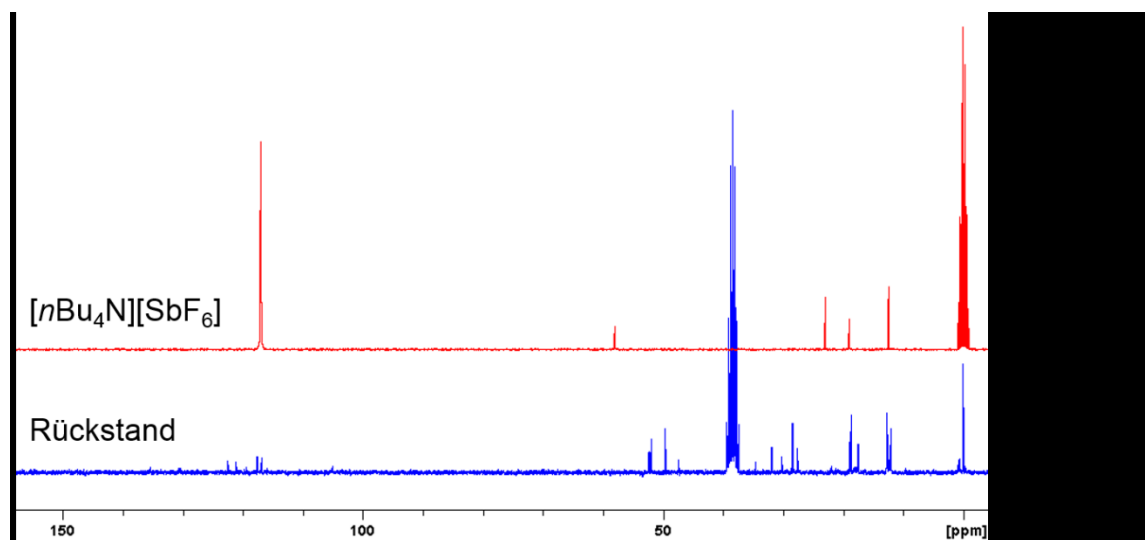


Abbildung 25. Oben: ^{13}C -NMR-Spektrum von $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{SbF}_6]$ (rot). Die vier kleinen Signale repräsentieren die vier Kohlenstoffatome des Kations, die beiden großen werden durch das deuterierte Lösungsmittel verursacht. Unten: ^{13}C -NMR-Spektrum nach Reaktion von $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{SbF}_6]$ mit TMSCN im Autoklaven (blau).

3.8 Untersuchungen zur Reaktion von $[\text{WCC}]_3[\text{PnI}_6]$ und AgCN

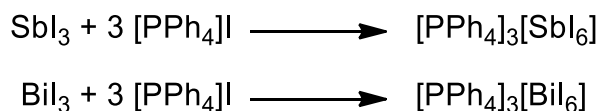
Bei den meisten der bisher vorgestellten Reaktionen wurde TMSCN als CN -Übertragungsreagenz verwendet. Wie bereits in Kapitel 3.1 ausgeführt, ist allerdings auch der Einsatz von Metallsalzen wie Silbercyanid eine Möglichkeit um synthetischen Zugang zu neuartigen ternären Pnictogen-Cyanid-Verbindungen zu erhalten, da die Bildung von schwerlöslichen Silberhalogenidsalzen ebenfalls eine gute Triebkraft darstellen sollte.

Diese Methode lieferte auf dem Gebiet der Pnictogen-Azid-Chemie bereits hervorragende Resultate.^[43,74] Die Darstellung von Tetra-, Penta- und Hexaazidopnictogen-Verbindungen gelang durch Umsetzung der entsprechenden Iodidopnictogenat(III)-Anionen und Silberazid. In Schema 47 sind am Beispiel von Bismut die entsprechenden Reaktionsgleichungen aufgeführt.



Schema 47. Erfolgreiche Synthesen verschiedener Azidobismutat(III)-Anionen mit Silberazid als Azid-Übertragungsreagenz.

Daher erschien es naheliegend, diese Methode auch mit Cyaniden genauer zu untersuchen. Dazu wurden zunächst die Verbindungen $[\text{PPh}_4]_3[\text{SbI}_6]$ und $[\text{PPh}_4]_3[\text{BiI}_6]$ nach einer Literaturvorschrift aus unserem Arbeitskreis dargestellt. Sie lassen sich durch Umsetzung der entsprechenden Pnictogen(III)-iodide und drei Äquivalenten Tetraphenylphosphonium-iodid unkompliziert synthetisieren (Schema 48).

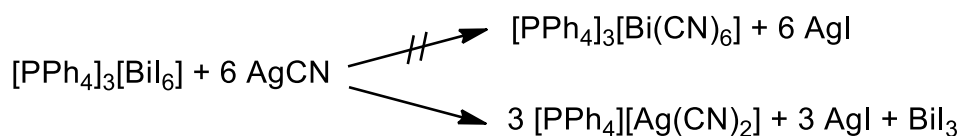


Schema 48. Erfolgreiche Darstellung von $[\text{PPh}_4]_3[\text{SbI}_6]$ und $[\text{PPh}_4]_3[\text{BiI}_6]$.

Die Reaktion läuft bei Raumtemperatur in thf als Lösungsmittel in quantitativen Ausbeuten ab. Beide Verbindungen sind charakteristisch gefärbt: $[\text{PPh}_4]_3[\text{SbI}_6]$ ist orange und $[\text{PPh}_4]_3[\text{BiI}_6]$ intensiv rot.

Als erstes wurde die Reaktion von $[\text{PPh}_4]_3[\text{BiI}_6]$ und sechs Äquivalenten Silbercyanid in Acetonitril als Lösungsmittel untersucht. Schon nach einigen Minuten ist das Ausfallen von Feststoff zu beobachten. Nach einigen Stunden Rühren wurden nach Filtration ein gelb/oranger Filterkuchen und ein leicht gelblich gefärbtes Filtrat erhalten. Das Filtrat wurde eingeeengt und farblose Kristalle isoliert, die für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren. Statt des erhofften $[\text{PPh}_4]_3[\text{Bi}(\text{CN})_6]$ oder eines vergleichbaren Cyanidobismutats wurde allerdings $[\text{PPh}_4][\text{Ag}(\text{CN})_2]$ erhalten.

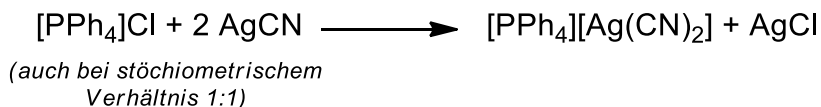
Der gelbliche schwerlösliche Niederschlag weist zudem stark auf die Bildung von Silberiodid hin. Entsprechend lässt sich formal folgende Reaktionsgleichung formulieren (Schema 49):



Schema 49. Anstelle des erwünschten Halogen/Pseudohalogen austausches wird die Bildung von Tetraphenylphosphonium-dicyanoargentat $[\text{PPh}_4][\text{Ag}(\text{CN})_2]$ beobachtet.

In einem weiteren Ansatz wurde Silbercyanid im deutlichen Überschuss eingesetzt. Auch hier wurde die Bildung eines Niederschlages beobachtet und erneut wurden aus dem Filtrat Kristalle des Dicyanoargentat-Anions isoliert.

Die unerwünschte Bildung von Tetraphenylphosphonium-dicyanidoargentat musste bereits JONAS BRESIEN feststellen, als er ausgehend von Tetraphenylphosphonium-chlorid und Silbercyanid Tetraphenylphosphonium-cyanid (**3**) darstellen wollte (Schema 50).^[31]



Schema 50. Die Bildung von Tetraphenylphosphonium-dicyanoargentat $[\text{PPh}_4][\text{Ag}(\text{CN})_2]$ wird sowohl bei Einsatz eines Überschusses Silbernitrat als auch bei stöchiometrischem Einsatz im Verhältnis 1:1 beobachtet.

Es konnte in keinem Fall ein Hinweis auf die Knüpfung von Bi-CN-Bindungen gefunden werden. Es ist zu vermuten, dass die Bildung des Dicyanoargentat-Anions thermodynamisch bevorzugt ist und die Reaktion in dieser Form deshalb nicht zu den gewünschten ternären Cyanidopnictogenaten führt.

3.9 Untersuchungen zur Darstellung, Mischbarkeit und Trocknung von RT-ILs

Zum Anfang der praktischen Arbeit für diese Dissertation (Frühjahr 2014) begann der Arbeitskreis im Rahmen des SPP 1708 der DFG („Materialsynthese nahe Raumtemperatur“) auf dem Thema „Pseudohalogenchemie in ionischen Flüssigkeiten“ zu forschen.

Im Rahmen dieses Projektes sollte für den gesamten Arbeitskreis eine Bibliothek an Ionischen Flüssigkeiten erstellt werden. Dabei war es von besonderer Wichtigkeit eine Methode zu entwickeln, um die ionischen Flüssigkeiten möglichst trocken zu erhalten, da sie in ihrer geplanten Funktion als Lösungsmittel im deutlichen Überschuss vorhanden sind. Ein zu hoher Wassergehalt würde dabei auf das Löslichkeitsvermögen Einfluss haben. Außerdem könnte es auch ungewollt als Reaktant fungieren.

Dieses abschließende Kapitel des Hauptteils soll die Ergebnisse, die auf dem Gebiet der Darstellung und Trocknung von Ionischen Flüssigkeiten erzielt wurden, zusammenfassen. Diese Untersuchungen wurden dann von SÖREN ARLT, der Mitte 2014 als Promotionsstudent in den Arbeitskreis kam, fortgeführt.

Die Bibliothek sollte zunächst aus folgenden acht verschiedenen ionischen Flüssigkeiten bestehen:

- 1-Butyl-3-methylimidazolium-tricyanmethanid ([BMIm][TCM]; CAS: 878027-73-7)
- 1-Ethyl-3-methylimidazolium-tricyanmethanid ([EMIm][TCM]; CAS: 666823-18-3)
- 1-Butyl-3-methylimidazolium-dicyanamid ([BMIm][DCA]; CAS: 448245-52-1)
- 1-Ethyl-3-methylimidazolium-dicyanamid ([EMIm][DCA]; CAS: 370865-89-7)
- 1-Butyl-3-methylimidazolium-acetat ([BMIm][OAc]; CAS: 284049-75-8)
- Trihexyl(tetradecyl)phosphonium-bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinat ([PR₃R']₂[PO₂R"]₂; CAS: 465527-58-6)
- 1-Butyl-3-methylimidazolium-trifluoromethansulfonat ([BMIm][OTf]; CAS: 174899-66-2)
- 1-Butyl-3-methylimidazolium-bis(trifluoromethansulfonyl)imid ([BMIm][NTf₂]; CAS: 174899-83-3)

Die vier cyanid-funktionalisierten ionischen Flüssigkeiten ([BMIm][TCM], [EMIm][TCM], [BMIm][DCA] und [EMIm][DCA]) wurden durch Metathese-Reaktionen selbst dargestellt (vgl. Schema 51).



Schema 51. Darstellung von cyanid-funktionalisierten ionischen Flüssigkeiten ([BMIm][TCM], [EMIm][TCM], [BMIm][DCA] und [EMIm][DCA]).

Dabei wurde auf eine Synthesevorschrift von M. GRÄTZEL et al. zurückgegriffen.^[75] Die Produkte können in sehr guter Ausbeute als leicht gelbliche ölige Flüssigkeit erhalten werden. Die Reinheit aller Verbindungen wurde durch Elementaranalyse, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie, DSC und schwingungsspektroskopisch überprüft. Die anderen vier genannten ionischen Flüssigkeiten wurden von der Firma Iolitec erworben.

Obwohl die Elementaranalysen für alle ionischen Flüssigkeiten Abweichungen von weniger als einem Prozentpunkt aufweisen, zeigt sich die Tendenz, dass die gemessenen Werte fast immer etwas unterhalb der berechneten Werte liegen. Dies kann als Hinweis darauf gewertet werden, dass Spuren von Halogeniden oder Natrium-Ionen in den ILs gelöst vorliegen. Dies ist insbesondere relevant, da in Folgeuntersuchungen von SÖREN ARLT die Löslichkeit von verschiedenen Salzen in den ILs bestimmt werden sollte.

Zunächst wurden die acht ausgewählten ionischen Flüssigkeiten bezüglich ihrer Mischbarkeit mit verschiedenen traditionellen Lösungsmitteln untersucht. Als Lösungsmittel wurden Wasser, Acetonitril, thf, Toluol und Heptan ausgewählt, damit Vertreter von stark polaren, mäßig polaren und unpolaren Lösungsmitteln gleichermaßen untersucht werden. Es wurden 1:1-Volumengemische hergestellt und geschüttelt. Anschließend wurde beobachtet, ob sich eine Entmischung einstellt. Die Ergebnisse dieser Tests sind in Tabelle 12 aufgeführt.

Tabelle 12. Mischbarkeiten der acht untersuchten Ionischen Flüssigkeiten in verschiedenen Lösungsmitteln. Alle Angaben beziehen sich auf 1:1-Volumenmischungen. Trat keine Phasentrennung auf, so ist in der Tabelle ein 'o' vermerkt.

	H ₂ O	MeCN	thf	Toluol	Heptan
[BMIm][TCM]		o	o		
[EMIm][TCM]	o	o	o		
[BMIm][DCA]	o	o	o		
[EMIm][DCA]	o	o			
[BMIm][OAc]	o	o			
[PR ₃ R'][(PO ₂ R'') ₂]		o	o	o	o
[BMIm][OTf]	o	o	o		
[BMIm][NTf ₂]		o	o		

Interessanterweise sind alle untersuchten ionischen Flüssigkeiten mit Acetonitril mischbar. Mit Toluol und Hexan ist lediglich das Trihexyl(tetradecyl)phosphonium-bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinat mischbar, was sich durch die enorme Größe der unpolaren Alkylketten erklären lässt. Die ionischen Flüssigkeiten mit [BMIm]- und [EMIm]-Kationen besitzen hingegen einen stärker polaren Charakter. Im Falle von [BMIm][OAc] und [EMIm][DCA] ist dieser besonders ausgeprägt, sodass keine Mischbarkeit mehr mit thf beobachtet wird. [BMIm][TCM] ist als einzige der CN-funktionalisierten Ionischen Flüssigkeiten nicht mit Wasser mischbar. Allgemein gilt, dass bei gleichem Kation die Polarität von ionischen Flüssigkeiten mit [DCA]⁻ etwas größer ist im Vergleich zu [TCM]⁻. Bei gleichem Anion gilt selbiges für [EMIm]⁺ vergleichen mit [BMIm]⁺.

Wie eingangs erwähnt, war es von besonderem Interesse einen möglichst niedrigen Wassergehalt für die verschiedenen ionischen Flüssigkeiten reproduzierbar zu garantieren. Die Messung des Wassergehaltes erfolgte per KARL-FISCHER-Titration. Jede Probe wurde drei oder vier Mal gemessen, im Folgenden angegeben ist jeweils der gerundete Mittelwert der Messungen. Die detaillierten Messwerte können dem Anhang entnommen werden (Kapitel 5.7).

Es muss darauf hingewiesen werden, dass nicht unter absolut inerten Bedingungen gearbeitet werden konnte. Die Proben wurden in verschlossenen 1-ml-Vials zum Messgerät gebracht, wo sie allerdings zur Probenentnahme geöffnet werden mussten und somit für einen kurzen Zeitraum der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt wurden. Dieser systematische Fehler ist jedem der nachfolgend angegebenen Messwerte immanent.

Zunächst wurden alle CN-funktionalisierten ionischen Flüssigkeiten für 20 Stunden bei 70 °C im Vakuum getrocknet. Die anschließend durchgeführten KARL-FISCHER-Titrationen ergaben für die vier verschiedenen ILs jeweils einen Wassergehalt im Bereich zwischen 230 und 310 ppm. Daraufhin wurden verschiedene Methoden getestet, mit dem Ziel den Wassergehalt weiter zu senken.

- Methode 1: Vakuum für weitere 40 Stunden bei 70 °C
- Methode 2: Vakuum für weitere 8 Stunden bei 130 °C
- Methode 3a: Dreimalige Zugabe von 10 ml getrocknetem Diethylether und anschließendes Entfernen des zugegebenen Lösungsmittel 2 Stunden im Vakuum bei 70 °C
- Methode 3b: Dreimalige Zugabe von 10 ml getrocknetem thf und anschließendes Entfernen des zugegebenen Lösungsmittel 2 Stunden im Vakuum bei 70 °C
- Methode 4: Vakuum für weitere 8 Stunden bei 70 °C im Ultraschallbad

Zunächst wurde an jeder der ionischen Flüssigkeiten eine Methode getestet. Es stellte sich einzig bei Methode 2 ein signifikant verringerter Wassergehalt ein. Es gelang beim [EMIm][TCM] den Wassergehalt von ca. 260 ppm auf ca. 110 ppm zu reduzieren.

Bei den anderen Methoden änderte sich der Wassergehalt nicht oder nur in deutlich geringerem Ausmaß. Bei Methode 4 wurde gar ein leichter Anstieg des Wassergehalts beobachtet, der jedoch vermutlich auf Messungenauigkeit bzw. systematische Fehler zurückzuführen ist.

Allerdings machte sich bei Anwendung Methode 2 eine leichte Verfärbung der ionischen Flüssigkeiten von orange zu rotbräunlich bemerkbar. Dies war überraschend, da Imidazolium-basierte ionische Flüssigkeiten üblicherweise nicht bei so niedrigen Temperaturen zur Zersetzung neigen. Es wurde mittels ^1H -NMR und ^{13}C -NMR-Untersuchungen überprüft, ob die Bildung von Zersetzungsprodukten beobachtet werden kann.

In Abbildung 26 sind die entsprechenden NMR-Spektren für das [EMIm][TCM] beispielhaft abgebildet. Es konnten keine Verunreinigungen durch die Trocknung gefunden werden. Aufgrund der Verfärbungen wurde allerdings vom Testen noch höherer Temperaturen abgesehen.

Daraufhin wurde Methode 2 auch bei den anderen CN-funktionalisierten ionischen Flüssigkeiten angewandt. Es gelang in allen vier Fällen den Wassergehalt auf 90–130 ppm zu senken. Damit wurde der ursprüngliche Wassergehalt, im Vergleich zu den Messungen bei 70 °C für 20 h, mehr als halbiert und die beschriebene Methode künftig für alle vier CN-funktionalisierten ionischen Flüssigkeiten künftig routinemäßig angewendet.

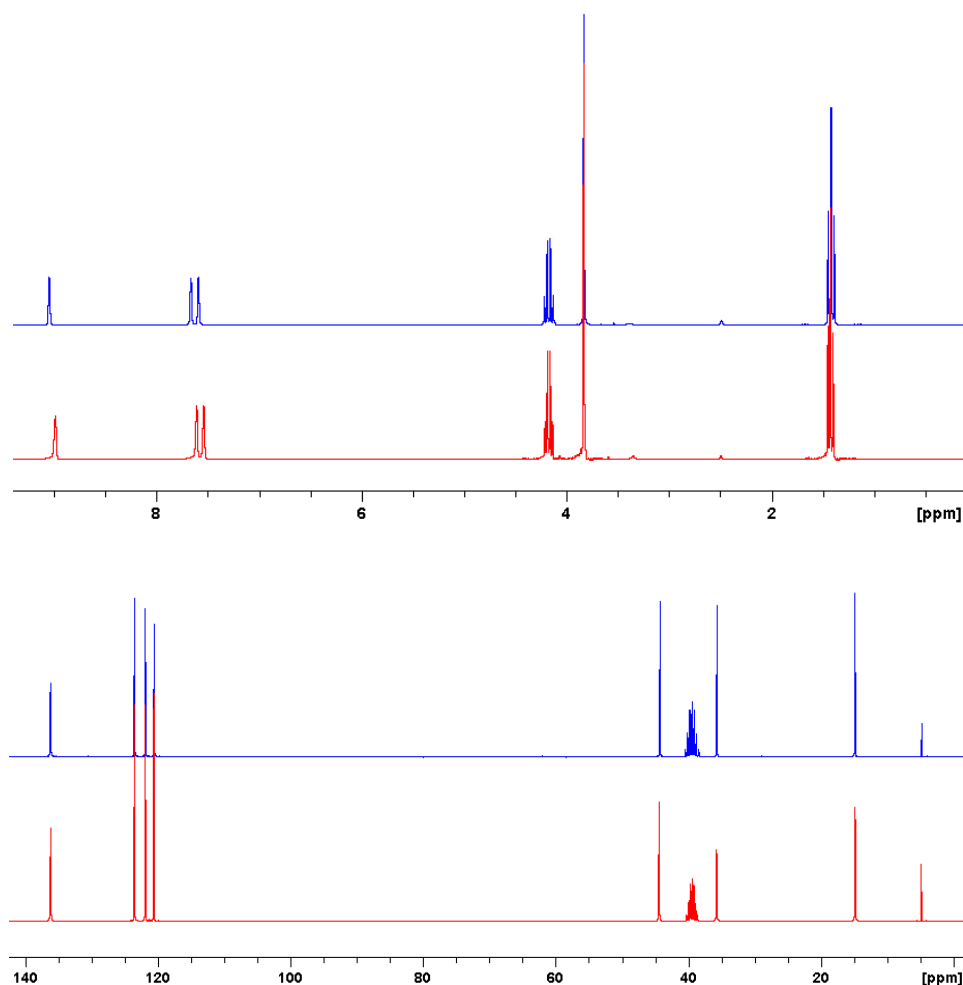


Abbildung 26. ^1H -NMR-Spektrum (oben) und ^{13}C -NMR-Spektrum (unten) von $[\text{EMIm}][\text{TCM}]$ vor und nach Trocknung bei $130\text{ }^\circ\text{C}$. Es sind keine Verunreinigungen durch partielle thermische Zersetzung erkennbar. (LM: d_6 -dmsO)

Der Wassergehalt der kommerziell erworbenen ionischen Flüssigkeiten sollte ebenfalls auf möglichst niedrige Werte gebracht werden. Für $[\text{BMIm}][\text{OTf}]$ und $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$ stellte sich dies als relativ unkompliziert heraus. Die Herstellerangaben für die bestellten Chargen betrugen 407 ppm für $[\text{BMIm}][\text{OTf}]$ und 50 ppm für $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$. Schon Trocknung bei $70\text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum für 12 Stunden führte in beiden Fällen zu einem Wassergehalt im zweistelligen ppm-Bereich ($[\text{BMIm}][\text{OTf}]$: 70 ppm, $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$: 20 ppm).

Für $[\text{PR}_3\text{R}'][\text{PO}_2\text{R}''_2]$ lag der Wassergehalt hingegen nach $70\text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum für 12 Stunden noch bei ca. 700 ppm (Vom Hersteller gibt es in diesem Fall keine Angabe zum Wassergehalt). Da sich die Verbindung allerdings viskoser als erhofft herausstellte und auch im ^{31}P -NMR-Spektrum Verunreinigungen aufwies, wurde schnell klar, dass sich $[\text{PR}_3\text{R}'][\text{PO}_2\text{R}''_2]$ nicht gut

für den geplanten Einsatz als Lösungsmittel eignet (Abbildung 27). Es wurden daher keine weiteren Untersuchungen zur Senkung des Wassergehalts durchgeführt.

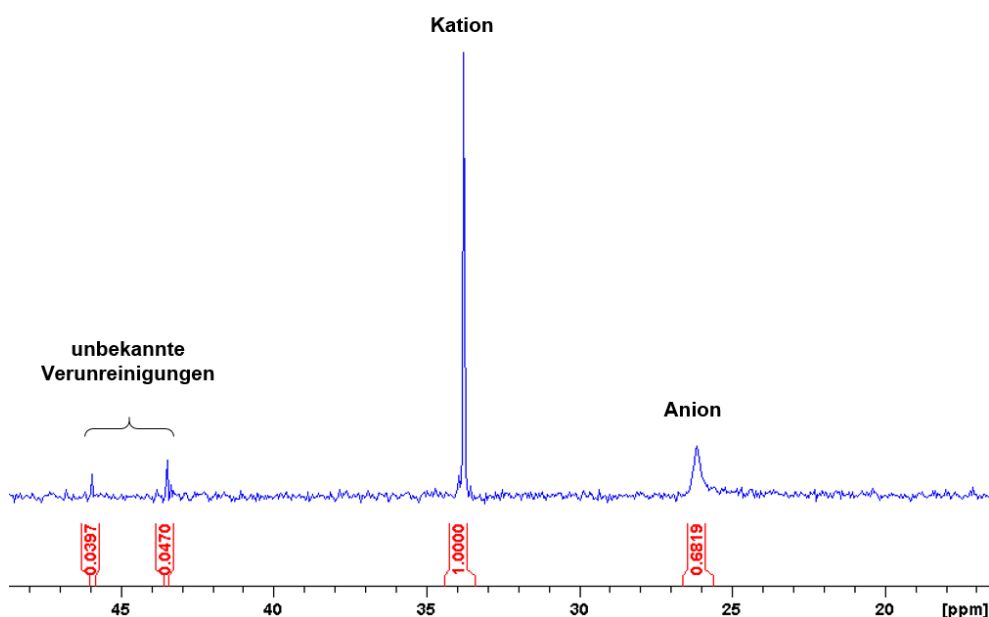


Abbildung 27. ^{31}P -NMR-Spektrum von $[\text{PR}_3\text{R}']^+[\text{PO}_2\text{R}'']_2^-$. Neben den beiden großen Signalen, die den Phosphoraten von Kation und Anion zugeordnet werden können, sind weitere Signale erkennbar, die durch unbekannte Verunreinigungen hervorgerufen werden (LM: d_6 -dmso).

Als letzte der acht verwendeten ionischen Flüssigkeiten soll nun $[\text{BMIm}][\text{OAc}]$ betrachtet werden. Die Herstellerangabe für die bestellte Charge betrug 0.260 % (also 2600 ppm). Nach Trocknung bei 70 °C im Vakuum für 12 Stunden wurde allerdings immer noch ein Wassergehalt von ca. 2450 ppm gemessen, also etwa um Faktor 10 größer als bei den meisten anderen ILs.

Möglicherweise ist das Wasser aufgrund von assoziativen Wechselwirkungen mit dem Anion hier so stark gebunden, dass Trocknen im Vakuum hier nicht gut funktioniert. Daher wurde die Verbindung im Verhältnis 1:1 mit thf gemischt und für mehrere Tage über frisch ausgeheizten Molsieben gelagert. Anschließend wurde das thf wieder entfernt und der Wassergehalt per KARL-FISCHER-Titration auf ca. 360 ppm bestimmt. Daraufhin wurden, auch aus Zeitgründen, keine weiteren Versuche unternommen den Wassergehalt weiter zu senken.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{BMIm}][\text{OTf}]$ ohne Schwierigkeiten auf einen Wassergehalt im zweistelligen ppm-Bereich getrocknet werden konnten. Für die CN-funktionalisierten ionischen Flüssigkeiten kann der Wassergehalt in einen Bereich von ca. 100 ppm gebracht werden, allerdings war dazu eine Temperatur von 130 °C

erforderlich, was zu einer leichten Verfärbung der ILs führt. [BMIm][OAc] stellte sich als besonders schwierig zu trocknen heraus und konnte nur auf ca. 350 ppm getrocknet werden. Der Wassergehalt des [PR₃R'] [PO₂R''₂] wurde aufgrund seiner Untauglichkeit als Lösungsmittel nicht genauer untersucht. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tabelle 13 noch einmal zusammengefasst.

Tabelle 13. Überblick über die acht getesteten Ionischen Flüssigkeiten und die Trocknungsmethoden, mit denen der Wassergehalt auf die angegebenen Werte reduziert werden konnte.

	Wassergehalt	Trocknungsmethode
[BMIm][TCM]	90 ppm	20 h bei 70 °C im Vakuum, dann 8 h bei 130 °C
[EMIm][TCM]	112 ppm	20 h bei 70 °C im Vakuum, dann 8 h bei 130 °C
[BMIm][DCA]	123 ppm	20 h bei 70 °C im Vakuum, dann 8 h bei 130 °C
[EMIm][DCA]	115 ppm	20 h bei 70 °C im Vakuum, dann 8 h bei 130 °C
[BMIm][OAc]	356 ppm	1 : 1 Mischung mit thf für mehrere Tage über Molsieben lagern
[PR ₃ R'] [PO ₂ R'' ₂]	594 ppm	20 h bei 70 °C im Vakuum
[BMIm][OTf]	70 ppm	20 h bei 70 °C im Vakuum
[BMIm][NTf ₂]	22 ppm	20 h bei 70 °C im Vakuum

4 Zusammenfassung und Ausblick

Während die Chemie der Phosphor-Cyanid-Verbindungen schon relativ gut erforscht ist, waren zu Beginn dieser Arbeit nur sehr wenige Arbeiten publiziert, die sich mit CN-Verbindungen der schwereren Homologen des Phosphors (Arsen, Antimon, Bismut) beschäftigten. An dieser Stelle setzte die vorliegende Arbeit an, mit dem Ziel, neue derartige Verbindungen zu synthetisieren und zu charakterisieren.

Für das Element Arsen gelang unerwartet die Darstellung eines neuartigen anionischen Heterozyklus mit der Summenformel $[\text{AsC}_4\text{N}_4]^-$. Es handelt sich dabei um ein Isomer des nach wie vor unbekannten $[\text{As}(\text{CN})_4]^-$ -Anions. Diese überraschende Entdeckung eröffnet vielfältige Möglichkeiten für interessante Folgechemie, die in der vorliegenden Arbeit nur anfänglich begonnen werden konnte.

Es gelang, das Silbersalz $\text{Ag}[\text{AsC}_4\text{N}_4]$ darzustellen und darüber hinaus wurde durch Zugabe von Triphenylphosphan ein strukturell interessantes Koordinationspolymer mit der Formel $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2][\text{AsC}_4\text{N}_4]$ erhalten. Es zeichnet sich durch eine helikale Struktur mit dreizähliger Drehachse aus. Ausgehend vom Silbersalz können organische Kationen eingeführt werden, was am Beispiel von $[\text{BMIm}][\text{AsC}_4\text{N}_4]$, einer Raumtemperatur-Ionischen Flüssigkeit, gezeigt werden konnte. Zudem konnte das Dianion $[\text{AsCl}_2(\text{CN})_3]^{2-}$ erhalten und charakterisiert werden. Durch umfangreiche DFT-Rechnungen konnte der Reaktionsmechanismus zur Bildung von $[\text{AsC}_4\text{N}_4]^-$ aufgeklärt werden. Außerdem konnte gezeigt werden, warum die ternären Anionen der Form $[\text{As}(\text{CN})_x]^{y-}$ auf diesem Weg nicht quantitativ zugänglich sind.

Für das Element Antimon konnte das neuartige Dianion $[\text{Sb}(\text{CN})_5]^{2-}$ erhalten und vollständig charakterisiert werden. Es liegt in verzerrt quadratisch-pyramidalen Geometrie vor. Im Gegensatz dazu konnte das $[\text{Sb}(\text{CN})_4]^-$, welches als Zwischenprodukt auf dem Weg zum $[\text{Sb}(\text{CN})_5]^{2-}$ gebildet wird, nicht isoliert werden. Es konnten zudem keine Hinweise darauf gefunden werden, dass sich das dreifach negativ geladene $[\text{Sb}(\text{CN})_6]^{3-}$ bildet. Das neutrale, als amorphes Polymer vorliegende, $\text{Sb}(\text{CN})_3$ wurde dargestellt und soweit wie möglich charakterisiert.

Beim Element Bismut konnte ebenfalls die Bildung des Dianions $[\text{Bi}(\text{CN})_5]^{2-}$ beobachtet werden. Es gelang allerdings zusätzlich dazu auch ein CN-verbrücktes Dimer mit der Formel $[\text{WCC}]_6[\text{Bi}_2(\text{CN})_{11}](\text{CN})$ zu isolieren. Darüber hinaus wurden auch Einkristalle des dreifach negativ geladenen Anions $[\text{Bi}(\text{CN})_6]^{3-}$ erhalten, wobei dieses nur als Nebenprodukt anfiel. Für

alle genannten Verbindungen wurden Elektronenlokalisationsfunktionen und DFT-Rechnungen angefertigt und diskutiert. Das neutrale $\text{Bi}(\text{CN})_3$ konnte, genau wie auch $\text{Sb}(\text{CN})_3$, nur per Elementaranalyse und schwingungsspektroskopisch charakterisiert werden.

Die versuchten Umsetzungen von $[\text{WCC}]_3[\text{PnI}_6]$ mit Silbercyanid und $[\text{WCC}][\text{PnF}_6]$ mit TMSCN führten hingegen nicht zur Isolierung neuer cyanidreicher Verbindungen.

Des Weiteren wurde die Mischbarkeit einiger ionischer Flüssigkeiten mit gängigen Lösungsmitteln untersucht. Darüber hinaus wurden verschiedene Methoden zur Minimierung des Wassergehalts getestet und per KARL-FISCHER-Titration quantifiziert.

5 Anhang

5.1 Arbeitstechnik

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

Die verwendeten Lösungsmittel wurden über den Chemikalienhandel erhalten und wenn nötig nach literaturbekannten Methoden gereinigt und getrocknet (Tabelle 14).^[76] Dichlormethan CH_2Cl_2 wurde analog zu einer Literaturvorschrift^[77] gereinigt und erst über P_4O_{10} , dann über CaH_2 getrocknet und frisch destilliert. Tetrahydrofuran (thf), Benzol (C_6H_6) und Toluol (C_7H_8) wurden über Na/Benzophenon getrocknet und frisch destilliert, *n*-Hexan wurde über Na/Benzophenon/Tetraglyme getrocknet und frisch destilliert. Ausgangsverbindungen wurden entweder über den Chemikalienhandel erhalten oder nach bekannten Vorschriften aus der Literatur hergestellt.

Tabelle 14: Eingesetzte Chemikalien, deren Herkunft und Reinigung.

Substanz	Herkunft	Reinigung
AsCl_3	Restbestände	-
AgCN	Alfa Aesar (99+ %)	-
AgNO_3	Fluka	-
AgSbF_6	Restbestände	-
BiF_3	Alfa Aesar (99 %)	-
BiI_3	Restbestände	-
$[\text{BMIm}]\text{Cl}$	Iolitec (99 %)	30 h bei 50 °C im Vakuum getrocknet

[BMIm]Br	Iolitec (99 %)	30 h bei 50 °C im Vakuum getrocknet
BrCN	Restbestände	-
[<i>n</i> Bu ₄ N]Br	Sigma Aldrich (98 %)	-
EMImBr	Iolitec (> 98 %)	30 h bei 50 °C im Vakuum getrocknet
EMImCl	Iolitec (> 98 %)	30 h bei 50 °C im Vakuum getrocknet
[Et ₄ N]Cl	Sigma Aldrich (98 %)	-
KCN	Alfa Aesar (97 %+)	10 h bei 80 °C im Vakuum getrocknet
Na[DCA]	Degussa	10 h bei 80 °C im Vakuum getrocknet
NaSbF ₆	Alfa Aesar (98 %)	-
Na[TCM]	Lonza (98 %)	10 h bei 80 °C im Vakuum getrocknet
[Ph ₃ C]Cl	Restbestände	sublimiert
[Ph ₃ C][SbCl ₆]	Alfa Aesar (99 %)	-
PPh ₃	Fluka (97 %)	-
[PPh ₄]Br	Alfa Aesar (98+ %)	-
[PPh ₄]Cl	TCI Chemicals (98 %)	-
[PPN]Cl	abcr (97 %)	-
SbF ₃	Restbestände	-
SbI ₃	Restbestände	-
TMSCN	abcr	destilliert

5.2 Analysenmethoden

Einkristallstrukturanalyse

Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden in Fomblin YR-1800 (Alfa Aesar) bei Raumtemperatur selektiert. Alle Proben wurden während der Messung auf 173(2) K gekühlt. Die Daten wurden auf einem Bruker-Nonius Apex X8 CCD Diffraktometer oder einem Bruker Apex Kappa-II Diffraktometer mit monochromatischer (Graphit) Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) aufgenommen. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden (*SHELXS-97*)^[78] gelöst und durch *full-matrix least squares* Prozeduren (*SHELXL-97*)^[79] verfeinert. Semiempirische Absorptionskorrekturen wurden angewendet (SADABS).^[80] Alle Nicht-Wasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoff-Atome wurden rechnerisch eingefügt.

Pulverdiffraktometrie

Die Pulverdiffraktogramme wurden auf einem Stoe STADI P Diffraktometer in Transmissions- bzw. DEBYE-SCHERRER-Anordnung mit Ge-monochromatisierter Cu-K α 1-Strahlung ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) durch einen ortssensitiven Detektor aufgenommen. Die Kalibrierung des Detektors erfolgte auf den (111)-Reflex bei $2\theta = 28.44^\circ$ einer pulverförmigen Siliziumprobe. Die Probenposition wurde durch den (442)-Reflex bei $2\theta = 88.04^\circ$ justiert. Zum Abgleich mit aus Einkristallstrukturanalysen theoretisch ermittelten Pulverdiffraktogrammen wurde das Stoe Softwarepaket WinXPow verwendet.

NMR-Spektroskopie

¹H-, ¹³C-, ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektren wurden auf einem Bruker AVANCE 250 Spektrometer, auf einem Bruker AVANCE 300 Spektrometer oder auf einem Bruker AVANCE 500 Spektrometer aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden intern auf die verwendeten deuterierten Lösungsmittel kalibriert.

¹³C-NMR: d₆-dmsO: 39.5 ppm, CD₂Cl₂: 54.0 ppm, CDCl₃: 77.0 ppm, CD₃CN 1,4 ppm

¹H-NMR: d₆-dmsO: 2.50 ppm, CD₂Cl₂: 5.32 ppm, CDCl₃: 7.26 ppm, CD₃CN 1.94 ppm.

IR-Spektroskopie

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

Raman-Spektroskopie

Für die Aufnahme der Spektren wurde entweder ein LabRAM HR 800 Horiba Jobin YVON, ausgestattet mit einem BX40 Mikroskop (Fokus 1 μm) oder einer Olympus Mplan 50xNA 0.70 Linse. Zur Anregung wurde ein Infrarotlaser (785 nm, 100 mW, luftgekühlter Diodenlaser), ein roter Laser (633 nm, 17 mW, HeNe-Laser), ein grüner Laser (532 nm, 50 mW, luftgekühlter, frequenzverdoppelter Nd: YAG-Festkörperlaser) oder ein blauer Laser (473 nm, 20 mW, luftgekühlter Solid State Laser) verwendet.

Elementaranalyse

Verwendet wurde ein Flash EA 1112 Analysator von Thermo Quest oder C/H/N/S Mikroanalysator TruSpec-932 von Leco.

Schmelzpunkte/DSC

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

TGA-Messungen

TGA-Messungen wurden an einer Setaram LapSys 1600 TGA-DSC unter Argon mit einer Heizrate von 5 K/min durchgeführt. Massenverluste wurden über die Ableitung der TG-Kurve ausgewertet (dTG-Kurve). Die Temperaturen der Massenverluste wurden über die Integration der dTG-Kurve bestimmt. Die angegebenen Temperaturen entsprechen dem interpolierten Schnittpunkt der Tangente an den Wendepunkt der dTG-Kurve mit der interpolierten Basislinie der dTG-Kurve. Alle Daten wurden unter Verwendung der Setsoft 2000 Software erhalten.

KARL-FISCHER-Titration

KF-Messungen wurden an einem Metrohm KF Coulometer 831 durchgeführt. Jede Probe wurde drei oder vier Mal vermessen und anschließend der Mittelwert der einzelnen Messungen berechnet.

5.3 Darstellung der Verbindungen

5.3.1 Darstellung von Antimon(III)-cyanid $\text{Sb}(\text{CN})_3$ (**1**)



Antimon(III)-cyanid wurde angelehnt an eine literaturbekannte Synthese dargestellt.^[3]

Antimon(III)-fluorid (2.0683g, 11.6 mmol) wird in 5 ml Acetonitril gelöst. Nach Zugabe von Trimethylsilylcyanid (5 ml, 63.6 mmol) fällt ein farbloser Niederschlag aus. Es wird für eine Woche bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, bis eine konstante Masse erreicht ist. Ausbeute: 2.303 g (11.5 mmol, 99 %).

Schmp. nicht beobachtet (Zersetzung beginnt bei ca. 200 °C). **CHN** ber. (gef.) in %: 18.03 (18.29), 0.00 (0.09), 21.03 (19.54). **IR** (ATR, 25 °C, 32 scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3161$ (w), 2936 (w), 2293 (w), 2251 (m), 2188 (m, br), 1436 (m), 1411 (m), 1372 (m), 1359 (m), 1249 (w), 1169 (w), 1035 (m), 985 (w), 921 (m), 745 (s), 612 (s). **Raman** (633, 20 s, 10 scans, cm^{-1}): 2939 (1), 2248 (0.5), 2187 (8), 377 (3), 358 (7), 335 (10), 280 (1), 150 (2), 130 (3). **DSC** (25-500 °C, 5 K/min): 1802 °C (exo., Onset), 213.6 °C (exo., Onset). **XRPD**: amorph, keine Reflexe

EI-MS und ESI-MS wurden durchgeführt, aber es konnte weder der Molekülpeak noch charakteristische Fragmentpeaks gefunden werden.

Die Reaktion wurde in unterschiedlichen Lösungsmitteln, sowie ohne externes Lösungsmittel mit einem Überschuss Trimethylsilylcyanid durchgeführt. In thf und Trimethylsilylcyanid konnte das Produkt ebenfalls erfolgreich und in hohen Ausbeuten dargestellt werden. Lösungsversuche des Produkts in verschiedenen Lösungsmitteln wie Acetonitril, Aceton, Dichlormethan, Dimethylsulfoxid, Methanol, Pyridin und thf waren nicht erfolgreich.

5.3.2 Darstellung von Bismut(III)-cyanid $\text{Bi}(\text{CN})_3$ (**2**)



Bismut(III)-cyanid wurde angelehnt an eine literaturbekannte Synthese dargestellt.^[3]

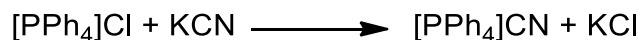
Bismut(III)-fluorid (1.6203 g, 6.1 mmol) wird in 5 ml Acetonitril gelöst. Nach Zugabe von Trimethylsilylcyanid (7 ml, 89.0 mmol) fällt ein farbloser Niederschlag aus. Es wird für eine Woche bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, bis eine konstante Masse erreicht ist. Ausbeute: 1.6943 g (5.9 mmol, 97 %).

Schmp. *nicht beobachtet* (Zersetzung beginnt bei ca. 160 °C). **CHN** ber. (gef.) in %: 12.55 (13.58), 0.00 (0.49), 14.64 (13.96). **IR** (ATR, 32 scans, cm^{-1}) $\tilde{\nu}$ 3170 (w), 2987 (m), 2936(m), 2291 (m), 2254 (s), 2174 (m, br), 1448 (s), 1412 (m) 1370 (s), 1309 (w), 1247 (m), 1035 (m), 922 (m), 750 (m), 546 (s). **Raman** (633 nm, 20 s, 10 scans, cm^{-1}): 2937 (1), 2256 (1), 2171 (7), 287 (10), 252 (7). **DSC** (25-500 °C, 5 K/min): 143 °C (endo., Onset), 186 °C (exo., Onset). **XRPD**: amorph, keine Reflexe

EI-MS und ESI-MS wurden durchgeführt, aber es konnte weder der Molekülpeak noch charakteristische Fragmentpeaks gefunden werden.

Die Reaktion wurde in unterschiedlichen Lösungsmitteln, sowie ohne externes Lösungsmittel mit einem Überschuss Trimethylsilylcyanid durchgeführt. In thf und Trimethylsilylcyanid konnte das Produkt ebenfalls erfolgreich und in hohen Ausbeuten dargestellt werden. Lösungsversuche des Produkts in verschiedenen Lösungsmitteln wie Acetonitril, Aceton, Dichlormethan, Dimethylsulfoxid, Methanol, Pyridin und thf waren nicht erfolgreich.

5.3.3 Darstellung von Tetraphenylphosphonium-cyanid $[PPh_4]CN$ (3)



Tetraphenylphosphonium-cyanid wurde angelehnt an eine literaturbekannte Synthese dargestellt.^[44]

Tetraphenylphosphonium-chlorid (12.52 g, 33.4 mmol) und Kaliumcyanid (5.90 g, 90.6 mmol) werden in 40 ml Methanol gelöst. Der Ansatz wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach vollständigem Entfernen des Methanols im Vakuum werden 30 ml Acetonitril zum verbleibenden Rückstand hinzugegeben. Die erhaltene Suspension wird filtriert um eine gelbliche klare Lösung zu erhalten. Durch langsames Entfernen des Acetonitrils im Vakuum fällt ein farbloser Feststoff aus. Das Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird gestoppt, wenn noch etwa 2-3 ml des Lösungsmittels verbleiben. Dann werden 10 ml Toluol hinzugegeben und die erhaltene Suspension filtriert. Um die Ausbeute zu steigern kann die Suspension vor dem Filtrieren auch noch zusätzlich auf -40 °C abgekühlt werden. Der erhaltene weiße Feststoff wird gründlich mit Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet bis eine konstante Masse erreicht ist. Ausbeute: 10.80 g (29.6 mmol, 88 %).

Für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle können durch langsames abkühlen einer warmen gesättigten Acetonitril-Lösung erhalten werden.

Schmp. nicht beobachtet (Zersetzung beginnt bei ca. 220 °C). **CHN** ber. (gef.) in %: C 82.17 (81.06), H 5.52 (5.73), N 3.83 (3.86). **^{31}P -NMR** (CD_3CN , 121.5 MHz): δ = 22.91 (s). **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (CD_3CN , 125.8 MHz): δ = 119.1 (d, $^1J(^{13}C, ^{31}P)$ = 88 Hz), 4 *i*-C), 131.4 (d, $^2J(^{13}C, ^{31}P)$ = 13 Hz), 8 *o*-C), 135.8 (d, $^3J(^{13}C, ^{31}P)$ = 10 Hz), 8 *m*-C), 136.5 (d, $^4J(^{13}C, ^{31}P)$ = 3 Hz), 4 *p*-C), 165.9 (br, 1 CN)^l. **1H -NMR** (CD_3CN , 300.1 MHz): δ = 7.72 (m, 16 H, *o*-Ph, *m*-Ph), 7.92 (m, 4 H, *p*-Ph). **IR** (ATR, 32 scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3054 (w, br), 2047 (vw), 1584 (m), 1481 (m), 1434 (s), 1340 (vw), 1313 (w), 1277 (vw), 1182 (w), 1159 (vw), 1104 (vs), 1027 (w), 995 (m), 937 (vw), 857 (w), 764 (m), 719 (vs), 688 (vs), 615 (w). **Raman** (633 nm, 30 s, 4 scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3167 (1), 3144 (1), 3065 (5), 3051 (2), 2051 (3), 1587 (7), 1575 (2), 1184 (2), 1164 (1), 1107 (3), 1098 (4), 1029 (5), 1002 (10), 861 (1), 728 (1), 680 (3), 616 (2), 282 (2), 258 (4), 212 (2), 198 (2).

^{13}C -NMR Routine-Experimente waren nicht geeignet um CN zu detektieren. Mit einer erhöhten Scananzahl und ausreichend Probe konnte ein breites Signal detektiert werden, dessen chemische Verschiebung von 166 pm gut mit Literaturangaben übereinstimmt.^[46,47]

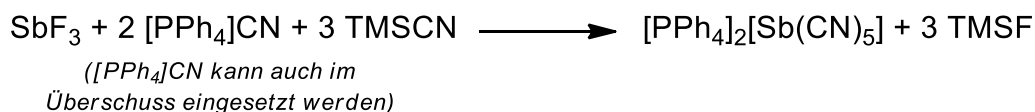
5.3.4 Darstellung von μ -Nitrido-bis(triphenylphosphan)-cyanid $[\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3]\text{CN}$ (4)



μ -Nitrido-bis(triphenylphosphan)-chlorid (10.11 g, 17.6 mmol) und Kaliumcyanid (3.92 g, 60.1 mmol) werden in 50 ml Methanol gelöst. Der Ansatz wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach vollständigem Entfernen des Methanols im Vakuum werden 30 ml Acetonitril zum verbleibenden Rückstand hinzugegeben. Die erhaltene Suspension wird filtriert um eine gelbliche klare Lösung zu erhalten. Durch langsames Entfernen des Acetonitrils im Vakuum fällt ein farbloser Feststoff aus. Das Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird gestoppt, wenn noch etwa 2-3 ml des Lösungsmittels verbleiben. Dann werden 10 ml Toluol hinzugegeben und die erhaltene Suspension filtriert. Um die Ausbeute zu steigern kann die Suspension vor dem Filtrieren auch noch zusätzlich auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt werden. Der erhaltene weiße Feststoff wird gründlich mit Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet bis eine konstante Masse erreicht ist. Ausbeute: 8.89 g (15.7 mmol, 89 %).

Schmp. nicht beobachtet (Zersetzung beginnt bei ca. $230\text{ }^\circ\text{C}$). **CHN** ber. (gef.) in %: C 78.71 (78.31), H 5.36 (5.49), N 4.96 (4.40). **^{31}P -NMR** (CD_3CN , 121.5 MHz): $\delta = 21.16$ (s). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (CD_3CN , 62.9 MHz): $\delta = 128.3$ (dd, $^1J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 108\text{ Hz}$, $^3J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 3\text{ Hz}$, 6 *i*-C), 130.5 (m, 12 *o*-C), 133.3 (m, 12 *m*-C), 134.7 (s, 6 *p*-C). **CN** nicht beobachtet. **^1H -NMR** (CD_3CN , 300.1 MHz): $\delta = 7.70\text{--}7.44$ (m, 30 H, Ph). **IR** (ATR, 32 scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3050$ (m, br), 2798 (w), 2050 (w), 1587 (m), 1481 (m), 1434 (s), 1327 (w), 1262 (vs), 1181 (m), 1111 (s), 1093 (m), 1052 (w), 996 (m), 846 (vw), 800 (w), 764 (w), 747 (m), 719 (vs), 688 (vs), 544 (w), 531 (s). **Raman** (633 nm, 15 s, 10 scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3176$ (1), 3146 (1), 3058 (4), 2057 (2), 1589 (6), 1576 (1), 1440 (1), 1315 (1), 1183 (1), 1162 (1), 1111 (3), 1028 (4), 1001 (10), 929 (1), 858 (1), 726 (1), 663 (2), 617 (3), 493 (1), 364 (1), 283 (1), 269 (2), 250 (2), 246 (1), 239 (2).

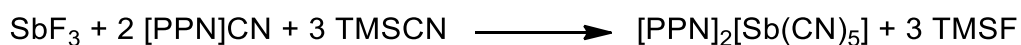
5.3.5 Darstellung von Bis(tetraphenylphosphonium)-pentacyanidoantimonat(III)
 $[PPh_4]_2[Sb(CN)_5]$ (**5**)



Antimon(III)-fluorid (0.705 g, 3.94 mmol) und Tetraphenylphosphonium-cyanid (4.353 g, 11.91 mmol) werden in 30 ml Acetonitril gelöst. Nach Zugabe von Trimethylsilylcyanid (1.19 g, 12.00 mmol) wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Eine Suspension mit gelblicher flüssiger Phase und etwas grauem feinverteiltem Pulver wird erhalten. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und 20 ml frisches Acetonitril hinzugegeben. Durch Filtration wird eine klare Lösung erhalten. Anschließend wird Lösungsmittel langsam entfernt, bis seine gesättigte Lösung erhalten wird, die dann mit 10 ml thf überschichtet wird. Über Nacht entstehen farblose nadelförmige Kristalle, sowie erneut graues feinverteiltes Pulver. Die Kristalle werden durch Filtration separiert und mit thf gewaschen. Anschließend werden die Kristalle im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 1.01 g (1.09 mmol, 28 %).

Schmp. nicht beobachtet (Zersetzung beginnt bei ca. 180 °C). **CHN** ber. (gef.) in %: C 68.40 (67.43), H 4.33 (4.49), N 7.53 (6.91). **^{31}P -NMR** (CD_3CN , 101.3 MHz): δ = 22.86 (s). **$^{13}C\{^1H\}$ -IG-NMR** (CD_3CN , 62.9 MHz, D1 = 60 s): δ = 119.0 (d, $^1J(^{13}C, ^{31}P)$ = 89 Hz), 12 *i*-C), 131.4 (d, $^2J(^{13}C, ^{31}P)$ = 13 Hz), 24 *o*-C), 135.7 (d, $^3J(^{13}C, ^{31}P)$ = 11 Hz), 24 *m*-C), 136.4 (d, $^4J(^{13}C, ^{31}P)$ = 3 Hz), 12 *p*-C), 139.0 (s, 5 CN). **1H -NMR** (CD_3CN , 250.1 MHz): δ = 7.74 (m, 32 H, *o*-Ph, *m*-Ph), 7.93 (m, 8 H, *p*-Ph). **IR** (ATR, 32 scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3057 (w), 1585 (m), 1482 (m), 1435 (s), 1313 (w), 1184 (w), 1153 (w), 1105 (s), 1027 (w), 996 (m), 859 (w), 760 (w), 750 (w), 719 (s), 686 (s), 612 (w). **Raman** (633 nm, D 0.3, 15 s, 30 acc): $\tilde{\nu}$ = 3173 (1), 3147 (1), 3071 (5), 3065 (6), 2176 (1), 2125 (3), 2118 (3), 2102 (2), 1588 (6), 1577 (1), 1441 (1), 1343 (1), 1231 (1), 1194 (1), 1164 (1), 1111 (2), 1100 (3), 1029 (7), 1001 (10), 865 (1), 723 (1), 681 (4), 616 (2), 494 (1), 430 (1), 368 (1), 283 (1), 256 (6), 199 (1).

5.3.6 Darstellung von *Bis*(μ -nitrido-bis(triphenylphosphan))-pentacyanidoantimonat(III) $[Ph_3PNPPh_3]_2[Sb(CN)_5]$ (**6**)

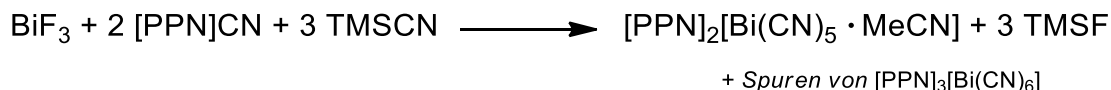


Antimon(III)-fluorid (0.126 g, 0.70 mmol) und μ -nitrido-bis(triphenylphosphan)-cyanid (0.783 g, 1.39 mmol) werden in 15 ml Acetonitril gelöst. Nach Zugabe von Trimethylsilylcyanid (0.20 g, 2.10 mmol) wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Eine Suspension mit gelblicher flüssiger Phase und etwas grauem feinverteiltem Pulver wird erhalten. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und 10 ml frisches Acetonitril hinzugegeben. Durch Filtration wird eine klare Lösung erhalten. Das Lösungsmittel wird langsam im Vakuum entfernt, bis leicht gelbliche Kristalle entstehen. Die überstehende Lösung wird mit einer Spritze entfernt und das Rohprodukt aus Acetonitril umkristallisiert. Anschließend wird das Produkt im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0.20 g (0.15 mmol, 22 %).

Schmp. nicht beobachtet (Zersetzung beginnt bei ca. 190 °C). **CHN** ber. (gef.) in %: C 69.59 (68.13), H 4.55 (4.55), N 7.38 (6.11).^[*] **^{31}P -NMR** (CD_3CN , 121.5 MHz): δ = 21.15 (s). **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (CD_3CN , 62.9 MHz): δ = 128.5 (dd, $^1J(^{13}C, ^{31}P)$ = 108 Hz, $^3J(^{13}C, ^{31}P)$ = 3 Hz, 6 *i*-C), 130.8 (m, 16 *o*-C), 133.6 (m, 16 *m*-C), 135.0 (s, 6 *p*-C). *CN* nicht beobachtet. **1H -NMR** (CD_3CN , 300.1 MHz): δ = 7.70-7.42 (m, 60 H, Ph). **IR** (ATR, 32 scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3054 (w), 1587 (m), 1482 (m), 1435 (s), 1286 (m), 1269 (m), 1181 (w), 1153 (w), 1110 (s), 1025 (w), 997 (m), 925 (w), 859 (w), 792 (w), 749 (m), 720 (vs), 670 (vs), 615 (w), 545 (s), 533 (vs). **Raman** (633 nm, D 0.3, 10 s, 40 acc): $\tilde{\nu}$ = 3060 (4), 2178 (1), 2126 (1), 2110 (1), 1588 (6), 1574 (2), 1110 (4), 1026 (5), 1002 (10), 727 (1), 664 (4), 615 (3), 488 (1), 439 (1), 362 (1), 267 (1), 234 (2), 196 (1), 179 (1).

^[*] Die Elementaranalyse legt nahe, dass die gemessene Probe durch Neben- oder Zersetzungsprodukte verunreinigt ist. Es war nicht möglich die Elementaranalyse unter strikt inerten Bedingungen durchzuführen und es ist bekannt, dass Spuren von Feuchtigkeit zur Zersetzung des Produktes führen.

5.3.7 Darstellung von Bis(μ -nitrido-bis(triphenylphosphan))-pentacyanidobismutat(III) $[\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3]_2[\text{Bi}(\text{CN})_5] \cdot \text{MeCN}$ (**7** · MeCN) und Tris(μ -nitrido-bis(triphenylphosphan))-hexacyanidobismutat(III) $[\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3]_3[\text{Bi}(\text{CN})_6]$ (**8**)



Bismut(III)-fluorid (0.436 g, 1.64 mmol) und μ -Nitrido-bis(triphenylphosphan)-cyanid (1.829 g, 3.23 mmol) werden in 15 ml Acetonitril gelöst. Nach Zugabe von Trimethylsilylcyanid (0.54 g, 5.45 mmol) wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Eine Suspension mit bräunlicher flüssiger Phase und grauem feinverteiltem Pulver wird erhalten. Durch Filtration wird eine klare Lösung erhalten. Das Lösungsmittel wird im Vakuum langsam entfernt, bis eine gesättigte Lösung erhalten wird, die dann mit 20 ml Toluol überschichtet wird. Nach einigen Stunden entstehen beigefarbene Kristalle sowie weiteres graues feinverteiltes Pulver. Die Kristalle werden durch Filtration isoliert, mit thf gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Unter einem Polarisationsmikroskop konnten zwei verschiedene Sorten Kristalle beobachtet werden: Der überwiegende Teil der Kristalle ist nadelig und beigefarben, welche sich als $[\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3]_2[\text{Bi}(\text{CN})_5] \cdot \text{MeCN}$ (**7** · MeCN) herausstellten. Daneben lagen einige blockartige farblose Kristalle der Formel $[\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3]_3[\text{Bi}(\text{CN})_6]$ (**8**) vor. Ausbeute (gesamt): 0.73 g (0.50 mmol, 31 %).

Die erhaltene Menge $[\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3]_3[\text{Bi}(\text{CN})_6]$ war nur ausreichend für ein RAMAN-Spektrum, weitere analytische Methoden konnten nicht durchgeführt werden. Spätere Ansätze, in denen versucht wurde $[\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3]_3[\text{Bi}(\text{CN})_6]$ (**8**) rein zu isolieren, indem drei Äquivalente μ -Nitrido-bis(triphenylphosphan)-cyanid als Ausgangsstoff eingesetzt wurden, waren nicht erfolgreich.

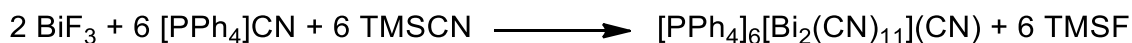
In einem einzigen Fall, als nur ein Äquivalent μ -Nitrido-bis(triphenylphosphan)-cyanid als Edukt verwendet wurde, konnten einige wenige Kristalle durch Überschichten einer gesättigten Lösung mit Toluol erhalten werden. Die Kristalle wurden schnell in perfluoriertem Öl für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse präpariert. Diese Kristalle stellten sich als $[\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3]_2[\text{Bi}(\text{CN})_5]$ (**7**, ohne zusätzliches Lösungsmittelmolekül wie in **7** · MeCN) heraus.

Nach aufsetzen und vermessen der Kristalle war nur noch wenig Probe übrig, welche zudem bereits Anzeichen von Zersetzung aufzeigte. Daher konnte keine zusätzlichen analytischen Methoden zur Strukturaufklärung durchgeführt werden.

7 • MeCN: CHN ber. (gef.) in %: C 65.11 (64.37), H 4.36 (4.27), N 7.69 (7.57). **³¹P-NMR** (CD₃CN, 121.5 MHz): δ = 21.24 (s). **¹³C{¹H}-NMR** (CD₃CN, 62.9 MHz): δ = 128.2 (dd, $^1J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 108$ Hz, $^3J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 3$ Hz, 6 *i*-C), 130.5 (m, 16 *o*-C), 133.3 (m, 16 *m*-C), 134.7 (s, 6 *p*-C). *CN nicht beobachtet*. **¹H-NMR** (CD₃CN, 300.1 MHz): δ = 7.71-7.44 (m, 60 H, Ph). **IR** (ATR, 32 scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3055 (m, br), 2245 (w), 1587 (m), 1481 (m), 1433 (s), 1327 (w), 1279 (m), 1240 (vs), 1180 (m), 1113 (vs), 1070 (w), 1016 (m), 997 (s), 930 (vw), 852 (w), 795 (m), 752 (m), 742 (m), 721 (vs), 690 (vs), 663 (m), 615 (w), 548 (m), 532 (s). **Raman** (633 nm, D 0.6, 20 s, 20 acc): $\tilde{\nu}$ = 3148 (1), 3060 (4), 2940 (1), 2247 (1), 2173 (1), 2119 (2), 2102 (1), 1590 (5), 1576 (1), 1481 (1), 1437 (1), 1369 (1), 1338 (1), 1183 (1), 1162 (1), 1110 (3), 1030 (4), 1001 (10), 931 (1), 855 (1), 796 (1), 727 (1), 665 (3), 617 (2), 550 (1), 489 (1), 390 (1), 365 (1), 268 (1), 234 (3), 195 (1).

8: Raman (633 nm, D 0, 5 s, 25 acc): $\tilde{\nu}$ = 3060 (4), 2109 (1, *br*), 1589 (5), 1576 (1), 1437 (1), 1342 (1), 1233 (1), 1163 (1), 1111 (4), 1027 (5), 1001 (10), 855 (1), 806(1), 664 (3), 617 (3), 548 (1), 491 (1), 359 (1), 308 (1), 266 (2), 237 (2), 171 (6).

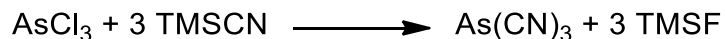
5.3.8 Darstellung von Hexakis(tetraphenylphosphonium)-undecacyanidodibismutat(III)-cyanid $[PPh_4]_6[Bi_2(CN)_{11}](CN)$ (**9**)



Bismut(III)-fluorid (0.702 g, 2.64 mmol) und Tetraphenylphosphonium-cyanid (2.888 g, 7.90 mmol) werden in 30 ml Acetonitril gelöst. Nach Zugabe von Trimethylsilylcyanid (0.79 g, 7.96 mmol) wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Eine Suspension mit gelblicher flüssiger Phase und etwas grauem feinverteiltem Pulver wird erhalten. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und 15 ml frisches Acetonitril hinzugegeben. Durch Filtration wird eine klare Lösung erhalten. Das Lösungsmittel wird im Vakuum langsam entfernt, bis eine gesättigte Lösung erhalten wird, die dann mit 30 ml thf überschichtet wird. Über Nacht entstehen farblose nadelförmige Kristalle, sowie erneut graues feinverteiltes Pulver. Die Kristalle werden durch Filtration separiert und mit Toluol gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0.58 g (0.21 mmol, 16 %).

Schmp. nicht beobachtet (Zersetzung beginnt bei ca. 170 °C). **CHN** ber. (gef.) in %: C 67.73 (67.09), H 4.37 (4.46), N 6.08 (6.54). **^{31}P -NMR** (CD_3CN , 101.3 MHz): δ = 22.82 (s). **$^{13}C\{^1H\}$ -IG-NMR** (CD_3CN , 62.9 MHz, D1 = 60 s): δ = 119.0 (d, $^1J(^{13}C, ^{31}P)$ = 89 Hz), 24 *i*-C), 131.4 (d, $^2J(^{13}C, ^{31}P)$ = 13 Hz), 48 *o*-C), 135.7 (d, $^3J(^{13}C, ^{31}P)$ = 11 Hz), 48 *m*-C), 136.4 (d, $^4J(^{13}C, ^{31}P)$ = 3 Hz), 24 *p*-C), 147.9 (s, br, 11 CN). **1H -NMR** (CD_3CN , 250.1 MHz): δ = 7.74 (m, 96 H, *o*-Ph, *m*-Ph), 7.93 (m, 24 H, *p*-Ph). **IR** (ATR, 32 scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3057 (w), 1584 (m), 1481 (m), 1435 (s), 1317 (w), 1183 (w), 1104 (s), 1027 (w), 995 (m), 773 (w), 755 (m), 720 (s), 685 (s), 615 (w). **Raman** (633 nm, D 1, 60 s, 4 acc): $\tilde{\nu}$ = 3144 (1), 3068 (1), 2115 (2), 2107 (1), 2048 (1), 1588 (4), 1576 (1), 1440 (1), 1347 (1), 1235 (1), 1100 (3), 1030 (5), 1003 (10), 951 (1), 729 (1), 680 (3), 617 (2), 412 (1), 366 (1), 295 (1), 246 (3), 208 (2).

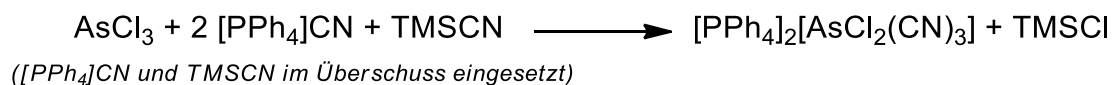
5.3.9 Darstellung von Arsen(III)-cyanid $\text{As}(\text{CN})_3$ (**10**)



Arsen(III)-chlorid (10.80 g, 59.6 mmol) und Trimethylsilylcyanid (19.03 g, 191.9 mmol) werden ohne zusätzliches Lösungsmittel über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Eine weiße Suspension wird erhalten. Anschließend werden flüchtige Bestandteile im Vakuum bei ca. 50 °C entfernt. Ein weißer Feststoff wird erhalten, der zweimal mit warmem *n*-Hexan gewaschen wird. Anschließend wird das Produkt im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 8.14 g (53.2 mmol, 89 %).

Schmp. (DSC, Onset, 5 K/min) *nicht beobachtet* (Zersetzung beginnt bei 219 °C). **CHN** ber. (gef.) in %: C 23.55 (23.34), H 0.00 (0.00), N 27.47 (27.33). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (CD_3CN , 75.5 MHz): δ = 114.8 (s, 3 CN). **IR** (ATR, 32 scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2208 (m), 2199 (s), 2161 (w), 1254 (w, br), 807 (vs), 685 (w), 573 (m). **Raman** (633 nm, 5 s, 20 scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2208 (7), 2198 (9), 570 (1), 470 (3), 451 (10), 412 (8), 367 (1), 364 (1), 281 (1), 141 (9), 122 (8), 110 (10).

5.3.10 Darstellung von Bis(tetraphenylphosphonium)-dichloridotricyanidoarsenat(III)
 $[PPh_4]_2[AsCl_2(CN)_3]$ (**II**)

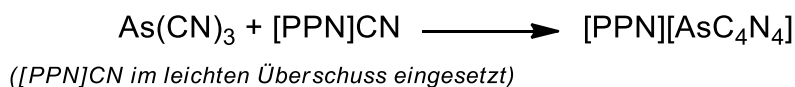


Arsen(III)-chlorid (0.1230 g, 0.68 mmol) gelöst in 10 ml Acetonitril wird langsam zu einer Lösung von Tetraphenylphosphonium-cyanid (0.7433 g, 2.03 mmol) in 10 ml Acetonitril gegeben. Nach Zugabe von Trimethylsilylcyanid (0.233 g, 2.35 mmol) wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Eine klare gelbliche Lösung wird erhalten. Das Lösungsmittel wird im Vakuum langsam entfernt, bis eine gesättigte Lösung erhalten wird, die dann mit 15 ml Toluol überschichtet wird. Über Nacht entstehen farblose nadelförmige Kristalle. Die Kristalle werden durch Filtration separiert und mit Toluol gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0.219 g (0.24 mmol, 36 %).

Versuche das Reaktionsprodukt durch Reaktion mit Cyanierungsmitteln wie Kaliumcyanid oder Trimethylsilylcyanid erneut umzusetzen, um $[As(CN)_4Cl]^{2-}$ oder sogar $[As(CN)_5]^{2-}$ zu erhalten, waren nicht erfolgreich.

Schmp. (DSC, Onset, 10 K/min) *nicht beobachtet* (Zersetzung beginnt bei 193 °C). **CHN** ber. (gef.) in %: C 67.86 (66.71), H 4.47 (4.37), N 4.66 (4.42). **^{31}P -NMR** (CD_3CN , 121.5 MHz): $\delta = 22.87$ (s). **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (CD_3CN , 75.5 MHz): $\delta = 119.4$ (d, $^1J(^{13}C, ^{31}P) = 88$ Hz), 4 *i*-C), 131.7 (d, $^2J(^{13}C, ^{31}P) = 13$ Hz), 8 *o*-C), 136.1 (d, $^3J(^{13}C, ^{31}P) = 10$ Hz), 8 *m*-C), 136.7 (d, $^4J(^{13}C, ^{31}P) = 3$ Hz), 4 *p*-C). *CN nicht beobachtet*. **1H -NMR** (CD_3CN , 300.1 MHz): $\delta = 7.75$ (m, 16 H, *o*-Ph, *m*-Ph), 7.95 (m, 4 H, *p*-Ph). **IR** (ATR, 32 scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3082$ (vw), 3053 (w), 2186 (vw), 2154 (w), 2046 (w, br), 1585 (m), 1483 (m), 1434 (s), 1337 (vw), 1314 (m), 1233 (w), 1185 (w), 1105 (vs), 1026 (w), 994 (m), 935 (vw), 856 (w), 762 (m), 720 (vs), 687 (vs), 615 (w). **Raman** (633 nm, 20 s, 20 scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3174$ (1), 3146 (1), 3063 (5), 2203 (1), 2190 (1), 2156 (2), 1588 (7), 1576 (1), 1443 (1), 1343 (1), 1189 (1), 1167 (1), 1100 (3), 1030 (5), 1002 (10), 808 (2), 748 (1), 682 (3), 617 (2), 478 (1), 432 (2), 415 (2), 361 (2), 289 (1), 255 (3), 200 (3).

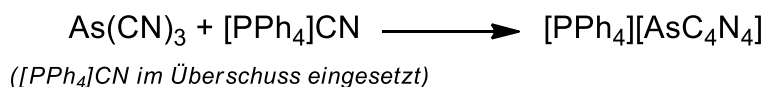
5.3.11 Darstellung von μ -Nitrido-bis(triphenylphosphan)-4,5-dicyano-1,3,2-diazarsolid [PPN][AsC₄N₄] (**12**)



Arsen(III)-cyanid (1.113 g, 7.28 mmol) gelöst in 10 ml Acetonitril wird langsam zu einer Lösung von μ -Nitrido-bis(triphenylphosphan)-cyanid (5.071 g, 8.98 mmol, ca. 1.25 Äq.) in 20 ml Acetonitril gegeben. Die Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Eine klare gelbliche Lösung wird erhalten. Das Produkt wird durch fraktionierte Kristallisation erhalten. Die Reinheit der Fraktionen kann durch Elementaranalyse bestimmt werden. Die Fraktionen mit einer maximalen Abweichung von 2 Prozentpunkten werden gesammelt und aus Acetonitril umkristallisiert. Nach Trocknen im Vakuum wird das Produkt als farbloser Feststoff erhalten. Ausbeute: 3.48 g (4.85 mmol, 67 %).

Schmp. (DSC, Onset, 5 K/min) 151 °C. **CHN** ber. (gef.) in %: C 66.95 (66.91), H 4.21 (4.06), N 9.76 (10.10). **³¹P-NMR** (CD₃CN, 121.5 MHz): δ = 21.25 (s). **¹³C{¹H}-NMR** (CD₃CN, 62.9 MHz): δ = 119.5 (s, 2 C_{CN}), 128.8 (dd, $^1J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 108$ Hz, $^3J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 3$ Hz, 6 *i*-C), 130.3 (s, 2 C_{Ring}), 131.0 (m, 12 *o*-C), 133.8 (m, 12 *m*-C), 135.2 (s, 6 *p*-C). **¹H-NMR** (CD₃CN, 250.1 MHz): δ = 7.64-7.35 (m, 30 H, Ph). **IR** (ATR, 32 scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3051 (w, br), 2213 (w), 2201 (s), 1588 (m), 1483 (m), 1437 (s), 1341 (m), 1284 (s), 1264 (s, br), 1183 (m), 1113 (s), 1074 (m), 997 (s), 797 (m), 748 (s), 720 (vs), 689 (vs), 600 (m), 548 (vs), 431 (vs). **Raman** (633 nm, 10 s, 10 scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3175 (1), 3143 (1), 3076 (1), 3060 (3), 2253 (1), 2218 (2), 2204 (2), 1590 (3), 1575 (1), 1487 (1), 1440 (1), 1354 (5), 1344 (2), 1292 (1), 1165 (1), 1109 (2), 1028 (4), 1001 (9), 848 (1), 793 (2), 714 (1), 707 (1), 702 (1), 664 (3), 615 (2), 552 (1), 491 (1), 386 (1), 361 (1), 268 (2), 249 (1), 234 (1), 222 (1), 174 (1), 106 (10). **MS** (ESI⁻-TOF): ber. (gef.) 178.93444 (178.93384).

5.3.12 Darstellung von Tetraphenylphosphonium-4,5-dicyano-1,3,2-diazarsolid
[PPh₄][AsC₄N₄] (**13**)

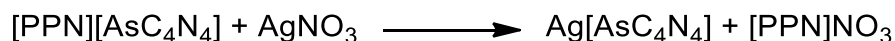


Arsen(III)-cyanid (0.2731 g, 1.79 mmol) gelöst in 5 ml Acetonitril wird langsam zu einer Lösung von Tetraphenylphosphonium-cyanid (5.071 g, 3.57 mmol) in 7 ml Acetonitril gegeben. Die Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Eine klare gelbliche Lösung wird erhalten. Das Lösungsmittel wird im Vakuum langsam entfernt, bis leicht gelbliche Kristalle entstehen. Die Kristalle werden durch Filtration isoliert und aus warmem Acetonitril umkristallisiert. Nach dem Umkristallisieren werden (immer noch leicht gelbliche) Kristalle erhalten. Ausbeute: 0.17 g (0.33 mmol, 19 %).

Anmerkung: Wenn nur ein Äquivalent Tetraphenylphosphonium-cyanid eingesetzt wird, wird die Entstehung einer intensiv braunen Lösung beobachtet, was auf unerwünschte Nebenreaktionen wie Oligo- oder Polymerisierungen hindeutet. Da keine geeignete Methode gefunden wurde um das gewünschte Produkt von diesen Nebenprodukten mit wenig Aufwand zu trennen, wird der Einsatz von zwei Äquivalenten Tetraphenylphosphonium-cyanid empfohlen, der zu deutlich weniger Nebenreaktionen führt.

Schmp. (DSC, Onset, 5 K/min) 144 °C. **CHN** ber. (gef.) in %: C 64.88 (63.51), H 3.89 (3.82), N 10.81 (10.33). **³¹P-NMR** (CD₃CN, 121.5 MHz): δ = 22.68 (s). **¹³C{¹H}-NMR** (CD₃CN, 75.5 MHz): δ = 119.2 (s, 2 C_{CN}), 119.4 (d, $^1J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P})$ = 88 Hz), 4 *i*-C), 130.0 (s, 2 C_{Ring}), 131.7 (d, $^2J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P})$ = 13 Hz), 8 *o*-C), 136.0 (d, $^3J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P})$ = 10 Hz), 8 *m*-C), 136.7 (d, $^4J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P})$ = 3 Hz), 4 *p*-C). **¹H-NMR** (CD₃CN, 300.1 MHz): δ = 7.74 (m, 16 H, *o*-Ph, *m*-Ph), 7.93 (m, 4 H, *p*-Ph). **IR** (ATR, 32 scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3051 (w), 3007 (w), 2214 (w), 2200 (s), 1613 (w), 1586 (m), 1484 (s), 1433 (vs), 1336 (s), 1187 (w), 1161 (w), 1106 (vs), 1031 (w), 994 (m), 922 (w), 859 (w), 837 (w), 754 (s), 720 (vs), 685 (vs), 599 (s). **Raman** (633 nm, 10 s, 10 scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3140 (1), 3080 (1), 3070 (2), 3058 (3), 3038 (1), 2959 (1), 2212 (3), 2200 (2), 1582 (3), 1573 (1), 1430 (1), 1351 (8), 1185 (1), 1159 (1), 1108 (1), 1104 (1), 1094 (4), 1024 (4), 996 (10), 852 (1), 789 (2), 722 (1), 702 (2), 695 (3), 675 (2), 611 (2), 437 (1), 381 (1), 287 (1), 261 (1), 254 (2), 250 (2), 241 (2), 199 (1), 152 (6).

5.3.13 Darstellung von Silber-4,5-dicyano-1,3,2-diazarsolid $\text{Ag}[\text{AsC}_4\text{N}_4]$ (**14**)



Silbernitrat (0.148 g, 1.06 mmol) wird zu μ -Nitrido-bis(triphenylphosphan)-4,5-dicyano-1,3,2-diazarsolid (0.627 g, 0.87 mmol) gelöst in 10 ml Acetonitril gegeben. Sofort fällt ein intensiv gelber Niederschlag aus. Nach 30-minütigem Rühren bei Raumtemperatur wird die Suspension filtriert und der Filterkuchen dreimal mit Acetonitril gewaschen. Anschließend wird das Produkt im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0.223 g (0.83 mmol, 95 %).

Schmp. (DSC, Onset, 5 K/min) *nicht beobachtet* (Zersetzung beginnt bei 159 °C). **CHN** ber. (gef.) in %: C 16.75 (16.67), H 0.00 (0.00), N 19.53 (18.98). **IR** (ATR, 32 scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2215 (s), 1360 (vs), 1300 (m), 1240 (w), 1107 (m), 980 (w), 863 (vw), 820 (vw), 749 (s), 637 (s), 540 (m). **Raman** (633 nm, 5 s, 10 scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2219 (10), 1376 (7), 1366 (5), 1298 (4), 817 (9), 747 (1), 700 (2), 541 (1), 407 (2), 396 (7), 182 (1), 163 (3), 106 (1).

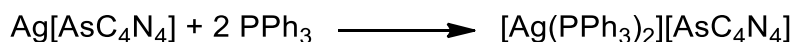
(Die Verbindung zeigt keine merkliche Löslichkeit in den meisten getesteten Lösungsmitteln. Selbst in Dimethylsulfoxid ist die Löslichkeit nur sehr gering, sodass es nicht möglich war ein aussagekräftiges NMR-Spektrum aufzunehmen.)

5.3.14 Darstellung von Silber-4,5-dicyano-1,3,2-diazarsolid $\text{Ag}[\text{AsC}_4\text{N}_4] \cdot \text{dmsO}$ (**14** · dmsO)

Eine kleine Probe Silber-4,5-dicyano-1,3,2-diazarsolid (etwa 50 mg) wird mit 5 ml dmsO versetzt und anschließend filtriert. Eine klare schwach gelbe Lösung wird erhalten. Die Lösung wird in einem warmen Wasserbad (50-60 °C) langsam eingeengt. Nach einiger Zeit bilden sich kleine gelbe Kristalle, die per Röntgeneinkristallstrukturanalyse vermessen wurden. Der Datensatz war nicht ausreichend gut für eine vollständige Diskussion der Struktur, aber die Konnektivität konnte aufgeklärt werden.

Es wurde nicht genug Probe für weitere analytische Methoden erhalten.

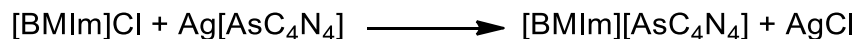
5.3.15 Darstellung von Bis(triphenylphosphan)silber(I)-4,5-dicyano-1,3,2-diazarsolid
 $[Ag(PPh_3)_2][AsC_4N_4]$ (**15**)



Triphenylphosphan (0.2626 g, 1.00 mmol) und Silber-4,5-dicyano-1,3,2-diazarsolid (0.1436 g, 0.50 mmol) werden mit 15 ml Acetonitril versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach wenigen Minuten rühren liegt eine klare gelblich gefärbte Lösung vor. Nach ein paar Stunden wurde nicht mehr gerührt und die Reaktionslösung über Nacht ruhig stehengelassen. Es bilden sich nadelförmige farblose Kristalle sowie etwas grauer Feststoff. Die Kristalle wurden durch Filtration isoliert und mit Toluol gewaschen. Anschließend wird aus ca. 60 °C warmem Acetonitril umkristallisiert. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur bildeten sich erneut nadelartige farblose Kristalle. Durch Abkühlen auf -40 °C fällt weitere kristalline Substanz aus, die dann durch Filtration isoliert wird. Die Kristalle werden mit Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0.238 g (0.29 g mmol, 59 %).

Schmp. (DSC, Onset, 5 K/min) *nicht beobachtet* (Zersetzung beginnt bei 183 °C). **CHN** ber. (gef.) in %: C 59.21 (58.60), H 3.73 (3.71), N 6.90 (7.00). **³¹P-NMR** (CDCl₃, 101.3 MHz): δ = 10.40 (s). **¹³C{¹H}-NMR** (CDCl₃, 62.9 MHz): δ = 129.1 (d, $^1J(^{13}C, ^{31}P) = 16$ Hz), 2 *i*-C), 130.7 (s, 2 *p*-C), 131.1 (d, $^2J(^{13}C, ^{31}P) = 29$ Hz), 2 *o*-C), 133.7 (d, $^3J(^{13}C, ^{31}P) = 10$ Hz), 2 *m*-C). **¹H-NMR** (CDCl₃, 250.1 MHz): δ = 7.23 (m, 24 H, *o*-Ph, *m*-Ph), 7.35 (m, 6 H, *p*-Ph). **IR** (ATR, 32 scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3047 (w, br), 2997 (vw), 2209 (m, br), 1582 (w), 1479 (m), 1433 (s), 1339 (m, br), 1181 (w), 1157 (w), 1093 (s), 1070 (vw), 1026 (m), 997 (m), 918 (w), 847 (w), 741 (vs), 707 (m), 691 (vs), 613 (s). **Raman** (633 nm, 20 s, 25 scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3141 (1), 3056 (2), 3005 (1), 2212 (5), 1585 (4), 1572 (1), 1435 (1), 1382 (4), 1346 (1), 1285 (1), 1155 (1), 1095 (3), 1025 (3), 997 (10), 984 (1), 919 (1), 804 (3), 727 (1), 701 (1), 683 (1), 615 (2), 519 (1), 489 (1), 420 (1), 388 (4), 307 (1), 249 (2), 212 (1), 152 (3).

5.3.16 Darstellung von 1-Butyl-3-methylimidazolium-1,3,2-diazarsolid [BMIm][AsC₄N₄] (16)

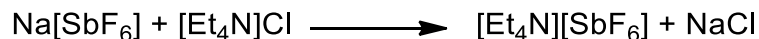


Eine Lösung von 1-Butyl-3-methylimidazolium-chlorid (0.124 g, 0.71 mmol) in 3 ml Acetonitril wird tropfenweise zu einer Suspension von Silber-4,5-dicyano-1,3,2-diazarsolid (0.203 g, 0.71 mmol) in 3 ml Acetonitril gegeben. Die Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Es bildet sich etwas unlöslicher farbloser Feststoff, der durch Filtration entfernt wird. Anschließend wird die klare gelbliche Lösung im Vakuum getrocknet. Ein braunes zähflüssiges Öl wird erhalten. Ausbeute: 0.188 g (0.59 mmol, 83 %).

Mp. –62 °C (DSC, Onset, 10 K/min) **CHN** ber. (gef.) in %: C 45.29 (44.00), H 4.75 (4.46), N 26.41 (25.32). **¹³C{¹H}-NMR** (CD₃CN, 75.5 MHz): δ = 13.7 (s, CH₂CH₂CH₂CH₃), 20.0 (s, CH₂CH₂CH₂CH₃), 32.7 (s, CH₂CH₂CH₂CH₃), 37.0 (s, CH₃), 50.4 (s, CH₂CH₂CH₂CH₃), 118.9 (s, 2 C_{Anion}), 123.4 (s, (Bu)N-CH-CH-N(Me)), 124.8 (s, (Bu)N-CH-CH-N(Me)), 129.8 (s, 2 C_{Anion}), 137.0 (s, N-CH-N). **¹H-NMR** (CD₃CN, 300.1 MHz): δ = 8.44 (s, 1 H, N-CH-N), 7.35 (m, 2 H, (Bu)N-CH-CH-N(Me)), 4.12 (t, ³J(¹H,¹H) = 8 Hz, 2 H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 3.82 (s, 3 H, CH₃), 1.80 (m, 2 H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.32 (sext., ³J(¹H,¹H) = 7 Hz, 2 H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 0.93 (t, ³J(¹H,¹H) = 7 Hz, 3 H, CH₂CH₂CH₂CH₃). **IR** (ATR, 32 scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3147 (m), 3110 (m), 2959 (s), 2933 (m), 2872 (m), 2202 (vs), 2152 (w), 1612 (m), 1566 (s), 1462 (m), 1366 (m), 1338 (vs), 1257 (m), 1165 (vs), 1106 (m), 1021 (w), 804 (s).

(Es wurde versucht ein RAMAN-Spektrum der Verbindung zu erhalten, aber obwohl verschiedene Laser und Zoom-Stufen verwendet wurden, war es nicht möglich ein brauchbares Spektrum zu aufzunehmen.)

5.3.17 Darstellung von Tetraethylammonium-hexafluoridoantimonat $[Et_4N][SbF_6]$



Tetraethylammonium-chlorid (1.76 g, 10.62 mmol) und Natrium-hexafluoridoantimonat (2.76 g, 10.67 mmol) werden in einem Kolben vorgelegt und anschließend mit 20 ml Dichlormethan versetzt. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt. Ein farbloser Feststoff fällt aus, der über eine Fritte abgetrennt wird. Das erhaltene klare Filtrat wird im Vakuum getrocknet, bis das Lösungsmittel vollständig entfernt ist und das Produkt als farbloser Feststoff anfällt. Das Produkt wird mit Hexan gewaschen und anschließend getrocknet. Ausbeute: 3.21 g (8.77 mmol, 83 %).

Mp. 325 °C (DSC, Onset, 10 K/min) **CHN** ber. (gef.) in %: C 26.25 (26.81), H 5.51 (5.22), N 3.83 (3.38). **^{19}F -NMR** (CD_2Cl_2 , 282.4 MHz): $\delta = -124.4$ (m, $^1J(^{19}F, ^{121}Sb) = 1955$ Hz, $^1J(^{19}F, ^{123}Sb) = 1061$ Hz, 6 F). **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (CD_2Cl_2 , 75.5 MHz): $\delta = 7.7$ (s, 4 C, CH_3), 53.1 (t, $^1J(^{13}C, ^{14}N) = 3$ Hz), 4 C, CH_2). **1H -NMR** (CD_2Cl_2 , 300.1 MHz): $\delta = 1.32$ (tt, $^3J(^1H, ^1H) = 7$ Hz, $^4J(^{14}N, ^1H) = 2$ Hz, 12 H, CH_3), 3.21 (q, $^3J(^1H, ^1H) = 7$ Hz, 8 H, CH_2).

5.3.18 Darstellung von Tetrabutylammonium-hexafluoridoantimonat $[nBu_4N][SbF_6]$

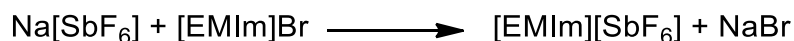


Tetrabutylammonium-chlorid (1.788 g, 6.43 mmol) und Natrium-hexafluoridoantimonat (1.668 g, 6.44 mmol) werden in einem Kolben vorgelegt und anschließend mit 12 ml Dichlormethan versetzt. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt. Ein farbloser Feststoff fällt aus, der über eine Fritte abgetrennt wird. Das erhaltene klare Filtrat wird im Vakuum getrocknet, bis das Lösungsmittel vollständig entfernt ist und das Produkt als farbloser Feststoff anfällt. Das Produkt wird mit Hexan gewaschen und anschließend getrocknet. Ausbeute: 2.43 g (5.08 mmol, 79 %).

Mp. 233 °C (DSC, Onset, 5 K/min) **CHN** ber. (gef.) in %: C 40.19 (40.04), H 7.59 (7.37), N 2.93 (2.72). **^{19}F -NMR** (CD_3CN , 282.4 MHz): $\delta = -123.9$ (m, $^1J(^{19}F, ^{121}Sb) = 1940$ Hz, $^1J(^{19}F, ^{123}Sb) = 1051$ Hz, 6 F). **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (CD_3CN , 75.5 MHz): $\delta = 13.86$ (s, 4 C, $NCH_2CH_2CH_2CH_3$), 20.42 (s, 4 C, $NCH_2CH_2CH_2CH_3$), 24.41 (s, 4 C, $NCH_2CH_2CH_2CH_3$),

59.47 (t, $^1J(^{13}\text{C}, ^{14}\text{N}) = 3 \text{ Hz}$), 4 C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). **$^1\text{H-NMR}$** (CD_3CN , 300.1 MHz): $\delta = 0.97$ (t, 12 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.35 (m, 8 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.60 (m, 8 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.08 (m, 8 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$).

5.3.19 Darstellung von 1-Ethyl-3-methylimidazolium-hexafluoroantimonat $[\text{EMIm}][\text{SbF}_6]$



1-Ethyl-3-methylimidazolium-bromid (2.538 g, 13.28 mmol) und Natriumhexafluoroantimonat (3.432 g, 13.26 mmol) werden in einem Kolben vorgelegt und anschließend mit 12 ml Dichlormethan versetzt. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt. Ein farbloser Feststoff fällt aus, der über eine Fritte abgetrennt wird. Das erhaltene klare Filtrat wird im Vakuum getrocknet, bis das Lösungsmittel vollständig entfernt ist und das Produkt als farbloser Feststoff anfällt. Das Produkt wird mit Hexan gewaschen und anschließend getrocknet. Ausbeute: 4.09 g (11.80 mmol, 89 %).

Mp. 0.5 °C (DSC, Onset, 2 K/min). **CHN** ber. (gef.) in %: C 20.77 (21.38), H 3.20 (3.15), N 8.08 (8.08). **IR** (ATR, 32 scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3171$ (w), 3125 (vw), 2991 (vw), 1604 (w), 1573 (m), 1454 (w), 1431 (vw), 1392 (vw), 1392 (vw), 1336 (m), 1167 (s), 1111 (vw), 1090 (vw), 1032 (vw), 960 (vw), 842 (m), 748 (m), 702 (w), 647 (vs), 621 (s), 571 (w).

5.3.20 Darstellung von Trityl-hexafluoroantimonat $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{SbF}_6]$



Trityl-hexafluoroantimonat wurde angelehnt an eine literaturbekannte Synthese aus dem Arbeitskreis dargestellt.^[81]

Frisch sublimiertes Trityl-chlorid (0.977 g, 3.70 mmol) und Silber-hexafluoroantimonat (1.287 g, 3.74 mmol) werden in einem Kolben vorgelegt und anschließend mit 15 ml Acetonitril versetzt. Sofort fällt ein farbloser Feststoff aus und die überstehende Lösung färbt sich gelblich. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt. Über eine Fritte wird der ausgefallene Feststoff abgetrennt. Das erhaltene intensiv gelbe Filtrat wird im Vakuum getrocknet, bis das

Lösungsmittel vollständig entfernt ist. Anschließend wird der Rückstand mit Hexan gewaschen und anschließend in einem warmen (60 °C) getrocknet. Ausbeute: 1.40 g (2.92 mmol, 79 %).

Mp. 208 °C (DSC, Onset, 10 K/min) **CHN** ber. (gef.) in %: C 47.64 (46.57), H 3.16 (3.00), N 0.00 (0.00). **¹³C{¹H}-NMR** (CD₂Cl₂, 62.9 MHz): δ = 131.1 (s, 6 C, C_{meta}), 140.4 (s, 3 C, C_{ipso}), 143.2 (s, 6 C, C_{meta}), 143.9 (s, 3 C, C_{para}), 211.4 (s, 1 C, CPh₃). **¹H-NMR** (CD₂Cl₂, 300.1 MHz): δ = 7.74 (d, 6 H, *o*-CH), 7.91 (t, 6 H, *m*-CH), 8.31 (t, 3 H, *p*-CH). **IR** (ATR, 32 scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 1583 (s), 1562 (w), 1483 (m), 1358 (s), 1295 (s), 1186 (s), 1166 (m), 1089 (vw), 1030 (m), 996 (m), 980 (w), 952 (vw), 949 (vw), 916 (w), 842 (w), 806 (m).

5.3.21 Darstellung von 1-Butyl-3-methylimidazolium-tricyanmethanid [BMIm][TCM]



Natrium-tricyanmethanid (5.65 g, 5.00 mmol) wird in einem Kolben vorgelegt und anschließend eine Lösung von 1-Butyl-3-methylimidazolium-chlorid (8.75 g, 5.00 mmol) in 30 ml Wasser hinzugegeben. Die klare Reaktionslösung wird über Nacht gerührt. Aus dem entstandenen Zweiphasengemisch wird das Produkt durch dreimalige Zugabe von 50 ml Dichlormethan und anschließendes durchmischen im Schütteltrichter extrahiert. Die gesammelten Dichlormethan-Phasen werden anschließend im Vakuum getrocknet, bis das Lösungsmittel entfernt ist. Es erfolgt die Zugabe von 20 ml trockenem Dichlormethan und die Lagerung bei -40 °C um Spuren von unerwünschten Nebenprodukten auszufällen, welche per Filtration entfernt werden. Nach Entfernen des Dichlormethans wird eine gelbliche ölige Flüssigkeit erhalten. Ausbeute: 8.9 g (3.88 mmol, 78 %).

Durch Trocknen im Vakuum bei 80 °C für 20 Stunden kann der Wassergehalt auf ungefähr 230 ppm reduziert werden. Weiteres Trocknen bei 130 °C für 8 Stunden reduziert den Wassergehalt weiter auf ungefähr 90 ppm. (Details zum Wassergehalt und Trocknungsmethoden: *siehe Kapitel 3.9 bzw. 5.7*)

CHN ber. (gef.) in %: C 62.86 (62.65), H 6.59 (6.24), N 30.54 (30.36). **¹³C{¹H}-NMR** (d₆-dmso, 62.9 MHz): δ = 4.7 (s, C(CN)₃), 13.2 (s, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 18.7 (s, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 31.3 (s, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 35.7 (s, NCH₃), 48.5 (s, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 120.4 (s, C(CN)₃), 122.2 (s, CHNBU), 123.6 (s, CHNCH₃), 136.4 (s, NCHN). **¹H-NMR** (d₆-dmso, 250.1 MHz): δ = 0.90 (t, 3 H, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.26 (m, 2 H, NCH₂CH₂CH₂CH₃),

1.77 (m, 2 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.84 (s, 3 H, NCH_3), 4.16 (t, 2 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 7.68 (m, 1 H, CHNBU), 7.74 (m, 1 H, CHNCH_3), 9.09 (s, 1 H, NCHN). **IR** (ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 3151 (w), 3111 (w), 2961 (w), 2935 (w), 2875 (w), 2362 (vw), 2154 (vs), 1572 (m), 1466 (m), 1383 (vw), 1337 (vw), 1253 (vw), 1228 (vw), 1156 (s), 1113 (vw), 1022 (vw), 949 (vw), 837 (w), 750 (m), 698 (vw).

5.3.22 Darstellung von 1-Ethyl-3-methylimidazolium-tricyanmethanid [EMIm][TCM]



Natrium-tricyanmethanid (4.52 g, 4.00 mmol) wird in einem Kolben vorgelegt und anschließend eine Lösung von 1-Ethyl-3-methylimidazolium-bromid (7.66 g, 4.00 mmol) in 30 ml Wasser hinzugegeben. Die klare Reaktionslösung wird über Nacht gerührt. Aus der entstandenen Lösung wird das Produkt durch dreimalige Zugabe von 50 ml Dichlormethan und anschließendes durchmischen im Schütteltrichter extrahiert. Die gesammelten Dichlormethan-Phasen werden anschließend im Vakuum getrocknet, bis das Lösungsmittel entfernt ist. Es erfolgt die Zugabe von 20 ml trockenem Dichlormethan und die Lagerung bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ um Spuren von unerwünschten Nebenprodukten auszufällen, welche per Filtration entfernt werden. Nach Entfernen des Dichlormethans wird eine gelbliche ölige Flüssigkeit erhalten. Ausbeute: 6.6 g (3.28 mmol, 82 %).

Durch Trocknen im Vakuum bei $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 20 Stunden kann der Wassergehalt auf ungefähr 260 ppm reduziert werden. Weiteres Trocknen bei $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 8 Stunden reduziert den Wassergehalt weiter auf ungefähr 110 ppm. (Details zum Wassergehalt und Trocknungsmethoden: *siehe Kapitel 3.9 bzw. 5.7*)

CHN ber. (gef.) in %: C 59.69 (59.33), H 5.51 (5.26), N 34.80 (34.46). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_6 -dmso, 62.9 MHz): 4.9 (s, $\text{C}(\text{CN})_3$), 15.0 (s, CH_2CH_3), 35.8 (s, NCH_3), 44.3 (s, CH_2CH_3), 120.6 (s, $\text{C}(\text{CN})_3$), 121.9 (s, CHNEt), 123.6 (s, CHNCH_3), 136.3 (s, NCHN). ^1H -NMR (d_6 -dmso, 250.1 MHz): δ = 1.43 (t, 3 H, NCH_2CH_3), 3.84 (s, 3 H, NCH_3), 4.18 (q, 2 H, NCH_2CH_3), 7.60 (m, 1 H, CHNEt), 7.67 (m, 1 H, CHNCH_3), 9.06 (s, 1 H, NCHN). **IR** (ATR, 32 Scans, cm^{-1}): 3151 (w), 3112 (w), 2986 (vw), 2809 (vw), 2362 (vw), 2154 (vs), 1571 (m), 1467 (w), 1461 (w), 1389 (vw), 1335 (vw), 1229 (w), 1166 (s), 1088 (w), 1031 (vw), 959 (vw), 839 (m), 747 (m).

5.3.23 Darstellung von 1-Butyl-3-methylimidazolium-dicyanamid [BMIm][DCA]



Natrium-dicyanamid (4.31 g, 4.84 mmol) wird in einem Kolben vorgelegt und anschließend eine Lösung von 1-Butyl-3-methylimidazolium-chlorid (8.51 g, 4.86 mmol) in 40 ml Dichlormethan hinzugegeben. Die Suspension wird über Nacht gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird über eine Fritte abgetrennt. Die nun klare Flüssigkeit wird anschließend im Vakuum getrocknet, bis das Lösungsmittel entfernt ist. Nach Entfernen des Dichlormethans wird eine gelbliche ölige Flüssigkeit erhalten. Ausbeute: 9.0 g (4.38 mmol, 90 %).

Durch Trocknen im Vakuum bei 80 °C für 20 Stunden kann der Wassergehalt auf ungefähr 310 ppm reduziert werden. Weiteres Trocknen bei 130 °C für 8 Stunden reduziert den Wassergehalt weiter auf ungefähr 120 ppm. (Details zum Wassergehalt und Trocknungsmethoden: *siehe Kapitel 3.9 bzw. 5.7*)

CHN ber. (gef.) in %: C 58.51 (58.35), H 7.37 (7.43), N 34.12 (34.16). **¹³C{¹H}-NMR** (d₆-dmso, 62.9 MHz): δ = 13.1 (s, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 18.7 (s, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 31.3 (s, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 35.6 (s, NCH₃), 48.5 (s, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 119.0 (s, N(CN)₂), 122.1 (s, CHNBu), 123.5 (s, CHNCH₃), 136.5 (s, NCHN). **¹H-NMR** (d₆-dmso, 250.1 MHz): δ = 0.87 (t, 3 H, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.25 (m, 2 H, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.76 (m, 2 H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 3.85 (s, 3 H, NCH₃), 4.16 (t, 2 H, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 7.67 (m, 1 H, CHNBu), 7.74 (m, 1 H, CHNCH₃), 9.13 (s, 1 H, NCHN). **IR** (ATR, 32 Scans, cm⁻¹): 3490 (vw), 3147 (vw), 3097 (w), 3015 (vw), 2960 (w), 2935 (vw), 2874 (w), 2226 (s), 2190 (m), 2124 (vs), 1572 (m), 1566 (m), 1462 (m), 1427 (vw), 1382 (vw), 1302 (s), 1166 (s), 1114 (vw), 1021 (vw), 948 (vw), 901 (w), 841 (w), 751 (m), 697 (vw).

5.3.24 Darstellung von 1-Ethyl-3-methylimidazolium-dicyanamid [EMIm][DCA]



Natrium-dicyanamid (5.34 g, 6.00 mmol) wird in einem Kolben vorgelegt und anschließend eine Lösung von 1-Ethyl-3-methylimidazolium-chlorid (8.80 g, 6.00 mmol) in 50 ml Dichlormethan hinzugegeben. Die Suspension wird über Nacht gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird über eine Fritte abgetrennt. Die nun klare Flüssigkeit wird anschließend im Vakuum getrocknet, bis das Lösungsmittel entfernt ist. Nach Entfernen des Dichlormethans wird eine gelbliche ölige Flüssigkeit erhalten. Ausbeute: 8.1 g (4.57 mmol, 76 %).

Durch Trocknen im Vakuum bei 80 °C für 20 Stunden kann der Wassergehalt auf ungefähr 240 ppm reduziert werden. Weiteres Trocknen bei 130 °C für 8 Stunden reduziert den Wassergehalt weiter auf ungefähr 120 ppm. (Details zum Wassergehalt und Trocknungsmethoden: *siehe Kapitel 3.9 bzw. 5.7*)

CHN ber. (gef.) in %: C 54.22 (53.97), H 6.26 (6.28), N 39.52 (38.64). **¹³C{¹H}-NMR** (d₆-dmso, 75.5 MHz): 15.1 (s, NCH₂CH₃), 35.7 (s, NCH₃), 44.2 (s, NCH₂CH₃), 119.1 (s, N(CN)₂), 122.0 (s, CHNEt), 123.6 (s, CHNCH₃), 136.2 (s, NCHN). **¹H-NMR** (d₆-dmso, 300.1 MHz): δ = 1.41 (t, 3 H, NCH₂CH₃), 3.84 (s, 3 H, NCH₃), 4.19 (q, 2 H, NCH₂CH₃), 7.67 (m, 1 H, CHNEt), 7.75 (m, 1 H, CHNCH₃), 9.10 (s, 1 H, NCHN). **IR** (ATR, 32 Scans, cm⁻¹): 3490 (vw), 3150 (w), 3102 (w), 2362 (vw), 2226 (m), 2160 (m), 2191 (m), 2124 (vs), 1571 (m), 1450 (w), 1389 (vw), 1302 (m), 1167 (s), 1087 (w), 1031 (vw), 959 (vw), 902 (w), 840 (w), 751 (m), 702 (w).

5.4 Daten zu den Röntgenstrukturanalysen

Tabelle 15. Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **3**, **4 · 2 MeCN** und **4 · tol.**

Verbindung	[PPh ₄]CN (3)	[PPN]CN · 2 MeCN (4 · 2 MeCN)	[PPN]CN · tol. (4 · tol.)
Chem. Formel	C ₂₅ H ₂₀ PN	C ₄₁ H ₃₆ P ₂ N ₄	C ₄₄ H ₃₈ P ₂ N ₂
Molare Masse [g/mol]	365.39	646.68	656.70
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	9.3380(3)	27.1852(9)	14.6941(6)
<i>b</i> [Å]	10.1722(4)	14.1411(5)	10.7497(4)
<i>c</i> [Å]	11.1302(4)	18.5024(5)	22.1216(8)
α [°]	76.672(2)	90	90
β [°]	72.971(2)	91.721(2)	96.391(2)
γ [°]	78.550(2)	90	90
<i>V</i> [Å ³]	973.86(6)	7109.6(4)	3472.5(2)
<i>Z</i>	2	8	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g/cm ³]	1.246	1.208	1.256
μ [mm ⁻¹]	0.150	0.16	0.16
<i>T</i> [K]	173(2)	123	123
gemessene Reflexe	31673	102734	31416
unabhängige Reflexe	6706	18901	6289
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4974	12409	5138
<i>R</i> _{int}	0.0442	0.062	0.066
<i>F</i> (000)	384	2720	1384
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)])	0.0462	0.049	0.041
w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.1235	0.135	0.119
GooF	1.036	1.011	1.044
Anzahl Parameter	244	889	262
CCDC #	1502040	1502041	1502042

Tabelle 16. Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **5**, **6** und **7**.

Verbindung	[PPh ₄] ₂ [Sb(CN) ₅] (5)	[PPN] ₂ [Sb(CN) ₅] (6)	[PPN] ₂ [Bi(CN) ₅] (7)
Chem. Formel	C ₅₃ H ₄₀ N ₅ P ₂ Sb	C ₇₇ H ₆₀ N ₆ P ₃ Bi	C ₇₇ H ₆₀ BiN ₆ P ₄
Molare Masse [g/mol]	930.59	1328.95	1416.18
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i>
<i>a</i> [Å]	8.8565(4)	16.6501 (8)	16.6600(4)
<i>b</i> [Å]	21.3774(9)	19.7649 (9)	19.7295(5)
<i>c</i> [Å]	24.1456(9)	19.9650 (9)	19.9862(5)
α [°]	90	90	90
β [°]	97.286(2)	90	90
γ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	4534.5(3)	6570.2(5)	6569.3(3)
<i>Z</i>	4	4	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g/cm ³]	1.363	1.343	1.432
μ [mm ⁻¹]	0.721	0.57	2.830
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	123(2)
gemessene Reflexe	52202	42042	101279
unabhängige Reflexe	10936	7539	11885
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6035	4447	7873
<i>R</i> _{int}	0.1042	0.094	0.074
<i>F</i> (000)	1896	2728	2856
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>F</i> ² >2σ(<i>F</i> ²)])	0.0496	0.050	0.044
w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.0935	0.136	0.087
GooF	0.993	1.01	1.07
Anzahl Parameter	550	489	452
CCDC #	1502043	1502044	1502047

Tabelle 17. Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **7 · MeCN**, **8** und **9**.

Verbindung	[PPN]₂[Bi(CN)₅] · MeCN (7 · MeCN)	[PPN]₃[Bi(CN)₆] (8)	[PPh₄]₆[Bi₂(CN)₁₁](CN) (9)
Chem. Formel	C ₇₉ H ₆₃ BiN ₈ P ₄	C ₁₁₄ H ₉₀ BiN ₉ P ₆	C ₇₈ H ₆₀ N ₆ P ₃ Bi
Molare Masse [g/mol]	1457.23	1980.74	1383.21
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	<i>Cc</i>	<i>Pna2₁</i>	<i>P-1</i>
<i>a</i> [Å]	9.0391(5)	19.0495(7)	14.2170(5)
<i>b</i> [Å]	56.828(3)	20.7536(8)	15.1544(5)
<i>c</i> [Å]	13.9215(7)	24.2348(8)	17.7507(5)
α [°]	90	90	96.274(2)
β [°]	108.905(3)	90	112.127(1)
γ [°]	90	90	109.475(2)
<i>V</i> [Å ³]	6765.3(6)	9581.1(6)	3217.00(19)
<i>Z</i>	4	4	2
$\rho_{\text{ber.}}$ [g/cm ³]	1.431	1.373	1.428
μ [mm ⁻¹]	2.752	1.996	2.87
<i>T</i> [K]	123(2)	123(2)	173(2)
gemessene Reflexe	37822	184982	105722
unabhängige Reflexe	14873	37800	23100
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	11714	25633	19481
<i>R</i> _{int}	0.0756	0.1085	0.0394
<i>F</i> (000)	2944	4040	1396
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)])	0.0506	0.0489	0.0281
w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.0838	0.1037	0.0578
GooF	0.935	1.008	1.026
Anzahl Parameter	831	1172	819
CCDC #	1502046	1502048	1502045

Tabelle 18. Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **11**, **12** und **13**.

Verbindung	[PPh ₄] ₂ [AsCl ₂ (CN) ₃] (11)	[PPN][AsC ₄ N ₄] (12)	[PPh ₄][AsC ₄ N ₄] (13)
Chem. Formel	C ₅₁ H ₄₀ P ₂ N ₃ Cl ₂ As	C ₄₀ H ₃₀ P ₂ N ₅ As	C ₂₈ H ₂₀ PN ₄ As
Molare Masse [g/mol]	902.62	717.55	518.37
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	9.0100(4)	10.5229(3)	9.1041(3)
<i>b</i> [Å]	21.0465(9)	13.2876(3)	13.5140(5)
<i>c</i> [Å]	23.5404(10)	24.7823(6)	19.5903(7)
α [°]	90	90	90
β [°]	96.980(2)	95.035(1)	92.098(2)
γ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	4430.9(3)	3451.79(15)	2408.63(15)
<i>Z</i>	4	4	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g/cm ³]	1.353	1.381	1.429
μ [mm ⁻¹]	1.00	1.11	1.50
<i>T</i> [K]	123	123	123
gemessene Reflexe	79130	51998	42003
unabhängige Reflexe	16036	12479	8369
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	11564	8361	6148
<i>R</i> _{int}	0.039	0.047	0.055
<i>F</i> (000)	1856	1472	1056
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>F</i> ² >2σ(<i>F</i> ²)])	0.045	0.045	0.036
w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.088	0.101	0.087
GooF	1.03	1.02	1.01
Anzahl Parameter	587	433	307
CCDC #			

Tabelle 19. Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **14 · dmsO**, **15** und **17 · dmsO**.

Verbindung	Ag[AsC₄N₄] · dmsO (14 · dmsO)	[Ag(PPh₃)₂][AsC₄N₄] (15)	C₆H₄N₆ · dmsO (17 · dmsO)
Chem. Formel	C ₄ N ₄ AgAs · C ₂ H ₆ OS	C ₄₀ H ₃₀ AgAsN ₄ P ₂ · 0.69 (C ₂ H ₃ N)	C ₆ H ₄ N ₆ · C ₂ H ₆ OS
Molare Masse [g/mol]	413.15	839.62	238.28
Farbe		farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	7.0435(93)	28.792(3)	12.5864(10)
<i>b</i> [Å]	13.0412(173)	14.9500(14)	11.6803(9)
<i>c</i> [Å]	23.3276(388)	55.810(6)	7.6335(7)
α [°]	90	90	90
β [°]	90.7190(52)	101.618(2)	99.621(3)
γ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	2142.60(536)	23531(4)	1106.44(16)
<i>Z</i>	24	24	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g/cm ³]		1.422	1.430
μ [mm ⁻¹]		1.47	0.28
<i>T</i> [K]		123	123
gemessene Reflexe		331103	33846
unabhängige Reflexe		41430	3516
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		25380	2614
<i>R</i> _{int}		0.312	0.085
<i>F</i> (000)		10155	496
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)])		0.157	0.046
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²)		0.288	0.096
GooF		1.20	1.05
Anzahl Parameter		1383	163
CCDC #			

5.5 Ausgewählte Atomabstände und Winkel der Verbindungen

Schema 52. Nummerierungsschema des Anions von **5**.

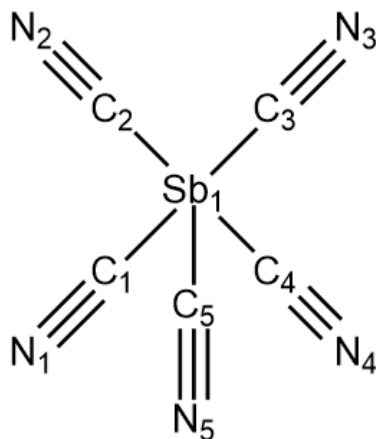


Tabelle 20. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) des Anions von **5**.

Sb1–C1	2.305 (4)	C5–Sb1–C4	80.33 (13)
Sb1–C2	2.411 (4)	C1–Sb1–C2	86.58 (13)
Sb1–C3	2.479 (5)	C1–Sb1–C3	163.03 (13)
Sb1–C4	2.351 (4)	C1–Sb1–C4	85.84 (13)
Sb1–C5	2.142 (4)	C2–Sb1–C3	97.81 (13)
C1–N1	1.137 (4)	C2–Sb1–C4	158.27 (13)
C2–N2	1.127 (5)	C3–Sb1–C4	84.14 (13)
C3–N3	1.113 (5)	N1–C1–Sb1	166.0 (3)
C4–N4	1.134 (4)	N2–C2–Sb1	174.5 (4)
C5–N5	1.140 (4)	N3–C3–Sb1	169.8 (4)
C5–Sb1–C1	84.91 (13)	N4–C4–Sb1	174.3 (3)
C5–Sb1–C2	80.33 (13)	N5–C5–Sb1	178.8 (4)
C5–Sb1–C3	79.93 (13)		

Schema 53. Nummerierungsschema des Anions von **6**.

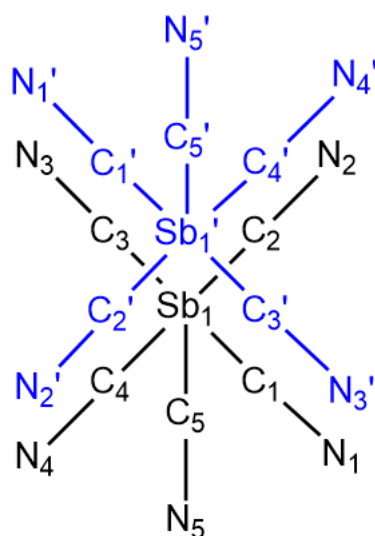


Tabelle 21. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) des Anions von **6**.

Sb1–C1	2.265 (11)	C5–Sb1–C3	77.1 (3)
Sb1–C2	2.440 (11)	C5–Sb1–C4	85.1 (3)
Sb1–C3	2.315 (12)	C1–Sb1–C2	88.3 (4)
Sb1–C4	2.359 (10)	C1–Sb1–C3	160.4 (4)
Sb1–C5	2.193 (7)	C1–Sb1–C4	85.3 (3)
C1–N1	1.027 (16)	C2–Sb1–C3	91.2 (4)
C2–N2	1.139 (14)	C2–Sb1–C4	161.3 (3)
C3–N3	1.169 (15)	C3–Sb1–C4	89.1 (3)
C4–N4	1.120 (13)	N1–C1–Sb1	169.2 (14)
C5–N5	1.069 (8)	N2–C2–Sb1	173.4 (8)
Sb1–Sb1 ⁱ	1.3244 (9)	N3–C3–Sb1	172.2 (12)
C5–Sb1–C1	83.7 (4)	N4–C4–Sb1	173.5 (10)
C5–Sb1–C2	76.8 (3)	N5–C5–Sb1	175.2 (7)

Symmetrie-code: (i): 1-x, -y, 1-z

Schema 54. Nummerierungsschema des Anions von **7**.

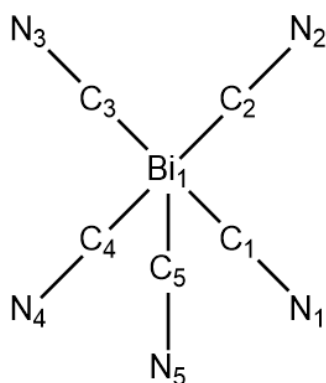


Tabelle 22. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) des Anions von **7**.

Bi1—C1	2.466 (10)	C1—Bi1—C5	78.1 (2)
Bi1—C2	2.557 (8)	C2—Bi1—C3	90.5 (2)
Bi1—C3	2.475 (9)	C2—Bi1—C4	161.50 (18)
Bi1—C4	2.483 (6)	C2—Bi1—C5	77.01 (19)
Bi1—C5	2.213 (4)	C3—Bi1—C4	83.7 (2)
C1—N1	1.11 (3)	C3—Bi1—C5	82.2 (5)
C2—N2	1.133 (12)	C4—Bi1—C5	84.79 (19)
C3—N3	1.09 (3)	N1—C1—Bi1	179.4 (13)
C4—N4	1.139 (10)	N2—C2—Bi1	175.5 (6)
C5—N5	1.136 (6)	N3—C3—Bi1	174.2 (15)
Bi1—Bi1 ⁱ	1.4389 (3)	N4—C4—Bi1	174.4 (7)
C1—Bi1—C2	91.9 (3)	N5—C5—Bi1	173.4 (4)
C1—Bi1—C3	159.2 (2)		
C1—Bi1—C4	87.6 (2)		

Schema 55. Nummerierungsschema des Anions von **7 · MeCN**.

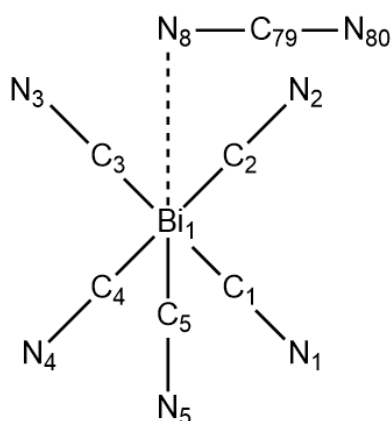


Tabelle 23. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) des Anions von **7 · MeCN**.

Bi1–C1	2.469 (16)	C1–Bi1–C5	80.2 (5)
Bi1–C2	2.476 (19)	C2–Bi1–C3	96.2 (5)
Bi1–C3	2.570 (16)	C2–Bi1–C4	161.6 (5)
Bi1–C4	2.512 (16)	C2–Bi1–C5	82.9 (4)
Bi1–C5	2.225 (15)	C3–Bi1–C4	85.7 (4)
Bi1–N8	3.136 (12)	C3–Bi1–C5	80.3 (5)
N1–C1	1.137 (17)	C4–Bi1–C5	79.4 (5)
N2–C2	1.12 (2)	N1–C1–Bi1	176.1 (12)
N3–C3	1.167 (17)	N2–C2–Bi1	168.1 (14)
N4–C4	1.119 (18)	N3–C3–Bi1	170.2 (11)
N5–C5	1.135 (17)	N4–C4–Bi1	178.8 (14)
C1–Bi1–C2	84.2 (5)	N5–C5–Bi1	179.6 (14)
C1–Bi1–C3	160.2 (4)	Bi1–N8–C79	157.5 (4)
C1–Bi1–C4	87.9 (5)	C5–Bi1–N8	100.7 (10)

Schema 56. Nummerierungsschema des Anions von **8**.

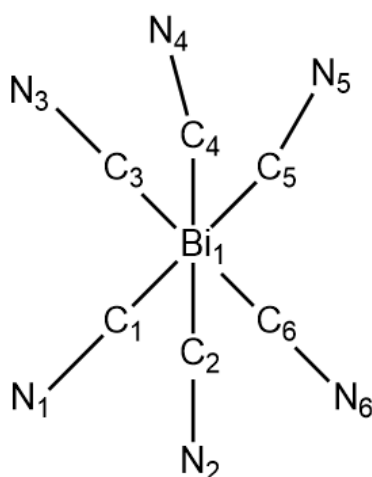


Tabelle 25. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) des Anions von **8**.

Bi1–C2	2.342 (6)	C6–Bi1–C1	86.84 (19)
Bi1–C6	2.414 (6)	C2–Bi1–C4	84.79 (18)
Bi1–C1	2.467 (6)	C6–Bi1–C4	84.44 (18)
Bi1–C4	2.615 (6)	C1–Bi1–C4	166.01 (19)
Bi1–C3	2.688 (7)	C2–Bi1–C3	78.82 (19)
Bi1–C5	2.798 (6)	C6–Bi1–C3	162.3 (2)
N1–C1	1.139 (7)	C1–Bi1–C3	90.6 (2)
N2–C2	1.145 (7)	C4–Bi1–C3	94.38 (19)
N3–C3	1.140 (8)	C2–Bi1–C5	161.4 (2)
N4–C4	1.120 (7)	C6–Bi1–C5	82.14 (19)
N5–C5	1.101 (7)	C1–Bi1–C5	84.1 (2)
N6–C6	1.143 (8)	C4–Bi1–C5	105.4 (2)
C2–Bi1–C6	83.5 (2)	C3–Bi1–C5	115.08 (17)
C2–Bi1–C1	83.36 (19)		

Schema 57. Nummerierungsschema des Anions von **9**.

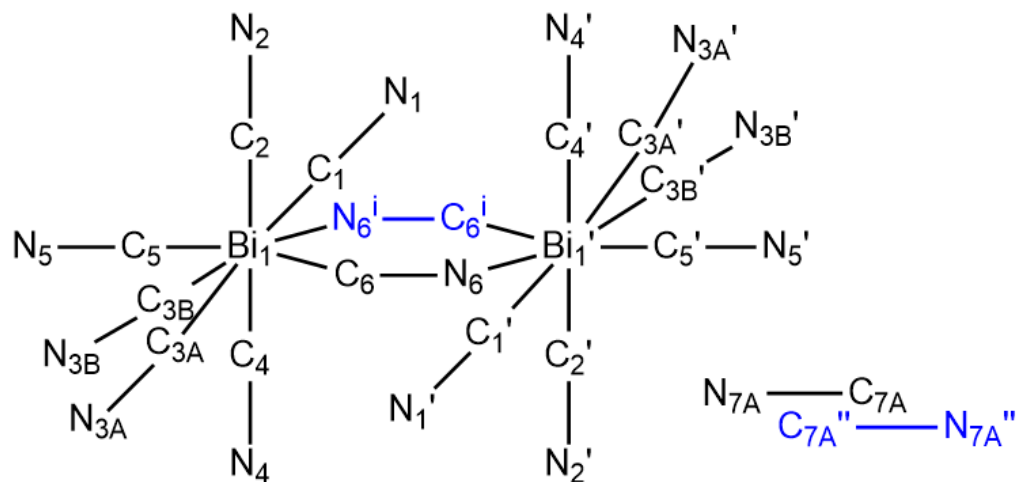


Tabelle 26. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) des Anions von **9**.

Bi1–C1	2.551 (2)	N7A–N7A ⁱⁱ	1.665 (19)
Bi1–C2	2.605 (3)	C3A–Bi1–C1	162.62 (11)
Bi1–C3A	2.505 (6)	C3B–Bi1–C1	171.4 (4)
Bi1–C3B	2.51 (2)	C4–Bi1–C1	86.88 (6)
Bi1–C4	2.484 (2)	C5–Bi1–C1	83.18 (7)
Bi1–C5	2.3123 (19)	C1–Bi1–C2	89.60 (6)
N1–C1	1.111 (3)	C3A–Bi1–C2	97.52 (11)
N2–C2	1.097 (3)	C3B–Bi1–C2	89.4 (4)
N3A–C3A	1.127 (6)	C4–Bi1–C2	168.33 (6)
N3B–C3B	1.05 (2)	C5–Bi1–C2	83.81 (6)
N4–C4	1.137 (3)	C5–Bi1–C3A	81.86 (12)
N5–C5	1.134 (3)	C4–Bi1–C3A	83.00 (10)
N6–C6 ⁱ	0.496 (9)	C5–Bi1–C3B	88.3 (4)
N6–C6	1.066 (6)	C4–Bi1–C3B	92.5 (3)
N6–N6 ⁱ	1.253 (16)	C5–Bi1–C4	84.73 (6)
C6–C6 ⁱ	1.09 (2)	N1–C1–Bi1	174.35 (17)
C6–N6 ⁱ	0.496 (9)	N2–C2–Bi1	172.4 (2)
C7A–C7A ⁱⁱ	0.541 (17)	N3A–C3A–Bi1	173.6 (3)
C7A–N7A ⁱⁱ	0.568 (19)	N3B–C3B–Bi1	167.7 (15)

C7A–N7A	1.100 (7)	N4–C4–Bi1	175.88 (16)
C7A ⁱⁱ –N7A	0.568 (19)	N5–C5–Bi1	179.4 (2)
N6 ⁱ –C6–N6	100 (2)	N7A ⁱⁱ –C7A–N7A	173 (5)
N6 ⁱ –C6–C6 ⁱ	74 (2)	C7A ⁱⁱ –N7A–C7A	7 (5)
N6–C6–C6 ⁱ	26.5 (5)	C7A ⁱⁱ –N7A–N7A ⁱⁱ	5 (3)
C6 ⁱ –N6–C6	80 (2)	C7A–N7A–N7A ⁱⁱ	2.4 (18)
C6 ⁱ –N6–N6 ⁱ	57 (2)	C7A ⁱⁱ –C7A–N7A–N7A ⁱⁱ	0.1 (9)
C6–N6–N6 ⁱ	22.9 (6)	C6 ⁱ –N6–C6–N6 ⁱ	0.003 (11)
C7A ⁱⁱ –C7A–N7A ⁱⁱ	166 (10)	N6 ⁱ –N6–C6–C6 ⁱ	–0.003 (12)
C7A ⁱⁱ –C7A–N7A	7 (6)		

Symmetriecode: (i): 1-x, 1-y, 2-z (ii): 1-x, 1-y, 1-z

Schema 58. Nummerierungsschema des Anions von **10**.

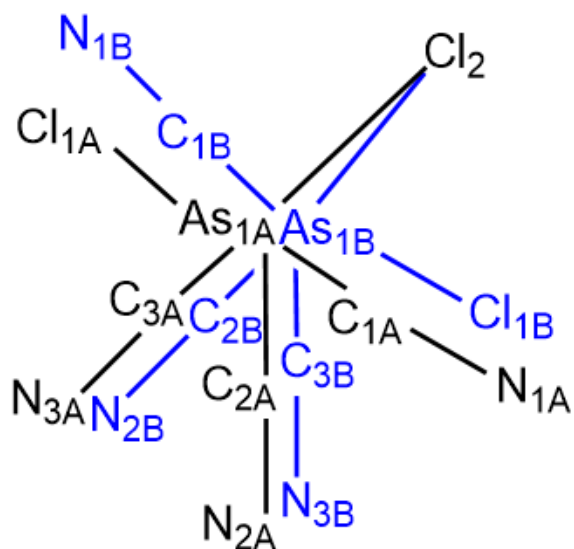


Tabelle 27. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) des Anions von **10**.

As1A—C1A	2.032 (2)	C1A—As1A—C3A	85.4 (2)
As1A—C2A	1.922 (7)	C2A—As1A—C3A	89.8 (4)
As1A—C3A	2.011 (11)	N1A—C1A—As1A	175.3 (5)
As1A—Cl1A	2.7360 (14)	N2A—C2A—As1A	178.8 (4)
As1A—Cl2	2.8079 (11)	N3A—C3A—As1A	168.1 (10)
As1B—C1B	2.105 (5)	C1B—As1B—C2B	86.0 (5)
As1B—C2B	2.03 (3)	C1B—As1B—C3B	84.2 (3)
As1B—C3B	1.946 (16)	C2B—As1B—C3B	92.0 (9)
As1B—Cl1B	2.656 (8)	C1B—As1B—Cl1B	165.4 (2)
As1B—Cl2	2.815 (2)	C2B—As1B—Cl1B	86.0 (5)
C1A—N1A	1.115 (10)	C3B—As1B—Cl1B	83.9 (3)
C2A—N2A	1.164 (10)	N1B—C1B—As1B	175.9 (6)
C3A—N3A	1.215 (15)	N2B—C2B—As1B	176 (3)
C1B—N1B	1.086 (11)	N3B—C3B—As1B	178.5 (16)
C2B—N2B	0.98 (4)		
C3B—N3B	1.11 (2)		
C1A—As1A—C2A	87.40 (12)		

Schema 59. Nummerierungsschema des Anions von **11**.

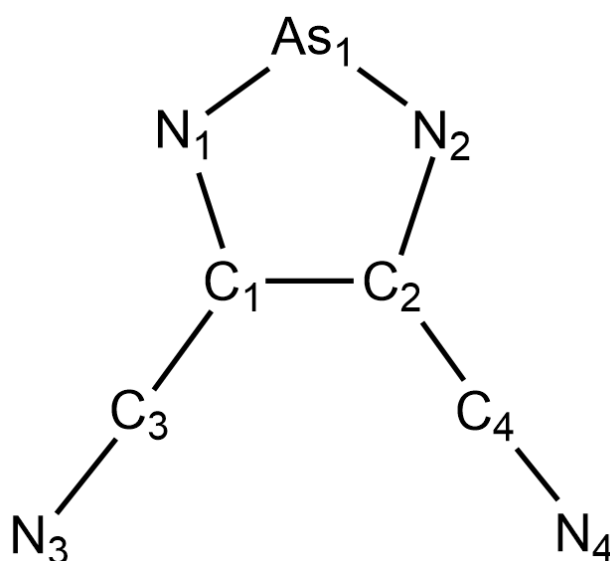


Tabelle 28. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) des Anions von **11**.

As1—N1	1.801 (2)	N2—C2—C1	116.63 (16)
As1—N2	1.793 (2)	N2—C2—C4	119.78 (16)
N1—C1	1.334 (2)	C1—C2—C4	123.60 (16)
N2—C2	1.338 (2)	N3—C3—C1	177.4 (2)
N3—C3	1.144 (2)	N4—C4—C2	179.3 (2)
N4—C4	1.148 (2)	N2—As1—N1—C1	−0.66 (14)
C1—C2	1.410 (2)	N1—As1—N2—C2	0.42 (14)
C1—C3	1.442 (3)	As1—N1—C1—C2	0.7 (2)
C2—C4	1.438 (2)	As1—N1—C1—C3	−175.26 (15)
N1—As1—N2	93.15 (7)	As1—N2—C2—C1	−0.1 (2)
C1—N1—As1	106.67 (12)	As1—N2—C2—C4	179.30 (14)
C2—N2—As1	106.80 (12)	N1—C1—C2—N2	−0.5 (3)
N1—C1—C2	116.76 (16)	C3—C1—C2—N2	175.47 (18)
N1—C1—C3	120.84 (15)	N1—C1—C2—C4	−179.83 (17)
C2—C1—C3	122.28 (16)	C3—C1—C2—C4	−3.9 (3)

Schema 60. Nummerierungsschema des Anions von **12**.

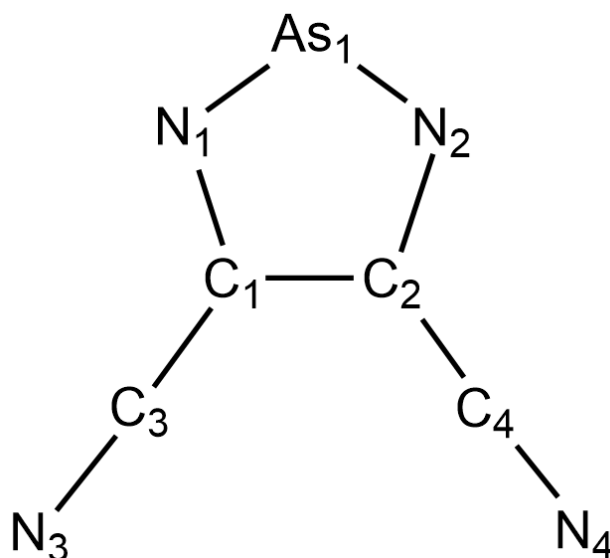


Tabelle 29. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) des Anions von **12**.

As1—N1	1.801 (2)	N2—C2—C1	116.97 (15)
As1—N2	1.803 (2)	N2—C2—C4	119.98 (15)
N1—C1	1.334 (2)	C1—C2—C4	123.04 (15)
N2—C2	1.340 (2)	N3—C3—C1	177.5 (2)
N3—C3	1.146 (2)	N4—C4—C2	179.4 (2)
N4—C4	1.146 (2)	N2—As1—N1—C1	−0.03 (12)
C1—C2	1.411 (2)	N1—As1—N2—C2	0.42 (12)
C1—C3	1.443 (2)	As1—N1—C1—C2	−0.37 (18)
C2—C4	1.439 (2)	As1—N1—C1—C3	178.14 (13)
N1—As1—N2	93.29 (6)	As1—N2—C2—C1	−0.72 (19)
C1—N1—As1	106.67 (11)	As1—N2—C2—C4	177.90 (14)
C2—N2—As1	106.27 (11)	N1—C1—C2—N2	0.8 (2)
N1—C1—C2	116.80 (15)	C3—C1—C2—N2	−177.68 (16)
N1—C1—C3	119.78 (15)	N1—C1—C2—C4	−177.79 (16)
C2—C1—C3	123.41 (16)	C3—C1—C2—C4	3.8 (3)

Schema 61. Nummerierungsschema von **14**. Die Phenylgruppen, die an die Phosphoratome gebunden sind, sowie die Acetonitril-Moleküle sind aus Übersichtlichkeitsgründen nicht abgebildet.

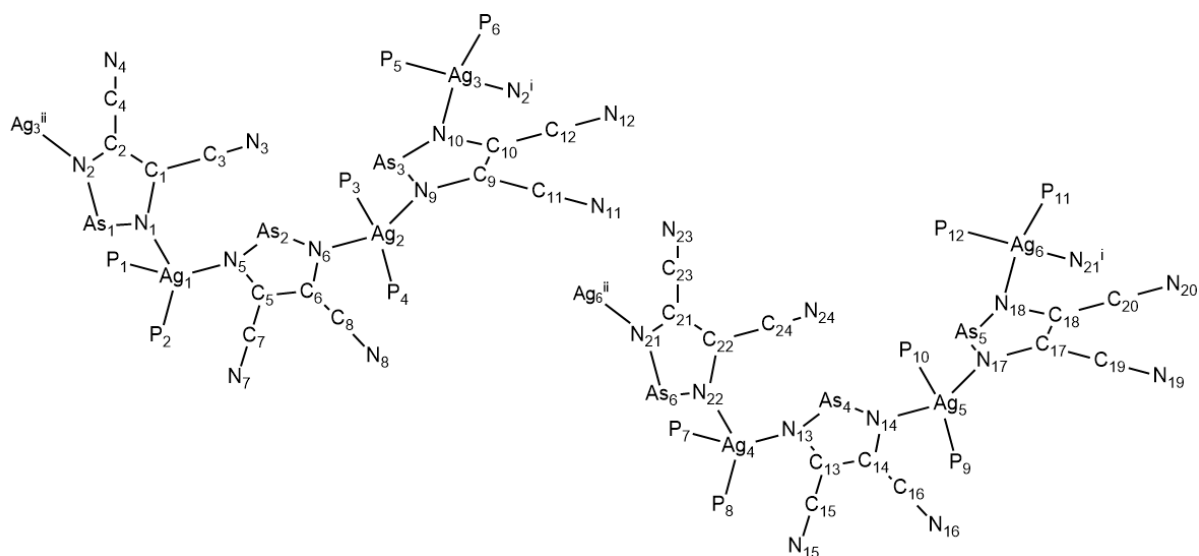


Tabelle 30. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) des Anions von **14**.

Ag1—N1	2.424 (14)	Ag5—N17	2.350 (16)
Ag1—N5	2.335 (15)	Ag5—P9	2.451 (5)
Ag1—P1	2.445 (4)	Ag5—P10	2.502 (5)
Ag1—P2	2.464 (5)	Ag6—N18	2.449 (15)
Ag2—N6	2.421 (13)	Ag6—N21 ⁱ	2.416 (15)
Ag2—N9	2.342 (14)	Ag6—P11	2.470 (5)
Ag2—P3	2.450 (4)	Ag6—P12	2.485 (4)
Ag2—P4	2.452 (5)	As1—N1	1.780 (14)
Ag3—N2 ⁱ	2.313 (14)	As1—N2	1.777 (14)
Ag3 ⁱⁱ —N2	2.313 (14)	As2—N5	1.737 (14)
Ag3—N10	2.403 (13)	As2—N6	1.780 (14)
Ag3—P5	2.473 (5)	As3—N9	1.799 (13)
Ag3—P6	2.485 (5)	As3—N10	1.842 (14)
Ag4—N13	2.366 (17)	As4—N13	1.774 (16)
Ag4—N22	2.408 (15)	As4—N14	1.813 (15)
Ag4—P7	2.467 (4)	As5—N17	1.798 (15)
Ag4—P8	2.494 (5)	As5—N18	1.807 (15)
Ag5—N14	2.395 (14)	As6—N21	1.764 (15)
As6—N22	1.807 (15)	C17—C19	1.40 (3)

N1—C1	1.310 (19)	C18—N18	1.32 (2)
N2—C2	1.37 (2)	C18—C20	1.44 (2)
N3—C3	1.12 (2)	C19—N19	1.20 (3)
N4—C4	1.13 (3)	C20—N20	1.15 (2)
N5—C5	1.35 (2)	C21—N21	1.34 (2)
N6—C6	1.38 (2)	C21—C22	1.37 (2)
N7—C7	1.11 (2)	C21—C23	1.41 (2)
N8—C8	1.17 (2)	C22—N22	1.31 (2)
N9—C9	1.33 (2)	C22—C24	1.46 (2)
N10—C10	1.340 (19)	C23—N23	1.16 (2)
N11—C11	1.17 (2)	C24—N24	1.13 (2)
N12—C12	1.12 (2)	N5—Ag1—N1	102.5 (5)
C1—C2	1.43 (2)	N5—Ag1—P1	115.0 (4)
C1—C3	1.46 (2)	N1—Ag1—P1	103.1 (3)
C2—C4	1.42 (3)	N5—Ag1—P2	110.3 (4)
C5—C6	1.41 (2)	N1—Ag1—P2	103.5 (3)
C5—C7	1.44 (2)	P1—Ag1—P2	119.86 (17)
C6—C8	1.40 (2)	N9—Ag2—N6	95.0 (5)
C9—C10	1.37 (2)	N9—Ag2—P3	114.7 (4)
C9—C11	1.44 (2)	N6—Ag2—P3	108.6 (3)
C10—C12	1.47 (2)	N9—Ag2—P4	106.0 (4)
C13—N13	1.36 (2)	N6—Ag2—P4	106.1 (4)
C13—C14	1.41 (2)	P3—Ag2—P4	122.72 (15)
C13—C15	1.42 (3)	N2 ⁱ —Ag3—N10	96.4 (5)
C14—N14	1.35 (2)	N2 ⁱ —Ag3—P5	115.0 (3)
C14—C16	1.36 (3)	N10—Ag3—P5	105.5 (3)
C15—N15	1.16 (3)	N2 ⁱ —Ag3—P6	118.6 (4)
C16—N16	1.18 (3)	N10—Ag3—P6	101.6 (3)
C17—N17	1.34 (2)	P5—Ag3—P6	115.44 (16)
C17—C18	1.39 (2)	N13—Ag4—N22	99.1 (5)

N13—Ag4—P7	114.4 (4)	C6—N6—As2	108.2 (11)
N22—Ag4—P7	111.0 (4)	C6—N6—Ag2	133.0 (11)
N13—Ag4—P8	108.6 (4)	As2—N6—Ag2	113.8 (6)
N22—Ag4—P8	100.9 (4)	C9—N9—As3	107.2 (11)
P7—Ag4—P8	119.92 (16)	C9—N9—Ag2	130.5 (11)
N17—Ag5—N14	103.6 (5)	As3—N9—Ag2	118.4 (7)
N17—Ag5—P9	119.1 (4)	C10—N10—As3	104.9 (10)
N14—Ag5—P9	107.1 (4)	C10—N10—Ag3	123.8 (11)
N17—Ag5—P10	103.7 (4)	As3—N10—Ag3	126.3 (6)
N14—Ag5—P10	102.7 (4)	C13—N13—As4	109.2 (13)
P9—Ag5—P10	118.58 (16)	C13—N13—Ag4	122.3 (12)
N21 ⁱ —Ag6—N18	94.8 (5)	As4—N13—Ag4	128.4 (9)
N21 ⁱ —Ag6—P11	106.8 (4)	C14—N14—As4	107.1 (12)
N18—Ag6—P11	107.6 (3)	C14—N14—Ag5	121.4 (12)
N21 ⁱ —Ag6—P12	105.5 (4)	As4—N14—Ag5	127.8 (7)
N18—Ag6—P12	104.9 (4)	C17—N17—As5	108.3 (13)
P11—Ag6—P12	131.33 (17)	C17—N17—Ag5	130.0 (13)
N2—As1—N1	92.6 (6)	As5—N17—Ag5	121.2 (8)
N5—As2—N6	91.8 (7)	C18—N18—As5	108.2 (11)
N9—As3—N10	91.9 (6)	C18—N18—Ag6	131.1 (11)
N13—As4—N14	92.1 (7)	As5—N18—Ag6	118.5 (7)
N17—As5—N18	90.9 (7)	C21—N21—As6	110.6 (12)
N21—As6—N22	90.3 (7)	C21—N21—Ag6 ⁱⁱ	127.7 (12)
C1—N1—As1	108.5 (11)	As6—N21—Ag6 ⁱⁱ	117.3 (7)
C1—N1—Ag1	120.0 (11)	C22—N22—As6	106.9 (12)
As1—N1—Ag1	127.6 (7)	C22—N22—Ag4	125.9 (12)
C2—N2—As1	108.0 (11)	As6—N22—Ag4	121.2 (7)
C2—N2—Ag3 ⁱⁱ	122.4 (11)	N1—C1—C2	116.8 (14)
As1—N2—Ag3 ⁱⁱ	129.6 (7)	N1—C1—C3	125.5 (15)
C5—N5—As2	111.8 (12)	C2—C1—C3	117.6 (14)
C5—N5—Ag1	122.0 (11)	N2—C2—C4	122.3 (16)
As2—N5—Ag1	126.2 (8)	N2—C2—C1	113.9 (14)

C4—C2—C1	123.8 (16)	C17—C18—C20	121.5 (15)
N3—C3—C1	177 (2)	N19—C19—C17	177 (3)
N4—C4—C2	178 (3)	N20—C20—C18	179 (2)
N5—C5—C6	113.0 (14)	N21—C21—C22	112.6 (15)
N5—C5—C7	126.5 (16)	N21—C21—C23	122.2 (16)
C6—C5—C7	120.5 (16)	C22—C21—C23	125.2 (16)
N6—C6—C8	122.7 (15)	N22—C22—C21	119.5 (16)
N6—C6—C5	115.1 (15)	N22—C22—C24	119.6 (16)
C8—C6—C5	122.2 (15)	C21—C22—C24	120.6 (16)
N7—C7—C5	178 (2)	N23—C23—C21	177 (2)
N8—C8—C6	173 (2)	N24—C24—C22	177 (2)
N9—C9—C10	117.5 (14)		
N9—C9—C11	121.2 (15)		
C10—C9—C11	121.3 (15)		
N10—C10—C9	118.4 (14)		
N10—C10—C12	119.2 (14)		
C9—C10—C12	122.4 (14)		
N11—C11—C9	176.8 (19)		
N12—C12—C10	180 (2)		
N13—C13—C14	114.5 (16)		
N13—C13—C15	118.6 (17)		
C14—C13—C15	126.9 (18)		
N14—C14—C16	122.0 (18)		
N14—C14—C13	117.0 (17)		
C16—C14—C13	121.0 (17)		
N15—C15—C13	176 (2)		
N16—C16—C14	174 (2)		
N17—C17—C18	115.8 (17)		
N17—C17—C19	121.3 (19)		
C18—C17—C19	122.1 (18)		
N18—C18—C17	116.6 (15)		
N18—C18—C20	121.8 (15)		

5.6 Quantenchemische Untersuchungen – optimierte Strukturen

Im Folgenden sind die kartesischen Koordinaten der optimierten Strukturen aufgelistet.

5.6.1 $Pn(CN)_3$, $[Pn(CN)_4]^-$, $[Pn(CN)_5]^{2-}$, $[Pn(CN)_6]^{3-}$ (Gasphase)

Pseudopotential Antimon: ECP28MDF (cc-pVTZ)
Pseudopotential Bismut: ECP60MDF (cc-pVTZ)
Funktional: M06-2X
Basissatz: aug-cc-pVTZ

Sb(CN)₃

N_{Imag.} = 0

Sb	0.0000000000	0.0000000001	-0.6894841009
C	0.0000000020	1.7783726122	0.4593367057
C	1.5401158585	-0.8891863077	0.4593367057
C	-1.5401158605	-0.8891863043	0.4593367057
N	-2.4360892776	-1.4064767965	0.9571209685
N	0.0000000031	2.8129535987	0.9571209685
N	2.4360892745	-1.4064768019	0.9571209685

[Sb(CN)₄]⁻

N_{Imag.} = 0

Sb	0.0000000000	0.0000000000	0.5672699310
C	2.2949631005	0.0000000000	0.1664590906
C	0.0000000000	-1.6395960097	-0.8092679960
C	0.0000000000	1.6395960097	-0.8092679960
C	-2.2949631005	0.0000000000	0.1664590906
N	3.4477040726	0.0000000000	0.2270101266
N	0.0000000000	-2.5875303582	-1.4588693998
N	0.0000000000	2.5875303582	-1.4588693998
N	-3.4477040726	0.0000000000	0.2270101266

[Sb(CN)₅]²⁻N_{Imag.} = 0

Sb	0.0000000000	0.0000000000	-0.5956147030
C	0.0000000000	0.0000000000	1.5627529681
C	0.0000000000	2.3916727191	-0.2948170338
C	-2.3916727191	0.0000000000	-0.2948170338
C	2.3916727191	0.0000000000	-0.2948170338
C	0.0000000000	-2.3916727191	-0.2948170338
N	0.0000000000	0.0000000000	2.7132297997
N	0.0000000000	3.5427627436	-0.4132083739
N	-3.5427627436	0.0000000000	-0.4132083739
N	0.0000000000	-3.5427627436	-0.4132083739
N	3.5427627436	0.0000000000	-0.4132083739

[Sb(CN)₆]³⁻ (C_{3v})N_{Imag.} = 0

Sb	0.0000000000	0.0000001085	-0.2426140564
C	0.1337295945	-2.7534463253	-1.1492323376
C	1.5490812138	-0.7936372168	1.1936442576
C	-0.0872305218	1.7383624549	1.1936442576
C	-2.4514193569	1.2609100994	-1.1492323376
C	-1.4618506920	-0.9447249125	1.1936442576
C	2.3176897624	1.4925365515	-1.1492323376
N	0.1756541849	-3.7680391176	-1.7206209542
N	3.1753905998	2.0361407080	-1.7206209542
N	-0.1343555185	2.6267652393	1.9277402726
N	-2.2076675738	-1.4297377490	1.9277402726
N	2.3420230923	-1.1970271647	1.9277402726
N	-3.3510447848	1.7318987352	-1.7206209542

Bi(CN)₃N_{Imag.} = 0

Bi	0.0000000000	0.0000000001	-0.7509317748
C	0.0000000021	1.8494464823	0.4676874437
C	1.6016676355	-0.9247232428	0.4676874437
C	-1.6016676376	-0.9247232392	0.4676874437
N	-2.4962440568	-1.4412071743	0.9705048824
N	0.0000000032	2.8824143545	0.9705048824
N	2.4962440536	-1.4412071799	0.9705048824

[Bi(CN)₄]⁻N_{Imag.} = 0

Bi	0.0000000000	0.0000000000	0.5490726366
C	2.4500565183	0.0000000000	0.2741026144
C	0.0000000000	-1.6577505392	-0.9536916726
C	0.0000000000	1.6577505392	-0.9536916726
C	-2.4500565183	0.0000000000	0.2741026144
N	3.5947027266	0.0000000000	0.4323631881
N	0.0000000000	-2.5899213528	-1.6266446699
N	0.0000000000	2.5899213528	-1.6266446699
N	-3.5947027266	0.0000000000	0.4323631881

[Bi(CN)₅]²⁻N_{Imag.} = 0

Bi	0.0000000000	0.0000000000	-0.4986767002
C	0.0000000000	0.0000000000	1.7563852497
C	0.0000000000	2.5276182231	-0.3254658405
C	-2.5276182231	0.0000000000	-0.3254658405
C	2.5276182231	0.0000000000	-0.3254658405
C	0.0000000000	-2.5276182231	-0.3254658405
N	0.0000000000	0.0000000000	2.9073621044
N	0.0000000000	3.6726959774	-0.4969241555
N	-3.6726959774	0.0000000000	-0.4969241555
N	0.0000000000	-3.6726959774	-0.4969241555
N	3.6726959774	0.0000000000	-0.4969241555

[Bi(CN)₆]³⁻ (C₃)N_{Imag.} = 0

Bi	-0.0000000004	0.0000000004	-0.04590795
C	0.1284623700	-2.3084694300	-1.43697068
C	1.7722609700	-0.9102116500	1.47871451
C	-0.0978640736	1.9899288482	1.47871451
C	-2.0634243563	1.0429830394	-1.43697068
C	-1.6743968977	-1.0797171969	1.47871451
C	1.9349619850	1.2654863919	-1.43697068
N	0.1835498000	-3.2717054500	-2.08369349
N	2.7416051331	1.7948115157	-2.08369349
N	-0.1499718500	2.8992697300	2.24261845
N	-2.4358553139	-1.5795142959	2.24261845
N	2.5858271626	-1.3197554328	2.24261845
N	-2.9251549344	1.4768939356	-2.08369349

[Bi(CN)₆]³⁻ (C_{3v})

N_{Imag.} = 2

Bi	0.0000000000	-0.0000000016	0.0493368736
C	-0.0000000032	1.9845717476	1.5065984969
C	-1.7186895488	-0.9922858790	1.5065984969
C	0.0000000038	-2.3405088924	-1.4476698905
C	1.7186895520	-0.9922858734	1.5065984969
C	-2.0269401591	1.1702544405	-1.4476698905
C	2.0269401553	1.1702544471	-1.4476698905
N	-0.0000000047	2.9041510565	2.2108586877
N	-2.5150685904	-1.4520755348	2.2108586877
N	0.0000000054	-3.3069548200	-2.0923008530
N	2.5150685951	-1.4520755266	2.2108586877
N	-2.8639068846	1.6534774029	-2.0923008530
N	2.8639068792	1.6534774123	-2.0923008530

5.6.2 $Pn(CN)_3$, $[Pn(CN)_4]^-$, $[Pn(CN)_5]^{2-}$, $[Pn(CN)_6]^{3-}$ (PCM-Modell, LM = Acetonitril)

Pseudopotential Antimon: ECP28MDF (cc-pVTZ)
Pseudopotential Bismut: ECP60MDF (cc-pVTZ)
Funktional: M06-2X
Basissatz: aug-cc-pVTZ
PCM: LM = Acetonitril

	E^0 [a.u.]	H^{298} [a.u.]	G^{298} [a.u.]	N_{IMAG}	Symmetrie
CN^-	-92.965559	-92.957279	-92.979608	0	$D_{\infty h}$
$Sb(CN)_3$	-518.703564	-518.670477	-518.715107	0	C_{3v}
$[Sb(CN)_4]^-$	-611.709242	-611.666158	-611.718321	0	C_{2v}
$[Sb(CN)_5]^{2-}$	-704.694160	-704.641506	-704.702168	0	C_{4v}
$[Sb(CN)_6]^{3-}$	-797.660485	-797.597889	-797.667859	0	C_{3v}
$[Sb(CN)_6]^{3-}$	-797.637659	-797.579432	-797.650552	3	O_h
$Bi(CN)_3$	-493.039776	-493.007138	-493.053431	0	C_{3v}
$[Bi(CN)_4]^-$	-586.042889	-586.000402	-586.054545	0	C_{2v}
$[Bi(CN)_5]^{2-}$	-679.034384	-678.982276	-679.045827	0	C_{4v}
$[Bi(CN)_6]^{3-}$	-772.010005	-771.948137	-772.022425	0	C_{3v}
$[Bi(CN)_6]^{3-}$	-772.008343	-771.952947	-772.016917	3	O_h

$Sb(CN)_3$

$N_{Imag.} = 0$

Sb	0.0002662186	0.0010064018	-0.8139391465
C	0.0000853530	1.7470088643	0.4314770389
C	1.5105870460	-0.8733565004	0.4326028236
C	-1.5102213828	-0.8728837051	0.4322059034
N	-2.3595648531	-1.3642281425	1.0280535272
N	-0.0011738162	2.7280467879	1.0276303867
N	2.3600214345	-1.3655937054	1.0275574829

[Sb(CN)₄]⁻N_{Imag.} = 0

Sb	0.0000189798	-0.0014579395	0.7161084249
C	2.2970269297	-0.0012763114	0.1949023328
C	0.0003046692	-1.5937794551	-0.7355511742
C	0.0002188636	1.5920474569	-0.7342584279
C	-2.2968757688	-0.0011436908	0.1943939491
N	3.4433086973	0.0032578610	0.0599550710
N	-0.0003111157	-2.4856327413	-1.4598561140
N	-0.0005637713	2.4845250825	-1.4577828419
N	-3.4431274838	0.0034597376	0.0592288569

[Sb(CN)₅]²⁻N_{Imag.} = 0

Sb	0.0000000000	0.0000000000	-0.7407878613
C	0.0000000000	0.0000000000	1.4253016003
C	0.0000000000	2.3629858568	-0.3251078968
C	-2.3629858568	0.0000000000	-0.3251078968
C	2.3629858568	0.0000000000	-0.3251078968
C	0.0000000000	-2.3629858568	-0.3251078968
N	0.0000000000	0.0000000000	2.5757235176
N	0.0000000000	3.5179723476	-0.2799671058
N	-3.5179723476	0.0000000000	-0.2799671058
N	0.0000000000	-3.5179723476	-0.2799671058
N	3.5179723476	0.0000000000	-0.2799671058

[Sb(CN)₆]³⁻ (C_{3v})N_{Imag.} = 0

Sb	0.000000	0.000000	0.269498
C	0.000000	2.671343	0.921215
C	2.313451	-1.335671	0.921215
C	-2.313451	-1.335671	0.921215
C	1.496512	0.864012	-1.160197
C	0.000000	-1.728023	-1.160197
C	-1.496512	0.864012	-1.160197
N	0.000000	3.717526	1.425936
N	3.219472	-1.858763	1.425936
N	-3.219472	-1.858763	1.425936
N	2.279110	1.315845	-1.875588
N	0.000000	-2.631689	-1.875588
N	-2.279110	1.315845	-1.875588

[Sb(CN)₆]³⁻ (O_h)N_{Imag.} = 3

Sb	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000
C	0.0000000000	0.0000000000	2.5614151528
C	0.0000000000	-2.5614151528	0.0000000000
C	0.0000000000	0.0000000000	-2.5614151528
C	0.0000000000	2.5614151528	0.0000000000
C	2.5614151528	0.0000000000	0.0000000000
C	-2.5614151528	0.0000000000	0.0000000000
N	0.0000000000	0.0000000000	3.7215056145
N	-3.7215056145	0.0000000000	0.0000000000
N	0.0000000000	0.0000000000	-3.7215056145
N	3.7215056145	0.0000000000	0.0000000000
N	0.0000000000	-3.7215056145	0.0000000000
N	0.0000000000	3.7215056145	0.0000000000

Bi(CN)₃N_{Imag.} = 0

Bi	0.001357	0.002763	-0.922285
C	-0.001824	1.814415	0.429277
C	1.567754	-0.907464	0.427545
C	-1.563759	-0.904771	0.430833
N	-2.391787	-1.386799	1.065598
N	-0.002705	2.772155	1.064759
N	2.390964	-1.390298	1.067918

[Bi(CN)₄]⁻N_{Imag.} = 0

Bi	0.0000000000	0.0000000000	0.7690832942
C	2.4402632770	0.0000000000	0.2754896993
C	0.0000000000	-1.6139959618	-0.8220928412
C	0.0000000000	1.6139959618	-0.8220928412
C	-2.4402632770	0.0000000000	0.2754896993
N	3.5891407923	0.0000000000	0.1517800655
N	0.0000000000	-2.4741137370	-1.5857181771
N	0.0000000000	2.4741137370	-1.5857181771
N	-3.5891407923	0.0000000000	0.1517800655

[Bi(CN)₅]²⁻N_{Imag.} = 0

Bi	0.0000000000	0.0000000000	-0.7495818829
C	0.0000000000	0.0000000000	1.5202894056
C	0.0000000000	2.4888609973	-0.3515191183
C	-2.4888609973	0.0000000000	-0.3515191183
C	2.4888609973	0.0000000000	-0.3515191183
C	0.0000000000	-2.4888609973	-0.3515191183
N	0.0000000000	0.0000000000	2.6714866597
N	0.0000000000	3.6421664716	-0.2636183453
N	-3.6421664716	0.0000000000	-0.2636183453
N	0.0000000000	-3.6421664716	-0.2636183453
N	3.6421664716	0.0000000000	-0.2636183453

[Bi(CN)₆]³⁻ (C_{3v})N_{Imag.} = 0

Bi	0.000000	0.000000	1.000000
C	2.546852	0.000000	0.042304
C	-1.273426	2.205638	0.042304
C	-1.273426	-2.205638	0.042304
C	0.932056	1.614368	2.553250
C	-1.864112	0.000000	2.553250
C	0.932056	-1.614368	2.553250
N	3.594720	0.000000	-0.454983
N	-1.797360	3.113119	-0.454983
N	-1.797360	-3.113119	-0.454983
N	1.382123	2.393907	3.276880
N	-2.764246	0.000000	3.276880
N	1.382123	-2.393907	3.276880

[Bi(CN)₆]³⁻ (O_h)N_{Imag.} = 3

Bi	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000
C	0.0000000000	0.0000000000	2.5711687673
C	0.0000000000	-2.5711687673	0.0000000000
C	0.0000000000	0.0000000000	-2.5711687673
C	0.0000000000	2.5711687673	0.0000000000
C	2.5711687673	0.0000000000	0.0000000000
C	-2.5711687673	0.0000000000	0.0000000000
N	0.0000000000	0.0000000000	3.7287978696
N	-3.7287978696	0.0000000000	0.0000000000
N	0.0000000000	0.0000000000	-3.7287978696
N	3.7287978696	0.0000000000	0.0000000000
N	0.0000000000	-3.7287978696	0.0000000000
N	0.0000000000	3.7287978696	0.0000000000

5.6.3 $[PnC_4N_4]^-$ im Vergleich zu $[Pn(CN)_4]^-$

Pseudopotential Arsen: ECP10MDF (cc-pVDZ)
Pseudopotential Antimon: ECP28MDF (cc-pVDZ)
Pseudopotential Bismut: ECP60MDF (cc-pVDZ)
Funktional: PBE1PBE
Basissatz: aug-cc-pVDZ

	E^0 [a.u.]	H^{298} [a.u.]	G^{298} [a.u.]	N_{IMAG}
$[PC_4N_4]^-$ (Ring)	-712.348214	-712.300146	-712.340847	0
$[P(CN)_4]^-$ (bisphenoidal)	-712.247093	-712.202761	-712.249602	0
$[AsC_4N_4]^-$ (Ring)	-703.543809	-703.496692	-703.538761	0
$[As(CN)_4]^-$ (bisphenoidal)	-703.457774	-703.414487	-703.463899	0
$[SbC_4N_4]^-$ (Ring)	-611.350610	-611.304143	-611.347385	0
$[Sb(CN)_4]^-$ (bisphenoidal)	-611.296315	-611.253604	-611.305022	0
$[BiC_4N_4]^-$ (Ring)	-585.719362	-585.673259	-585.717578	0
$[Bi(CN)_4]^-$ (bisphenoidal)	-585.669839	-585.627676	-585.681819	0

$[PC_4N_4]^-$ (Ring)

P	-2.212106	-0.000006	0.000062
C	0.120707	-0.711223	-0.000124
C	1.297978	-1.521837	-0.000071
C	0.120702	0.711217	-0.000077
C	1.297960	1.521842	-0.000011
N	-1.102731	1.265385	0.000009
N	-1.102724	-1.265388	-0.000055
N	2.256845	-2.183618	0.000121
N	2.256825	2.183636	0.000035

$[P(CN)_4]^-$ (bisphenoidal)

P	0.000000	0.000000	0.566306
C	0.000000	-1.426369	-0.537834
C	2.031996	0.000000	0.404480
C	0.000000	1.426369	-0.537834
C	-2.031996	0.000000	0.404480
N	0.000000	-2.411725	-1.154931
N	3.171933	0.000000	0.662479
N	0.000000	2.411725	-1.154931
N	-3.171933	0.000000	0.662479

[AsC₄N₄]⁻ (Ring)

As	-1.822686	0.000027	0.000249
C	0.616421	-0.716645	-0.000503
C	1.815715	-1.501127	0.000096
C	0.616536	0.716473	-0.000764
C	1.815707	1.501079	-0.000352
N	-0.575058	1.315390	0.000182
N	0.575142	-1.315505	-0.001024
N	2.786776	-2.145003	0.000686
N	2.786619	2.145180	0.000290

[As(CN)₄]⁻ (bisphenoidal)

As	0.000000	0.000000	0.519317
C	0.000000	-1.460911	-0.744163
C	2.174533	0.000000	0.313361
C	0.000000	1.460911	-0.744163
C	-2.174533	0.000000	0.313361
N	0.000000	-2.422341	-1.397419
N	3.320916	0.000000	0.542575
N	0.000000	2.422341	-1.397419
N	-3.320916	0.000000	0.542575

[SbC₄N₄]⁻ (Ring)

Sb	-1.615297	0.000036	-0.000080
C	1.011642	-0.725589	0.000536
C	2.242851	-1.471372	0.000703
C	1.011787	0.724867	-0.000084
C	2.242561	1.471298	-0.000044
N	-0.135238	1.382370	0.000991
N	-0.135366	-1.382930	-0.000575
N	3.230561	-2.089257	-0.000193
N	3.229632	2.090235	-0.000594

[Sb(CN)₄]⁻ (bisphenoidal)

Sb	0.000000	0.000000	0.511499
C	0.000000	-1.621065	-0.885267
C	2.308833	0.000000	0.158459
C	0.000000	1.621065	-0.885267
C	-2.308833	0.000000	0.158459
N	0.000000	-2.583844	-1.538540
N	3.469477	0.000000	0.298199
N	0.000000	2.583844	-1.538540
N	-3.469477	0.000000	0.298199

[BiC₄N₄]⁻ (Ring)

Bi	-1.274720	0.000011	0.000028
C	1.446895	-0.730620	-0.000274
C	2.692364	-1.458707	-0.000214
C	1.446936	0.730140	-0.000252
C	2.692087	1.458728	-0.000292
N	0.324209	1.412917	0.000051
N	0.324203	-1.413361	-0.000105
N	3.685580	-2.067873	0.000339
N	3.684878	2.068583	0.000273

[Bi(CN)₄]⁻ (bisphenoidal)

Bi	0.000000	0.000000	0.392230
C	0.000000	-1.660498	-1.118585
C	2.447303	0.000000	0.123517
C	0.000000	1.660498	-1.118585
C	-2.447303	0.000000	0.123517
N	0.000000	-2.605379	-1.798585
N	3.599615	0.000000	0.326138
N	0.000000	2.605379	-1.798585
N	-3.599615	0.000000	0.326138

5.6.4 Übergangszustände und Zwischenprodukte beim Reaktionsmechanismus zum $[\text{AsC}_4\text{N}_4]^-$

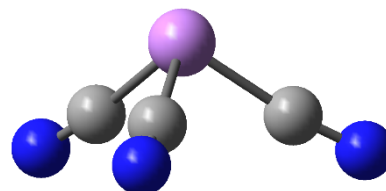
Pseudopotential Arsen: ECP10MDF (cc-pVTZ)
 Funktional: PBE1PBE
 Basissatz: aug-cc-pVTZ
 PCM: LM = Acetonitril

	E^0 [a.u.]	H^{298} [a.u.]	G^{298} [a.u.]	N_{IMAG}
CN^-	-92.859294	-92.851091	-92.873442	0
$(\text{CN})_2$	-185.461867	-185.440631	-185.467902	0
$[(\text{NC})_2\text{C}=\text{N}]^-$	-278.333846	-278.302988	-278.338633	0
$TS2-[(\text{CN})_2\cdots\text{CN}]^-$	-278.314524	-278.285234	-278.322637	1
$[(\text{NC})_2(\text{C}=\text{N})_2]^{2-}$	-371.167418	-371.126876	-371.168113	0
$[\text{As}(\text{CN})_2]^-$	-518.072482	-518.050286	-518.086687	0
$\text{As}(\text{CN})_3$	-610.637915	-610.604433	-610.647214	0
$[\text{As}(\text{CN})_4]^-$	-703.528827	-703.485613	-703.535536	0
$TS1-[\text{As}(\text{CN})_4]^-$	-703.492455	-703.450534	-703.500256	1
$[\text{As}(\text{CN})_5]^{2-}$ (3)	-796.399259	-796.346750	-796.406851	0
$[(\text{CN})_2\text{C}=\text{NAs}(\text{CN})]^-$ (4)	-703.564252	-703.518708	-703.565152	0
$[\text{AsC}_4\text{N}_4]^-$ (5)	-703.614336	-703.567238	-703.609375	0
$TS3-[\text{NC}\cdots\text{AsC}_4\text{N}_4]^{2-}$	-796.406844	-796.352688	-796.405057	1

$\text{As}(\text{CN})_3$ (1)

$N_{\text{Imag.}} = 0$

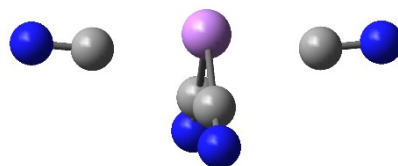
As	-0.0000878356	-0.0001248369	-0.6110873928
C	-0.0002587116	1.6199969732	0.4431121580
C	1.4041600205	-0.8096415134	0.4420476879
C	-1.4037959417	-0.8109759930	0.4424061360
N	-2.3090264631	-1.3318860087	0.9491465184
N	0.0008707845	2.6642921705	0.9500803886
N	2.3081381471	-1.3316607912	0.9498825200



[As(CN)₄]⁻ (2)

N_{Imag.} = 0

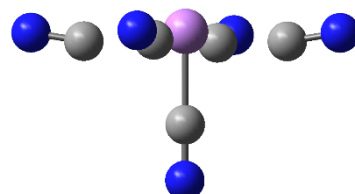
As	0.0000000000	0.0000000000	0.5980260326
C	0.0000000000	-1.4405228047	-0.6966426058
C	2.1807877854	0.0000000000	0.3237787142
C	0.0000000000	1.4405228047	-0.6966426058
C	-2.1807877854	0.0000000000	0.3237787142
N	0.0000000000	-2.3759510243	-1.3858312251
N	3.3443355914	0.0000000000	0.4324842045
N	0.0000000000	2.3759510243	-1.3858312251
N	-3.3443355914	0.0000000000	0.4324842045



[As(CN)₅]²⁻ (3)

N_{Imag.} = 0

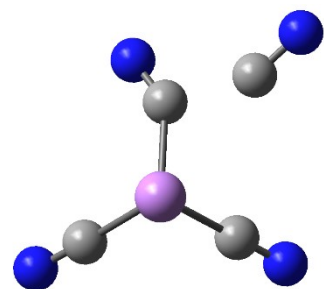
As	0.0000000000	0.0000000000	-0.4687216287
C	0.0000000000	0.0000000000	1.4740698858
C	0.0000000000	2.2243324098	-0.2628175692
C	-2.2243324098	0.0000000000	-0.2628175692
C	2.2243324098	0.0000000000	-0.2628175692
C	0.0000000000	-2.2243324098	-0.2628175692
N	0.0000000000	0.0000000000	2.6368293190
N	0.0000000000	3.3808394709	-0.4408364904
N	-3.3808394709	0.0000000000	-0.4408364904
N	0.0000000000	-3.3808394709	-0.4408364904
N	3.3808394709	0.0000000000	-0.4408364904



[As(CN)₄]⁻ (TS1)

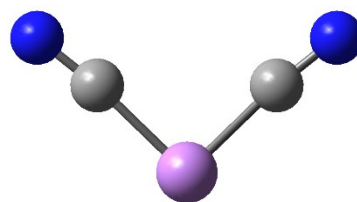
N_{Imag.} = 1

As	0.3788307675	-0.0371114784	-0.6703707235
C	-0.8110996096	1.0513320150	0.4264132470
C	2.0877356122	0.4509785899	0.1356227556
C	0.2018846159	-1.5893483202	0.4682316742
C	-2.3932070968	0.1477027415	-0.1402331117
N	-0.8724524265	2.0021543961	1.1398505447
N	3.1303647618	0.8035073457	0.5098477618
N	0.0722245406	-2.5793532226	1.0636062125
N	-3.5600291652	0.0313949330	-0.1338333605

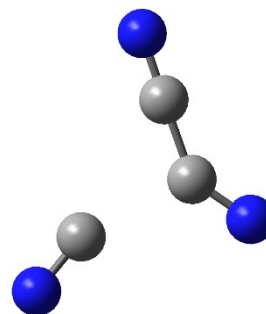


[As(CN)₂]⁻N_{Imag.} = 0

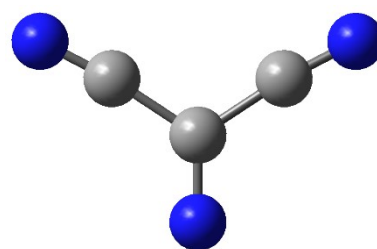
As	0.3656423589	-0.0930872856	-0.6622276546
C	2.0206730429	0.5442118222	0.0465673688
C	0.4243651450	-1.6574032471	0.4318546552
N	3.0239426084	1.0274693589	0.4111934715
N	0.3587868448	-2.6478316483	1.0546651589

**[(CN₂)...CN]⁻ (TS2)**N_{Imag.} = 1

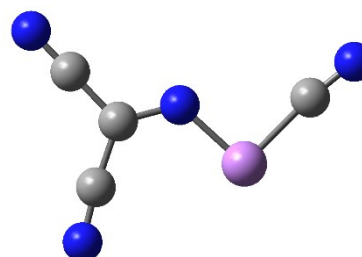
C	-0.3539786568	-0.7140420955	0.0000144687
C	-1.2858979248	0.3440377384	-0.0000015088
C	1.3840854429	0.4336628743	0.0000562975
N	-0.2502885889	-1.8956494216	-0.0000337179
N	-2.0712323191	1.1998139715	-0.0000268863
N	2.5397870467	0.6410649330	-0.0000886532

**[(NC)₂C=N]⁻**N_{Imag.} = 0

C	-1.5226800864	-0.0939616545	0.2679981331
C	-0.8429830046	0.9531327403	-0.5300202269
C	-2.0854240176	0.4097766144	1.5426905889
N	-1.6130733571	-1.2892351708	-0.0989155697
N	-0.2858511772	1.6904132521	-1.2383382637
N	-2.5652177261	0.6945800926	2.5646791965

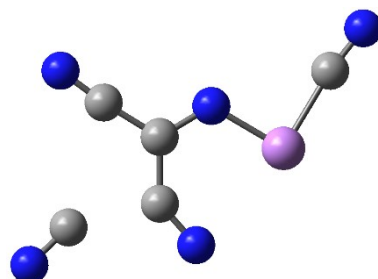
**[(CN₂)C=NAs(CN)]⁻ (4)**N_{Imag.} = 0

As	-0.5811444666	-0.0325507877	0.0256265726
C	2.0681469538	1.5893954855	0.0129036817
C	-1.3137810299	-1.8160016521	0.0112856638
C	2.1616363483	0.1635446278	-0.0092896618
C	3.4711757703	-0.4032777176	-0.0356778521
N	1.1145024381	-0.6381484201	-0.0065590651
N	4.5408067009	-0.8677807242	-0.0572415597
N	1.8866225720	2.7417718933	0.0321693575
N	-1.8683362870	-2.8446687049	0.0047748630

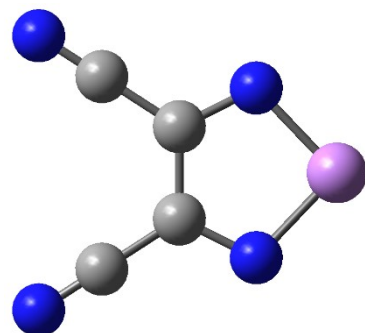


[NC...AsC₄N₄]²⁻ (TS3)N_{Imag.} = 1

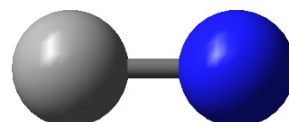
As	1.5504887149	-0.6493904585	0.0001751338
C	-0.8647093398	0.5850863111	-0.0000095144
C	-1.7227473166	1.7318184213	-0.0001204107
C	-1.3989055271	-0.7615989003	0.0000340426
C	3.1194200242	0.5320338524	0.0001818585
C	-3.4405196227	-0.4959820588	-0.0000420832
N	0.4307486947	0.7876643284	0.0000468327
N	-2.3395848480	2.7224028471	-0.0002127064
N	-0.9960203916	-1.8873819876	0.0001146360
N	4.1319304429	1.1194747453	0.0001982121
N	-4.5319558309	-0.9330171004	0.0001829991

**[AsC₄N₄]⁻ (5)**N_{Imag.} = 0

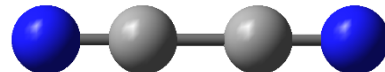
As	-1.8309073388	-0.0000461741	-0.0007763443
C	0.6145558648	-0.7138102355	-0.0007242382
C	1.8166826207	-1.4887125954	-0.0004954352
C	0.6145475824	0.7137599709	0.0000652592
C	1.8166394661	1.4887089937	0.0002552002
N	-0.5793009443	1.3117630695	-0.0003218645
N	-0.5792725738	-1.3118368480	0.0004868525
N	2.7960077289	-2.1196472476	0.0003587418
N	2.7959355940	2.1196900665	0.0000118284

**CN⁻**N_{Imag.} = 0

C	0.0000000000	0.0000000000	0.0850318155
N	0.0000000000	0.0000000000	1.2649681845

**(CN)₂**N_{Imag.} = 0

C	0.0000000000	0.0000000000	-0.6913510517
C	0.0000000000	0.0000000000	0.6913510517
N	0.0000000000	0.0000000000	-1.8515082960
N	0.0000000000	0.0000000000	1.8515082960



5.7 KARL-FISCHER-Titrationen zur Bestimmung des Wassergehalts Ionischer Flüssigkeiten

[BMIm][TCM]

	m(IL) [mg]	m(H ₂ O) [µg]	Wassergehalt [ppm]
70 °C / 20 h	18	4,2	233
	17	4,1	241
	18	4,0	222
	Mittelwert:		232
Methode 1	19	4,0	211
	18	3,6	200
	14	3,6	257
	15	3,6	240
	Mittelwert:		227
Methode 2	17	1,8	106
	19	1,5	79
	19	1,8	95
	24	1,9	79
	Mittelwert:		90

[EMIm][TCM]

	m(IL) [mg]	m(H ₂ O) [µg]	Wassergehalt [ppm]
70 °C / 20 h	20	5,8	290
	20	4,9	245
	19	4,6	242
	Mittelwert:		259
Methode 2	21	2,7	129
	18	1,7	94
	23	2,3	100
	20	2,5	125
	Mittelwert:		112

[BMIm][DCA]

	m(IL) [mg]	m(H ₂ O) [µg]	Wassergehalt [ppm]
70 °C / 20 h	23	6,9	300
	20	5,7	285
	22	7,5	340
	20	6,9	315
	Mittelwert:		310
Methode 3a	18	4,0	222
	19	4,3	226
	23	5,3	230
	18	3,8	211
	Mittelwert:		220
Methode 3b	18	4,9	272
	18	3,5	194
	17	3,9	229
	Mittelwert:		232
Methode 2	19	2,4	126
	20	2,4	120
	18	2,2	122
	Mittelwert:		123

[EMIm][DCA]

	m(IL) [mg]	m(H ₂ O) [µg]	Wassergehalt [ppm]
70 °C / 20 h	19	4,3	226
	20	4,5	225
	19	4,8	253
	Mittelwert:		235
Methode 4	17	5,1	300
	19	5,0	263
	20	5,5	275
	19	4,9	258
	Mittelwert:		274
Methode 2	22	2,9	132
	19	1,9	100
	21	2,4	114
	Mittelwert:		115

[BMIm][OAc]

	m(IL) [mg]	m(H ₂ O) [µg]	Wassergehalt [ppm]
70 °C / 20 h	17	41,0	2412
	19	45,7	2405
	19	48,3	2542
	Mittelwert:		2453
Lagerung über Molsieben	13	4,5	346
	11	4,1	373
	12	4,2	350
	Mittelwert:		356

[PR₃R'] [PO₂R''₂]

	m(IL) [mg]	m(H ₂ O) [µg]	Wassergehalt [ppm]
70 °C / 20 h	12	7,2	600
	9	5,4	600
	11	6,4	582
	Mittelwert:		594

[BMIm] [OTf]

	m(IL) [mg]	m(H ₂ O) [µg]	Wassergehalt [ppm]
70 °C / 20 h	21	1,4	67
	23	1,6	70
	21	1,4	67
	20	1,5	75
	Mittelwert:		70

[BMIm] [NTf₂]

	m(IL) [mg]	m(H ₂ O) [µg]	Wassergehalt [ppm]
70 °C / 20 h	21	0,5	24
	18	0,3	17
	24	0,5	21
	24	0,6	25
	Mittelwert:		22

6 Literaturverzeichnis

- [1] Cenedella, *Journal de Pharmacie*, **1835**, 21, 683.
- [2] H. Hübner, G. Werhane, *Liebigs Ann. Chem.* **1863**, 128, 254 – 256.
- [3] T. A. Bither, W. H. Knoth, R. V. Lindsey Jr., W. H. Sharkey, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 4151 – 4153.
- [4] K. Emerson, D. Britton, *Acta Cryst.* **1964**, 17, 1134 – 1139.
- [5] J. Goubeau, H. Haeberle, H. Ulmer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, 311, 110 – 116.
- [6] C. A. Wilkie, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 1499 – 1502.
- [7] H. Gall, J. Schüppen, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1930**, 63, 482 – 487.
- [8] E. Guenez, *Compt. Rend.* **1892**, 114, 1186 – 1189.
- [9] K. Emerson, D. Britton, *Acta Crystallogr.* **1963**, 16, 113 – 118.
- [10] P. Deokar, D. Leitz, T. H. Stein, M. Vasiliu, D. A. Dixon, K. O. Christe, R. Haiges, *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22, 13251 – 13257.
- [11] R. Haiges, M. Rahm, D. A. Dixon, E. B. Garner, K. O. Christe, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 1127 – 1141.
- [12] J. George, V. L. Deringer, R. Dronskowski, *J. Phys. Chem. A* **2014**, 118, 3193 – 3200.
- [13] J. S. Murray, P. Lane, P. Politzer, *Int. J. Quantum Chem.* **2007**, 107, 2286 – 2292.
- [14] a) A. Schmidpeter, F. Zwaschka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1977**, 16, 704 – 705;
b) *Angew. Chem.* **1977**, 89, 747.
- [15] a) W. S. Sheldrick, J. Kroner, F. Zwaschka, A. Schmidpeter, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 934 – 935; b) *Angew. Chem.* **1979**, 91, 998 – 1000.
- [16] A. Schmidpeter, G. Burget, F. Zwaschka, W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, 527, 17 – 32.
- [17] A. Schmidpeter, F. Zwaschka, W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 1078 – 1085.
- [18] K. B. Dillon, A. W. G. Platt, A. Schmidpeter, F. Zwaschka, W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 488, 7 – 26.
- [19] W. S. Sheldrick, A. Schmidpeter, F. Zwaschka, K. B. Dillon, A. W. G. Platt, T. C. Waddington, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 413 – 418.
- [20] a) W. S. Sheldrick, F. Zwaschka, A. Schmidpeter, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 934 – 935; b) *Angew. Chem.* **1979**, 91, 1000 – 1001.
- [21] a) A. Schmidpeter, F. Zwaschka, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 411 – 412; b) *Angew. Chem.* **1979**, 91, 441 – 442.
- [22] a) H.W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, 6, 637; b) *Angew. Chem.* **1967**, 79, 651.

-
- [23] P. Portius, P. W. Fowler, H. Adams, T. Z. Todorova, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 12004 – 12009.
- [24] K. B. Dillon, A. W. G. Platt, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 1199 – 1204.
- [25] a) H.W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, *6*, 363; b) *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 316.
- [26] K. B. Dillon, A. W. G. Platt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 780, 1089 – 1090.
- [27] The Nippon Synthetic Chemical Industry Co. Ltd., *Patent EP2410601A1*, **2012**.
- [28] K. Bläsing, S. Ellinger, J. Harloff, A. Schulz, K. Sievert, C. Täschler, A. Villinger, C. Zur Täschler, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 4175 – 4188.
- [29] K. Sievert, Dissertation, *Synthese und Charakterisierung von Cyanidoboraten und –phosphaten*, Rostock **2015**.
- [30] a) J. Bresien, S. Ellinger, J. Harloff, A. Schulz, K. Sievert, A. Stoffers, C. Täschler, A. Villinger, C. Zur Täschler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4474 – 4477; b) *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4556 – 4559.
- [31] J. Bresien, Bachelorarbeit, *Phosphorcyanide*, Rostock **2015**.
- [32] R. M. K. Deng, K. B. Dillon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1843 – 1847.
- [33] R. Ali, K. B. Dillon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 2077 – 2081.
- [34] F. Renz, C. Zaba, L. Roßberg, S. Jung, M. Klein, G. Klingelhöfer, A. Wünsche, S. Reinhardt, M. Menzel, *Polyhedron* **2009**, *28*, 2036 – 2038.
- [35] U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, *396*, 187 – 198.
- [36] P. J. Chevrier, S. Brownstein, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1980**, *42*, 1397 – 1405.
- [37] M. K. Rastogi, *Synth. React. Inorg. Met. Chem.* **1987**, *17*, 525 – 537.
- [38] T. Allman, R. G. Goel, H. S. Prasad, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *166*, 365 – 371.
- [39] K. B. Dillon, A. W. G. Platt, *Polyhedron* **1983**, *2*, 641 – 643.
- [40] R. Steudel, *Chemie der Nichtmetalle: Synthesen – Strukturen – Bindung – Verwendung* **2014**, 4. Aufl., 284.
- [41] R. G. Orman, D. Holland, *J. Solid State Chem.*, **2007**, *180*, 2587 – 2596.
- [42] S. Arlt, J. Harloff, A. Schulz, A. Stoffers, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 16012 – 16016.
- [43] K. Rosenstengel, A. Schulz, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6110 – 6126.
- [44] F. Gloaguen, J. D. Lawrence, M. Schmidt, S. R. Wilson, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12518 – 12527.
- [45] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770 – 12779.
- [46] I. Bányai, J. Blixt, J. Glaser, O. Tóth, *Acta Chem. Scand.* **1992**, *46*, 142 – 146.
- [47] A. Abou-Hamdan, A. Roodt, A. E. Merbach, *Inorg. Chem.* **1997**, *37*, 1278 – 1288.

-
- [48] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5806 – 5812.
- [49] a) I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066 – 2090;
b) *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2116 – 2142.
- [50] M. J. Frisch et al., Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**
- [51] B. Metz, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 2563 – 2569.
- [52] K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 11099 – 11112.
- [53] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999 – 3094.
- [54] NBO 5.9. E. D. Glendening, J. K. Badenhoop,; A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, F. Weinhold, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, 2009); <http://www.chem.wisc.edu/~nbo5>
- [55] a) E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, NBO Version 3.1;
b) J. E. Carpenter, F. Weinhold, *J. Mol. Struct. (Theochem.)* **1988**, *169*, 41 – 62;
c) F. Weinhold, J. E. Carpenter, *The Structure of Small Molecules and Ions*, Plenum Press, **1988**, 227 – 236;
d) F. Weinhold,; C. Landis, *Valency and Bonding. A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, **2005**.
- [56] S. Arlt, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [57] H. W. Roesky, T. Gries, H. Hofmann, J. Schimkowiak, P. G. Jones, K. Meyer-Bäse, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 366 – 373.
- [58] a) L. M. Weinstock, P. Davis, D. M. Mulvey, J. C. Schaeffer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, *6*, 364; b) *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 315.
- [59] a) V. Bertini, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, *6*, 563 – 564; b) *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 530.
- [60] V. Bertini, F. Lucchesini, *Synthesis* **1982**, 681 – 683.
- [61] O. W. Webster, D. R. Hartter, R. W. Begland, W. A. Sheppard, A. Cairncross, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 4133–4136
- [62] A. F. Cozzolino, Q. Yang, I. Vargas-Baca, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 4959 – 4964.
- [63] N. A. Semenov, N. A. Pushkarevsky, J. Beckmann, P. Finke, E. Lork, R. Mews, I. Y. Bagryanskaya, Y. V. Gatilov, S. N. Konchenko, V. G. Vasiliev, A. V. Zibarev, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *23*, 3693 – 3703
- [64] N. Burford, T. M. Parks, B. W. Royan, B. Borecka, T. S. Cameron, J. F. Richardson, E. J. Gabe, R. Hynes, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8147 – 8153.

-
- [65] C. Payraastre, Y. Madaule, J. G. Wolf, K. Tag-chong, M.-R. Mazères, R. Wolf, M. Sanchez, *Heteroat. Chem.* **1992**, 3, 157 – 162.
- [66] N. Burford, C. L. B. Macdonald, T. M. Parks, G. Wu, B. Norecka, W. Kwiatkowski, T. S. Cameron, *Can. J. Chem.* **1996**, 74, 2209 – 2216.
- [67] a) M. Kuprat, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 7126 – 7130; b) *Angew. Chem.* **2013**, 125, 7266 – 7270.
- [68] a) A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 603 – 606; b) *Angew. Chem.* **2008**, 120, 614 – 617.
- [69] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Sci.* **2016**, 7, 745 – 751.
- [70] a) G. Pfeifer, M. Papke, D. Frost, J. A. W. Sklorz, M. Habicht, C. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 11760 – 11764; b) *Angew. Chem.* **2016**, 128, 11934 – 11938.
- [71] M. Westerhausen, C. Birg, H. Piotrowski, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2173 – 2178.
- [72] M. Westerhausen, M. W. Ossberger, P. Mayer, H. Piotrowski, H. Nöth, *Organometallics* **2004**, 23, 3417 – 3424.
- [73] M. Becker, J. Harloff, T. Jantz, A. Schulz, A. Villinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 34, 5658 – 5667.
- [74] A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 2902 – 2911.
- [75] M. Marszalek, Z. Fei, D. Ru, R. Scopelliti, P. J. Dyson, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 11561 – 11567.
- [76] K. Schwetlick, H. Becker, G. Domschke, E. Fanghänel, M. Fischer, K. Gewalt, R. Mayer, D. Pavel, H. Schmidt, *Organikum-Organisch-chemisches Grundpraktikum*, Johann Ambrosius Barth Verlag, **1996**.
- [77] C. B. Fischer, S. Xu, H. Zipse, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 5779 – 5784.
- [78] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97: Program for the Solution of Crystal Structures*, Universität Göttingen, Deutschland **1997**.
- [79] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97: Program for the Refinement of Crystal Structures*, Universität Göttingen, Deutschland **1997**.
- [80] G. M. Sheldrick, *SADABS. Version 2*. Universität Göttingen, Deutschland **2004**.
- [81] A. Hinz, R. Labbow, F. Reiß, A. Schulz, K. Sievert, A. Villinger, *Struct. Chem.* **2015**, 26, 1641 – 1650.