

**Synthese und Charakterisierung von binären  
Kohlenstoff-Stickstoff-Verbindungen**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades  
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität Rostock

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Martin Becker, geb. am 16.02.1983 in Rostock

Rostock, 23.10.2011

urn:nbn:de:gbv:28-diss2014-0042-9

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Chemie der Universität Rostock von Oktober 2008 bis Oktober 2011 angefertigt.

Erstgutachter: Prof. Dr. A. Schulz; Universität Rostock; Institut für Chemie

Zweitgutachter: Prof. Dr. P. Langer; Universität Rostock; Institut für Chemie

Datum der Verteidigung: 31.01.2012

## **ERKLÄRUNG**

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

Rostock, 23.10.2011

Martin Becker



## **Danksagung**

Ich danke Herrn Prof. Dr. Axel Schulz für die sehr gute Betreuung, die interessante Themenstellung sowie sein stetes Interesse an dem Fortgang meiner Arbeit.

Mein Dank gilt allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe für das freundliche Arbeitsklima und die stete Hilfsbereitschaft.

Mein weiterer Dank gilt Herrn Dr. Villinger und Fr. Schicht für die Vermessung der Kristalle und die Lösung der Röntgenkristallstrukturanalysen.

Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn Dr. Michalik, Frau Schimanski und Frau Goronzi für die Aufnahme der NMR-Spektren, bei Frau Pries für die Anfertigung der Elementaranalysen, bei Frau Weihs für die Anfertigung der IR-Spektren und bei Herrn Thomas sowie Herrn Ruhmann für die Durchführung der Raman-Messungen.

Besonders möchte ich mich bei Herrn Dr. Harloff und Fr. Brosin für ihre Unterstützung und die vielen erlebnisreichen Praktika bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Karsten für die enge Zusammenarbeit im Labor und seine freundschaftliche Unterstützung.

Besonders möchte ich meiner Familie und meinen Freunden danken, die mich in allen Belangen immer sehr unterstützt haben.



# Inhaltsverzeichnis

A Zielsetzung .....	1
B Einleitung.....	2
C Ergebnisse und Diskussion .....	4
1 Homogene Katalytische Reaktion .....	4
1.1 Darstellung von 1,3,5-Tricyanobenzen .....	4
1.2 Darstellung von 1,3-Dicyanomesitylen.....	7
2 Nucleophile Substitution am Aromaten .....	11
3 Stufenweise Generierung der CN-Gruppe .....	13
3.1 Syntheseroute zu 1,3,5-Trihalogeno-2,4,6-tricyanobenzen .....	13
3.1.1 Darstellung von 1,3,5-Tribromomesitylen .....	14
3.1.2 Darstellung von 1,3,5-Tribromo-2,4,6-tris(bromomethyl)benzen .....	17
3.1.3 Darstellung von 1,3,5-Tribromo-2,4,6-tris(hydroxymethyl)benzen .....	19
3.1.4 Darstellung von 2,4,6-Tribromo-1,3,5-benzentricarbaldehyd .....	21
3.1.5 Darstellung von 2,4,6-Tribromo-1,3,5-tris(hydroxyiminomethyl)benzen .....	26
3.1.6 Darstellung von 1,3,5-Tribromo-2,4,6-tricyanobenzen .....	27
3.2 Syntheseroute zu Hexacyanobenzen .....	31
3.2.1 Darstellung von Hexamethylbenzen .....	32
3.2.2 Darstellung von Hexakis(bromomethyl)benzen.....	33
3.2.3 Darstellung von Hexakis(hydroxymethyl)benzen.....	36
4 Synthese binärer CN-Verbindungen .....	39
4.1 Darstellung von 1,3,5-Triazido-2,4,6-tricyanobenzen .....	39
4.1.1 Staudinger-Reaktion des 1,3,5-Triazido-2,4,6-tricyanobenzens .....	43
4.2 Darstellung von Tetracyanopyrroliden.....	46
4.2.1 Darstellung von Tetracyano-1,4-dithiin .....	47
4.2.2 Darstellung von Tetramethylammonium-tetracyanopyrrolid.....	49
4.2.3 Darstellung von 1-Ethyl-3-methylimidazolium- und 1-Butyl-3-methylimidazolium-tetracyanopyrrolid.....	53
4.3 Darstellung von Tetracyanopyrrol .....	57
5 Adduktverbindungen .....	59

5.1	Synthese von Adduktverbindungen .....	59
5.2	Eigenschaften .....	60
5.2.1	NMR-Untersuchungen .....	60
5.2.2	NBO-Analyse .....	60
5.2.3	Röntgenkristallstrukturanalyse .....	61
5.3	Lösungsmittel-Boran-Addukte .....	67
5.3.1	Tris(pentafluorphenyl)boran-Trihydrat .....	68
5.3.2	Diethylether-Tris(pentafluorphenyl)boran-Addukt .....	69
5.3.3	Wasser/THF-Tris(pentafluorphenyl)boran-Addukt .....	70
5.3.4	THF-Tris(pentafluorphenyl)boran-Addukt .....	71
D	Zusammenfassung und Ausblick .....	72
E	Experimenteller Teil .....	74
1	Arbeitstechnik .....	74
2	Analysenmethoden .....	76
2.1	Röntgenstrukturanalytik .....	76
2.2	Spektroskopische Methoden .....	76
2.2.1	NMR-Spektroskopie .....	76
2.2.2	Infrarot-Spektroskopie .....	76
2.2.3	Raman-Spektroskopie .....	77
2.3	Sonstige Methoden zur Charakterisierung .....	77
2.3.1	Elementaranalyse .....	77
2.3.2	Massenspektrometrie .....	77
2.3.3	Schmelzpunkte .....	77
F	Literaturverzeichnis .....	78
G	Anhang .....	82
1	Beschreibung der Versuche .....	82
1.1	Darstellung von 1,3,5-Tricyanobenzol (C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> ) .....	82
1.2	Darstellung von 1,3-Dicyanomesitylen (C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> ) .....	82
1.3	Darstellung von 1,3,5-Tribrommesitylen (C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>3</sub> ) .....	83
1.4	Darstellung von 1,3,5-Tribromo-2,4,6-tris(bromomethyl)benzen (C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>6</sub> ) .....	84
1.5	Darstellung von 1,3,5-Tribromo-2,4,6-tris(hydroxymethyl)benzen (C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> Br <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ) .....	85



1.6 Darstellung von 2,4,6-Tribromo-1,3,5-benzentricarbaldehyd ( $C_9H_3Br_3O_3$ ).....	86
1.7 Darstellung von 2,4,6-Tribromo-1,3,5-tris(hydroxyiminomethyl)benzen ( $C_9H_6Br_3N_3O_3$ ).....	87
1.8 Darstellung von 1,3,5-Tribromo-2,4,6-tricyanobenzen ( $C_9Br_3N_3$ ).....	88
1.9 Darstellung von 1,3,5-Trichloro-2,4,6-tricyanobenzen ( $C_9Cl_3N_3$ ).....	88
1.10 Darstellung von 1,3,5-Triazido-2,4,6-tricyanobenzen ( $C_9N_{12}$ ).....	89
1.11 Darstellung von 1,3,5-Triacyano-2,4,6-tris[(triphenylphosphin)imino]benzen ( $C_{63}H_{45}N_6P_3$ ).....	89
1.12 Darstellung von Hexamethylbenzen ( $C_{12}H_{18}$ ).....	90
1.13 Darstellung von Hexakis(bromomethyl)benzen ( $C_{12}H_{12}Br_6$ ).....	91
1.14 Darstellung von Hexakis(hydroxymethyl)benzen ( $C_{12}H_{18}O_6$ ).....	92
1.15 Darstellung von Tetracyano-1,4-dithiin ( $C_8N_4S_2$ ).....	92
1.16 Darstellung von Tetramethylammonium-tetracyanopyrrolid ( $C_{12}H_{12}N_6$ ).....	93
1.17 Darstellung von Tetracyanopyrrol ( $C_8HN_5$ ).....	94
1.18 Darstellung von 1-Ethyl-3-methyl-tetracyanopyrrolid ( $C_{14}H_{11}N_7$ ).....	95
1.19 Darstellung von 1-Butyl-3-methyl-tetracyanopyrrolid ( $C_{16}H_{15}N_7$ ).....	96
1.20 Darstellung von $[Ag(Et_2O)_3]^+[NO_3 \cdot B(C_6F_5)_3]^-$ .....	97
1.21 Darstellung von $[K(Et_2O)_2]^+[NO_3 \cdot B(C_6F_5)_3]^-$ .....	98
1.22 Darstellung von $[K(18\text{-crown-6})(CH_2Cl_2)]_2^+[SO_4 \cdot 2 B(C_6F_5)_3]^{2-}$ .....	99
1.23 Darstellung von $K(18\text{-crown-6})^+[OH \cdot B(C_6F_5)_3]^-$ .....	99
1.24 Darstellung von Wasser $\cdot B(C_6F_5)_3$ .....	100
2 Daten zu den Röntgenstrukturanalysen.....	101

## Abkürzungsverzeichnis

Ac	Acetyl
AiBN	2,2'-Azobisisobutyronitril
BMIm	1-Butyl-3-methylimidazolium
br	breit
$\delta$	Chemische Verschiebung (NMR)
d	Dublett, Tag
DBPO	Dibenzoylperoxid
DMF	<i>N,N'</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EMIm	1-Ethyl-3-methylimidazolium
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
EtOH	Ethanol
EWG	electron withdrawing group
h	Stunde
HRMS	High Resolution Mass Spectroscopy
Hz	Hertz
IR	Infrarot
<i>J</i>	Kopplungskonstante
LB	Lewis-Base
LS	Lewis-Säure
m	Multiplett (NMR), <i>meta</i> (NMR), <i>medium</i> (IR)
MS	Massenspektrometrie
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
o	<i>ortho</i>
p	<i>para</i>
PCC	Pyridiniumchlorochromat
PDC	Pyridiniumdichromat
ppm	<i>parts per million</i>
RT	Raumtemperatur

s	Singulett (NMR), <i>strong</i> (IR)
Smp.	Schmelzpunkt
t	Triplett
TBA-CN	Tetrabutylammoniumcyanid
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-1-oxyl
THF	Tetrahydrofuran
TMS-CN	Trimethylsilicyanid
v:v	Volumenverhältnis
vs	<i>very strong</i> (IR)
w	<i>weak</i> (IR)
z. B.	zum Beispiel
Zer.	Zersetzung



### **A Zielsetzung**

Ausgehend von einfachen Grundbausteinen sollen binäre Kohlenstoff-Stickstoff-Verbindungen synthetisiert werden. Dabei sollen sowohl katalytische Reaktionen als auch klassisch organische Synthesestufen zur Anwendung kommen.

Alle auftretenden Zwischenstufen und Produkte sollen vollständig charakterisiert werden. Zur Anwendung sollen dabei die Röntgenkristallstrukturanalyse, die spektroskopischen Methoden NMR, IR, RAMAN sowie die Differential Scanning Calorimetry (DSC) kommen.

Weiterhin sollen Lewis-Säure-Lewis-Base-Adduktverbindungen synthetisiert werden. Klassische anorganische Anionen wie zum Beispiel Nitrat- oder Sulfatanionen sollen mit der starken Lewis-Säure  $B(C_6F_5)_3$  kombiniert werden, um voluminöse Adduktanionen zu erhalten. Sowohl Alkali- als auch Silbersalze sowie Ionische Flüssigkeiten sollen mit diesen Adduktanionen dargestellt und untersucht werden.

## B Einleitung

Benzonitrile sind von besonderer Bedeutung als Bestandteil von Farbstoffen, Herbiziden, Naturprodukten, und Medikamenten.<sup>[1,2]</sup> Darüber hinaus ist es möglich, die Nitrilgruppe in eine Vielzahl von anderen funktionellen Gruppen umzuwandeln. Daher sind Benzonitrile wichtige Zwischenprodukte für die Synthese von biologisch wichtigen Strukturen, wie zum Beispiel Benzoessäurederivate, Benzylamine, Benzylamide und Heterocyclen.

Aufgrund der vielseitigen Anwendbarkeit der Benzonitrile wurden zahlreiche Synthesemöglichkeiten entwickelt. Insbesondere finden die Rosenmund-von-Braun-Reaktion<sup>[3]</sup> (Reaktion von Arylhalogeniden mit Kupfer(I)cyanid) und die Sandmeyer-Reaktion<sup>[4]</sup> (Reaktion von Diazoniumsalzen mit Kupfer(I)cyanid) Anwendung. Das Problem beider Synthesemethoden ist die Bildung von stöchiometrischen Mengen Schwermetallsalzen. Daher werden Arylcyanide heutzutage hauptsächlich über die Ammoxidation der entsprechenden Toluole produziert.<sup>[5,6]</sup> Dieses Verfahren benötigt harsche Reaktionsbedingungen und es mangelt ihm an Toleranz gegenüber anderen funktionellen Gruppen. Eine vorteilhafte Methode zur Herstellung von Arylcyaniden ist die übergangsmetallkatalysierte Cyanierung von Arylhalogeniden. Die erste palladiumkatalysierte Cyanierung wurde 1973 von Takagi *et al.* mit Arylbromiden bzw. -iodiden und Kaliumcyanid als Cyanierungsreagenz erfolgreich durchgeführt.<sup>[7]</sup> Palladiumbasierte Cyanierungen erfreuen sich großer Beliebtheit aufgrund ihrer Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen, ihrer Luftstabilität und ihrer hohen katalytischen Aktivität.<sup>[8-25]</sup> Im Allgemeinen haben die zum Einsatz kommenden Cyanidquellen allerdings Nachteile, die eine breite Anwendung verhindern. Alkalicyanide (KCN oder NaCN) sind hoch giftig, Zinkcyanid ( $\text{Zn}(\text{CN})_2$ ) verursacht Schwermetallsalzabfälle und sowohl Trimethylsilylcyanid (TMS-CN) als auch Acetoncyanhydrin setzen leicht Blausäure frei. Im Jahr 2004 veröffentlichten Beller *et al.* das erste Beispiel einer palladiumkatalysierten Cyanierung von Arylhalogeniden mit Kaliumhexacyanoferrat(II)<sup>[26-28]</sup> als günstiges, umweltfreundliches und leicht zu handhabendes Cyanierungsreagenz. Tatsächlich hat Kaliumhexacyanoferrat(II)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  den Vorteil, die am wenigsten giftige Cyanidquelle zu sein ( $\text{LD}_{50}$  niedriger als für NaCl), während zum Beispiel KCN ( $\text{LD}_{50} = 2,86 \text{ mg kg}^{-1}$ ) hochgiftig ist. Jüngst wurde eine begrenzte Zahl von modifizierten Methoden mit Bezug auf Bellers Arbeiten veröffentlicht. Weissman *et al.* entwickelten eine ligandenfreien Cyanierungsmethode.<sup>[29]</sup>

Li *et al.* stellten ein Verfahren in einer Ionischen Flüssigkeit unter Mikrowellenbestrahlung vor.<sup>[30]</sup> Auch von kupferkatalysierten Cyanierungen von Arylhalogeniden mit Kaliumhexacyanoferrat(II) wurde berichtet.<sup>[31]</sup>

Eine andere Möglichkeit zur Generierung der Nitrilgruppe ist eine Aneinanderreihung von klassisch organischen Synthesestufen. Der Vorteil besteht in dem Verzicht auf ein Cyanierungsreagenz. So finden nacheinander Modifizierungen der Seitenkette am aromatischen Kern statt, die letztendlich durch einen Entwässerungsschritt zur CN-Gruppe führen.

Des Weiteren beschäftigt sich die Arbeit mit der Darstellung von Anionen, die zur Synthese von Ionischen Flüssigkeiten, zur Stabilisierung von reaktiven Kationen und in der Katalyse genutzt werden können.

Vor fast zehn Jahren berichteten LaPointe und Bochmann *et al.* über schwach koordinierende Anionen<sup>[32-34]</sup> auf der Basis von Lewis-Säure-Lewis-Base-Addukten<sup>[35-37]</sup> und deren Anwendung in der Katalyse.<sup>[38-42]</sup> Mit dem Wissen, dass eine starke Lewis-Säure wie Tris(pentafluorphenyl)boran ( $B(C_6F_5)_3$ ) leicht stabile Donor-Akzeptor-Bindungen mit starken Basen wie R-CN bildet, synthetisierten Bochmann *et al.* schwach koordinierende Anionen des Typs  $[Z\{B(C_6F_5)_3\}_n]^{x-}$  ( $Z = CN, Ni(CN)_4, NH_2, x = 1, 2, n = 2, 4$ ). Diese Anionen sind leicht durch einfache Säure-Base-Reaktionen darstellbar. Zum Beispiel ergibt die Einwirkung von zwei Äquivalenten  $B(C_6F_5)_3$  auf eine starke Base  $X^-$  ( $X = CN,^{[36,40,41]} C_3N_2H_3$  (Imidazolyl)<sup>[37,43]</sup> oder  $NH_2^{[44]}$ ) in fast quantitativen Ausbeuten Adduktanionen des Typs  $[(F_5C_6)_3B(\mu-X)B(C_6F_5)_3]^-$  mit erstaunlich stabilen Borateinheiten. Diese überraschende Stabilität kann zum Beispiel bei der Reaktion von  $Na^+[(F_5C_6)_3B(\mu-NH_2)B(C_6F_5)_3]^-$  mit HCl in Diethylether unter Bildung von  $[H(OEt)_2]^+[(F_5C_6)_3B(\mu-NH_2)B(C_6F_5)_3]^-$  und NaCl beobachtet werden. Für ein labiles Anion werden Zersetzungsprodukte wie  $H_3N \cdot B(C_6F_5)_3$  und  $Et_2O \cdot B(C_6F_5)_3$  erwartet.<sup>[41]</sup>

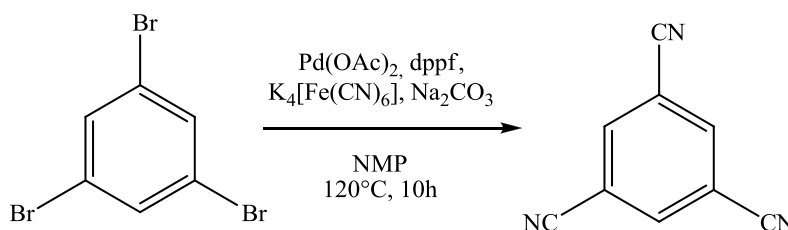
Sowohl das System  $B(C_6F_5)_3 / H_2O$  als auch  $B(C_6F_5)_3 / OH^-$  wurden intensiv untersucht.<sup>[45-52]</sup> Zum Beispiel ergibt die Zugabe von Wasser zu der Lewis-Säure  $B(C_6F_5)_3$  die neutrale Verbindung  $B(C_6F_5)_3 \cdot 3H_2O$  während die Reaktion zwischen  $B(C_6F_5)_3$  und KOH- $H_2O$  in Gegenwart von Dibenzo-18-Krone-6  $[K(Dibenzo-18-Krone-6)]^+[HO[B(C_6F_5)_3]_2]^-$  liefert. Danopoulos *et al.* beschreiben ein identisches zweikerniges Boratanion  $[(F_5C_6)_3B(\mu-OH)B(C_6F_5)_3]^-$  als Salz mit dem Kation  $[Ir(\eta^5-C_5H_5)(C_8H_{12})H]^+$  welches durch die Zugabe von  $H_2O$  zu  $B(C_6F_5)_3$  in Gegenwart von  $[Ir(\eta^5-C_5H_5)(C_8H_{12})]$  gebildet wird.<sup>[53]</sup>

## C Ergebnisse und Diskussion

### 1 Homogene Katalytische Reaktion

#### 1.1 Darstellung von 1,3,5-Tricyanobenzen

Auf Grundlage der Arbeiten von Beller *et al.* bezüglich der palladiumkatalysierten Cyanierung von Arylhalogeniden mit Kaliumhexacyanoferrat(II)<sup>[26-28]</sup> wurde im Rahmen dieser Arbeit die Anwendbarkeit auf mehrfach halogenierte, aromatische Verbindungen untersucht. Es wurde die Synthese von polycyanieren Aromaten über die palladiumkatalysierte Cyanierung von Arylbromiden mit Kaliumhexacyanoferrat(II) erforscht und die nachfolgend dargelegten Ergebnisse wurden veröffentlicht<sup>[54]</sup>. So sollte ausgehend von 1,3,5-Tribrombenzen 1,3,5-Tricyanobenzen synthetisiert werden (Schema 1).



**Schema 1.** Reaktion von 1,3,5-Tribrombenzen zu 1,3,5-Tricyanobenzen.

Variationen der Reaktionsbedingungen auf diese Modellreaktion sind in Tabelle 1 dargestellt. Die Reaktion wurde zunächst mit verschiedenen Palladium(II)acetatkonzentrationen durchgeführt. Beller berichtete, dass mit einer verringerten Menge Katalysator eine höhere Selektivität und Ausbeute erhalten wird.<sup>[26]</sup> In dem untersuchten Fall wurde die beste Ausbeute bei 10 mol%iger Katalysatorkonzentration erhalten (Tabelle 1, Nr. 3). Weder Zu- noch Abnahme der Menge des Palladiumkatalysators führte zu besseren Ausbeuten (Tabelle 1, Nr. 1, 2, 4). Bei einer Katalysatorkonzentration von 0.1 mol% oder 100 mol% wurde keine Umwandlung des Ausgangsmaterials in das erwünschte Produkt beobachtet (Tabelle 1, Nr. 1 und 4). Die Reaktion verläuft in Gegenwart von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> besser und resultiert in einer gesteigerten Ausbeute von 38% ohne und 62% mit Zugabe von einem Äquivalent des Additivs (Tabelle 1, 3 und 6). Der Einsatz von K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]•3H<sub>2</sub>O führt zu Ausbeuten vergleichbar mit denen von wasserfreiem K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (Tabelle 1, 3 und 5).



## Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 1.** Cyanierung von 1,3,5-Tribromobenzen<sup>a</sup>

Nr.	Katalysator [konz.(mol%)]	Ligand [konz.(mol%)]	Lösungs- mittel	Additiv	Cyanidquelle	Ausbeute (%) <sup>b</sup>
1	Pd(OAc) <sub>2</sub> [0.1]	dppf [0.2]	NMP	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	n.b. <sup>c</sup>
2	Pd(OAc) <sub>2</sub> [5]	dppf [10]	NMP	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	24
3	Pd(OAc) <sub>2</sub> [10]	dppf [20]	NMP	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	62
4	Pd(OAc) <sub>2</sub> [100]	dppf [200]	NMP	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	n.b. <sup>c</sup>
5	Pd(OAc) <sub>2</sub> [10]	dppf [20]	NMP	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]·3H <sub>2</sub> O	60
6	Pd(OAc) <sub>2</sub> [10]	dppf [20]	NMP	-	K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	38
7	Pd(OAc) <sub>2</sub> [10]	dppf [20]	Toluol	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	n.b. <sup>c</sup>
8	Pd(OAc) <sub>2</sub> [10]	-	NMP	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	n.b. <sup>c</sup>
9	Pd(OAc) <sub>2</sub> [10]	PPh <sub>3</sub> [40]	NMP	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	n.b. <sup>c</sup>
10	Pd(OAc) <sub>2</sub> [10]	dppf [20]	NMP	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	32
11	PdCl <sub>2</sub> [10]	dppf [20]	NMP	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	n.b. <sup>c</sup>
12	CuI	imidazole	NMP	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	n.b. <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Generelle Prozedur: Arylhalogenid (1 equiv), K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (0.25 equiv pro Halogenidsubstituent), Additiv (1 equiv), Katalysator, Ligand, 10 ml Lösungsmittel, 120°C, 10 h.

<sup>b</sup> isolierte Ausbeute

<sup>c</sup> n.b. – nicht bestimmbar

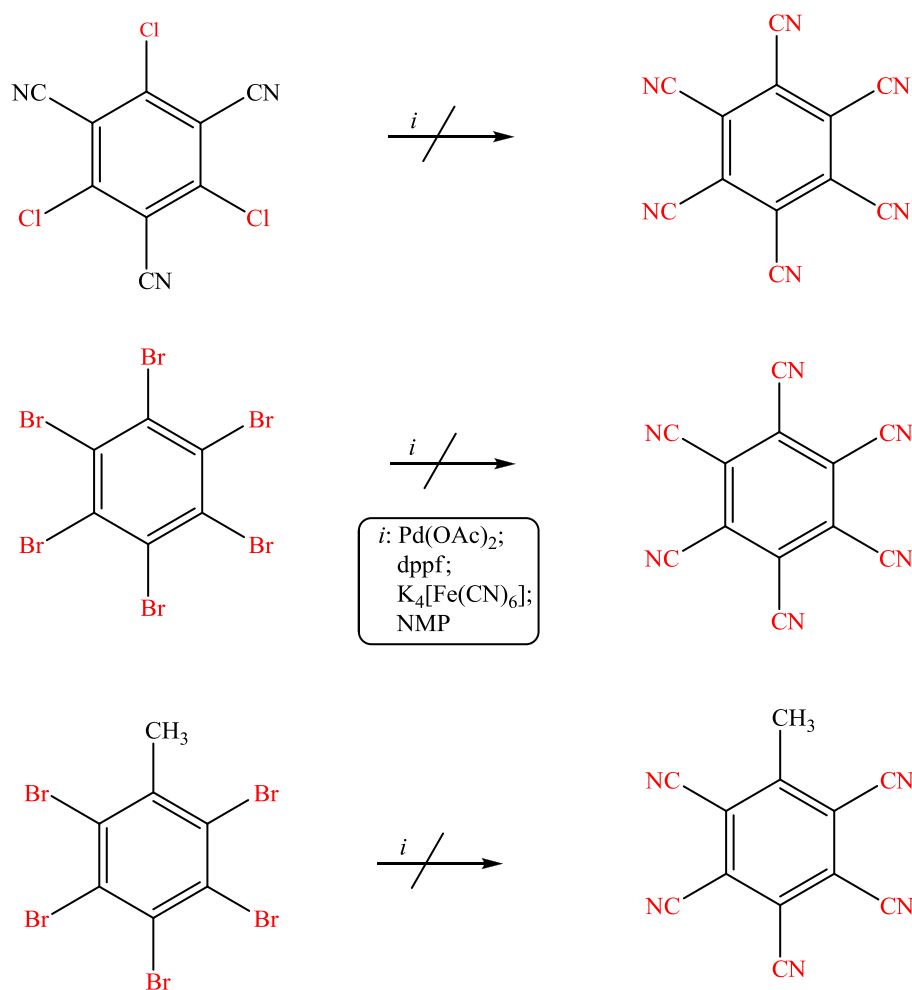
Beller *et al.* beschrieben die Möglichkeit der Verwendung von Triphenylphosphan (PPh<sub>3</sub>) als Ligand anstatt des kostspieligen 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocens (dppf). Weissman entwickelte eine ligandenfreie Cyanierungsmethode.<sup>[29]</sup> Beide Methoden führten genauso wenig zum Erfolg wie die Anwendung von PdCl<sub>2</sub> oder CuI als Katalysatoren (Tabelle 1, 11 und 12). Ein wichtiger Parameter ist die Reaktionstemperatur, die auf mindestens 120 °C geregelt werden muss, da mit Absenken der Temperatur kein Cyanid aus dem Eisenzentrum des gelben Blutlaugensalzes zum Arylhalogenid übertragen wird. Generell werden 0.25 Äquivalente K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] pro Halogensubstituent eingesetzt, obwohl bekannt ist, dass alle sechs Cyanidgruppen, die an dem Eisen(II)zentrum gebunden sind, übertragen werden können.<sup>[26,27]</sup> Interessanterweise ist trotz seiner oxidierenden Wirkung auch Kaliumhexacyanoferrat(III) in der Lage in mäßigen Ausbeuten (32%, Tabelle 1, Nr. 10) als Cyanierungsreagenz zu agieren.

Nach der Parameteroptimierung wurde der Anwendungsbereich dieser Methode untersucht. So wurde versucht, sowohl Chlorsubstituenten gegen die Cyanogruppe

## Ergebnisse und Diskussion

auszutauschen als auch mehr als dreifach substituierte Arylhalogenide zu verwenden (siehe Schema 2).

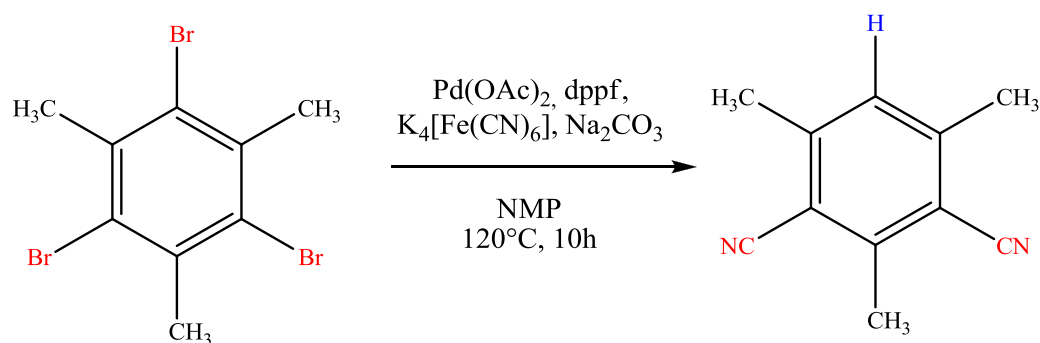
Es wird ersichtlich, dass Chlorsubstituenten unter den angewandten Bedingungen nicht austauschbar sind. Weder Hexabrombenzen noch Pentabromtoluol sind über die optimierte palladiumkatalysierte Cyanierung mit Kaliumhexacyanoferrat(II) in die entsprechenden Benzonitrile überführbar. Es ist bekannt, dass Cyanid zu Cu-, Ni- und Pd-basierten Katalysatoren eine hohe Affinität besitzt.<sup>[55]</sup> Der Ligand schützt im Katalysezyklus das aktive Palladiumzentrum vor Deaktivierung durch das Cyanid. Bei Abwesenheit des Liganden oder auf Grund der zur Anwendung kommenden hohen Cyanidkonzentration wird das katalytische System durch die Bildung von Agglomeraten stabiler Cyanokomplexe deaktiviert. Eine rasche Schwarzverfärbung der Reaktionsmischung zeigt die Bildung dieser auch „Palladiumblack“ genannten Agglomerate an.<sup>[26,27]</sup>



**Schema 2.** Reaktionsversuche zur Cyanierung von 1,3,5-Trichloro-2,4,6-tricyanobenzol, Hexabrombenzen, Pentabromtoluol.

## 1.2 Darstellung von 1,3-Dicyanomesitylen

Eine interessante Reaktion ist die überraschenderweise stattfindende Umsetzung von 1,3,5-Tribrommesitylen zu 1,3-Dicyanomesitylen (Schema 3). Nach wässriger Aufarbeitung, Isolierung und Reinigung (Säulenchromatographie) sind die drei Bromsubstituenten im Edukt durch zwei Cyanidsubstituenten und ein Wasserstoffsubstituent im Produkt in einem Reaktionsschritt ersetzt worden.



**Schema 3.** Reaktion von 1,3,5-Tribrommesitylen zu 1,3-Dicyanomesitylen.

Besonders deutlich lässt sich das unerwartet entstandene Produkt mit Hilfe der NMR-Spektroskopie nachweisen. So würde man im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum für das zu erwartende 1,3,5-Tricyanomesitylen lediglich vier Resonanzen erwarten. Das tatsächliche Produkt zeigt dagegen sieben Resonanzsignale. Aufgrund der verminderten Symmetrie sind nur noch zwei der drei Methylgruppen äquivalent, so dass im Hochfeldbereich zwei Resonanzen zu erkennen sind. Außerdem verursachen die Ringkohlenstoffatome vier Resonanzsignale im Tieffeldbereich, da nur zweimal zwei Atome äquivalent sind (Abbildung 1).

## Ergebnisse und Diskussion

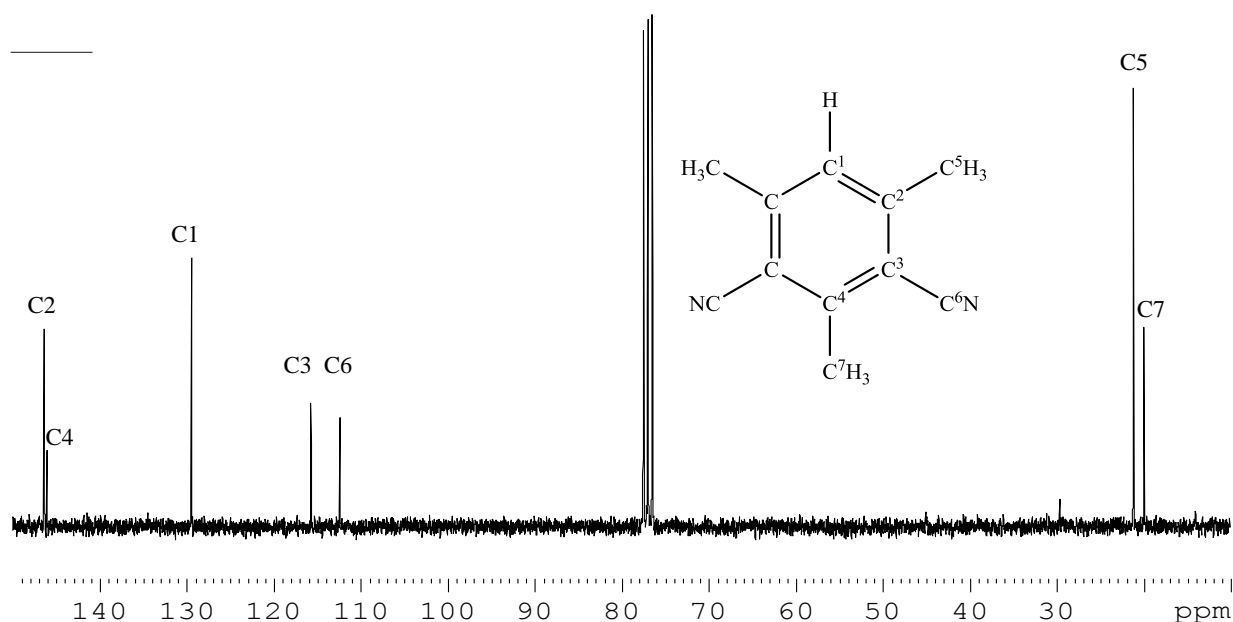


Abbildung 1.  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von 1,3-Dicyanomesitylen,  $\text{CDCl}_3$ , 63 MHz.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 2) zeigt insgesamt drei Resonanzsignale mit Integralen im Verhältnis:  $\text{H1}:\text{H3}:\text{H2} = 1:3:6$ . Die tieffeldverschobene Protonenresonanz für das Wasserstoffatom H1 gibt den aromatischen Charakter der CH-Bindung des Ringkohlenstoffatoms C1 wieder, wohingegen die hochfeldverschobenen Signale für die Methylgruppen stehen, wobei zwei der drei Methylgruppen äquivalent und somit doppelt so intensiv sind.

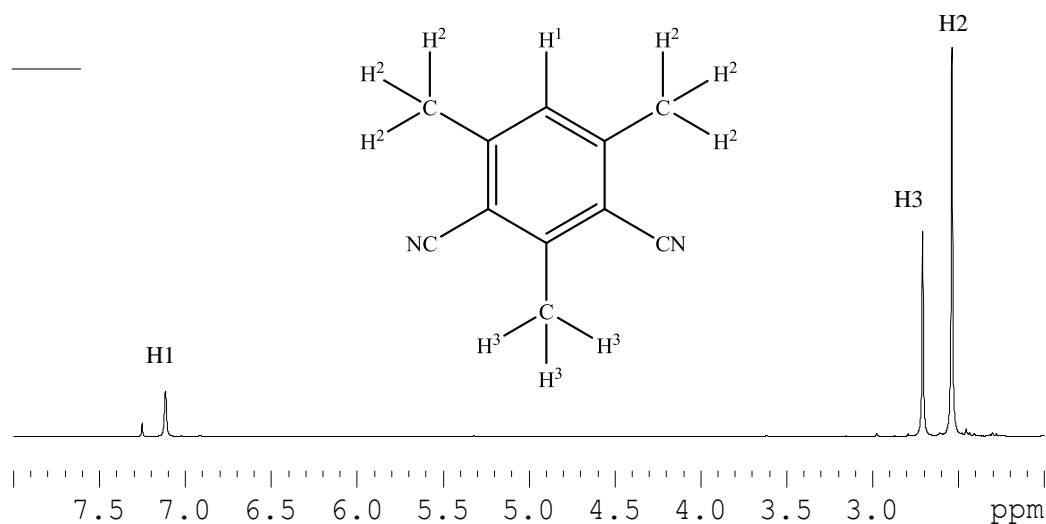
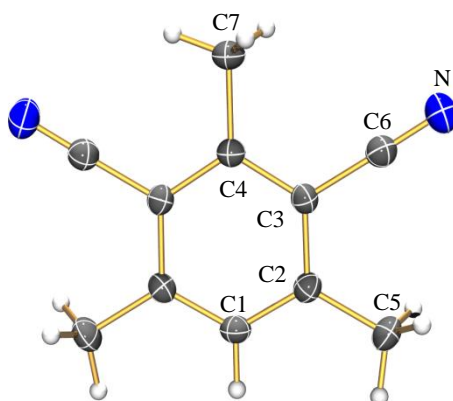


Abbildung 2.  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von 1,3-Dicyanomesitylen,  $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz.

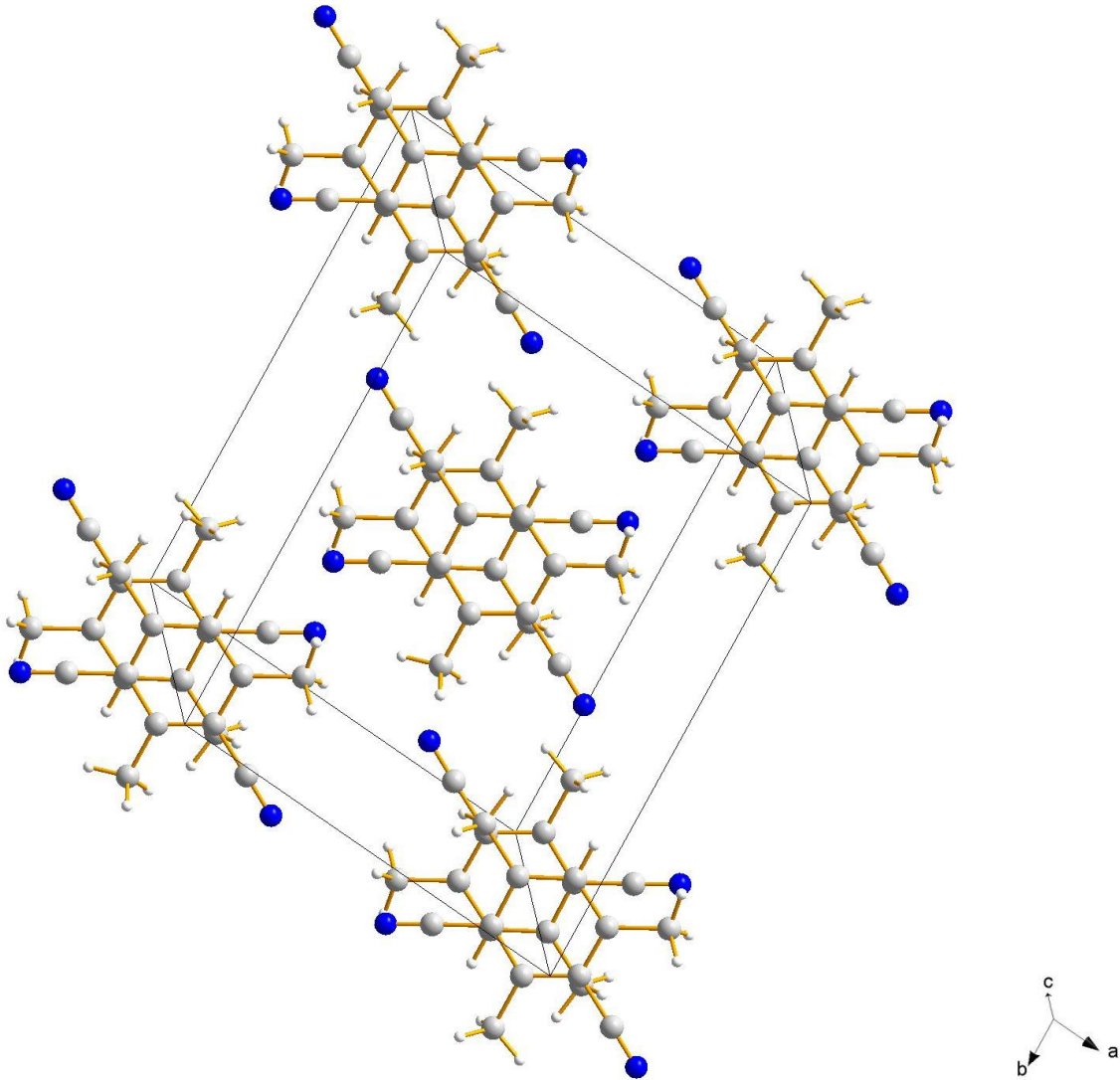
Die Umsetzung des 1,3,5-Tribrommesitylens zu 1,3-Dicyanomesitylen ist in großen Ausbeuten (68%) reproduzierbar. Sowohl eine Umpolungsreaktion wie auch ein Hydridtransfer sind denkbar. Der exakte mechanistische Verlauf ist allerdings noch

unbekannt. Interessanterweise gibt es nur einen anderen bekannten Syntheseweg zu 1,3-Dicyanomesitylen. Bereits 1894 berichtete Küster *et al.* über die vielstufige Synthese ausgehend vom Mesitylen, wobei durch stufenweise stattfindende Redoxreaktionen nach Sandmeyer nacheinander zwei Cyanogruppen an den Aromaten geknüpft werden.<sup>[56]</sup>



**Abbildung 3.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 1,3-Dicyanomesitylen. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Farbkodierung: H weiß, C grau, N blau. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): C2–C1 1.384(1), C2–C5 1.496(2), C3–C4 1.395(1), C3–C2 1.408(2), C3–C6 1.449(2), C4–C3<sup>i</sup> 1.395(1), C4–C7 1.506(2), C6–N 1.124(2); C4–C3–C2 122.4(1), C4–C3–C6 118.6(1), C2–C3–C6 119.02(9), C3–C4–C3<sup>i</sup> 117.0(1), C3–C4–C7 121.49(7), C3<sup>i</sup>–C4–C7 121.49(7), C1–C2–C3 118.1(1), C1–C2–C5 121.1(1), C3–C2–C5 120.8(1), C3–C6–N 179.1(1).

**Struktur und Bindungsverhältnisse.** 1,3-Dicyanomesitylen kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  mit vier Formeleinheiten pro Zelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus  $\frac{1}{2}$   $C_{11}H_{10}N_2$  (vgl. Abbildung 3). Das Zellvolumen beträgt  $918.7(5) \text{ \AA}^3$ . In der Elementarzelle sind die Moleküle aufgrund der Ausbildung von  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen verdeckt und um  $60^\circ$  gedreht angeordnet, so dass die Methylgruppe des einen Moleküls in gleicher Orientierung wie die CN-Gruppe des anderen Moleküls ausgerichtet ist (Abbildung 4). Der CN-Abstand beträgt  $1.124(2) \text{ \AA}$  und liegt somit zwischen der Länge einer CN-Doppel- und Dreifachbindung ( $\Sigma_{r_{kov}}(\text{C}=\text{N}) 1.22$ ,  $(\text{C}\equiv\text{N}) 1.11 \text{ \AA}$ ).<sup>[57]</sup> Die Abstände C1–C2 ( $1.384(1)$ ), C2–C3 ( $1.408(2)$ ) und C3–C4 ( $1.395(1) \text{ \AA}$ ) liegen erwartungsgemäß zwischen den Werten für eine C–C-Einfach- und Doppelbindung ( $\Sigma_{r_{kov}}(\text{C}=\text{C}) 1.34$ ,  $(\text{C}–\text{C}) 1.54 \text{ \AA}$ ).<sup>[57]</sup>

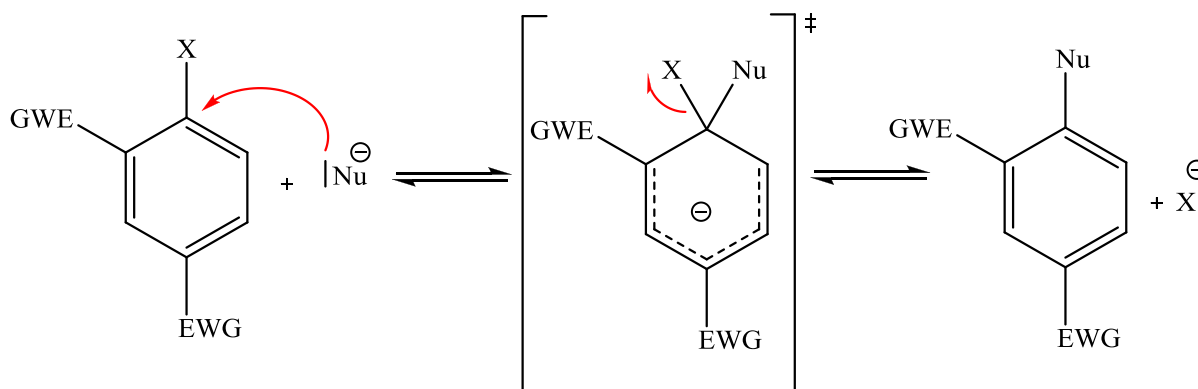


**Abbildung 4.** Darstellung der Elementarzelle von 1,3-Dicyanomesitylen. Farbkodierung: H weiß, C grau, N blau.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die homogene katalytische Reaktion eine elegante Methode ist, ausgehend von leicht zugänglichen Arylbromiden die entsprechenden Benzonitrile in einem Schritt zu synthetisieren. Leider wird die Anwendbarkeit der homogenen Katalyse unter anderem durch ihr Unvermögen begrenzt, perbromierte Aromaten als Edukte zu akzeptieren. So ist es nicht gelungen, dass Hexacyanobenzol aus Hexabrombenzen zu synthetisieren. Da dieses Molekül eine ausgesprochen interessante binäre CN-Verbindung darstellt, sollten im Rahmen dieser Arbeit andere mögliche Synthesemethoden untersucht werden.

## 2 Nucleophile Substitution am Aromaten

Eine charakteristische Reaktion der Halogenaromaten ist die nucleophile aromatische Substitution.



**Schema 4.** Reaktionsmechanismus der nucleophilen aromatischen Substitution, X – Halogensubstituent, Nu – Nucleophil, EWG – elektronenziehende Gruppe.

Diese zweistufige Reaktion läuft meist nach einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus ab (vgl. Schema 4). In der ersten Stufe wird der Aromat nucleophil angegriffen. Am Substitutionsort wird ein tetraedrischer  $sp^3$ -Hybridisierungszustand ausgebildet. Diese Zwischenstufe wurde von J. Meisenheimer isoliert und wird daher auch als Meisenheimer-Komplex bezeichnet. Die negative Ladung wird über die *ortho*- und *para*-Position delokalisiert. Das Vorhandensein von stark elektronenziehenden Gruppen (EWG – electron-withdrawing-group) ist daher eine Grundvoraussetzung für die Stabilisierung der reaktiven Zwischenstufe und damit für den Ablauf der Reaktion. Typischerweise handelt es sich hierbei um Nitrogruppen, die einen sehr starken negativen mesomeren Effekt ( $-M$ -Effekt) auf das aromatische System ausüben. Andere elektronenziehende Substituenten sind Nitroso-, Ammonium-, Sulfonyl- und auch Cyanogruppen.

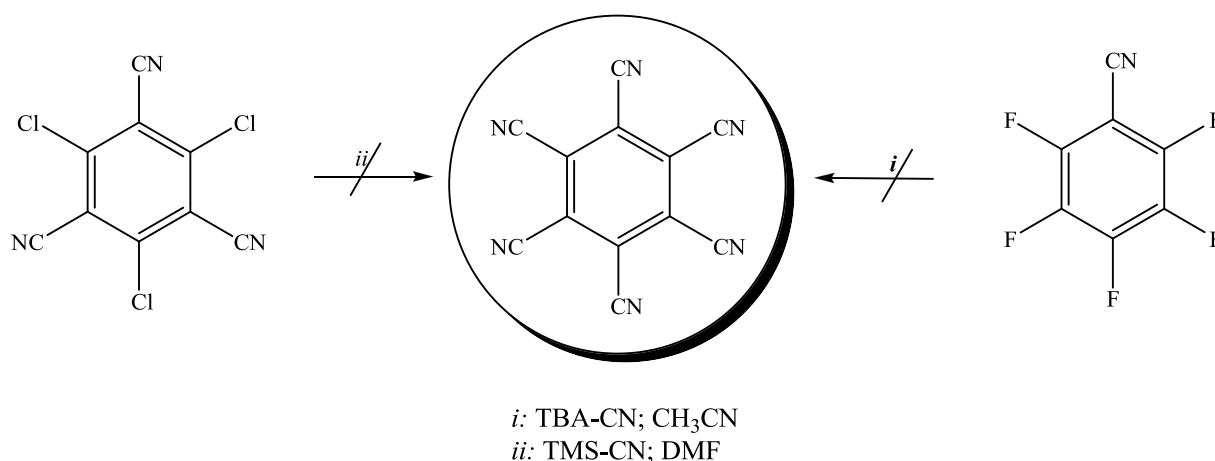
Die Geschwindigkeit der nucleophilen Substitution wird unter anderem durch das Austrittsvermögen der Abgangsgruppe beeinflusst. Dabei korreliert das Austrittsvermögen mit der Fähigkeit die negative Ladung zu stabilisieren. Für die Halogenide gilt: Je schwächer basisch  $X^-$  ist, also je stärker die konjugierte Säure  $HX$ , desto besser fungiert  $X^-$  als Abgangsgruppe. Es resultiert folgende Reihenfolge:  $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$

Je höher die Nucleophilie, desto schneller laufen  $S_N2$ -Reaktionen ab. Die Nucleophilie hängt von einer Reihe von Faktoren ab, wie zum Beispiel von der Ladung, der Basizität, dem Lösungsmittel, der Polarisierbarkeit und den Substituenten. Die Nucleophilie wird durch die

Elektronendichte am betreffenden Atom bestimmt. Andererseits hängt sie auch von der Polarisierbarkeit als Maß für die Verformbarkeit der Elektronenhülle im elektrischen Feld ab. Je größer ein Atom ist, desto leichter lässt es sich polarisieren.

Weiterhin ist es möglich, durch die Wahl des Lösungsmittels Einfluss auf die Geschwindigkeit der Reaktion zu nehmen. Bei der Verwendung von polaren aprotischen Lösungsmitteln, wie zum Beispiel Dimethylsulfoxid, *N,N*-Dimethylformamid, Hexamethylphosphorsäuretriamid oder auch Acetonitril unterbleibt eine starke Solvatisierung des angreifenden Nucleophils, so dass eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit resultiert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden unterschiedliche halogenierte Benzonitrile als Edukte eingesetzt, um im Sinne der nucleophilen aromatischen Substitution das Hexacyanobenzen darzustellen (Schema 5).



**Schema 5.** Syntheserversuche des Hexacyanobenzens, TBA-CN – Tetrabutylammoniumcyanid, TMS-CN – Trimethylsilylcyanid.

So wurde in Anlehnung an die Arbeiten von Sun und DiMagno<sup>[58]</sup> versucht, Pentafluorbenzonitril mit Tetrabutylammoniumcyanid (TBA-CN) umzusetzen. Ebenso sollte nach Friedrich<sup>[59]</sup> 1,3,5-Trichloro-2,4,6-tricyanobenzene mit Trimethylsilylcyanid (TMS-CN) zur Reaktion gebracht werden. In beiden Fällen konnte keine Reaktion beobachtet werden. Das Cyanidion muss als Nucleophil das aromatische Ringsystem an einer elektrophilen Stelle angreifen.

Fraglich ist, ob in den vorliegenden Fällen die CN-Gruppe im Aromaten als elektronenziehende Gruppe in der Lage ist, den Angriff des Nucleophils (ebenfalls Cyanid) zu ermöglichen und darüber hinaus, die Zwischenstufe zu stabilisieren. Hinzu kommt noch die relativ schlechte Abgangsgruppentendenz sowohl von Chlorid- als auch von Fluoridionen, die an der Machbarkeit dieser Reaktion zweifeln lassen.

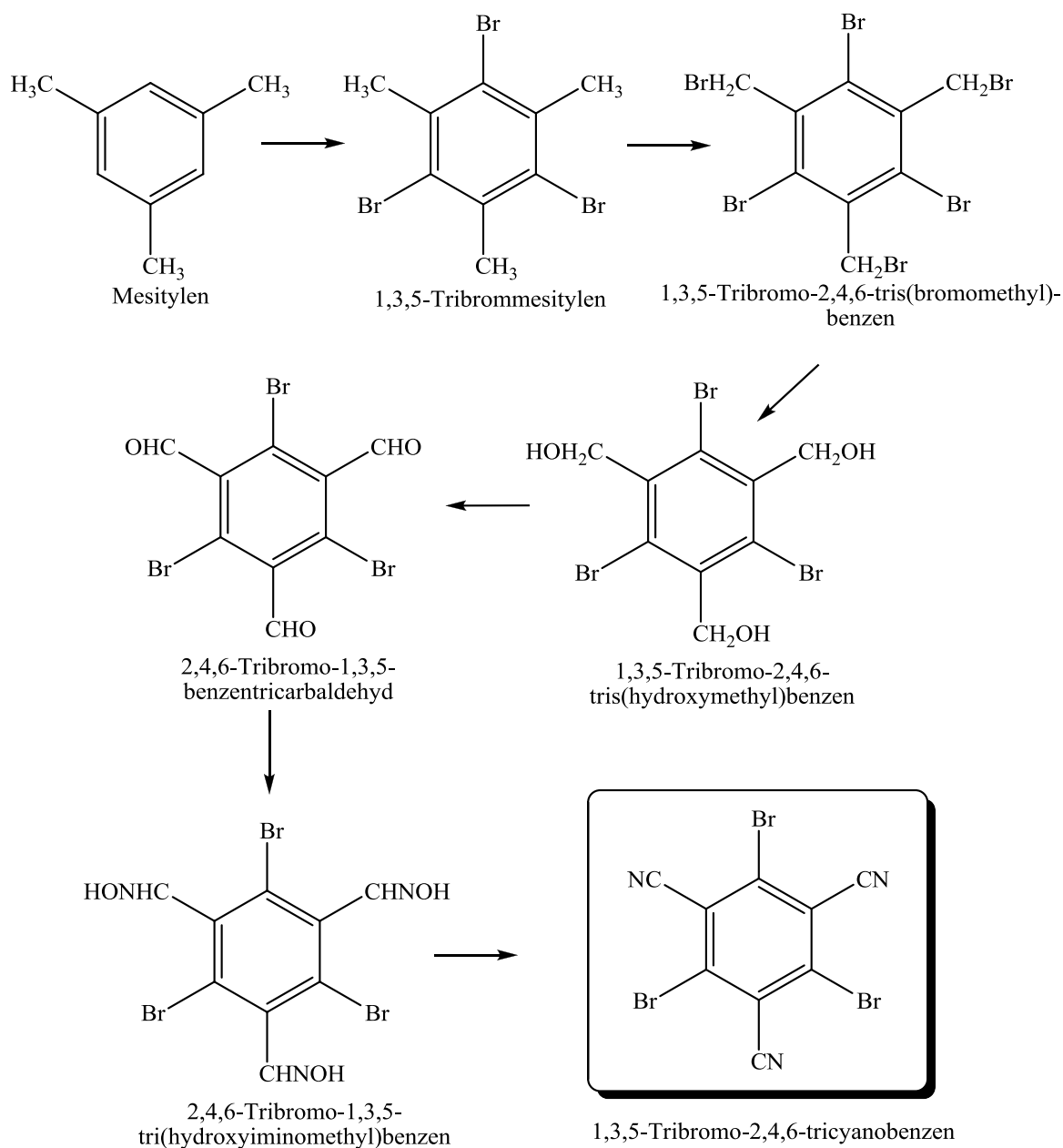


### **3 Stufenweise Generierung der CN-Gruppe**

#### **3.1 Syntheseroute zu 1,3,5-Trihalogeno-2,4,6-tricyanobenzen**

Die vorangegangenen Untersuchungen haben gezeigt, dass weder die homogene palladium-katalysierte Cyanierung von Arylbromiden mit Kaliumhexacyanoferrat(II) noch die nucleophile Substitution von halogenierten Benzonitrilen mit Tetrabutylammoniumcyanid bzw. Trimethylsilylcyanid geeignet sind, binäre Kohlenstoff-Stickstoff-Verbindungen zu synthetisieren. Daher sollte im Folgenden ein Syntheseweg für Benzonitrile gefunden werden, der auf homogene, katalytische Reaktionen und nucleophile aromatische Substitutionen verzichtet.

Dafür wurde von einem einfachen, kommerziell erhältlichen, aromatischen Kohlenwasserstoff, dem Mesitylen ausgegangen. Durch verschiedene Reaktionsstufen soll die Cyanogruppe an den aromatischen Ring geknüpft werden. Eine Übersicht über die schrittweise erhaltenen Produkte ohne Reaktionspartner und Reaktionsbedingungen zeigt das Reaktionsschema 6. Eine nähere Betrachtung der einzelnen Stufen erfolgt in den folgenden Kapiteln.



**Schema 6.** Reaktionstufen von Mesitylen zu 1,3,5-Tribromo-2,4,6-tricyanobenzen.

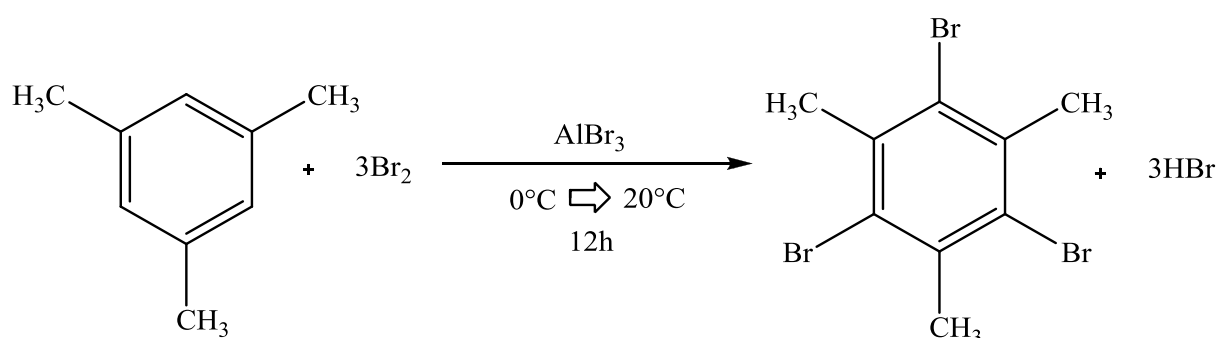
### 3.1.1 Darstellung von 1,3,5-Tribromomesitylen

Als Ausgangsstoff für die Synthese wird der einfache, kommerziell erhältliche, aromatische Kohlenwasserstoff Mesitylen (1,3,5-Trimethylbenzen) verwendet. Mesitylen ist eine farblose Flüssigkeit (Schmp. =  $-45^{\circ}\text{C}$ ) und wird aus Aceton gewonnen. Aufgrund der guten Zugänglichkeit existiert in der Literatur eine Vielzahl von beschriebenen Reaktionsmöglichkeiten. Auch die Bromierungsreaktion zu 1,3,5-Tribromomesitylen wurde untersucht. Schon 1849 tropfte Hofmann langsam Brom zu vorgelegtem Mesitylen und beobachtete die aufsteigenden HBr-Dämpfe und die Wärmeentwicklung.<sup>[60]</sup> Zur Vermeidung

von Nebenreaktionen bedient man sich heute vielfach Reaktionsbedingungen, die der „KKK-Regel“ (Kern, Katalysator, Kälte) gehorchen. Diese, aus Beobachtungen abgeleitete Regel besagt, dass elektrophile aromatische Substitutionen bevorzugt in der Kälte und in Anwesenheit eines Katalysators stattfinden. So kann bei alkylsubstituierten Aromaten regioselektiv der Kern und nicht die Seitenkette halogeniert werden.

Da Mesitylen unter Normalbedingungen flüssig ist, wird oft auf den Einsatz eines Lösungsmittels verzichtet und ausschließlich Brom und der Katalysator zugesetzt. Als Katalysator kommt meist Eisen, Eisen(III)chlorid oder Aluminium(III)bromid zum Einsatz.<sup>[61-66]</sup> Es sind aber auch Reaktionen in Lösungsmitteln wie Essigsäure, Acetonitril oder Essigsäureanhydrid beschrieben.<sup>[67-69]</sup>

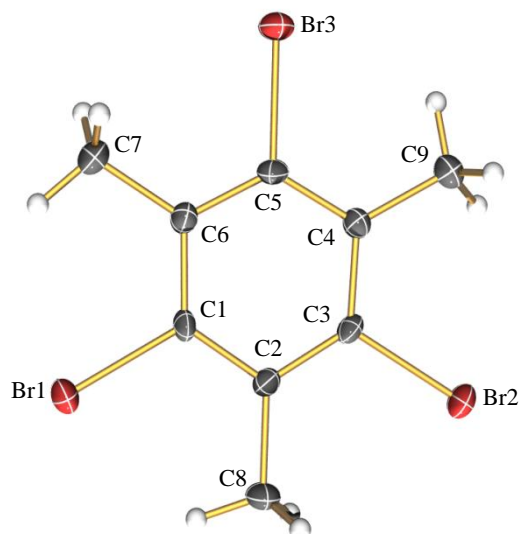
In Anlehnung an die Literatur wurde Mesitylen langsam bei 0°C zu einem Gemisch aus Brom und Aluminiumbromid getropft.<sup>[61]</sup> Der dabei entstehende Bromwasserstoff zeigt den Fortgang der Reaktion an (Schema 7). Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und für 12 h gerührt. Nach Wasserzugabe kann das Rohprodukt abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Chloroform umkristallisiert werden.



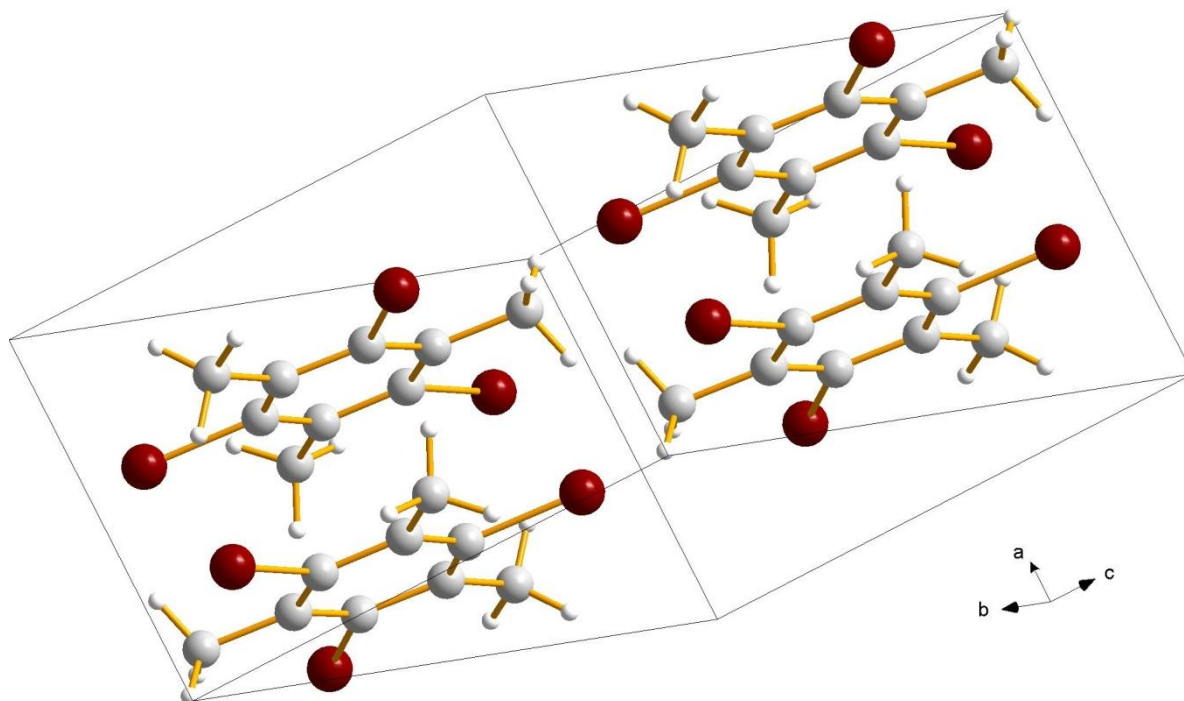
**Schema 7.** Reaktion von Mesitylen zu 1,3,5-Tribrommesitylen.

**Struktur und Bindungsverhältnisse.** 1,3,5-Tribrommesitylen kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten pro Zelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus  $C_9H_9Br_3$  (vgl. Abbildung 5). Das Zellvolumen beträgt  $503.8(5) \text{ \AA}^3$ . In der Elementarzelle sind die Moleküle verdeckt und um  $60^\circ$  gedreht angeordnet, so dass die Methylgruppe des einen Moleküls in die gleiche Richtung wie die Br-Substituenten des anderen Moleküls orientiert sind (Abbildung 6). Im  $C_9H_9Br_3$  sind alle C–Br-Abstände wie erwartet etwas kürzer als bei einer C–Br-Einfachbindung ( $\sum_{r_{kov}} (C-Br) 1.98 \text{ \AA}^{[57]}$ ; Br1–C1 1.908(4), Br2–C3 1.904(4), Br3–C5 1.901(4)  $\text{ \AA}$ ). Dementsprechend liegen auch die C–CH<sub>3</sub>-Bindungslängen erwartungsgemäß unterhalb der Länge einer C–C-Einfachbindung ( $\sum_{r_{kov}} (C-C) 1.54 \text{ \AA}^{[57]}$

und betragen im Einzelnen: C2–C8 1.507(6), C6–C7 1.496(6), C4–C9 1.511(5) Å. Die C–C–Br-Winkel sind alle kleiner als 120° und liegen zwischen 116.9(3) und 118.9(3) °.



**Abbildung 5.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 1,3,5-Tribrommesitylen. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Farbkodierung: H weiß, C grau, Br braun. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Br1–C1 1.908(4), Br2–C3 1.904(4), Br3–C5 1.901(4), C1–C2 1.392(6), C1–C6 1.399(6), C3–C4 1.389(5), C3–C2 1.407(5), C2–C8 1.507(6), C5–C4 1.398(6), C5–C6 1.407(5), C4–C9 1.511(5), C6–C7 1.496(6); C2–C1–C6 124.9(3), C2–C1–Br1 118.1(3), C6–C1–Br1 116.9(3), C4–C3–C2 123.7(4), C4–C3–Br2 118.9(3), C2–C3–Br2 117.4(3), C1–C2–C3 115.6(4), C1–C2–C8 123.6(3), C3–C2–C8 120.8(4), C4–C5–C6 123.5(4), C4–C5–Br3 118.4(3), C6–C5–Br3 118.1(3), C3–C4–C5 116.9(3), C3–C4–C9 121.7(4), C5–C4–C9 121.4(4), C1–C6–C5 115.4(4), C1–C6–C7 122.5(3), C5–C6–C7 122.2(4).

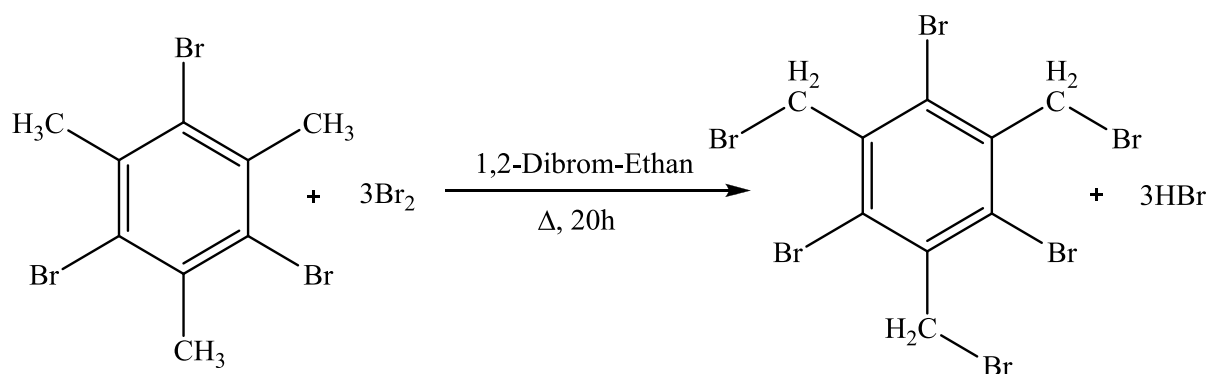


**Abbildung 6.** Darstellung der Elementarzelle von 1,3,5-Tribrommesitylen. Farbkodierung: H weiß, C grau, Br braun.

### 3.1.2 Darstellung von 1,3,5-Tribromo-2,4,6-tris(bromomethyl)benzen

Ausgehend von 1,3,5-Tribrommesitylen sollte durch Bromierung der Methylgruppen 1,3,5-Tribromo-2,4,6-tris(bromomethyl)benzen dargestellt werden. In der Literatur existiert eine Reihe von Möglichkeiten, diese Reaktion unter Anwendung bestimmter Reaktionsparameter ablaufen zu lassen. Da es sich bei dieser Reaktion um eine radikalische Substitution an einem Alkylrest handelt, kommt die „SSS-Regel“ (Siedehitze, Sonnenlicht, Seitenkette) zur Anwendung. Voraussetzung für den Ablauf der Reaktion ist die Bildung eines Radikalstarters, der meist durch Bestrahlung mit UV-Licht generiert wird.<sup>[61,62]</sup> Aber auch der Zusatz von Initiatoren für die Radikalkettenreaktion ist beschrieben. So kommt sowohl die unter Stickstofffreisetzung zerfallende Azoverbindung 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN)<sup>[70]</sup> als auch das kohlenstoffdioxidfreisetzende Dibenzoylperoxid (DBPO)<sup>[64]</sup> zum Einsatz. Beide Reagenzien liefern unter geringer Energieaufwendung Radikale, die dann als Initiatoren die Radikalkettenreaktion starten. Als Lösungsmittel wird vor allem Dichlormethan diskutiert, wobei der geringe Siedepunkt von rund 40 °C nachteilig für den zügigen Ablauf der Reaktion ist. Hennrich und Lynch beschrieben den Einsatz von 1,2-Dibrom-Ethan (Siedepunkt rund 130°C) als Lösungsmittel und erzielten damit kurze Reaktionszeiten und sehr gute Ausbeuten.<sup>[71]</sup>

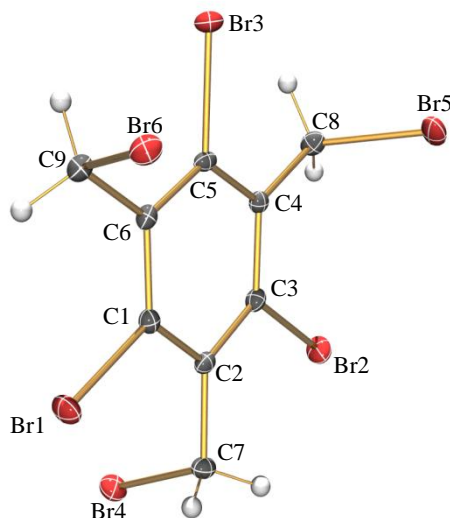
Auf Grundlage dieser Arbeiten wird 1,3,5-Tribrommesitylen in 1,2-Dibrom-Ethan gelöst. Anschließend wird Brom langsam zugetropft und die Reaktionsmischung wird erhitzt (Schema 8). Der Start der Radikalkettenreaktion ist an dem entstehenden Bromwasserstoffgas erkennbar. Nach einer Reaktionszeit von 20 Stunden lässt man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abkühlen. Das Produkt fällt aus und kann abgesaugt und weiter gereinigt werden.



Schema 8. Reaktion von 1,3,5-Tribrommesitylen zu 1,3,5-Tribromo-2,4,6-tris(bromomethyl)benzen.

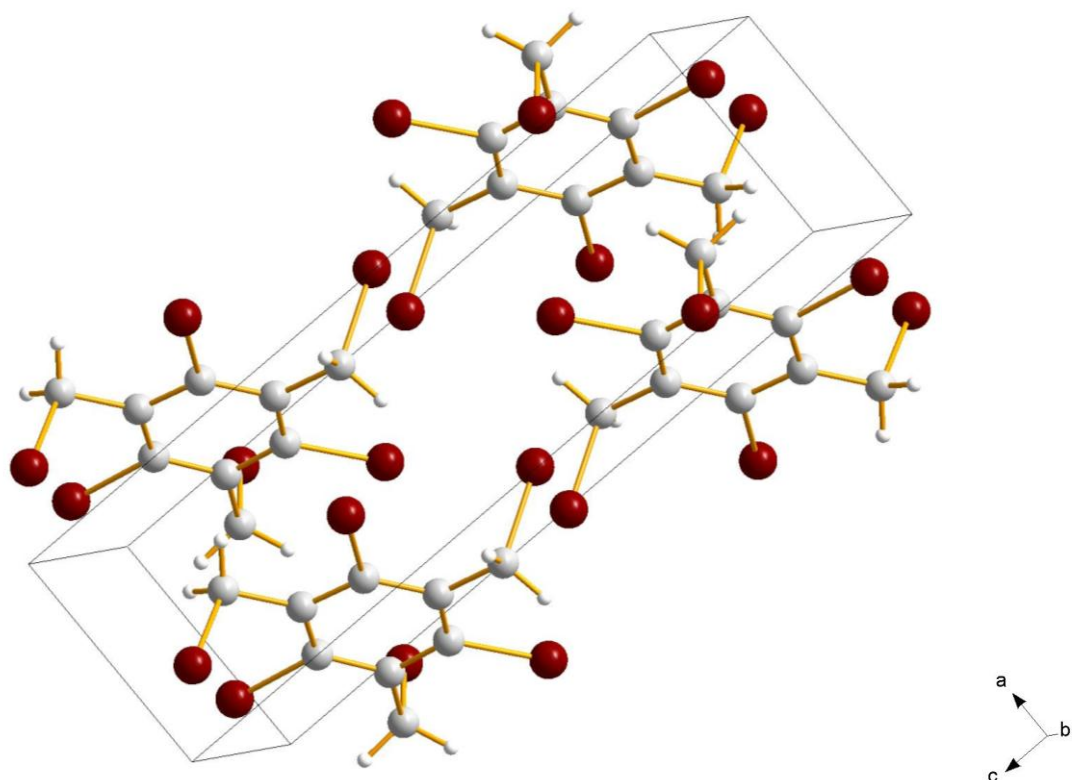
Spektroskopische Untersuchungen lassen Rückschlüsse auf den Fortgang der Reaktion zu. So ist es möglich, mit Hilfe der NMR-Spektroskopie Aussagen über den Umsatz und den Fortlauf der Reaktion zu erhalten. In dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ist deutlich ein Signalshift von

2.68 ppm (CH<sub>3</sub>-Gruppe) nach 4.94 ppm (CH<sub>2</sub>-Gruppe) zu erkennen, bis schließlich kein Resonanzsignal mehr von der CH<sub>3</sub>-Gruppe erscheint.



**Abbildung 7.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 1,3,5-Tribromo-2,4,6-tris(bromomethyl)benzen. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Farbkodierung: H weiß, C grau, Br braun. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Br1–C1 1.908(3), Br2–C3 1.910(3), Br3–C5 1.907(3), Br4–C7 1.963(3), Br5–C8 1.962(3), Br6–C9 1.968(3), C1–C2 1.401(4), C1–C6 1.404(4), C3–C4 1.402(4), C3–C2 1.403(4), C5–C4 1.400(4), C5–C6 1.411(4), C2–C7 1.500(4), C4–C8 1.498(4), C6–C9 1.504(4); C2–C1–C6 123.5(3), C2–C1–Br1 118.5(2), C6–C1–Br1 118.0(2), C4–C3–C2 123.9(3), C4–C3–Br2 117.9(2), C2–C3–Br2 118.2(2), C1–C2–C3 116.3(3), C1–C2–C7 121.7(3), C3–C2–C7 122.0(3), C4–C5–C6 123.4(3), C4–C5–Br3 118.1(2), C6–C5–Br3 118.4(2), C3–C4–C8 121.9(3), C1–C6–C9 121.8(3), C5–C6–C9 121.7(3), C1–C6–C5 116.5(3), C2–C7–Br4 109.8(2), C4–C8–Br5 108.6(2), C6–C9–Br6 110.5(2).

**Struktur und Bindungsverhältnisse.** 1,3,5-Tribromo-2,4,6-tris(bromomethyl)benzen kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten pro Zelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>6</sub> (vgl. Abbildung 7). Das Zellvolumen beträgt 664.7(9) Å<sup>3</sup>. Die Darstellung der Elementarzelle zeigt eine parallele Verschiebung der Moleküle, so dass die Brom- und Bromomethylsubstituenten möglichst viel Platz im Raum einnehmen können (Abbildung 8). Im Vergleich zum C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>Br<sub>3</sub> zeigen sich beim C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>6</sub> für die C<sub>aryl</sub>–Br-Bindungen kaum Veränderungen der Abstände (mittlerer Abstand: 1.904(3) vs. 1.908(3) Å). Ebenso sind die C<sub>aryl</sub>–C-Abstände im Mittel nur um 0.003 Å kürzer als bei der Ausgangsverbindung. Der mittlere CH<sub>2</sub>–Br-Abstand beträgt 1.964(3) Å. Die C–CH<sub>2</sub>–Br-Winkel sind uneinheitlich und sind im Einzelnen mit 108.8(2), 109.8(2) und 110.5(2)° geringfügig größer als der ideale Tetraederwinkel.



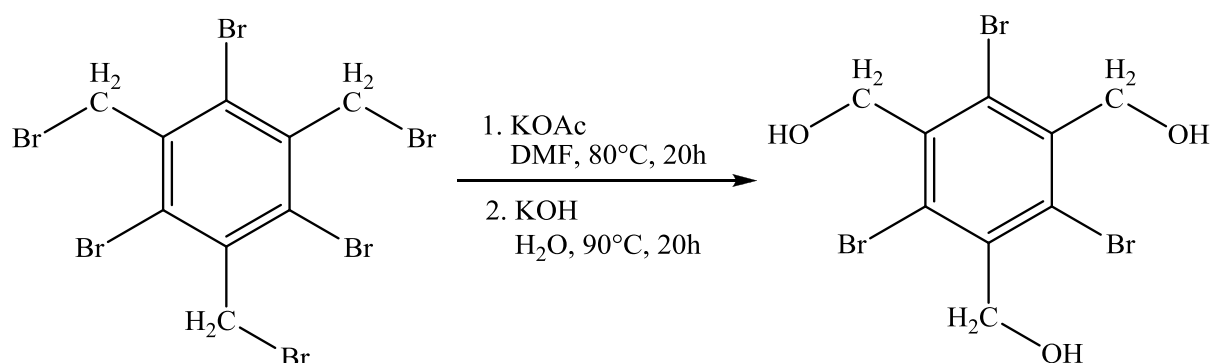
**Abbildung 8.** Darstellung der Elementarzelle von 1,3,5-Tribromo-2,4,6-tris(bromomethyl)benzen. Farbkodierung: H weiß, C grau, Br braun.

### 3.1.3 Darstellung von 1,3,5-Tribromo-2,4,6-tris(hydroxymethyl)benzen

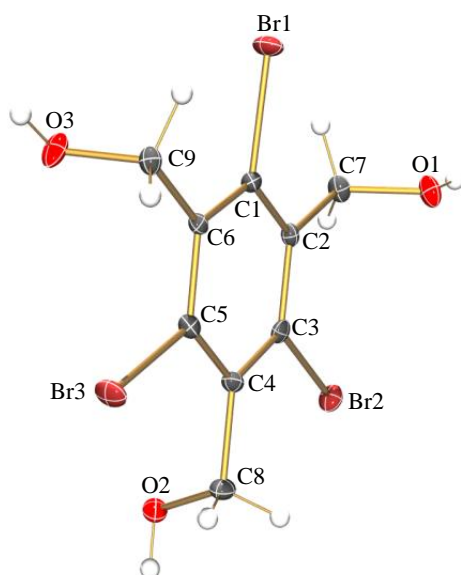
Ausgehend von 1,3,5-Tribromo-2,4,6-tris(bromomethyl)benzen kann 1,3,5-Tribromo-2,4,6-tris(hydroxymethyl)benzen in einer Zweistufenreaktion synthetisiert werden. Erstmals wurde die Prozedur von Anthony *et al.* 1997 veröffentlicht,<sup>[62]</sup> woraufhin dessen Arbeiten 2003 von Bruns *et al.* aufgegriffen und weiterentwickelt wurden.<sup>[61]</sup>

Eine Suspension aus 1,3,5-Tribromo-2,4,6-tris(bromomethyl)benzen und Kaliumacetat in DMF wird unter Rühren bei 80 °C für 20 Stunden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das entstandene Kaliumbromid durch Filtration entfernt. Das Filtrat wird in Dichlormethan aufgenommen und mit Wasser extrahiert. Die organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet und anschließend durch Destillation vom Lösungsmittel befreit. Es resultiert ein farbloser Feststoff, der nachfolgend ohne weiteren Reinigungsschritt eingesetzt wird. Hierbei handelt es sich um ein Substitutionsprodukt, wobei die Bromomethylgruppen gegen Acetoxymethylgruppen ausgetauscht werden. Der entstehende Ester wird in dem folgenden Schritt zu dem gewünschten Produkt verseift. Dazu wird er in Kalilauge bei 90 °C für 20 Stunden gerührt (vgl. Schema 9). Nach dem Abkühlen wird die Suspension neutralisiert

und der entstandene Feststoff wird abfiltriert. Das Rohprodukt des 1,3,5-Tribromo-2,4,6-tris(hydroxymethyl)benzens wird mit Wasser, Methanol und Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.



**Schema 9.** Reaktion von 1,3,5-Tribromo-2,4,6-tris(bromomethyl)benzen zu 1,3,5-Tribromo-2,4,6-tris(hydroxymethyl)benzen.



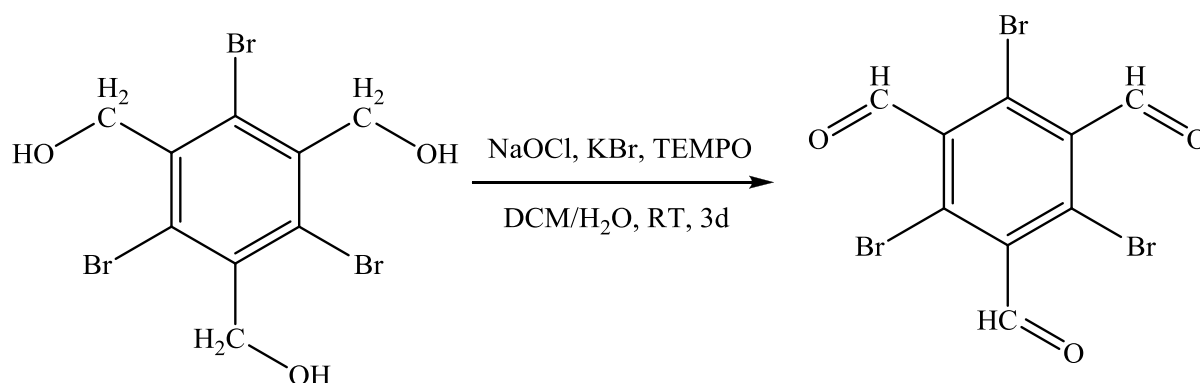
**Abbildung 9.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 1,3,5-Tribromo-2,4,6-tris(hydroxymethyl)benzen. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Farbkodierung: H weiß, C grau, Br braun, O rot. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Br1–C1 1.902(6), Br2–C3 1.899(6), Br3–C5 1.893(6), C1–C2 1.393(8), C1–C6 1.390(9), C3–C4 1.397(8), C3–C2 1.412(8), C5–C4 1.400(4), C5–C6 1.414(8), C2–C7 1.500(8), C4–C8 1.510(7), C6–C9 1.501(8), C7–O1 1.431(8), C9–O3 1.422(8); C2–C1–C6 124.4(5), C2–C1–Br1 117.6(4), C6–C1–Br1 118.0(4), C4–C3–C2 123.0(5), C4–C3–Br2 118.4(4), C2–C3–Br2 118.6(4), C1–C2–C3 116.0(5), C1–C2–C7 122.9(5), C3–C2–C7 121.1(5), C4–C5–C6 123.1(5), C4–C5–Br3 118.4(4), C6–C5–Br3 118.5(4), C3–C4–C8 121.4(5), C1–C6–C9 122.1(5), C5–C6–C9 121.7(5), C1–C6–C5 116.1(5), O1–C7–C2 110.3(5), O3–C9–C6 110.2(5).



**Struktur und Bindungsverhältnisse.** 1,3,5-Tribromo-2,4,6-tris(hydroxymethyl)benzen kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $I12_1$  mit acht Formeleinheiten pro Zelle. Das Zellvolumen beträgt  $2386(2) \text{ \AA}^3$ . Im Vergleich zum  $\text{C}_9\text{H}_6\text{Br}_6$  zeigen sich beim  $\text{C}_9\text{H}_9\text{Br}_3\text{O}_3$  für die  $\text{C}_{\text{aryl}}\text{-Br}$ -Bindungen um  $0.01 \text{ \AA}$  kürzere Abstände (mittlerer Abstand:  $1.908(3)$  vs.  $1.898(6) \text{ \AA}$ ). Ebenso sind die  $\text{C}_{\text{aryl}}\text{-C}$ -Abstände im Mittel nur um  $0.003 \text{ \AA}$  kürzer als bei der Ausgangsverbindung. Die  $\text{C-CH}_2\text{-O}$ -Winkel liegen im Durchschnitt bei  $110.3(3)^\circ$  und sind somit um  $0.8^\circ$  größer als der ideale Tetraederwinkel. Die Hydroxylgruppen ordnen sich wie auch die Bromsubstituenten im Edukt mit einem möglichst großen Abstand voneinander an. Der aromatische Ring bildet die Grundebene, wobei zwei der drei elektronenziehenden Substituenten oberhalb und die dritte unterhalb der Molekülebene lokalisiert sind (Abbildung 9).

### 3.1.4 Darstellung von 2,4,6-Tribromo-1,3,5-benzentricarbaldehyd

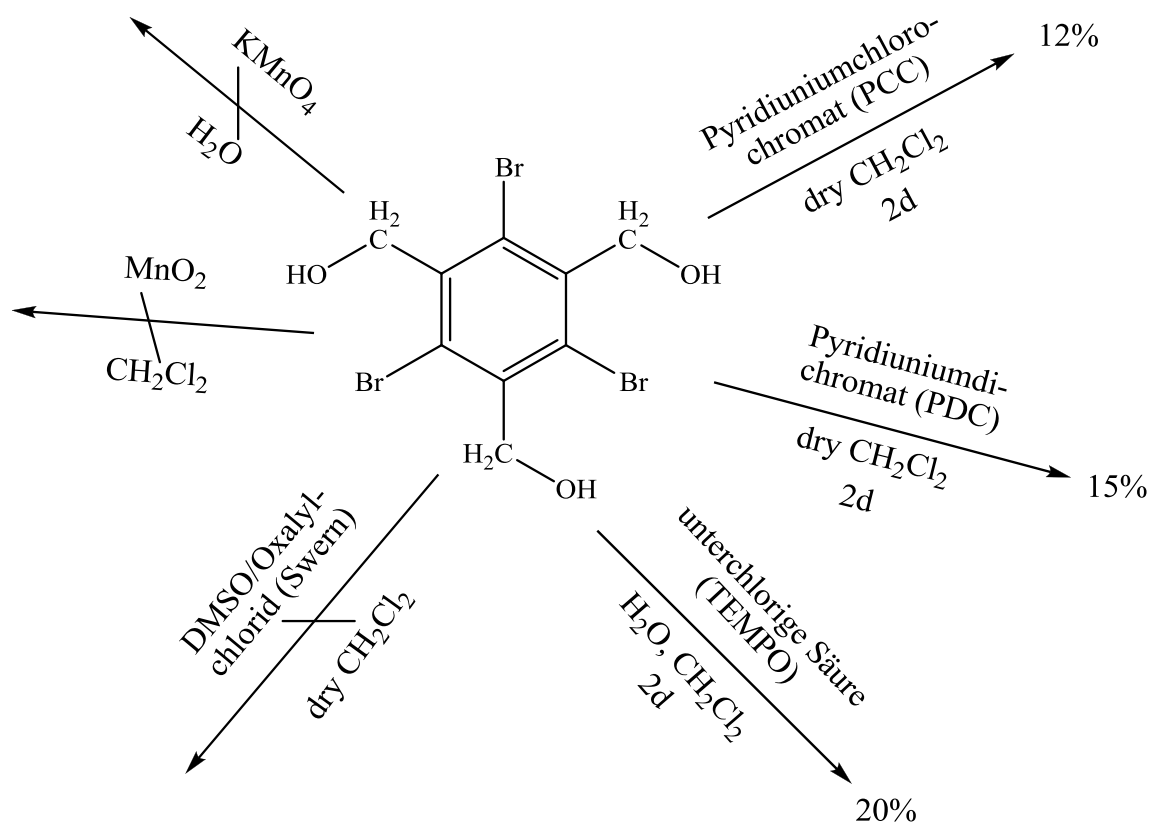
Ausgehend von 1,3,5-Tribromo-2,4,6-tris(hydroxymethyl)benzen soll 2,4,6-Tribromo-1,3,5-benzentricarbaldehyd generiert werden (Schema 10). In der Literatur ist eine Vielzahl von



**Schema 10.** Reaktion von 1,3,5-Tribromo-2,4,6-tris(hydroxymethyl)benzen zu 2,4,6-Tribromo-1,3,5-benzenetricarbaldehyd.

Oxidationsmethoden bekannt, bei denen selektiv die Hydroxylgruppe zur Aldehydgruppe oxidiert wird. Als Oxidationsmittel sind unter anderem Chrom(VI)-Reagenzien (Chromtrioxid, Chromsäure, Chromate), Mangan(IV)oxid, Halogenverbindungen (Chlor, Unterchlorige Säure) und Dimethylsulfoxid gebräuchlich.<sup>[72]</sup>

Schema 11 stellt die verschiedenen durchgeführten Möglichkeiten zur Oxidation des 1,3,5-Tribromo-2,4,6-tris(hydroxymethyl)benzens zum 2,4,6-Tribromo-1,3,5-benzentricarbaldehyd grafisch dar und gibt die unterschiedlichen Ausbeuten wieder.



**Schema 11.** Reaktion von 1,3,5-Tribromo-2,4,6-tris(hydroxymethyl)benzen zu 2,4,6-Tribromo-1,3,5-benzentricarbaldehyd.

Es wurden zunächst Reaktionen mit Cr(VI)-Verbindungen untersucht. Es ist bekannt, dass die Oxidationswirkung von Cr(VI)-Verbindungen gut durch die einstellbaren Reaktionsbedingungen, wie zum Beispiel pH-Wert, Lösungsmittel oder Substituenten am Oxidationsmittel steuerbar ist.<sup>[72,73]</sup> Sowohl Pyridiniumchlorochromat (PCC) als auch Pyridiniumdichromat (PDC) wurden als Oxidationsmittel zur Anwendung gebracht. PCC lässt sich aus Pyridin, Chromtrioxid und Salzsäure herstellen und ist in vielen gängigen organischen Lösungsmitteln löslich. Die Umsetzung von Pyridin mit Chromtrioxid und Wasser liefert PDC. Als Lösung in DMF oder als Suspension in Dichlormethan können mit diesem Reagenz wie auch mit PCC primäre Alkohole in Aldehyde umgewandelt werden. Eine Voraussetzung für die selektive Oxidation ist die Abwesenheit von Wasser, da ansonsten die Gefahr der Überoxidation besteht.

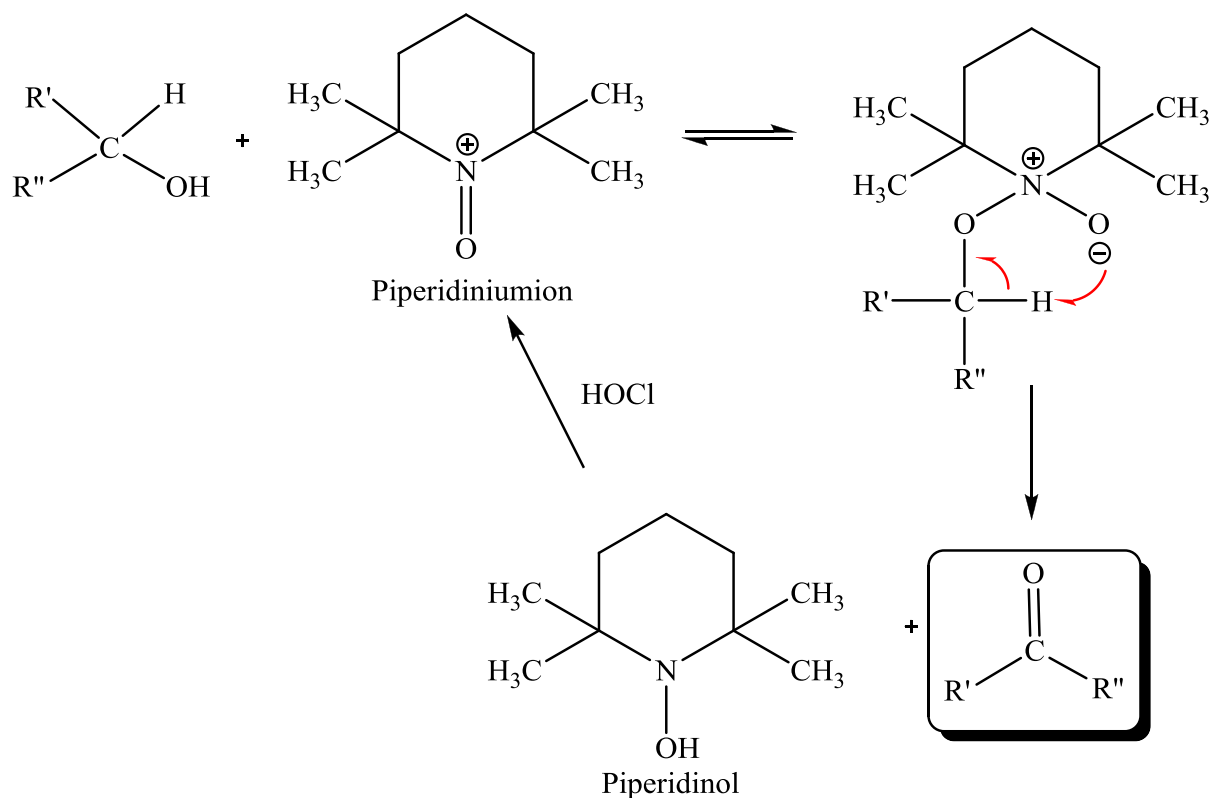
Trotz verschiedener Variationen der Reaktionsbedingungen wurden unter Einsatz beider Cr(VI)-Verbindungen vergleichbar mäßige Ausbeuten (12 - 15%) erzielt. Auch mit Hilfe einer überschüssigen bzw. sukzessiven Zugabe des Oxidationsmittels konnte kein 100%iger Umsatz erreicht werden. Eine Rückgewinnung des eingesetzten Eduktes ist aufgrund der anfallenden chromhaltigen Produkte nicht mit vertretbarem Aufwand möglich. Problematisch

könnte die notwendige lange Reaktionszeit von 2 Tagen sein, da sich die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Nebenprodukten vergrößert. Auch die Gefahr der Überoxidation durch eingebrachte Wasserspuren besteht zunehmend bei Erhöhung der Reaktionsdauer.

Eine weitere Variante ist die Anwendung von Manganverbindungen. Sowohl Kaliumpermanganat als auch Mangandioxid wurden angewandt. Wie erwartet zeigte sich beim Permanganat eine zu große Oxidationskraft. Im Vergleich zu Kaliumpermanganat greift Mangandioxid bevorzugt allylische und benzyliche Hydroxylgruppen an. Aktives Mangandioxid wird durch Komproportionierungsreaktionen von Mangan(II)sulfat mit Kaliumpermanganat und Natriumhydroxid erhalten. Leider zeigt sich auch in diesem Fall keine Reaktion zum erwünschten Produkt.

Die Swern-Oxidation gilt als geeignete Methode, selektiv primäre Alkohole in die entsprechenden Aldehyde zu überführen. Die Gefahr der Überoxidation besteht nicht. Außerdem entstehen Gase ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ) als Nebenprodukte und die mitunter arbeitsintensive Isolierung und Reinigung entfällt. Die Herstellung des für die Reaktion benötigten aktivierten Dimethylsulfoxids (DMSO) erfolgt meistens unmittelbar vor der eigentlichen Oxidation. Man geht hierbei von DMSO und Oxalylchlorid (Ethandisäuredichlorid) aus. Die Übertragung eines Chloridions führt zum sogenannten aktivierten DMSO, das das eigentliche Oxidationsmittel darstellt. Die Reaktion wird bei  $-60^\circ\text{C}$  bis  $-20^\circ\text{C}$  in Dichlormethan durchgeführt. Die Oxidation des Alkohols erfolgt dann mit Hilfe der Base Triethylamin ( $\text{NEt}_3$ ).<sup>[74-77]</sup> Leider brachte auch diese Oxidationsmethode nicht den gewünschten Erfolg.

Anstelle der zum Erfolg geführten selektiven Oxidation mit Chromreagenzien ist die unterchlorige Säure in Form der billigen, weniger giftigen und leichter zu entsorgenden Natriumhypochlorit-Bleichlauge einsetzbar. Man führt die Reaktion in einem Zweiphasensystem (Wasser / Dichlormethan) in Gegenwart des stabilen Radikals 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-1-oxyl (TEMPO),  $\text{KBr}$  und  $\text{NaHCO}_3$  durch. Das Radikal bildet während der Reaktion reversibel den eigentlichen Katalysator (2,2,6,6-Tetramethyl-1-oxo-piperidiniumion), der den Alkohol dehydriert. Das entstehende Piperidinol wird durch  $\text{HOCl}$  wieder zum Piperidiniumion oxidiert (Schema 12).



**Schema 12.** Reaktionsmechanismus zum Ablauf der TEMPO-Oxidation.

Zur Reaktion wird der Alkohol in einem Wasser / Dichlormethan Gemisch pro Hydroxylgruppe mit 1 Äquivalent NaOCl, 0,1 Äquivalent KBr und 0,01 Äquivalent TEMPO versetzt (Schema 10). Die Suspension wird 2 Tage gerührt. Der entstehende Aldehyd ist im Gegensatz zum Alkohol in Dichlormethan löslich. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert. Das Rohprodukt wird zur Reinigung aus Ethanol umkristallisiert. Es ergibt sich eine Ausbeute von 20%. Somit ist die Ausbeute nur geringfügig höher im Vergleich zu den Cr(VI)-Oxidationsreaktionen. Ein Vorteil der TEMPO-Oxidation besteht darin, dass eine Überoxidation aufgrund der langen Reaktionszeit nicht möglich ist, da ohnehin schon in einem Zwei-Phasensystem gearbeitet wird. Ein weiterer großer Vorteil ist in der Rückgewinnbarkeit des nicht umgesetzten Eduktes zu sehen. Der Alkohol kann einfach abfiltriert werden und steht somit unverändert weiteren Reaktionen zur Verfügung.

Besonders deutlich lässt sich die erfolgte Reaktion mittels NMR-Spektroskopie nachweisen. So kann man im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum für das zu oxidierende Kohlenstoffatom C3 eine deutliche Änderung der chemischen Verschiebung des Resonanzsignals erkennen. Dabei erfährt das Resonanzsignal eine Tieffeldverschiebung um 127.5 ppm von 65.4 im 1,3,5-

## Ergebnisse und Diskussion

Tribromo-2,4,6-tris(hydroxymethyl)benzen auf 192.9 ppm im 2,4,6-Tribromo-1,3,5-benzentricarbaldehyd. Die quartären Kohlenstoffatome C1 und C2 erfahren dagegen kaum eine Änderung der chemischen Verschiebung (139.6, 128.5 vs. 136.7, 123.4 ppm; vgl. Abbildung 10 und 11)

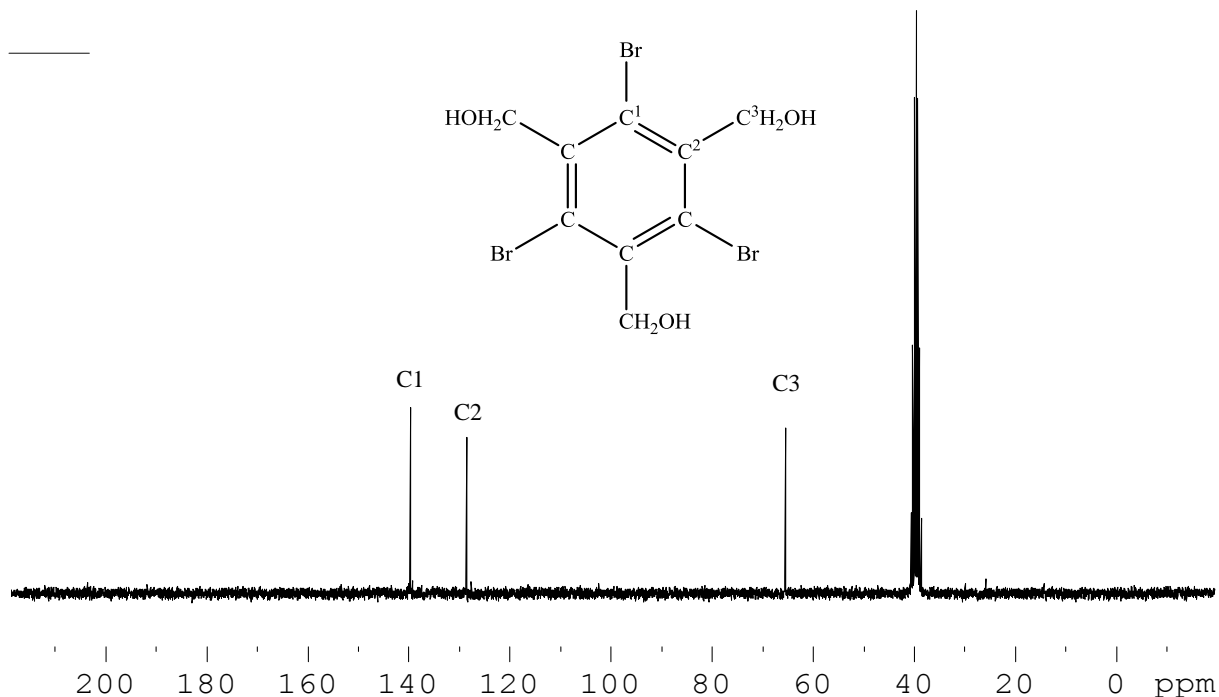


Abbildung 10. <sup>13</sup>C-NMR Spektrum von 1,3,5-Tribromo-2,4,6-tris(hydroxymethyl)benzen, DMSO-D<sub>6</sub>, 63 MHz.

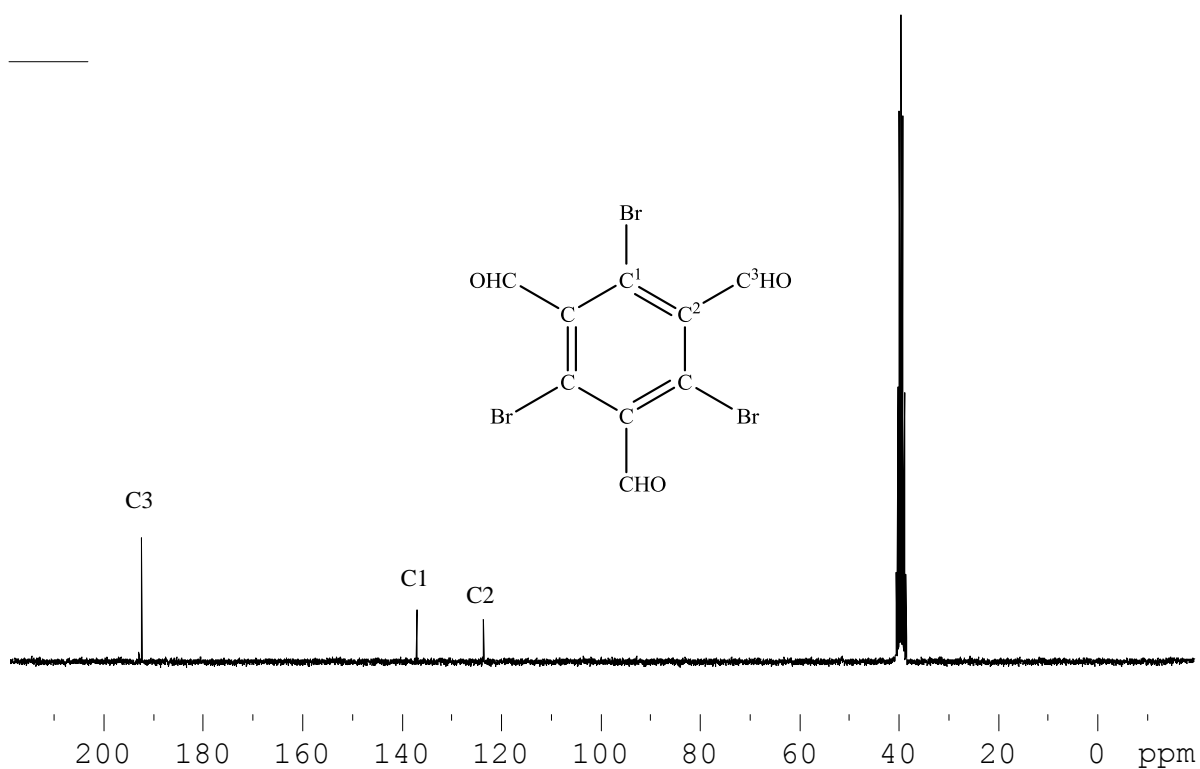
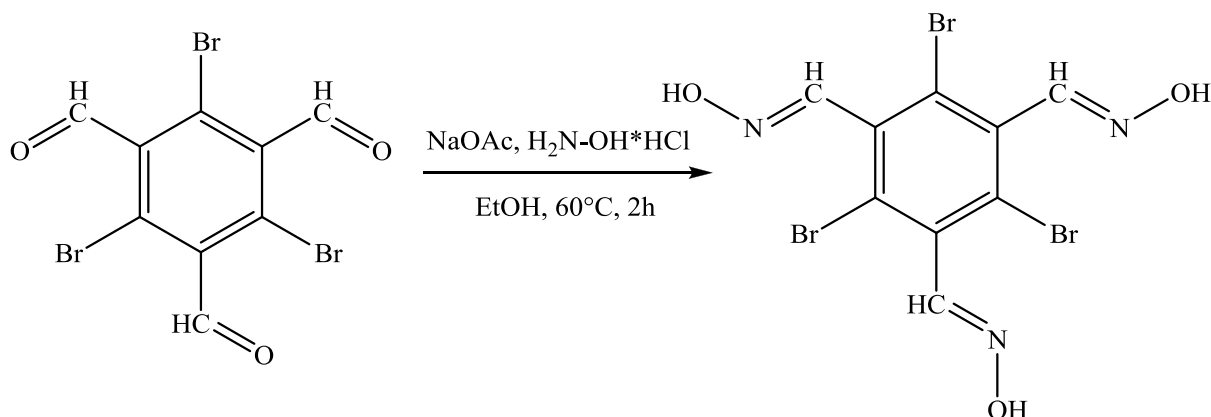


Abbildung 11. <sup>13</sup>C-NMR Spektrum von 2,4,6-Tribromo-1,3,5-benzentricarbaldehyd, DMSO-D<sub>6</sub>, 63 MHz.

### 3.1.5 Darstellung von 2,4,6-Tribromo-1,3,5-tris(hydroxyiminomethyl)benzen

Ausgehend von 2,4,6-Tribromo-1,3,5-benzentricarbaldehyd soll 2,4,6-Tribromo-1,3,5-tris(hydroxyiminomethyl)benzen synthetisiert werden (Schema 13).

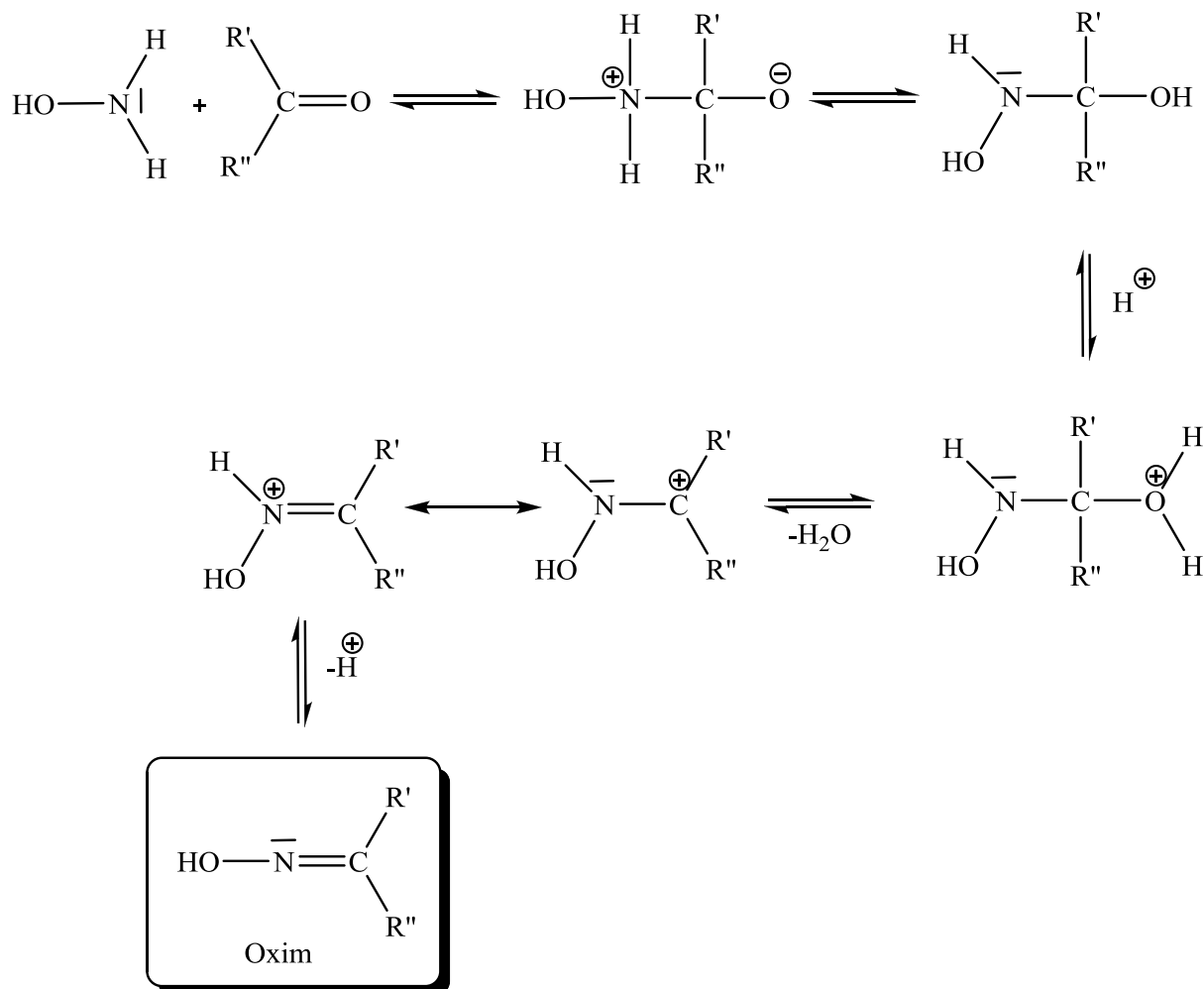


**Schema 13.** Reaktion von 2,4,6-Tribromo-1,3,5-benzenetricarbaldehyd zu 2,4,6-Tribromo-1,3,5-tris(hydroxyiminomethyl)benzen.

Hierbei dient Hydroxylamin als häufig gebrauchtes Reagenz. Dabei hat sich herausgestellt, dass die Umsetzung am wirksamsten in Gegenwart einer Säure verläuft. Man verwendet aus diesem Grund bevorzugt Hydroxylamin-Hydrochlorid. Der Reaktionsmechanismus ist in Schema 14 dargestellt. Bei der Addition wird der Carbonylsauerstoff nucleophil von der Stickstoffbase Hydroxylamin angegriffen. Das addierte nucleophile Reagenz verfügt noch über ein acides Wasserstoffatom, so dass die Eliminierung von Wasser am Primärprodukt ermöglicht wird. Insgesamt wird auf diese Weise das Carbonylsauerstoffatom durch einen nucleophilen Rest ersetzt. Würde die Reaktion in einem stark sauren Milieu ablaufen, würde die Acidität der Carbonylgruppe zwar erhöht, aber die Stickstoffverbindung würde ebenfalls protoniert werden und das entstehende Ammoniumion könnte keine Additionsreaktion mehr eingehen. Deshalb arbeitet man meist in einem schwach sauren Milieu mit einem Natriumacetatpuffer.

Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Kohlenstoffresonanzsignale der CHO Gruppen im 2,4,6-Tribromo-1,3,5-benzentricarbaldehyd und der CHN Gruppen im 2,4,6-Tribromo-1,3,5-tris(hydroxyiminomethyl)benzen zeigt eine deutliche Hochfeldverschiebung von 192.9 auf 147.5 ppm. Die quartären Ringkohlenstoffatome zeigen dagegen ähnliche chemische Verschiebungen (136.7, 123.4 vs. 134.7, 125.6 ppm). Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Edukts zeigt eine für Aldehyde typische Resonanz bei 10.07 ppm (CHO) wohingegen für das Produkt zwei Resonanzsignale auftreten (11.79 (CHN) und 8.07 ppm (NOH)).

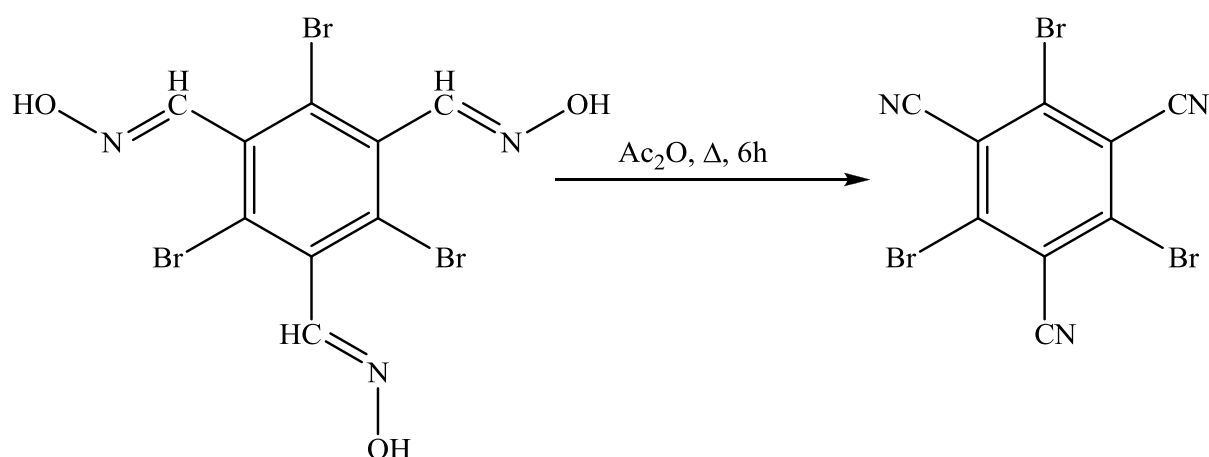
Die Oximbildung realisiert somit die Einführung des Stickstoffatoms in das Molekül, um im folgenden Schritt die Cyanogruppe zu generieren.



**Schema 14.** Reaktionsmechanismus der Oximbildung durch Hydroxylamin.

### 3.1.6 Darstellung von 1,3,5-Tribromo-2,4,6-tricyanobenzen

Ausgehend von 2,4,6-Tribromo-1,3,5-tris(hydroxyiminomethyl)benzen soll 1,3,5-Tribromo-2,4,6-tricyanobenzen synthetisiert werden. Aldoxime können zu Nitrilen dehydratisiert werden. In der Literatur ist eine Reihe von Dehydratationsmitteln beschrieben. So sind zum Beispiel Schwefelkohlenstoff,<sup>[78]</sup> Thionylchlorid in Dichlormethan,<sup>[79]</sup> Pyridin und Trifluoressigsäureanhydrid in 1,4-Dioxan,<sup>[80]</sup> Pyridin und Methansulfonylchlorid<sup>[81]</sup> als Dehydratationsmittel bekannt.



**Schema 15.** Reaktion von 2,4,6-Tribromo-1,3,5-tris(hydroxyiminomethyl)benzen zu 1,3,5-Tribromo-2,4,6-tricyanobenzen.

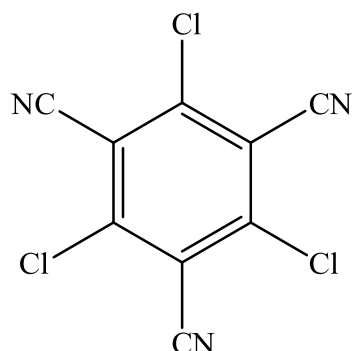
In dem vorliegenden Fall konnte sich einer ebenso einfachen wie effektiven Methode zur Entwässerung bedient werden. (Schema 15). Das Aldoxim wurde in Anlehnung an die Arbeiten von Wallenfels *et al.* mit Essigsäureanhydrid versetzt und die Lösung für 6 Stunden mit aufgesetztem Rückflusskühler bis zum Siedepunkt erhitzt.<sup>[82]</sup> Anschließend wird das Essigsäure / Essigsäureanhydrid Gemisch abdestilliert. Es resultiert ein brauner Rückstand der aus Benzen umkristallisiert wird. Man erhält auf diese Weise die entsprechende farblose Nitrilverbindung in einer Ausbeute von 62 %.

Die IR-Spektroskopie stellt eine einfache Möglichkeit dar, die Dehydratationsreaktion der Hydroxyiminogruppen im 2,4,6-Tribromo-1,3,5-tris(hydroxyiminomethyl)benzen zu den Cyanogruppen im 1,3,5-Tribromo-2,4,6-tricyanobenzen zu detektieren. Das IR-Spektrum des Produkts zeigt die typische CN-Valenzschwingung bei  $2232\text{ cm}^{-1}$ . Ebenso lässt sich mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie eine schnelle Aussage zum Erfolg der Eliminierungsreaktion treffen. Das tertiäre Kohlenstoffatom in den Hydroxyiminogruppen wird zu einem quartären Kohlenstoffatom in den Cyanogruppen, was im DEPT-90 Spektrum als Verschwinden des Resonanzsignals deutlich wird. Außerdem zeigt sich im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum eine deutliche Hochfeldverschiebung von 147.5 auf 115.0 ppm.

Es war nicht möglich, Kristalle des 1,3,5-Tribromo-2,4,6-tricyanobenzens zu erhalten, die für eine röntgenkristallografische Untersuchung geeignet waren. Innerhalb des Arbeitskreises von Prof. A. Schulz wurde von Dr. H. Brandt ein weiteres halogeniertes Benzonnitril synthetisiert.<sup>[82,83]</sup> Es unterscheidet sich in der Art der Halogenidatome am Aromaten. In diesem Fall enthält das Benzonnitril keine Br-Atome sondern Cl-Substituenten (Schema 16). Aufgrund der chemischen Verwandtschaft der beiden Verbindungen wurden im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls Kristallisationsversuche des 1,3,5-Trichloro-2,4,6-tricyanobenzens durchgeführt. Beim Lösen der Chlorverbindung in siedendem Benzen und langsamen

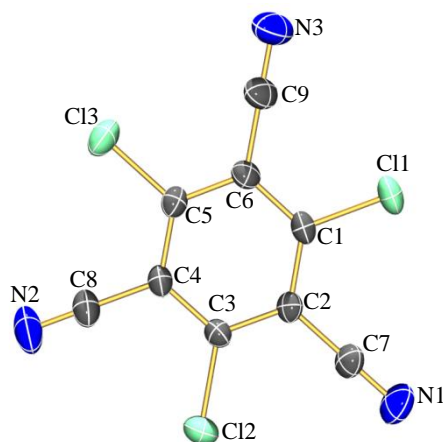


Abkühlen auf Raumtemperatur gelang die Kristallisation, so dass eine Röntgenkristallstrukturanalyse möglich war.



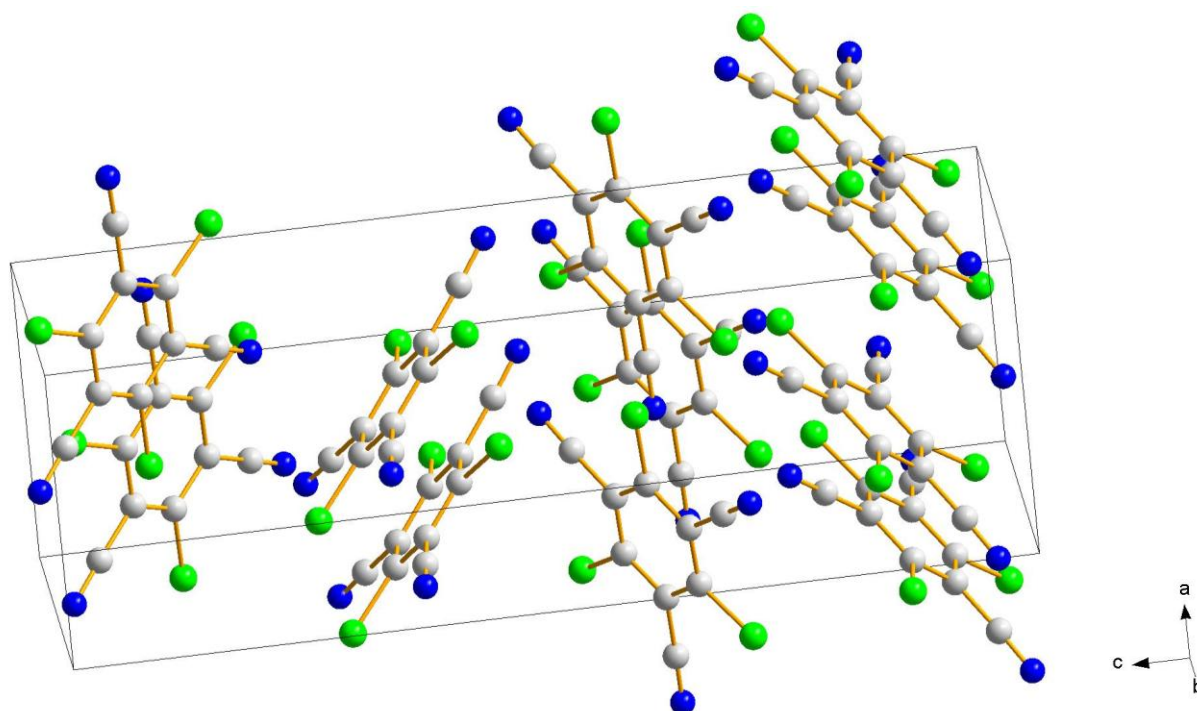
**Schema 16.** 1,3,5-Trichloro-2,4,6-tricyanobenzen.

**Struktur und Bindungsverhältnisse.** Abbildung 12 zeigt die Molekülstruktur des 1,3,5-Trichloro-2,4,6-tricyanobenzens. Es kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit vier Formeleinheiten pro Zelle. Das Zellvolumen beträgt  $1046.0(3) \text{ \AA}^3$ . Die Darstellung der Elementarzelle zeigt eine parallele Verschiebung der Moleküle bei gewinkelter Anordnung im Raum. Durch die Verschiebung ordnen sich die elektronenziehenden Substituenten so an, dass möglichst viel Platz zur Verfügung steht. (Abbildung 13).



**Abbildung 12.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 1,3,5-Trichloro-2,4,6-tricyanobenzen. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Farbkodierung: C grau, Cl grün, N blau. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): C1–C1 1.704(1), C12–C3 1.713(1), Cl3–C5 1.709(1), C1–C6 1.400(2), C1–C2 1.400(2), C2–C3 1.393(2), C2–C7 1.444(2), C3–C4 1.395(2), C4–C5 1.396(2), C4–C8 1.442(2), C5–C6 1.396(2), C6–C9 1.435(2), C7–N1 1.142(2), C8–N2 1.132(2), C9–N3 1.143(2); C6–C1–C2 120.5(1), C3–C2–C1 119.4(1), C2–C3–C4 120.7(1), C3–C4–C5 119.4(1), C4–C5–C6 120.7(1), C6–C1–Cl1 119.6(1), C2–C1–Cl1 119.8(1), C2–C3–Cl2 119.6(1), C4–C3–Cl2 119.7(1), C4–C5–Cl3 119.6(1), C6–C5–Cl3 119.7(1), N1–C7–C2 178.1(2), N2–C8–C4 179.1(2), N3–C9–C6 179.2(2).

Die C–Cl-Abstände liegen im Mittel bei 1.709(1) Å und sind somit wie erwartet kürzer (um *ca.* 0.2 Å) als die C–Br-Abstände in den bereits beschriebenen Verbindungen. Die C–CN-Abstände betragen durchschnittlich 1.444(2) Å und sind somit um *ca.* 0.1 Å kürzer als die Summe der Kovalenzradien ( $\Sigma r_{\text{kov}}$  (C–C) 1.54 Å).<sup>[57]</sup> Der Abstand zwischen dem Kohlenstoffatom und dem Stickstoffatom in der Cyanogruppe beträgt im Mittel 1.133(2) Å und ist um 0.02 Å länger als die Summe der Kovalenzradien ( $\Sigma r_{\text{kov}}$  (C≡N) 1.11 Å).<sup>[57]</sup> Der C–C≡N-Bindungswinkel liegt mit durchschnittlich 178.8(2) ° knapp unter dem idealen Winkel von 180 °.



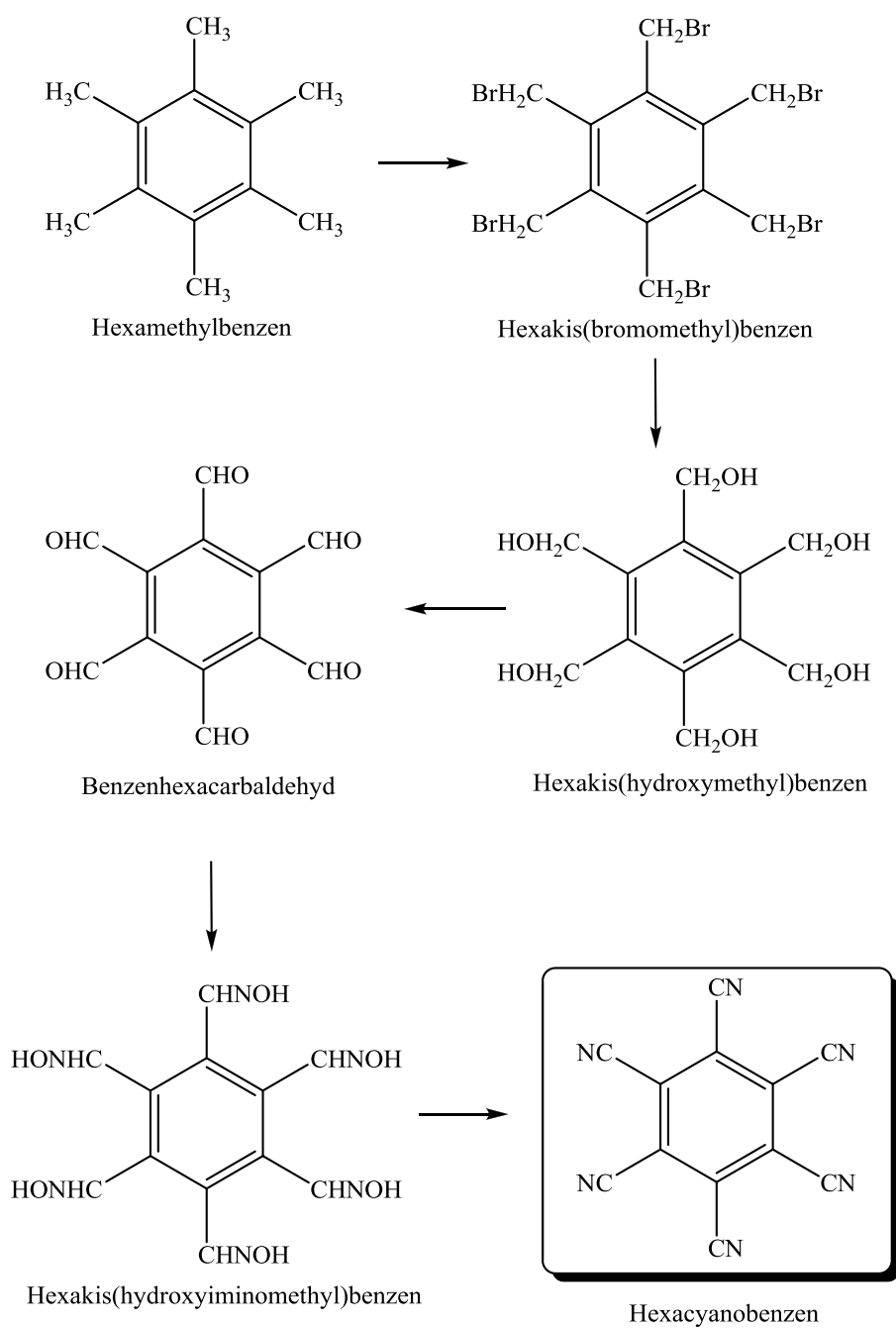
**Abbildung 13.** Darstellung der Elementarzelle von 1,3,5-Trichloro-2,4,6-tricyanobenzen. Farbkodierung: C grau, N blau, Cl grün.

Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, auf die beschriebene vielstufige Weise, ausgehend von Mesitylen, Benzonitrile darzustellen. Sowohl 1,3,5-Trichloro-2,4,6-tricyanobenzen als auch 1,3,5-Tribromo-2,4,6-tricyanobenzen wurden synthetisiert. Dabei ist der Weg zu der Chlorverbindung in der Literatur bekannt.<sup>[82]</sup> Die vorgestellte mehrstufige Syntheseroute zum 1,3,5-Tribromo-2,4,6-tricyanobenzen ist dagegen nicht beschrieben. Es ist gelungen, die Zwischenstufen komplett zu charakterisieren und teilweise röntgenkristallografisch zu untersuchen. Keine der Röntgenkristallstrukturanalysen sind bis dato veröffentlicht. Die beschriebene Zwischenstufe 2,4,6-Tribromo-1,3,5-tri(hydroxyiminomethyl)benzen ist in der

Literatur nicht bekannt. Alle anderen Zwischenstufen wurden mitunter unvollständig charakterisiert beschrieben.

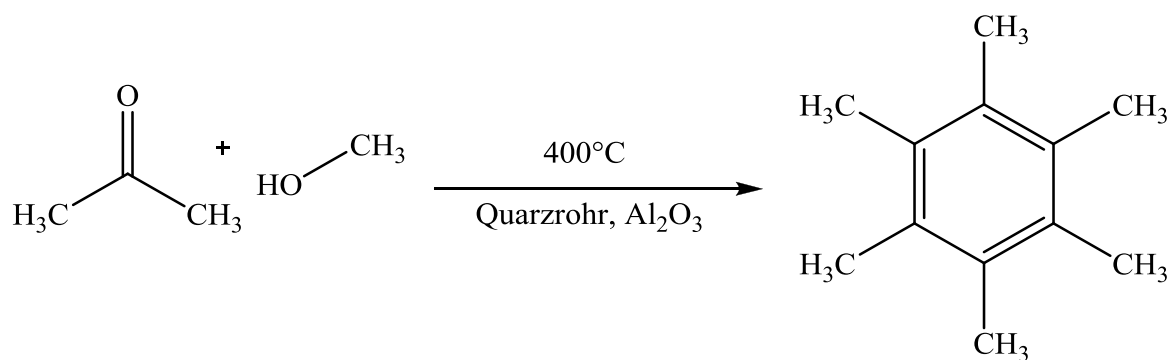
### **3.2 Syntheseroute zu Hexacyanobenzen**

Entsprechend der in Kapitel 3.1 gezeigten Syntheseroute wurde ausgehend von Mesitylen 1,3,5-Trihalogeno-2,4,6-tricyanobenzen synthetisiert. Es wurden also formal die Methylgruppen gegen die Cyanogruppen ausgetauscht. Auf diese Weise soll nun Hexamethylbenzen als Edukt Anwendung finden, um so Hexacyanobenzen als Produkt zu erhalten. Eine Übersicht über die geplante stufenweise Einführung der CN-Gruppe ohne Reaktionspartner und Reaktionsbedingungen zeigt das Reaktionsschema 17. Eine nähere Betrachtung der einzelnen Stufen erfolgt in den folgenden Kapiteln.



Schema 17. Geplante Syntheseroute zu Hexacyanobenzen.

### 3.2.1 Darstellung von Hexamethylbenzen



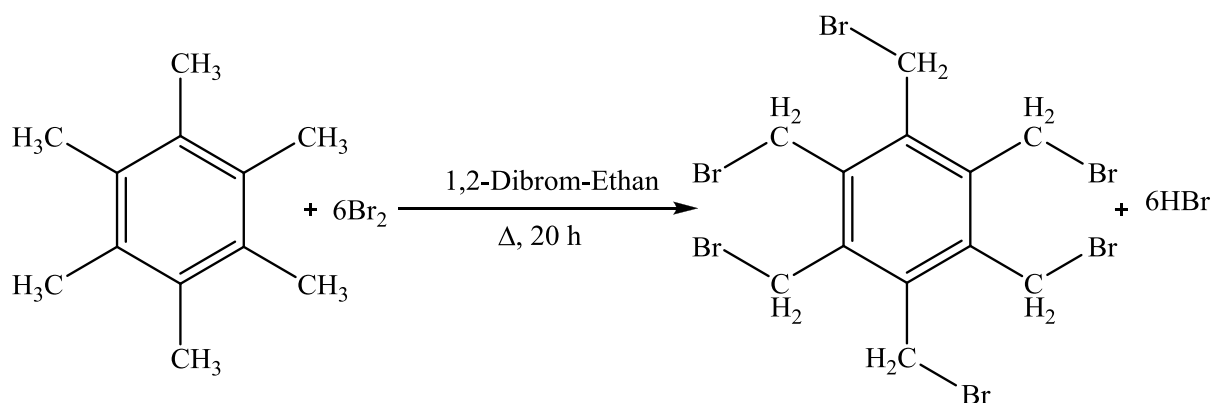
Schema 18. Reaktion von Aceton und Methanol zu Hexamethylbenzen.

Ausgehend von einfachsten Grundchemikalien (Aceton, Methanol; Schema 18) und auf der Basis der schon 1913 veröffentlichten Arbeiten von Reckleben *et al.*<sup>[84]</sup> soll das erwünschte Hexamethylbenzen dargestellt werden. Der Prozess läuft wahrscheinlich in der Weise ab, dass sich zunächst Mesitylen bildet, welches dann im Entstehungszustand katalytisch mit Methylalkohol weiter reagiert.

Ein mit Aluminiumoxid beschicktes Quarzrohr wird in einem etwa 30 cm langen elektrischen Ofen auf 400 °C erhitzt. Das eine Ende des Rohres ist mit einer gekühlten Vorlage verbunden, am anderen Ende befindet sich ein Kolben mit Tropftrichter. Der Kolben wird auf *ca.* 100 °C erhitzt und das Gemisch aus äquimolaren Mengen Aceton und Methanol wird langsam in den Kolben getropft, was sofortiges Verdampfen des Gemisches zur Folge hat. Der Zufluss sollte so reguliert werden, dass sich keine Flüssigkeit im Kolben befindet. Die Dämpfe streichen über das Aluminiumoxid und werden dann in der Vorlage kondensiert. Das Kondensat besteht aus zwei Schichten, einer unteren wässrigen und einer braunen öligen. Außerdem scheiden sich im Ansatzrohr der Vorlage und im Destillat Kristalle ab. Das schon auskristallisierte Produkt kann einfach entnommen werden. Durch Entfernung von niedrig siedenden Anteilen aus dem Destillat und Ausfrieren des Rückstandes kann weiteres Produkt erhalten werden. Zur Reinigung wird das Rohprodukt aus siedendem Ethanol umkristallisiert.

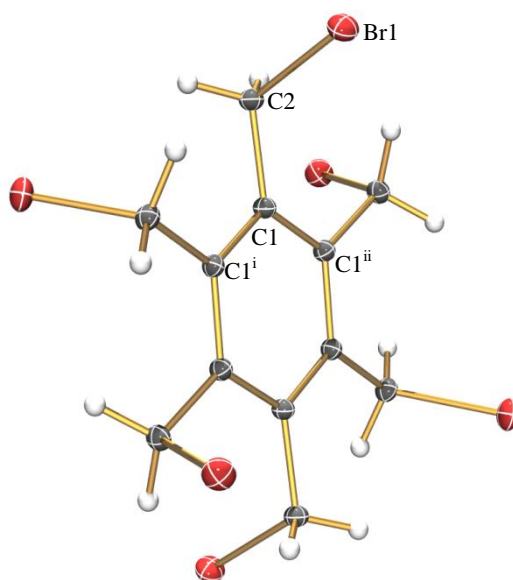
### 3.2.2 Darstellung von Hexakis(bromomethyl)benzen

Die vollständige Bromierung von Hexamethylbenzen zum Hexakis(bromomethyl)benzen ist in sehr guten Ausbeuten möglich. In der Literatur sind verschiedene Möglichkeiten beschrieben. Als Bromüberträger kommt vor allem elementares Brom zum Einsatz, wobei die Wahl der Lösungsmittel variiert. So kommt sowohl 1,2-Dichlorethan<sup>[85]</sup> als auch Chloroform<sup>[86]</sup> zum Einsatz. Da es sich bei dieser Reaktion um eine radikalische Substitution an den Alkylresten handelt, muss gemäß der „SSS-Regel“ (Siedehitze, Sonnenlicht, Seitenkette) erhitzt werden (siehe auch Kapitel 3.1.2). Als Lösungsmittel wird 1,2-Dibromethan (Siedepunkt rund 130 °C) verwendet um möglichst hohe Temperaturen und somit kurze Reaktionszeiten und sehr gute Ausbeuten zu erreichen.



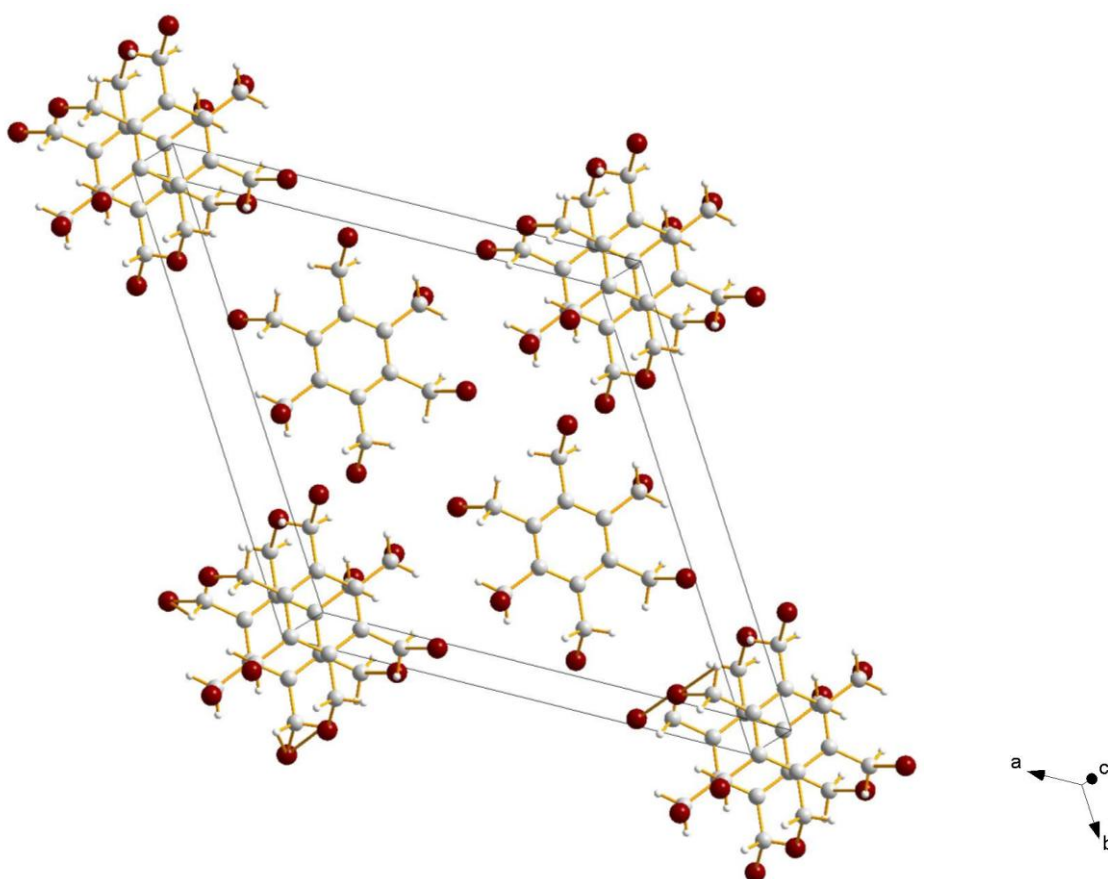
**Schema 19.** Reaktion von Hexamethylbenzen zu Hexakis(bromomethyl)benzen.

Hexamethylbenzen wird in 1,2-Dibrom-Ethan gelöst. Anschließend wird Brom langsam zugesetzt und die Reaktionsmischung wird erhitzt (Schema 19). Der Start der Radikal-kettenreaktion ist an dem entstehenden Bromwasserstoffgas erkennbar. Nach einer Reaktionszeit von 20 Stunden lässt man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abkühlen. Beim Erkalten scheidet sich ein brauner Niederschlag ab. Das Rohprodukt wird abfiltriert und in siedendem 1,2-Dibrom-Ethan umkristallisiert. Es resultiert ein farbloses Pulver in sehr guten Ausbeuten von 92%.



**Abbildung 14.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von Hexakis(bromomethyl)benzen. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Farbkodierung: C grau, Br braun, H weiß. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): C1–C1<sup>i</sup> 1.401(2), C1–C1<sup>ii</sup> 1.401(2), C1–C2 1.498(2), Br1–C2 1.967(2); C1<sup>i</sup>–C1–C1<sup>ii</sup> 119.97(1), C1<sup>i</sup>–C1–C2 120.1(2), C1<sup>ii</sup>–C1–C2 119.9(2), C1–C2–Br1 111.3(1).

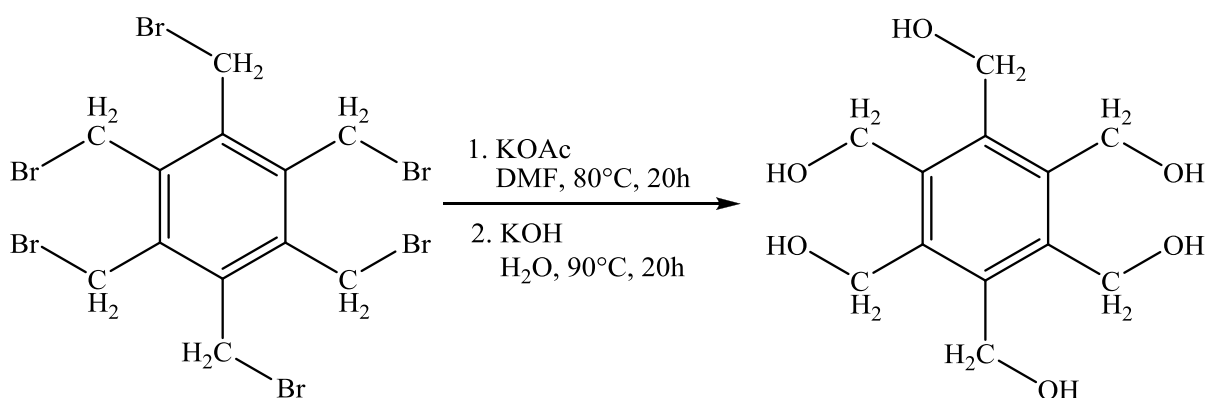
**Struktur und Bindungsverhältnisse.** Kristalle des Hexakis(bromomethyl)benzens konnten durch langsame Kristallisation in 1,2-Dibrom-Ethan bei 5 °C erhalten werden. Die Molekülstruktur zeigt Abbildung 14. Die Strukturanalyse ergab eine trigonale Raumgruppe  $R\bar{3}$  mit drei Formeleinheiten pro Zelle. Das Zellvolumen beträgt  $1226(1) \text{ \AA}^3$ . Wird der aromatische Ring als Ebene betrachtet, sind drei Bromsubstituenten auf der einen Seite und ebenso viele auf der entgegengesetzten Seite der Ebene lokalisiert. Die Orientierung der Bromsubstituenten ist dabei alternierend. Die Darstellung der Elementarzelle zeigt eine Raumauffüllung mit parallel verschobenen Molekülen, wobei sich zwei Formeleinheiten in der Mitte der Zelle und jeweils 1/8 der Formeleinheit auf den insgesamt acht Ecken der Elementarzelle befinden (Abbildung 15). Die mittleren  $\text{CH}_2\text{-Br}$ -Abstände sind mit denen des 1,3,5-Tribromo-2,4,6-tris(bromomethyl)benzens vergleichbar ( $1.964(3)$  vs.  $1.967(2) \text{ \AA}$ ). Ebenso sind die  $\text{C}_{\text{aryl}}\text{-C}$ -Abstände mit durchschnittlich  $1.498(2) \text{ \AA}$  nahezu gleich. Der  $\text{C-CH}_2\text{-Br}$ -Winkel beträgt  $111.3(1)^\circ$  und ist somit wie beim 1,3,5-Tribromo-2,4,6-tris(bromomethyl)benzen geringfügig größer als der ideale Tetraederwinkel.



**Abbildung 15.** Darstellung der Elementarzelle von Hexakis(bromomethyl)benzen. Farbkodierung: C grau, Br braun, H weiß

### 3.2.3 Darstellung von Hexakis(hydroxymethyl)benzen

Die Darstellung von Hexakis(hydroxymethyl)benzen ist in der Literatur beschrieben. So besteht die Möglichkeit der cobaltkatalysierten Trimerisierung von 2-Butin-1,4-diol in wässriger Lösung.<sup>[87,88]</sup> Die einzige bekannte Möglichkeit ausgehend von Hexakis-(bromomethyl)benzen den entsprechenden Alkohol zu generieren, wurde von Backer *et al.* bereits im Jahre 1935 beschrieben.<sup>[89]</sup> Wie auch im vorliegenden Fall angewendet, wird zuerst durch Substitution der Bromomethylgruppen gegen Acetoxymethylgruppen ein Ester generiert, der im folgenden Schritt zu dem gewünschten Produkt verseift wird.



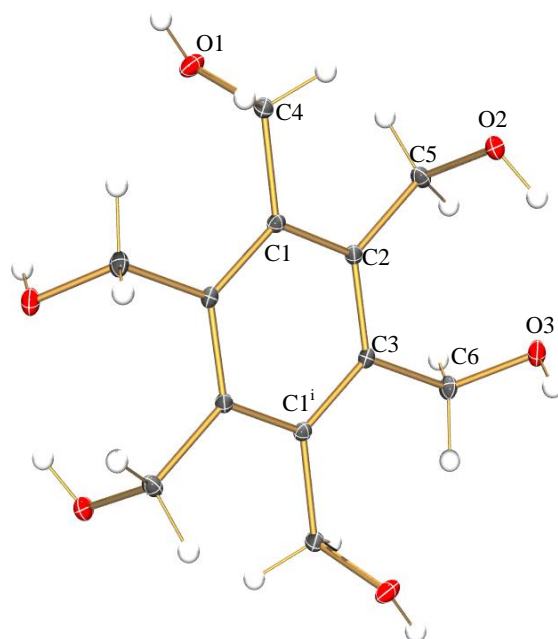
**Schema 20.** Reaktion von Hexakis(bromomethyl)benzen zu Hexakis(hydroxymethyl)benzen.

Hierzu wird Hexakis(bromomethyl)benzen in DMF gelöst und mit Kaliumacetat versetzt (vgl. Schema 20). Die Suspension wird 20 Stunden bei 80 °C gerührt. Im Reaktionsverlauf fällt Kaliumbromid als farbloser Niederschlag aus. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt, wobei das Rohprodukt ausfällt. Das Gemisch wird mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und man erhält einen farblosen Rückstand, der ohne weitere Reinigungsschritte mit Kaliumhydroxid in Wasser versetzt wird. Das Gemisch wird 20 Stunden bei 90 °C gerührt. Nach dem Erkalten wird die stark basische Lösung mit halbkonzentrierter Salzsäure neutralisiert. Das ausfallende Produkt wird abgesaugt und mit wenig Methanol / Diethylether gewaschen. Es resultiert ein farbloser feinkristalliner Feststoff, der weder in Wasser noch in gängigen organischen Lösungsmitteln wie zum Beispiel Chloroform, Dichlormethan, Diethylether, Tetrahydrofuran, DMF oder Aceton löslich ist.

Das einzige Lösungsmittel, welches ein sichtbares Lösungsvermögen zeigte, war mindestens 5 M Kalilauge. Auf diese Weise ist es gelungen, Kristalle des Hexakis(hydroxymethyl)benzens zu erhalten, welche für die Röntgenkristallstrukturanalyse



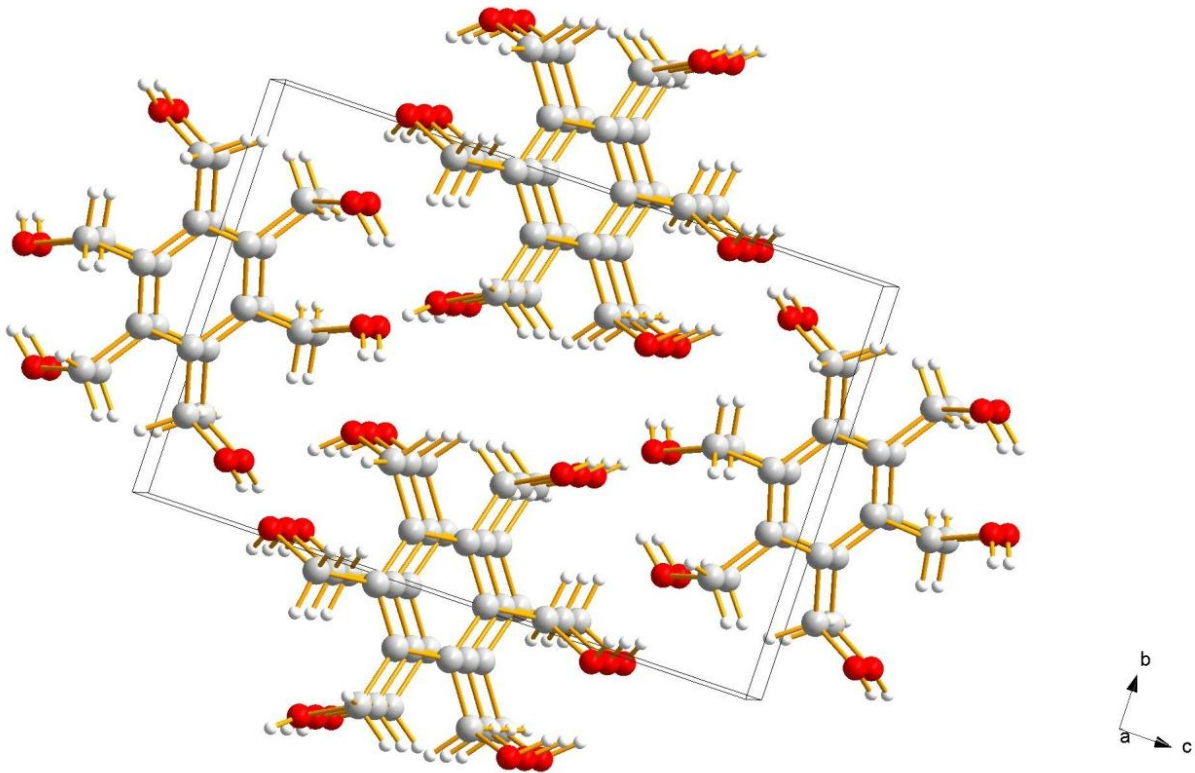
geeignet waren. Hierbei ist hervorzuheben, dass nicht etwa das Alkoholat auskristallisiert ist, sondern der Alkohol selbst (Abbildung 16).



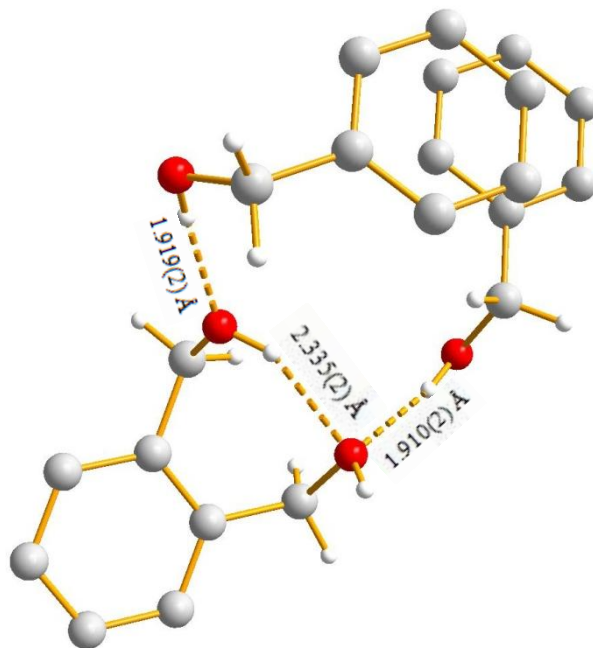
**Abbildung 16.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von Hexakis(bromomethyl)benzen. Thermische Ellipsoide entsprechen 30% Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Farbkodierung: C grau, O rot, H weiß. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): O1–C4 1.4312(2), O2–C5 1.423(2), O3–C6 1.439(2), C1–C3<sup>i</sup> 1.406(2), C1–C2 1.407(2), C1–C4 1.515(2), C2–C3 1.402(2), C2–C5 1.523(2), C3–C1<sup>i</sup> 1.406(2), C3–C6 1.518(2); C3<sup>i</sup>–C1–C2 120.00(9), C3<sup>i</sup>–C1–C4 120.1(1), C2–C1–C4 119.94(9), C3–C2–C1 119.84(9), C3–C2–C5 120.2(1), C1–C2–C5 119.95(9), C2–C3–C1<sup>i</sup> 120.1(1), C2–C3–C6 120.60(9), O1–C4–C1 112.22(9), O2–C5–C2 110.06(9), O3–C6–C3 112.2(1).

**Struktur und Bindungsverhältnisse.** Hexakis(hydroxymethyl)benzen kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit zwei Formeleinheiten pro Zelle. Das Zellvolumen beträgt  $549.4(7) \text{ \AA}^3$ . Wird der aromatische Ring als Ebene betrachtet, sind drei Hydroxylsubstituenten auf der einen Seite und ebenso viele auf der entgegengesetzten Seite der Ebene lokalisiert. Die Orientierung ist aber nicht wie beim Hexakis(bromomethyl)benzen alternierend, sondern drei aufeinander folgende Hydroxylreste sind zur selben Seite gerichtet. Die Darstellung der Elementarzelle (Abbildung 17) zeigt eine Schichtstruktur, so dass die Ausbildung von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen in einem großen Ausmaß möglich ist (Vgl. Abbildung 18). So beträgt die Länge der Wasserstoffbrückenbindung  $1.910(2)$  bzw.  $1.919(2) \text{ \AA}$ , vergleichbar mit der Länge der Wasserstoffbrückenbindung in Wasser ( $1.76 \text{ \AA}$ ).<sup>[57]</sup> Auch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen können diskutiert werden. Sie sind allerdings mit  $2.335(2) \text{ \AA}$  um *ca.*  $0.42 \text{ \AA}$  länger als die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen (Abbildung 18). Im Vergleich zum Hexakis(bromomethyl)-

benzen sind die  $C_{\text{aryl}}-C$ -Abstände mit durchschnittlich  $1.519(2) \text{ \AA}$  etwa  $0.12 \text{ \AA}$  größer. Der mittlere  $CH_2-OH$ -Abstand beträgt  $1.425(2) \text{ \AA}$  und der durchschnittliche  $C-CH_2-OH$ -Winkel beträgt  $111.1(1)^\circ$  und ist somit geringfügig größer als der ideale Tetraederwinkel.



**Abbildung 17.** Darstellung der Elementarzelle von Hexakis(hydroxymethyl)benzen. Farbkodierung: C grau, O rot, H weiß.



**Abbildung 18.** Ausbildung intra- und intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen. Farbkodierung: C grau, O rot, H weiß.

Im Folgenden sollte nach Vorbild der oben gezeigten Syntheseroute für die Bildung des 1,3,5-Tribromo-2,4,6-tricyanobenzen der Aldehyd aus dem Alkohol dargestellt werden. Auch in diesem Fall wurde eine Vielzahl von unterschiedlichen Oxidationsmethoden untersucht. Keine der unter Kapitel 3.1.4 vorgestellten Oxidationsmittel, wie Chrom(VI)-Reagenzien, Mangan(IV)oxid, Halogenverbindungen (Chlor, Unterchlorige Säure) und auch Dimethylsulfoxid führten zum erwünschten Erfolg. Vermutlich war es aufgrund der extrem schlechten Löslichkeit des Hexakis(hydroxymethyl)benzen nicht möglich, den Alkohol selektiv zum entsprechenden Aldehyd zu oxidieren. Der geplante Syntheseweg zum Hexacyanobenzen konnte somit ab dieser Stufe nicht weiterverfolgt werden (vgl. Schema 17).

## 4 Synthese binärer CN-Verbindungen

Bei den in Kapitel 3.1.6 genannten Benzonitrilen (1,3,5-Trihalogeno-2,4,6-tricyanobenzen) handelt es sich nicht um binäre Kohlenstoff-Stickstoff-Verbindungen. Mit Hilfe von Substitutionsreaktionen sollen die Halogenatome ausgetauscht werden, so dass binäre CN-Verbindungen erhalten werden. Der mechanistische Verlauf einer nucleophilen aromatischen Substitution ist in Kapitel 2 vorgestellt.

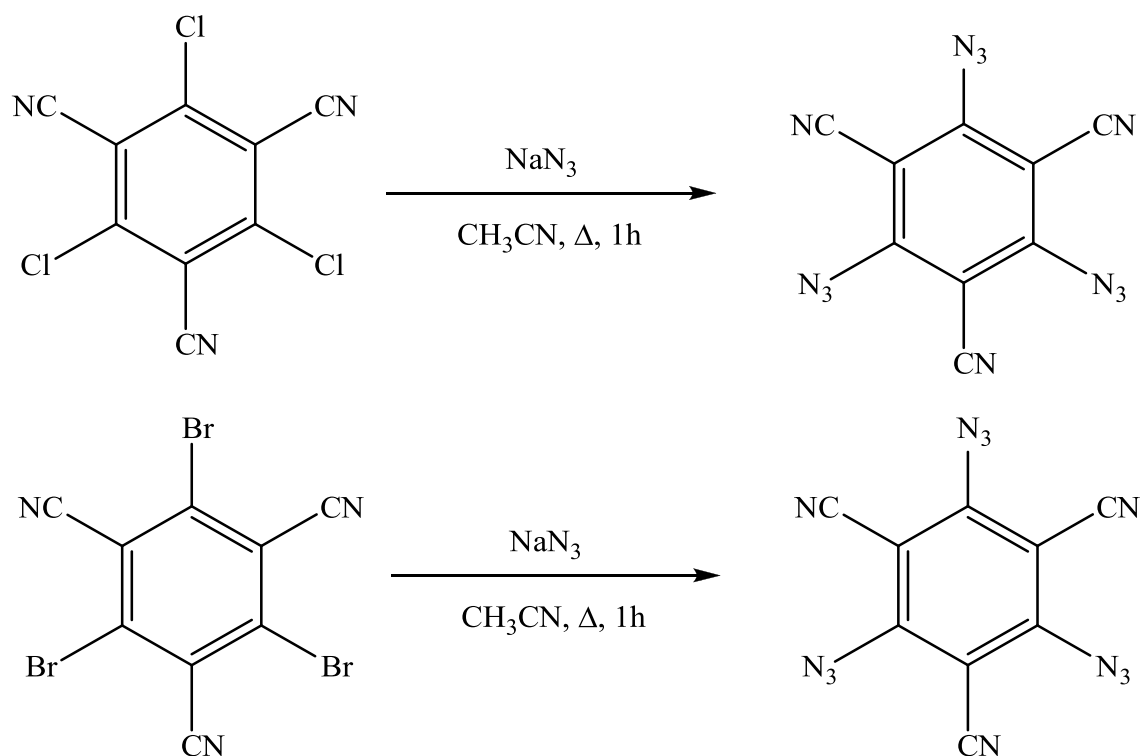
### 4.1 Darstellung von 1,3,5-Triazido-2,4,6-tricyanobenzen

Ausgehend von den dargestellten 1,3,5-Trihalogeno-2,4,6-tricyanobenzenen (Kap. 3.1.6) sollen binäre CN-Verbindungen synthetisiert werden. Schema 21 zeigt die Reaktion von 1,3,5-Trichloro-2,4,6-tricyanobenzen bzw. 1,3,5-Tribromo-2,4,6-tricyanobenzen mit Natriumazid in Acetonitril zu 1,3,5-Triazido-2,4,6-tricyanobenzen.<sup>[90]</sup>

1,3,5-Trichloro-2,4,6-tricyanobenzen bzw. 1,3,5-Tribromo-2,4,6-tricyanobenzen und Natriumazid werden in Acetonitril 1 Stunde unter Rückfluss bis zum Siedepunkt erhitzt. Die noch heiße Suspension wird filtriert und so von dem ausfallenden Natriumchlorid- bzw. Natriumbromidniederschlag befreit. Im Kühlschrank (5 °C) fallen braune Nadeln aus. Das Produkt wird filtriert und im Hochvakuum getrocknet.

Die Substitution der Bromidatome gegen die Azidogruppe führt zu einer deutlich veränderten chemischen Verschiebung der Resonanzsignale im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (136.0, 117.0, 115.0 im 1,3,5-Tribromo-2,4,6-tricyanobenzenen vs. 149.7, 110.2, 95.6 ppm im 1,3,5-Triazido-2,4,6-tricyanobenzen). Das IR-Spektrum zeigt neben der typischen CN-Bande bei

2228  $\text{cm}^{-1}$  die nach Bräse *et al.*<sup>[91]</sup> für aromatische Azide typische sehr starke Absorption bei 2114  $\text{cm}^{-1}$ .



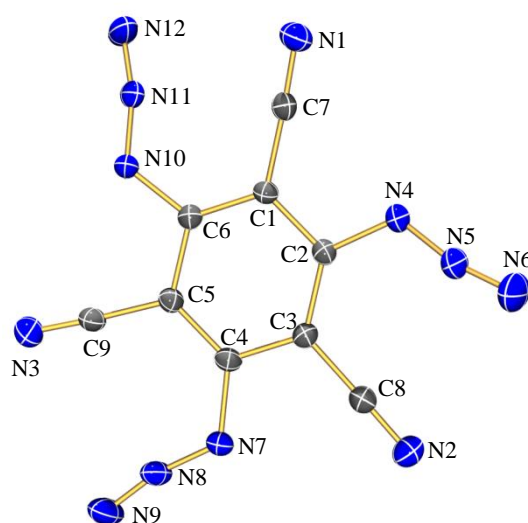
**Schema 21.** Reaktion von 1,3,5-Trihalogeno-2,4,6-tricyanobenzen zu 1,3,5-Triazido-2,4,6-tricyanobenzen.

Beim Einsatz des bromierten Eduktes ist im Vergleich zur Chlorverbindung eine geringfügig höhere Ausbeute zu verzeichnen (85% vs. 78%). Generell verläuft die nucleophile Substitution am Aromaten also in guten Ausbeuten und innerhalb einer kurzen Reaktionszeit. Die auf diese Weise erhaltene binäre CN-Verbindung zählt gleichzeitig zu der Stoffklasse der organischen Azide, die als energiereiche und vielseitig einsetzbare Reagentien großes Interesse genießen.<sup>[92,93]</sup> Industrielle Anwendung findet die Azidogruppe bei der Synthese von Heterocyclen wie Triazolen und Tetrazolen, bei Treibmitteln und als funktionelle Gruppe in Medikamenten.<sup>[94,95]</sup>

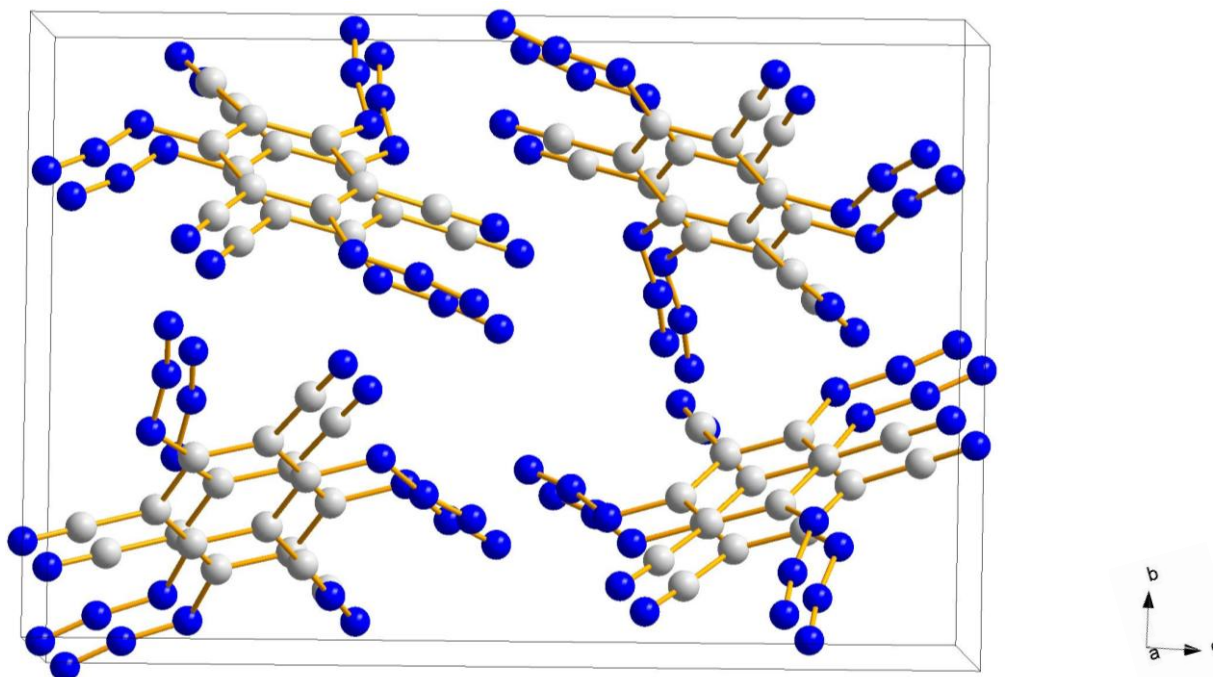
Während aromatische Azide durch die Konjugation mit dem aromatischen System stabilisiert sind, gehören kovalent gebundene Azide, wie Schwermetallazide zu den thermisch zersetzlichen und zum Teil explosiven Verbindungen. Für handhabbare und nicht explosive organische Azide gilt, dass die Zahl der Stickstoffatome die der Kohlenstoffatome nicht übersteigen soll und dass der Quotient aus der Anzahl der Kohlenstoffatome und der Anzahl der Stickstoffatome größer als drei sein soll.<sup>[96]</sup> Im Falle des synthetisierten 1,3,5-Triazido-2,4,6-tricyanobenzen mit der Summenformel  $\text{C}_9\text{N}_{12}$  sind beide Bedingungen nicht erfüllt. Die Zahl der Stickstoffatome übersteigt deutlich die Zahl der Kohlenstoffatome und der Quotient

ist nicht größer als drei sondern beträgt 0.75. Trotzdem erweist sich das Produkt als handhabbar. Ein explosiver Zerfall erfolgt erst bei einer Temperatur von 160°C.

**Struktur und Bindungsverhältnisse.** 1,3,5-Triazido-2,4,6-tricyanobenzen (Abbildung 19) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit vier Formeleinheiten pro Zelle. Das Zellvolumen beträgt 1140(1) Å<sup>3</sup>. Die Darstellung der Elementarzelle (Abbildung 20) zeigt eine gestaffelte Anordnung der Moleküle in einer Schichtstruktur. Aufgrund des nahezu planaren Moleküls resultiert eine parallele Anordnung der Einheiten, wobei intermolekular die Cyanogruppen in Richtung der Azidogruppen orientiert sind. Für Methylazid betragen die Bindungslängen zwischen den Atomen R–N<sub>α</sub> 1.472, N<sub>α</sub>–N<sub>β</sub> 1.244 und N<sub>β</sub>–N<sub>γ</sub> 1.162 Å.<sup>[97]</sup> Beim 1,3,5-Triazido-2,4,6-tricyanobenzen ist eine leichte Verringerung der Bindungslängen zu beobachten. Sie betragen im Mittel: R–N<sub>α</sub> 1.392(2), N<sub>α</sub>–N<sub>β</sub> 1.244(2) und N<sub>β</sub>–N<sub>γ</sub> 1.115(2) Å. Die Bindungsordnung zwischen den Atomen N<sub>α</sub> und N<sub>β</sub> beträgt ca. 1,5 und zwischen N<sub>β</sub> und N<sub>γ</sub> ca. 2,5. Der Winkel der von den Stickstoffatomen der Azidogruppen eingeschlossen wird beträgt im Mittel 167.8(2) °.

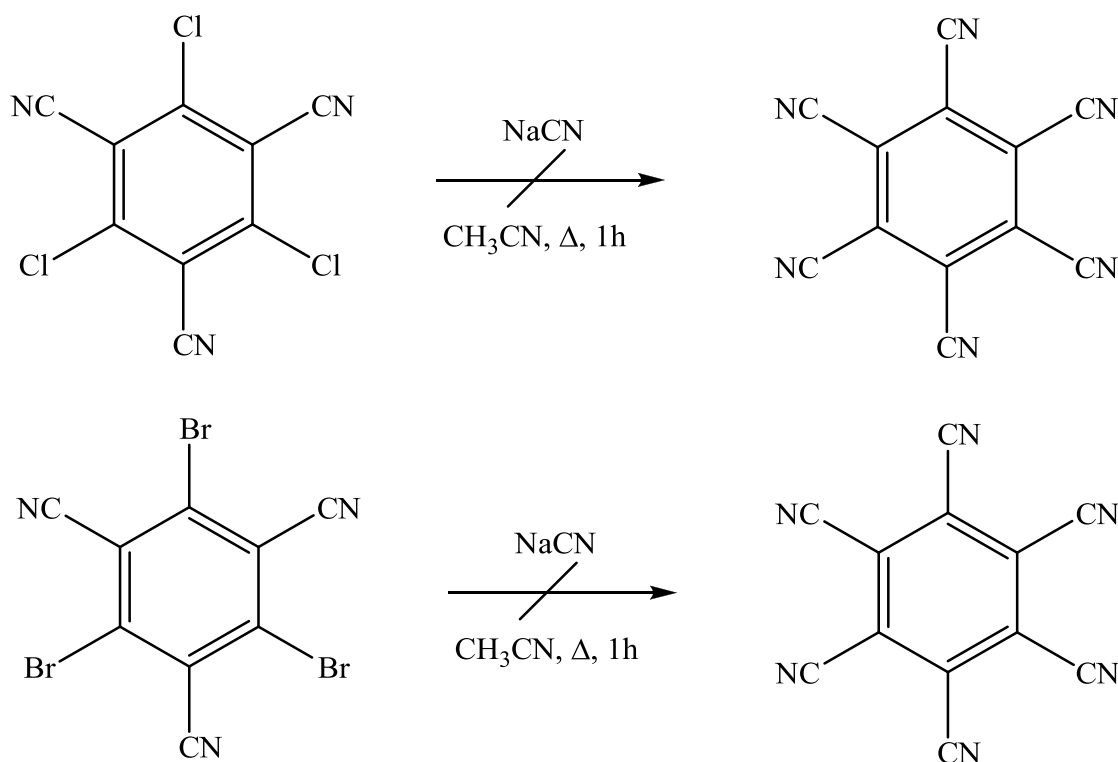


**Abbildung 19.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 1,3,5-Triazido-2,4,6-tricyanobenzen. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Farbkodierung: C grau, N blau. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): C1–C2 1.397(2), C1–C6 1.409(2), C1–C7 1.441(2), C2–C3 1.408(2), C3–C4 1.401(2), C3–C8 1.433(2), C4–C5 1.4105(19), C5–C6 1.400(2), C5–C9 1.438(2), C2–N4 1.393(2), C4–N7 1.388(2), C6–N10 1.396(2), C7–N1 1.142(2), C8–N2 1.143(2), C9–N3 1.140(2), N4–N5 1.237(2), N5–N6 1.110(2), N7–N8 1.250(2), N8–N9 1.115(2), N10–N11 1.244(2), N11–N12 1.120(2); N4–C2–C1 126.7 (1), N4–C2–C3 112.5(1), N7–C4–C3 127.5(1), N7–C4–C5 112.9(1), N10–C6–C5 127.1(1), N10–C6–C1 113.3(1), N1–C7–C1 175.9(1), N2–C8–C3 177.1(1), N3–C9–C5 178.8(2), N5–N4–C2 122.5(1), N6–N5–N4 166.7(1), N8–N7–C4 120.5(1), N9–N8–N7 168.6(1), N11–N10–C6 120.7(1), N12–N11–N10 168.2(2).



**Abbildung 20.** Darstellung der Elementarzelle von 1,3,5-Triazido-2,4,6-tricyanobenzene. Farbkodierung: C grau, N blau.

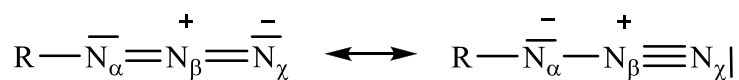
In Anlehnung an die beschriebene Reaktion der 1,3,5-Trihalogeno-2,4,6-tricyanobenzene mit Natriumazid sollten die Edukte mit Natriumcyanid zur Reaktion gebracht werden, um auf diese Weise das Hexacyanobenzene zu erhalten. Allerdings konnte das erwünschte Produkt nicht identifiziert werden (Schema 22). Ein Grund dafür könnte das schon von Friedrich *et al.* erforschte Bestreben des Hexacyanobenzens sein, in einem nukleophilen Milieu leicht Folgereaktionen einzugehen.<sup>[98]</sup> So beschreibt er, dass  $\pi$ -Systeme neutraler Cyankohlenstoffverbindungen unter dem Einfluss der Cyanogruppe sehr leicht Nukleophile addieren, so dass ein nukleophiles Milieu, also auch die Verwendung von ionischen Cyaniden in Lösung vermieden werden muss.



**Schema 22.** Keine Reaktion von 1,3,5-Trihalogeno-2,4,6-tricyanobenzen zu Hexacyanobenzen.

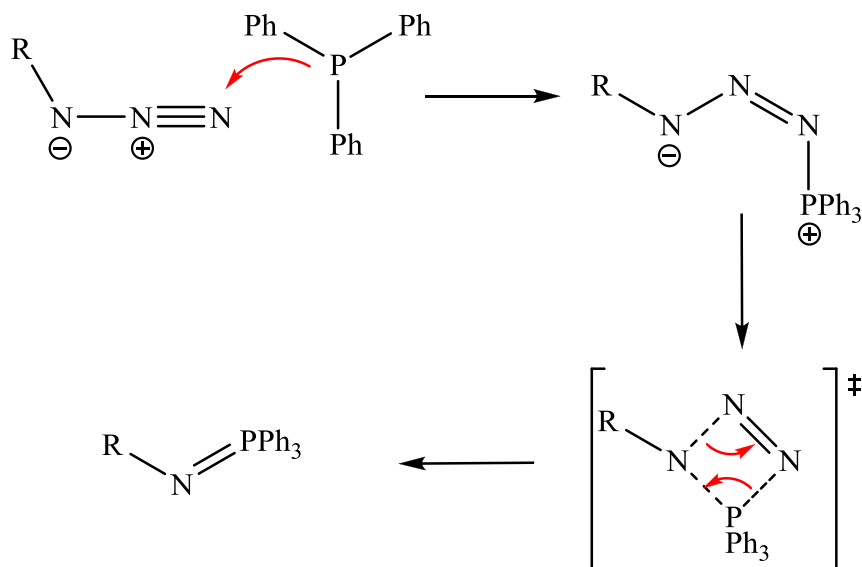
#### 4.1.1 Staudinger-Reaktion des 1,3,5-Triazido-2,4,6-tricyanobenzens

1,3,5-Triazido-2,4,6-tricyanobenzene kann mittels Staudinger-Reaktion in 1,3,5-Triacyano-2,4,6-tris[(triphenylphosphin)imino]benzen überführt werden. Entsprechend der dipolaren Struktur der Azidogruppe, die schon von Pauling postuliert wurde,<sup>[99]</sup> kann die Regioselektivität der Reaktion mit Elektrophilen unter gleichzeitiger Distickstoffabspaltung erklärt werden (siehe Schema 23).



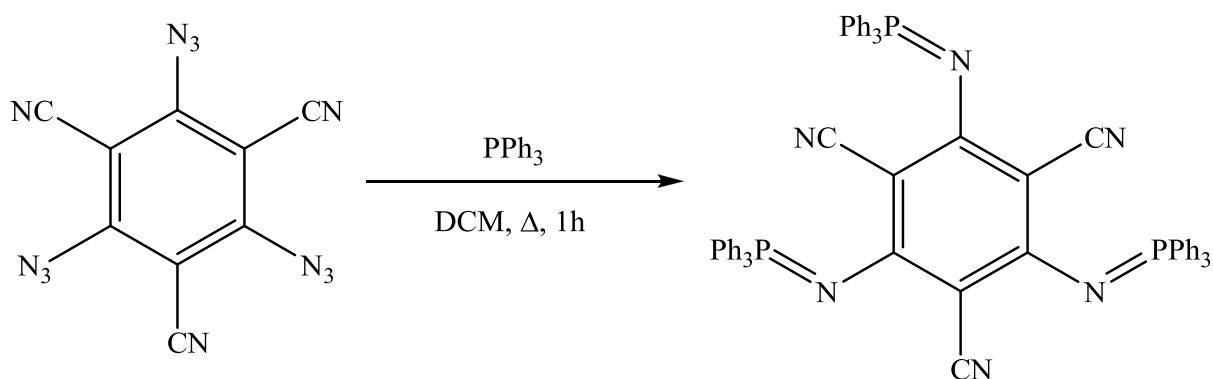
**Schema 23.** 1,3-Dipolcharakter der Azido-Gruppe.

Die Staudinger-Reaktion, benannt nach ihrem Entdecker Hermann Staudinger,<sup>[100]</sup> beinhaltet den nukleophilen Angriff von Triphenylphosphan am N<sub>γ</sub>-Atom des eingesetzten Azids (Schema 24). Es kommt zur intermediären Ausbildung eines *cis*-konfigurierten Phosphazids. Das Phosphazid cyclisiert zu einer Vierringstruktur, das unter nachfolgender Stickstoffabspaltung zu einem Phosphazen reagiert. Das entstehende Produkt ist hydrolyseempfindlich unter Bildung von Triphenylphosphinoxid und des entsprechenden Amins.<sup>[101,102]</sup>



**Schema 24.** Reaktionsmechanismus der Staudinger-Reaktion.

1,3,5-Triazido-2,4,6-tricyanobenzen und Triphenylphosphan werden in absolutem Dichlormethan gelöst und erhitzt. Die Reaktionszeit beträgt 1 Stunde (Schema 25). Durch Einengen des Reaktionsgemisches kann das Produkt bei reduzierter Temperatur (5 °C) zur Auskristallisation gebracht werden. Die Kristalle werden abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 82%. 1,3,5-Triacyano-2,4,6-tris[(triphenylphosphin)imino]benzen schmilzt bei 255°C und zersetzt sich erst ab 411°C.



**Schema 25.** Reaktion von 1,3,5-Triazido-2,4,6-tricyanobenzen zu 1,3,5-Triacyano-2,4,6-tris[(triphenylphosphin)imino]benzen.

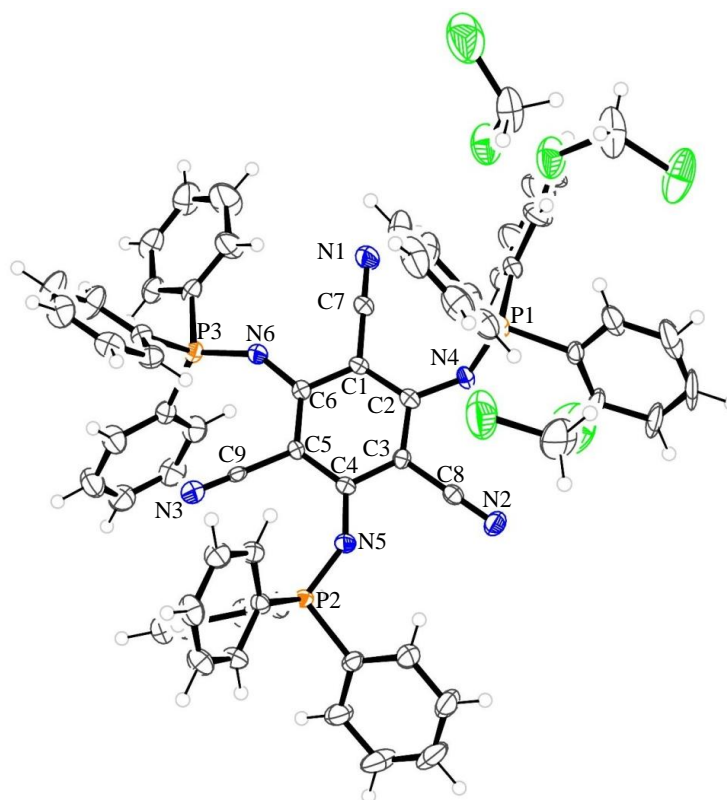
Die Substitution der Azidogruppen gegen die Triphenylphosphininimino­gruppen führt zu einer Tieffeldverschiebung der Resonanzsignale der Kohlenstoffatome des aromatischen Kerns im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (149.7, 110.2, 95.6 ppm im 1,3,5-Triazido-2,4,6-tricyanobenzen vs. 160.5, 119.7, 97.5 ppm im 1,3,5-Triacyano-2,4,6-tris[(triphenylphosphin)imino]benzen). Zusätzlich sind vier Resonanzsignale der Kohlenstoffatome der Phenylgruppen detektierbar ( $C_{\text{ipso}}$  132.7,  $C_{\text{ortho}}$  131.9,  $C_{\text{para}}$  130.5,  $C_{\text{meta}}$  127.2 ppm). Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Resonanzsignal bei einer chemischen Verschiebung von 4.66 ppm



vergleichbar mit anderen Triphenylphosphiniminoverbindungen ( $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NPh}$ ; 3.11<sup>[103]</sup> bzw. 3.73 ppm<sup>[104]</sup>). Somit ist der Fortgang der Reaktion mit Hilfe des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums sehr gut detektierbar, da  $\text{PPh}_3$  ein deutlich hochfeldverschobenes Resonanzsignal bei -4,8 ppm zeigt.<sup>[105]</sup> Bei Anwesenheit von Luftsauerstoff würde ein Resonanzsignal bei ca. 29.8 ppm resultieren ( $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ ).<sup>[106]</sup>

Das IR-Spektrum zeigt die typische CN-Bande bei 2295  $\text{cm}^{-1}$ . Die nach Bräse *et al.*<sup>[91]</sup> für aromatische Azide typische sehr starke Absorption bei 2114  $\text{cm}^{-1}$  ist dagegen nicht mehr detektierbar.

**Struktur und Bindungsverhältnisse.** 1,3,5-Triacyano-2,4,6-tris[(triphenylphosphin)imino]-benzen•2.68  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Abbildung 21) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Formeleinheiten pro Zelle. Das Zellvolumen beträgt 6018.3(4)  $\text{Å}^3$ . Die Phenylgruppen der Triphenylphosphaneinheiten sind propellerartig verdreht. Der mittlere CN-Abstand von 1.140(2)  $\text{Å}$  ist vergleichbar mit dem mittleren CN-Abstand des Edukts (1.142(2)  $\text{Å}$ ). Der durchschnittliche PN-Abstand beträgt 1.565(2)  $\text{Å}$ .



**Abbildung 21.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 1,3,5-Triacyano-2,4,6-tris[(triphenylphosphin)imino]-benzen. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Farbkodierung: C grau, N blau, P orange, Cl grün. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): P1–N4 1.563(2), P2–N5 1.568(2), P3–N6 1.565(2), N1–C7 1.155(4), N2–C8 1.158(4), N3–C9 1.108(4), N4–C2 1.364(3), N5–C4 1.350(3), N6–C6 1.343(3), C1–C2 1.414(4), C1–C6 1.431(4), C3–C4 1.420(4), C3–C2 1.409(4), C3–C8 1.430(4), C5–C4 1.420(4), C5–C6 1.419(4), C5–C9 1.462(4); N1–C7–C1 179.3(4), N2–C8–C3 178.4(3), N3–C9–C5 176.2(3), C2–N4–P1 135.1(2), C4–N5–P2 142.5(2), C6–N6–P3 143.8(2), C2–C1–C7 120.2(2), C2–C1–C6 122.6(2), C7–C1–C6 117.1(2), N4–C2–C3 118.2(2), N4–C2–C1 124.8(2), C3–C2–C1 116.9(2), C2–C3–C4 123.6(2), C2–C3–C8 118.0(2), C4–C3–C8 118.4(2), N5–C4–C5 126.8(2), N5–C4–C3 116.4(2), C5–C4–C3 116.8(2), C6–C5–C4 122.5(2), C6–C5–C9 118.5(2), C4–C5–C9 118.9(2), N6–C6–C5 126.4(2), N6–C6–C1 116.3(2), C5–C6–C1 117.2(2).

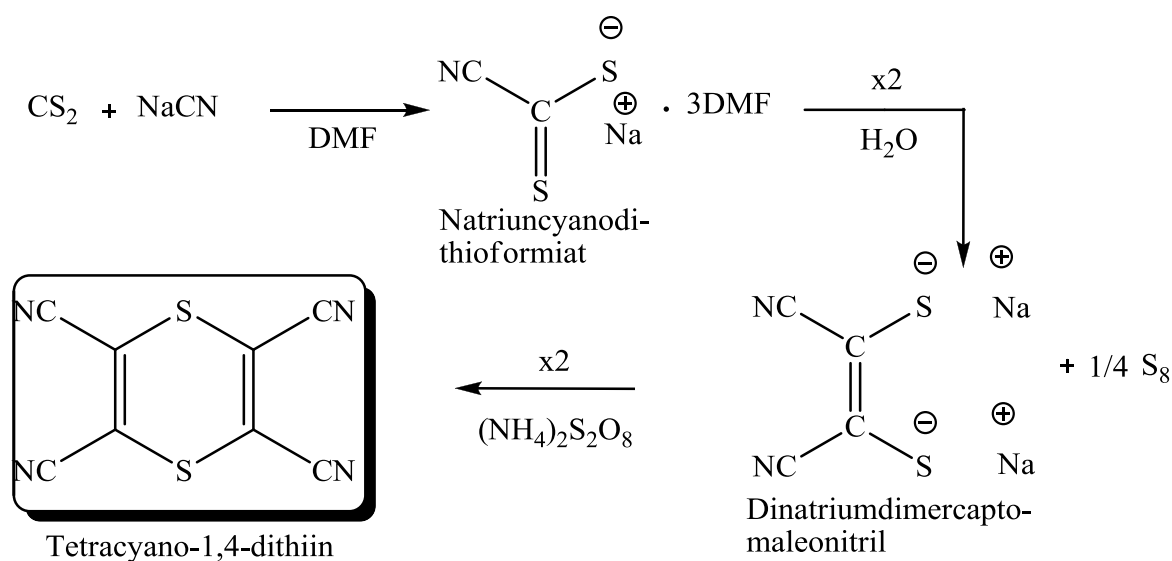
## 4.2 Darstellung von Tetracyanopyrroliden

Ausgehend von einfachen, kommerziell erhältlichen Grundchemikalien sollen über eine Zwischenstufe, dem Tetracyano-1,4-dithiin, Tetracyanopyrrolide synthetisiert werden. Der Grundkörper ist ein fünfgliedriger Ring mit einem Ringstickstoffatom, dem Pyrrol. Aus Pyrrolringen ist eine Reihe von Naturstoffen, wie zum Beispiel Chlorophyll, Häm und Vitamin B12 aufgebaut.<sup>[57]</sup> Pyrrole sind schwache Basen, da das freie Elektronenpaar an der Ausbildung des aromatischen  $\pi$ -Elektronensextetts beteiligt ist. Eine Protonierung am Ringstickstoffatom würde also zur Aufhebung der Aromatizität führen.<sup>[107]</sup> Eine

Deprotonierung ist dagegen ohne Verlust der Aromatizität möglich. Die entstehenden Anionen werden Pyrrolide genannt.

#### 4.2.1 Darstellung von Tetracyano-1,4-dithiin

Schon 1955 berichteten Bähr und Schleizer von der Reaktion zwischen Natriumcyanid und Schwefelkohlenstoff in *N,N*-Dimethylformamid zu Natriumcyanodithioformiat als DMF-Addukt.<sup>[108]</sup> Unter gewissen Bedingungen tritt eine spontane Dimerisierung des Formiats auf. Dabei wird unter Schwefelabspaltung das Dianion des Dimercaptomaleonitrils gebildet. Simmons *et al.* griffen diese Arbeiten auf und führten tiefgründigere Untersuchungen durch. So fanden sie heraus, dass die spontane Dimerisierung in einer Reihe von Lösungsmitteln wie zum Beispiel Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Dichlormethan oder Wasser aber auch bei erhöhter Temperatur im Vakuum auftritt.<sup>[109-112]</sup> Ebenso vielfältig sind die einsetzbaren Oxidationsmittel zum Erhalt des Tetracyano-1,4-dithiins, so können sowohl Iod oder Chlor als auch Sulfurylchlorid, Thionylchlorid, Ammoniumperoxidisulfat und andere Anwendung finden.

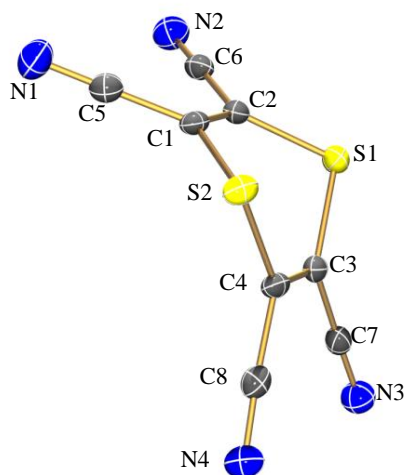


Schema 25. Synthese von Tetracyano-1,4-dithiin.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde in Anlehnung an die Literatur Schwefelkohlenstoff innerhalb einer Stunde zu einer kräftig rührenden Lösung aus Natriumcyanid in DMF getropft (vgl. Schema 25). Es wird solange gerührt bis Kristallisation einsetzt. Der Feststoff wird mit Wasser versetzt und über Nacht stehen gelassen. Die gelbe Lösung wird zur Befreiung vom entstandenen kristallinen Schwefel filtriert. Zur Oxidation wird Ammoniumperoxidisulfat in Wasser gelöst und innerhalb einer Stunde zu dem Filtrat getropft. Nach beendeter Zugabe wird noch weitere 10 Minuten gerührt und der ausgefallene Feststoff abfiltriert. Die Ausbeute

des auf diese Weise synthetisierten Rohmaterials beträgt 80-90 % und enthält normalerweise *ca.* 5 Gew.% Schwefel. Zur Reinigung wird der Rückstand einer Säulenchromatografie unterzogen (Ethylacetat/Heptan (v:v = 3:1)). Die reinen Fraktionen werden gesammelt und das Lösungsmittel wird abdestilliert. Es resultiert eine Ausbeute von 60-70 %.

Das IR-Spektrum des Produkts zeigt die typische CN-Valenzschwingung bei  $2226\text{ cm}^{-1}$ . Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt erwartungsgemäß lediglich zwei Resonanzsignale, wobei die chemische Verschiebung der Kohlenstoffresonanz der Cyanogruppen weiter tieffeldverschoben ist als die Resonanzsignale der Ringkohlenstoffatome (125.4 vs. 112.4 ppm).



**Abbildung 22.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von Tetracyano-1,4-dithiin. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Farbkodierung: C grau, O rot, H weiß. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): S1–C2 1.758(2), S1–C3 1.761(2), S2–C1 1.760(2), S2–C4 1.761(2), C8–N4 1.137(2), C8–C4 1.433(2), C5–N1 1.142(2), C5–C1 1.431(2), C6–N2 1.141(2), C6–C2 1.436(2), C7–N3 1.139(2), C7–C3 1.433(2), C1–C2 1.342(2), C4–C3 1.338(2); C2–S1–C3 96.86(8), C1–S2–C4 97.09(8), N4–C8–C4 179.5(2), N1–C5–C1 176.8(2), N2–C6–C2 176.6(2), N3–C7–C3 178.1(2), C2–C1–C5 120.9(2), C2–C1–S2 121.9(1), C5–C1–S2 117.1(1), C1–C2–C6 120.6(2), C1–C2–S1 121.7(1), C6–C2–S1 117.6(1), C3–C4–C8 121.4(2), C3–C4–S2 121.8(1), C8–C4–S2 116.7(1), C4–C3–C7 121.1(2), C4–C3–S1 121.9(1), C7–C3–S1 116.8(1).

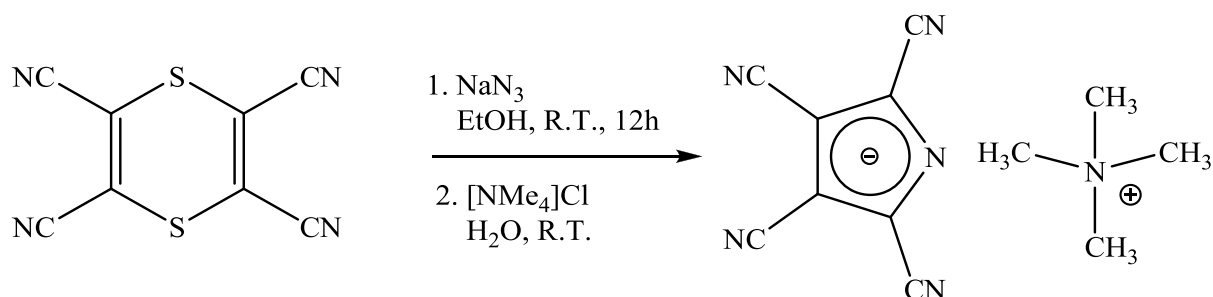
**Struktur und Bindungsverhältnisse.** Die Molekülstruktur des Tetracyano-1,4-dithiins ist in Abbildung 22 gezeigt. Tetracyano-1,4-dithiin kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Formeleinheiten pro Zelle. Das Zellvolumen beträgt  $880.3(4)\text{ Å}^3$ . Der Kohlenstoff-Stickstoff-Abstand in den  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppen beträgt im Mittel  $1.140(2)\text{ Å}$  und ist somit geringfügig größer als die Summe der Kovalenzradien ( $\sum r_{\text{kov}} \text{C}\equiv\text{N} 1.11\text{ Å}$ ).<sup>[57]</sup> Die Bindungslängen der Atome C1–C2  $1.342(2)\text{ Å}$  und C3–C4  $1.338(2)\text{ Å}$  entsprechen der Summe der Kovalenzradien für eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung ( $\sum r_{\text{kov}} \text{C}=\text{C} 1.34\text{ Å}$ ).<sup>[57]</sup> Der Bindungswinkel R–C≡N beträgt im Durchschnitt  $177.8(2)^\circ$  und ist somit nahezu ideal

linear. Die C–S–C-Winkel innerhalb des sechsgliedrigen Rings sind mit 96.9(8) bzw. 97.1(8)° erheblich geringer als der ideale Tetraederwinkel. Grund dafür ist der größere Platzbedarf der freien Elektronenpaare an den Schwefelatomen.

Tetracyano-1,4-dithiin kann eine Reihe von Folgereaktionen eingehen, bei denen meistens ein nucleophiler Angriff auf eine der beiden Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen stattfindet. Das Schicksal des geöffneten, zumeist anionischen Rings hängt stark von den Reaktanden und Reaktionsbedingungen ab.

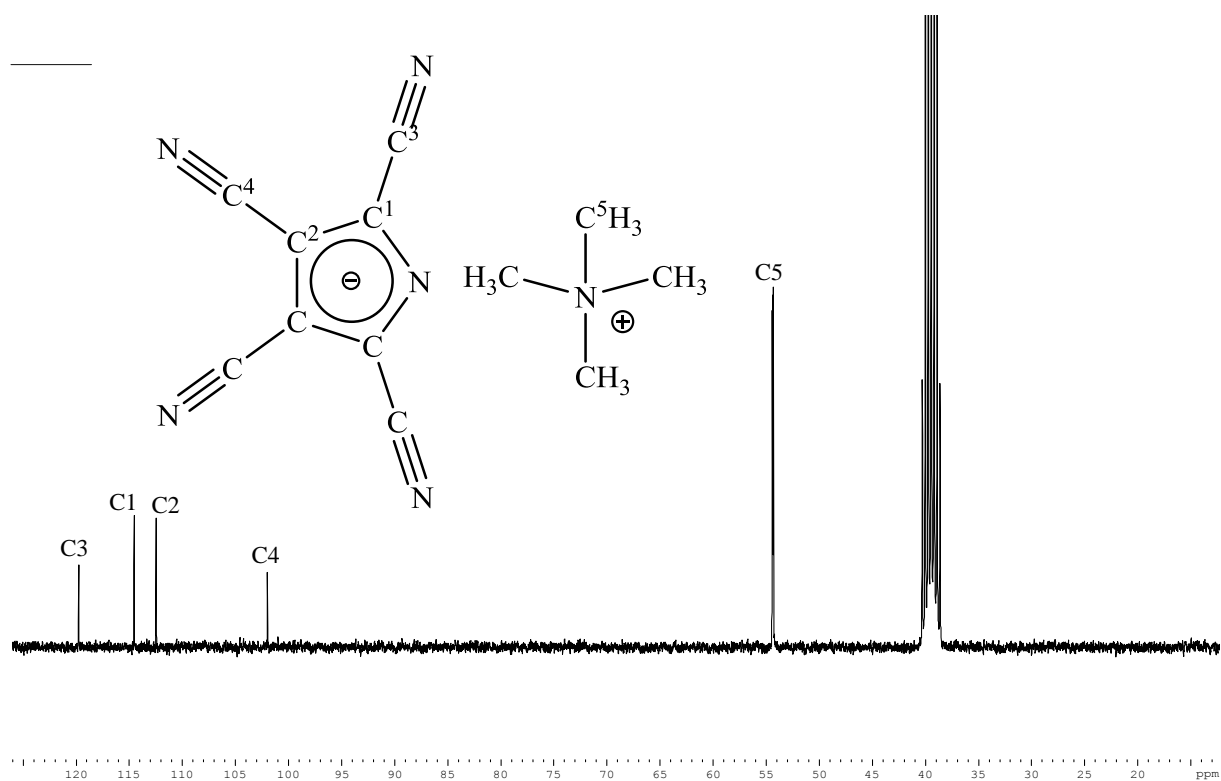
### 4.2.2 Darstellung von Tetramethylammonium-tetracyanopyrrolid

Eine interessante Folgereaktion des Tetracyano-1,4-dithiins ist die Reaktion zu dem binären anionischen Tetracyanopyrrolid. Durch Behandlung des Dithiins mit Natriumazid in Ethanol bei Raumtemperatur werden neben dem Natriumsalz des Tetracyanopyrrolids auch noch elementarer Stickstoff und Schwefel gebildet, was am Aufschäumen der Reaktionslösung zu erkennen ist.<sup>[113,114]</sup> Eine Isolierung und Reinigung des Pyrrolids kann am besten durch eine Hochleistungs-Flüssig-Chromatografie (HPLC) erreicht werden. Eine Alternative ist die Isolierung des Pyrrolids als Tetramethylammoniumsalz (Schema 27), welches aus der alkoholischen Lösung ausfällt.



**Schema 27.** Synthese von Tetramethylammonium-tetracyanopyrrolid.

Das farblose Pyrrolidanion ist eine sehr schwache Base und bildet kristalline Salze mit Tetraalkylammonium- und Metallionen. Der mechanistische Verlauf der Reaktion des Tetracyano-1,4-dithiins mit Natriumazid zum Pyrrolidsalz ist bis dato ungeklärt. Die Struktur des Pyrrolids wurde in der Literatur vor allem mit Hilfe der <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie bestätigt. Das Spektrum zeigt zwei Arten von Nitrilkohlenstoffatomen und zwei Arten von Ringkohlenstoffatomen, wobei die am Ringstickstoff benachbarten Kohlenstoffatome eine tieffeldverschobene chemische Verschiebung zeigen (Abbildung 23).



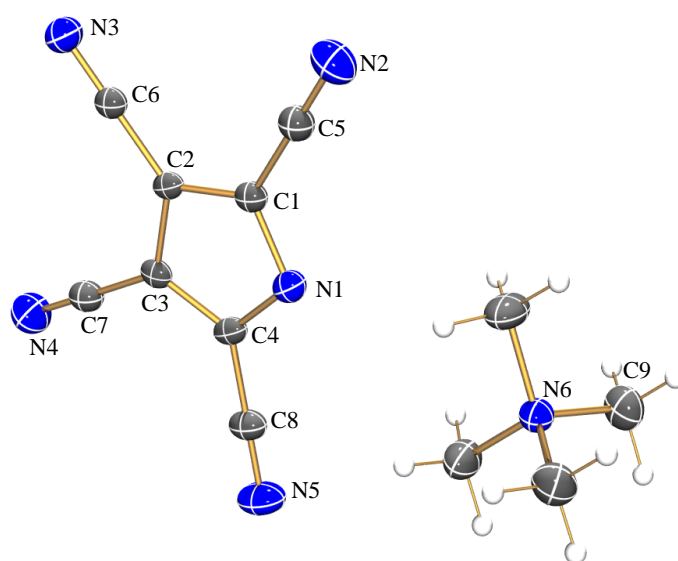
**Abbildung 23.**  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von Tetramethylammonium-tetracyanopyrrolid, DMSO- $\text{D}_6$ , 75 MHz

Die von Simmons *et al.*<sup>[113]</sup> angegebenen chemischen Verschiebungen sind mit den im Rahmen dieser Arbeit ermittelten nahezu identisch. Die nachfolgende Tabelle zeigt die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebung der aromatischen Kohlenstoffatome.

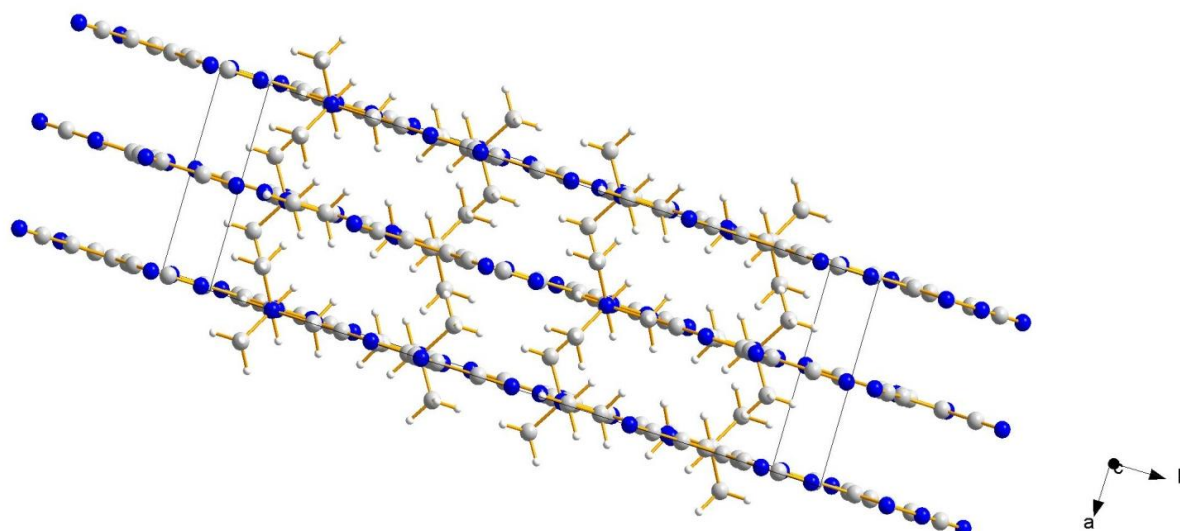
**Tabelle 2.**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen des Tetramethylammonium-tetracyanopyrrolid, DMSO- $\text{D}_6$ , 25 °C, 63 bzw. 75 MHz

Chemische Verschiebungen $\delta$ [ppm]		
Kohlenstoff-atom	Literatur	gefunden
C3	119.8	119.8
C1	114.8	114.5
C2	112.5	112.5
C4	102.0	102.0

**Struktur und Bindungsverhältnisse.** Den Strukturbeweis liefert die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Röntgenkristallstrukturanalyse. Eine Darstellung der Molekülstruktur zeigt Abbildung 24. Tetramethylammonium-tetracyanopyrrolid kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Cmca* mit acht Formeleinheiten pro Zelle. Das Zellvolumen beträgt 2695(3) Å<sup>3</sup>. Die Darstellung der Elementarzelle (Abbildung 25) zeigt eine parallele Anordnung der anionischen Pyrrolidmoleküle in einer Schichtstruktur. Nur die Methylgruppen der Ammoniumionen zeigen in den Raum zwischen den Schichten. Der Kohlenstoff-Stickstoff-Abstand in den C≡N-Gruppen beträgt im Mittel 1.138(7) Å und ist somit geringfügig größer als die Summe der Kovalenzradien ( $\Sigma r_{\text{kov}} \text{C}\equiv\text{N}$  1.11 Å).<sup>[57]</sup> Die Abstände C1–C2 1.392(7), C2–C3 1.397(7) und C3–C4 1.396(9) Å liegen erwartungsgemäß zwischen den Werten für eine C–C-Einfach- und Doppelbindung ( $\Sigma r_{\text{kov}} \text{C}=\text{C}$  1.34, C–C 1.54 Å).<sup>[57]</sup> Die Bindungswinkel R–C≡N betragen im Durchschnitt 179.8(4)° und sind somit nahezu ideal linear.



**Abbildung 24.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von Tetramethylammonium-tetracyanopyrrolid. Thermische Ellipsoide entsprechen 30% Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Farbkodierung: C grau, N blau, H weiß. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): N1–C4 1.344(8), N1–C1 1.347(7), N2–C5 1.134(7), N3–C6 1.143(7), N4–C7 1.143(6), N5–C8 1.133(6), C1–C2 1.392(7), C1–C5 1.422(8), C2–C3 1.397(7), C2–C6 1.409(9), C3–C4 1.396(9), C3–C7 1.401(7), C4–C8 1.424(7); C4–N1–C1 104.3(3), N1–C1–C2 112.9(5), N1–C1–C5 120.7(3), C2–C1–C5 126.4(4), C1–C2–C3 105.0(5), C1–C2–C6 128.1(4), C3–C2–C6 128.1(4), C4–C3–C2 105.3(4), C4–C3–C7 127.6(3), C2–C3–C7 127.1(4), N1–C4–C3 112.5(2), N1–C4–C8 120.6(4), C3–C4–C8 126.9(4), N2–C5–C1 179.9(4), N3–C6–C2 179.6(3), N4–C7–C3 180.0(3), N5–C8–C4 179.7(3).



**Abbildung 25.** Darstellung der Elementarzelle von Tetramethylammonium-tetracyanopyrrolid. Farbkodierung: C grau, N blau, H weiß.

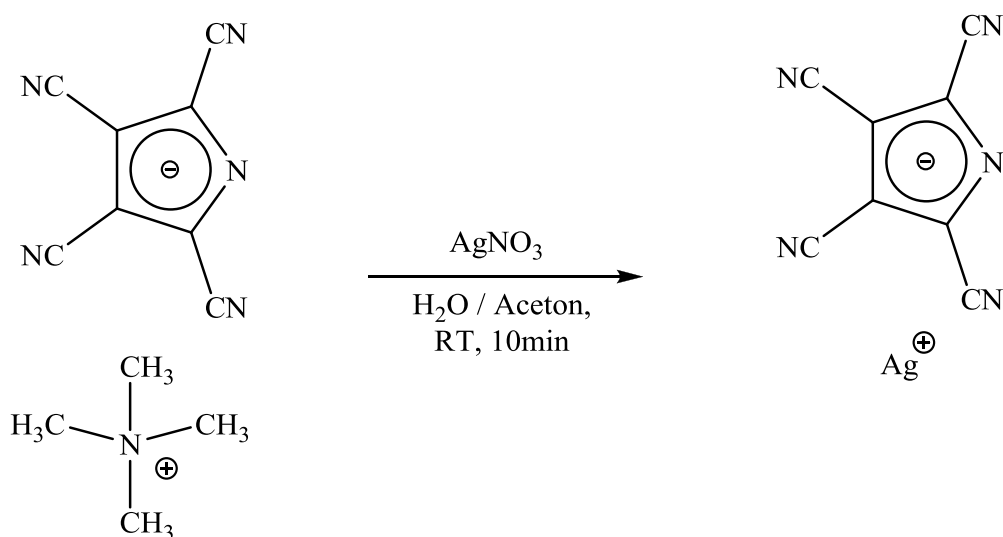
Ein anderer interessanter analytischer Fakt ist der mit Hilfe von DSC-Messungen bestimmte Schmelzpunkt der Verbindung. Er liegt bei  $118.7^{\circ}\text{C}$ , wobei die Zersetzung bei  $423^{\circ}\text{C}$  eintritt. Somit liegt der Schmelzpunkt des Pyrrolidsalzes nur knapp  $20^{\circ}\text{C}$  über dem einer Ionischen Flüssigkeit. Als Ionische Flüssigkeiten werden Salze bezeichnet, die flüssig sind, ohne dabei in einem Lösungsmittel wie Wasser gelöst zu sein. Echte Ionischen Flüssigkeiten sind bei einer Temperatur unterhalb  $100^{\circ}\text{C}$  flüssig.<sup>[115]</sup> Strukturelle Gegebenheiten wie zum Beispiel die Größe und Symmetrie der beteiligten Ionen beeinflussen die Stärke des gebildeten Kristallgitters, so dass mitunter eine sehr geringe thermische Energie genügt, um die feste Kristallstruktur zu überwinden. Als Anionen kommen meist komplexe Ionen wie Tetrafluoroborate, Triflate oder auch Tosylate zum Einsatz. Es sind aber auch stickstoffhaltige, organische Anionen wie Imide und Amide bekannt.<sup>[115]</sup> In dem vorliegenden Fall handelt es sich ebenfalls um ein stickstoffhaltiges, organisches Anion, das Pyrrolid. Beispiele für verwendete Kationen sind insbesondere alkylierte Imidazolium-, Pyridinium-, Pyrrolidinium- und auch Ammoniumionen.

Zur Untersuchung der möglichen Schmelzpunktherabsetzung durch den Austausch der Kationen, wurde im folgendem versucht, Imidazoliumionen anstatt des Tetramethylammoniumions einzuführen.



#### 4.2.3 Darstellung von 1-Ethyl-3-methylimidazolium- und 1-Butyl-3-methylimidazolium-tetracyanopyrrolid

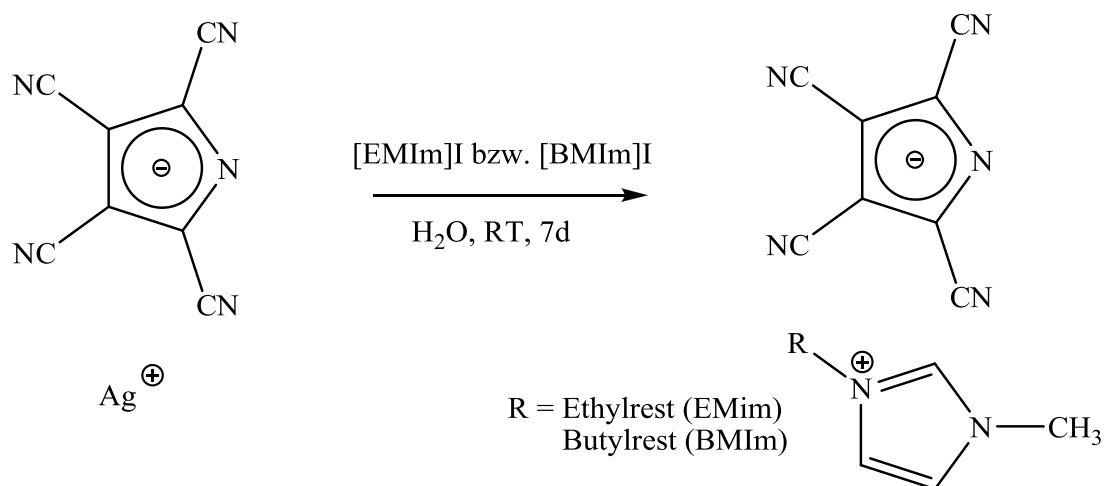
Die Synthese der EMIm- und BMIm-Salze des Pyrrolids ist nicht in der Literatur beschrieben. Eine oft verwandte Methode ist die Generierung des Silbersalzes und anschließender Umsetzung mit den entsprechenden Imidazoliumhalogeniden.<sup>[116]</sup> Dabei stellt die Bildung des schwerlöslichen Silberhalogenids die Triebkraft der Reaktion dar. Im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Untersuchungen haben ergeben, dass sowohl der Einsatz von Imidazoliumchloriden als auch -bromiden nicht zum erwünschten Ergebnis führt. Nur bei dem Einsatz von Imidazoliumiodiden kann der Kationenaustausch beobachtet werden.



Schema 28. Synthese von Silber-tetracyanopyrrolid.

Zur Generierung des Silbersalzes wird zu einer Lösung aus Tetramethylammonium-tetracyanopyrrolid in einem Lösungsmittelgemisch aus Wasser und Aceton in Wasser gelöstes Silbernitrat gegeben (Schema 28). Das entstehende braune Silbersalz wird 2 Stunden gerührt, abfiltriert und solange mit Wasser gewaschen bis keine Silberionen mehr nachweisbar sind. Das Silbersalz wird in Wasser suspendiert und in Wasser gelöstes 1-Ethyl-3-methylimidazoliumiodid bzw. 1-Butyl-3-methylimidazoliumiodid dazugegeben (Schema 29). Nachdem die Suspension 7 Tage gerührt wurde, wird das Reaktionsgemisch filtriert. Dem Filtrat wird durch Vakuumdestillation das Lösungsmittel entzogen. Anschließend werden die Ionischen Flüssigkeiten bei erhöhter Temperatur (70 °C) für 24 h im Hochvakuum getrocknet. Eine vollständige Entfernung des Wassers ist allerdings nicht zu verzeichnen (Auftretens der typischen OH-Bande in den entsprechenden IR-Spektren). Die nachfolgenden Schmelzpunktbeobachtungen sollen daher als vergleichende Betrachtungen des Kationeneinflusses verstanden werden.

1-Ethyl-3-methylimidazolium-tetracyanopyrrolid resultiert in einer Ausbeute von 61 %. Der Schmelzpunkt wurde mittels DSC-Messung bestimmt und beträgt 29.8 °C. Die Zersetzung tritt bei 230.4 °C ein. 1-Butyl-3-methylimidazolium-tetracyanopyrrolid wurde in analoger Weise dargestellt und resultiert in einer Ausbeute von 58 %. Der Schmelzpunkt wurde ebenfalls mittels DSC bestimmt und beträgt -5.7 °C. Die Zersetzung tritt bei 220.7 °C ein.



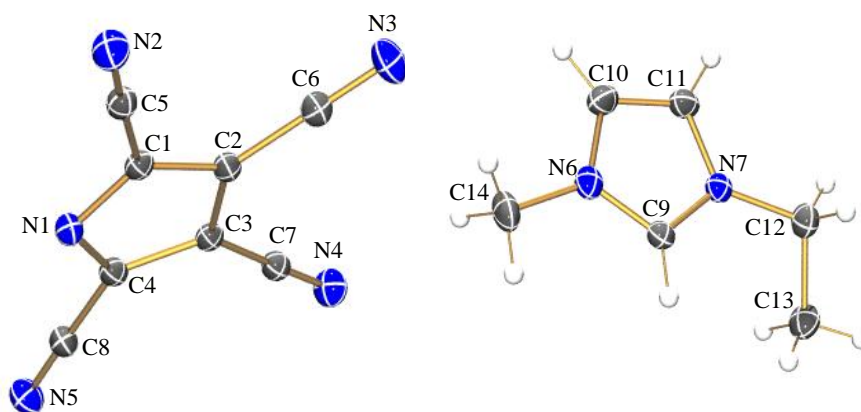
**Schema 29.** Synthese von 1-Ethyl-3-methylimidazolium- und 1-Butyl-3-methylimidazolium-tetracyanopyrrolid.

Die vorangegangenen Untersuchungen zeigen, dass eine Absenkung der Schmelzpunkte durch den Kationenaustausch durch  $\text{EMIm}^+$ - und  $\text{BMIm}^+$ -Kationen erreicht werden kann. So beträgt der Schmelzpunkt für das Tetramethylammonium-tetracyanopyrrolid 118.7 °C. Trotz steigender molarer Masse nehmen die Schmelzpunkte für die EMIm- und BMIm-Salze ab, wobei der niedrigste Schmelzpunkt beim BMIm-Salz gefunden wird. (vgl. Tabelle 3). Mit 29.8 °C für das EMIm-Salz und -5.7 °C für das BMIm-Salz sind beide Verbindungen definitionsgemäß Ionische Flüssigkeiten.

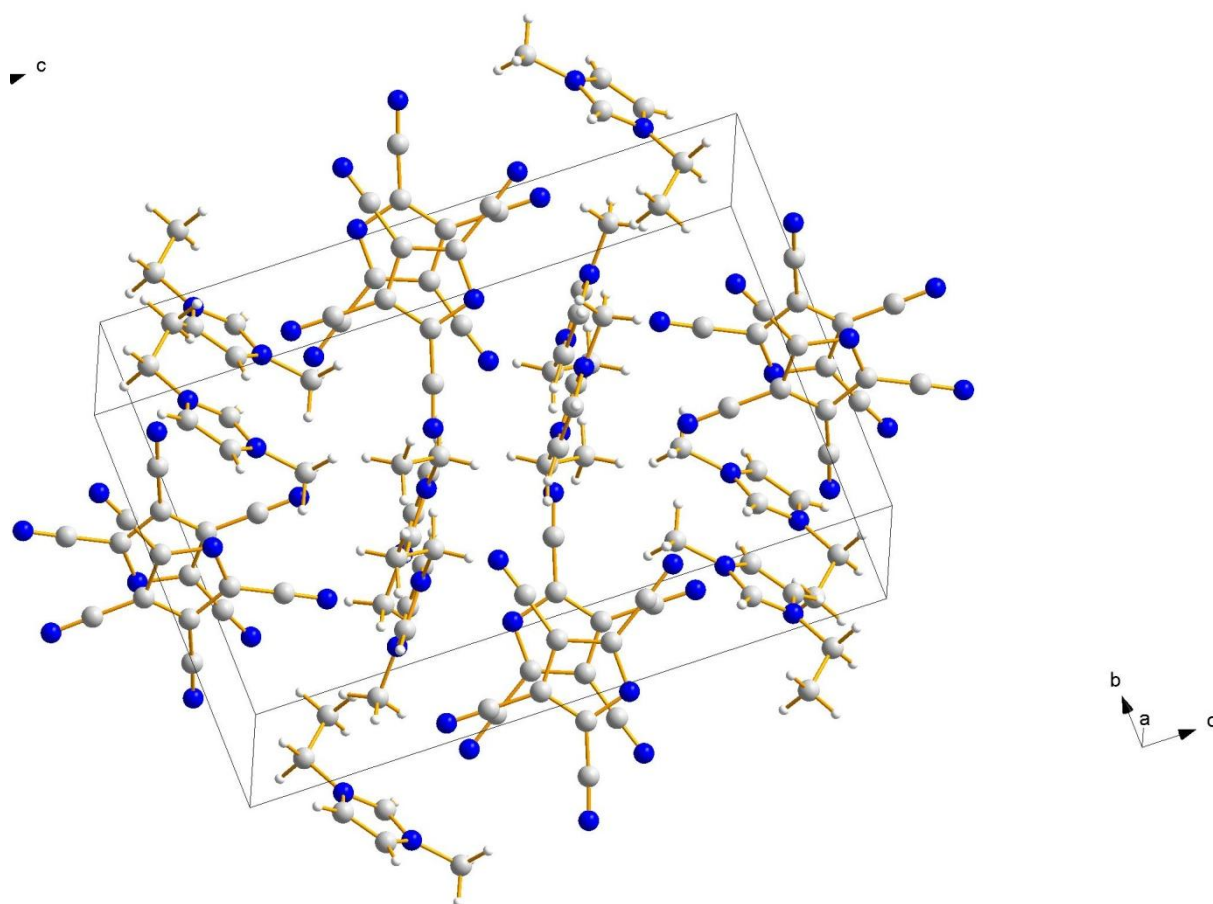
**Tabelle 3.** Thermische Analyse: Schmelz- und Zersetzungspunkte für Tetracyanopyrrolide:  $\text{M}[\text{C}_8\text{N}_5]$  (M =  $\text{NMe}_4$ , EMIm, BMIm).

	$\text{NMe}_4^+$ $[\text{C}_8\text{N}_5]^-$	$\text{EMIm}^+$ $[\text{C}_8\text{N}_5]^-$	$\text{BMIm}^+$ $[\text{C}_8\text{N}_5]^-$
Molare Masse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	240.3	277.3	305.3
Smp. onset [°C]	118.7	29.8	-5.7
Zers. onset [°C]	423.0	230.4	220.7

**Struktur und Bindungsverhältnisse.** Es ist gelungen bei reduzierter Temperatur (5 °C) Kristalle des 1-Ethyl-3-methylimidazolium-tetracyanopyrrolids zu erhalten, die für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren. Eine Darstellung der Molekülstruktur zeigt Abbildung 26. 1-Ethyl-3-methylimidazolium-tetracyanopyrrolid kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten pro Zelle. Das Zellvolumen beträgt  $1462(3) \text{ \AA}^3$ . Die Darstellung der Elementarzelle (Abbildung 27) zeigt, dass sich die anionischen Pyrrolidmoleküle um  $180^\circ$  gedreht in einer gestaffelten Weise zueinander anordnen. Die kationischen Imidazoliumionen sind senkrecht zu den Pyrroliden angeordnet. Der Kohlenstoff-Stickstoff-Abstand in den  $C\equiv N$ -Gruppen beträgt im Mittel  $1.152(3) \text{ \AA}$  und ist somit mit den Abständen aus der Ausgangsverbindung nahezu identisch (vgl.  $1.138(7) \text{ \AA}$ ). Die Abstände  $C1-C2$   $1.401(3)$ ,  $C2-C3$   $1.411(3)$  und  $C3-C4$   $1.412(3) \text{ \AA}$  liegen auch hier zwischen den Werten für eine  $C-C$ -Einfach- und Doppelbindung ( $\Sigma r_{kov} C=C$   $1.34$ ,  $C-C$   $1.54 \text{ \AA}$ ).<sup>[57]</sup> Die Bindungswinkel  $R-C\equiv N$  betragen im Durchschnitt  $178.4(3)^\circ$  und sind somit nahezu ideal linear.



**Abbildung 26.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 1-Ethyl-3-methylimidazolium-tetracyanopyrrolid. Thermische Ellipsoide entsprechen 30% Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Farbkodierung: C grau, N blau, H weiß. Ausgewählte Abstände ( $\text{\AA}$ ) und Winkel ( $^\circ$ ):  $C1-N1$   $1.363(3)$ ,  $C1-C2$   $1.401(3)$ ,  $C1-C5$   $1.437(3)$ ,  $C2-C3$   $1.411(3)$ ,  $C2-C6$   $1.430(4)$ ,  $C3-C4$   $1.412(3)$ ,  $C3-C7$   $1.425(3)$ ,  $C4-N1$   $1.358(3)$ ,  $C4-C8$   $1.439(3)$ ,  $C5-N2$   $1.151(3)$ ,  $C6-N3$   $1.155(3)$ ,  $C7-N4$   $1.150(3)$ ,  $C8-N5$   $1.153(3)$ ;  $N1-C1-C2$   $112.9(2)$ ,  $N1-C1-C5$   $121.9(2)$ ,  $C2-C1-C5$   $125.2(2)$ ,  $C1-C2-C3$   $105.2(2)$ ,  $C1-C2-C6$   $128.3(2)$ ,  $C3-C2-C6$   $126.5(2)$ ,  $C2-C3-C4$   $105.1(2)$ ,  $C2-C3-C7$   $126.4(2)$ ,  $C4-C3-C7$   $128.5(2)$ ,  $N1-C4-C3$   $112.6(2)$ ,  $N1-C4-C8$   $121.2(2)$ ,  $C3-C4-C8$   $126.2(2)$ ,  $N2-C5-C1$   $177.5(3)$ ,  $N3-C6-C2$   $179.4(3)$ ,  $N4-C7-C3$   $178.1(2)$ ,  $N5-C8-C4$   $178.6(3)$ ,  $C4-N1-C1$   $104.2(2)$ .



**Abbildung 27.** Darstellung der Elementarzelle von 1-Ethyl-3-methylimidazolium-tetracyanopyrrolid. Farbkodierung: C grau, N blau, H weiß.

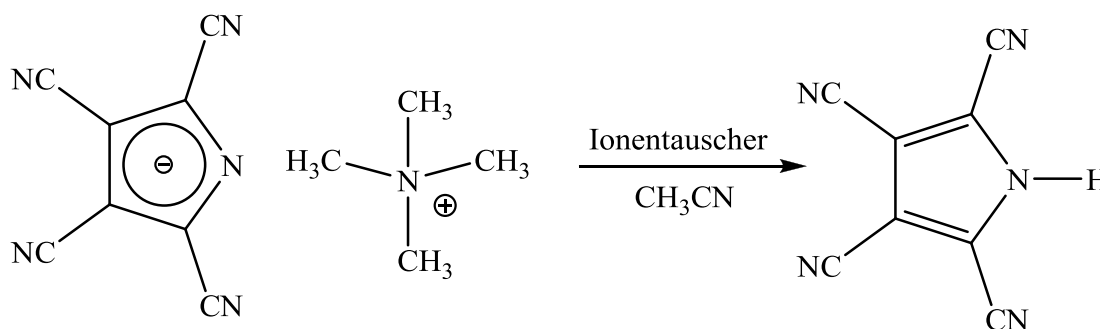
Tang *et al.* haben sich mit dem Pyrrolidanium beschäftigt. Dabei führten sie Berechnungen hinsichtlich der Bindungsabstände, Bindungswinkel und Elektronendichteverteilung auf Grundlage von B3LYP/6-31G\* Rechnungen durch.<sup>[117]</sup> Die Tabelle 4 zeigt die Gegenüberstellung der theoretisch berechneten Bindungswinkel und Abstände mit den experimentell gefundenen Werten des Tetramethylammonium-tetracyanopyrrolids ( $C_{12}H_{12}N_6$ ) und des 1-Ethyl-3-methylimidazolium-tetracyanopyrrolids ( $C_{14}H_{11}N_7$ ). Es wird ersichtlich, dass die theoretisch berechneten Werte sehr gut mit den experimentell ermittelten Werten aus den Röntgenkristallstrukturanalysen übereinstimmen. Der Vergleich der Daten aus den Röntgenkristallstrukturanalysen zeigt weiterhin, dass das Kation nur einen geringen Einfluss auf die Strukturparameter in dem Pyrrolidanium hat, so dass man also von schwachen Anionen-Kationen-Wechselwirkungen ausgehen kann.

**Tabelle 4.** Gegenüberstellung von Bindungswinkel und Abstände im Pyrrolidanium aus theoretischen Berechnungen B3LYP/6-31G\* und experimentellen Daten aus Röntgenkristallstrukturanalysen des Tetramethylammonium-tetracyanopyrrolids ( $C_{12}H_{12}N_6$ ) und des 1-Ethyl-3-methylimidazolium-tetracyanopyrrolids ( $C_{14}H_{11}N_7$ ).

Abstände (Å) und Winkel (°)	berechnet (Tang <i>et al.</i> <sup>[117]</sup> )	$C_{12}H_{12}N_6$	$C_{14}H_{11}N_7$
C–N <sub>Ring</sub>	1.35	1.344(8)	1.363(3)
C–C	1.42	1.392(7)	1.401(3)
C≡N	1.17	1.138(7)	1.152(3)
C4–N1–C1	105.3	104.3(3)	104.2(2)
N1–C1–C5	121.5	120.7(3)	121.9(2)
N1–C1–C2	112.4	112.9(5)	112.9(2)
C1–C2–C3	104.9	105.0(5)	105.2(2)
C1–C2–C6	127.5	128.1(4)	128.3(2)

### 4.3 Darstellung von Tetracyanopyrrol

Simmons *et al.*<sup>[113,114]</sup> beschreiben die Möglichkeit ausgehend von Tetramethylammonium-tetracyanopyrrolid die neutrale Verbindung zu erhalten (Schema 30).



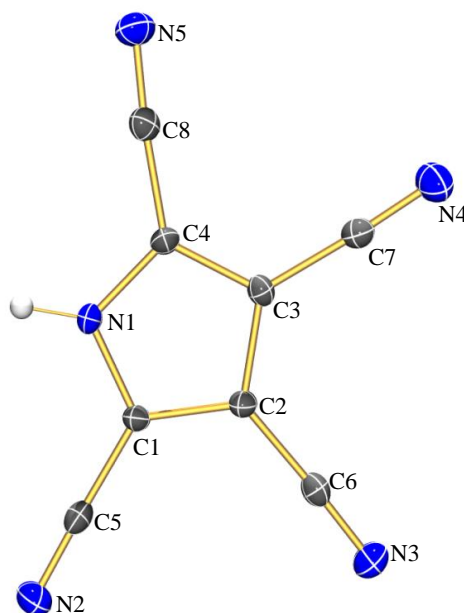
**Schema 30.** Synthese von Tetracyanopyrrol.

Eine Säule wird mit AMBERLYST 15 Ionenaustauscherharz beschickt. Die Säule wird nacheinander mit 10 mol% HCl, deionisiertes Wasser, Aceton und Acetonitril gewaschen. Tetramethylammonium-tetracyanopyrrolid wird in Acetonitril gelöst und langsam auf die Säule gegeben. Das freie Pyrrol wird mit Acetonitril eluiert, und mittels Destillation vom Lösungsmittel befreit. Zur Reinigung wird der Rückstand einer Säulenchromatografie (Ethylacetat/Heptan (v:v = 3:1)) unterzogen. Die reinen Fraktionen werden gesammelt und das Lösungsmittel wird abdestilliert. Das Tetracyanopyrrol ist ein farbloser, kristalliner Feststoff, der in Wasser sauer reagiert ( $pK_s = 2.7$ ).<sup>[113]</sup> Der  $pK_s$ -Wert des 1H-Pyrrols liegt dagegen bei etwa 25.<sup>[118]</sup> Die Cyanogruppen sorgen also für eine drastische Steigerung der Acidität des Stickstoffprotons, was sich auch deutlich in der Tieffeldverschiebung des Resonanzsignals im  $^1H$ -NMR-Spektrum zeigt (9.27 im 1H-Pyrrol<sup>[119]</sup> vs. 11.09 ppm im Tetracyanopyrrol). Außerdem sind im Vergleich zu den anionischen Verbindungen vor allem

die chemischen Verschiebungen der zwei Arten von Nitrilkohlenstoffatomen und zwei Arten von Ringkohlenstoffatomen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum unterschiedlich (Tabelle 5). Während die Resonanzsignale der drei Pyrrolide (Tetramethylammonium-tetracyanopyrrolid ( $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_6$ ), 1-Ethyl-3-methylimidazolium-tetracyanopyrrolids ( $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_7$ ) und 1-Butyl-3-methylimidazolium-tetracyanopyrrolids ( $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_7$ )) untereinander nahezu identisch sind, unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome deutlich von denen des neutralen Pyrrols. Der Grund liegt in der geringeren Elektronendichte bzw. eingeschränkten Delokalisierbarkeit der Elektronen in der neutralen Verbindung.

**Tabelle 5.**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen der Resonanzsignale von Tetramethylammonium-tetracyanopyrrolid ( $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_6$ ), 1-Ethyl-3-methylimidazolium-tetracyanopyrrolids ( $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_7$ ), 1-Butyl-3-methylimidazolium-tetracyanopyrrolids ( $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_7$ ) und Tetracyanopyrrol ( $\text{C}_8\text{HN}_5$ ), DMSO- $\text{D}_6$ , 25 °C, 63 bzw. 75 MHz.

Chemische Verschiebungen $\delta$ [ppm]				
Kohlenstoffatom	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_6$	$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_7$	$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_7$	$\text{C}_8\text{HN}_5$
C3	119.8	119.8	119.8	113.5
C1	114.5	114.6	114.6	110.1
C2	112.5	112.5	112.5	109.0
C4	102.0	102.5	102.0	107.0



**Abbildung 28.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von Tetracyanopyrrol. Thermische Ellipsoide entsprechen 30% Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Farbkodierung: C grau, N blau, H weiß. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): C1–N1 1.355(3), C1–C2 1.380(4), C1–C5 1.424(4), C2–C3 1.404(4), C2–C6 1.427(4), C3–C4 1.369(4), C3–C7 1.419(4), C4–N1 1.345(3), C4–C8 1.428(4), C5–N2 1.138(3), C6–N3 1.146(4), C7–N4 1.151(3), C8–N5 1.142(4); N1–C1–C2 109.1(2), N1–C1–C5 122.0(2), C2–C1–C5 128.8(2), C1–C2–C3 106.2(2), C1–C2–C6 124.6(2), C3–C2–C6 129.1(2), C4–C3–C2 106.9(2), C4–C3–C7 124.6(2), C2–C3–C7 128.6(2), N1–C4–C3 109.6(2), N1–C4–C8 123.9(2), C3–C4–C8 126.5(3), N2–C5–C1 177.9(3), N3–C6–C2 177.7(3), N5–C8–C4 175.4(3), C4–N1–C1 108.2(2).

**Struktur und Bindungsverhältnisse.** Es ist bei reduzierter Temperatur (5 °C) gelungen Kristalle zu erhalten, die für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren. Eine Darstellung der Molekülstruktur zeigt Abbildung 28. Tetracyanopyrrol kristallisiert mit zwei Molekülen Wasser in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pna2_1$  mit vier Formeleinheiten pro Zelle. Das Zellvolumen beträgt  $950(1) \text{ \AA}^3$ . Die Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungslänge in den  $C\equiv N$ -Gruppen beträgt im Mittel  $1.144(4) \text{ \AA}$  und ist somit mit den Abständen der beschriebenen Pyrrolide nahezu identisch (siehe Tabelle 4). Die Abstände C1–C2  $1.380(4)$ , C2–C3  $1.404(4)$  und C3–C4  $1.369(4) \text{ \AA}$  liegen auch hier zwischen den Werten für eine C–C-Einfach- und Doppelbindung ( $\Sigma r_{kov} C=C 1.34, C-C 1.54 \text{ \AA}$ ).<sup>[57]</sup> Die Bindungswinkel  $R-C\equiv N$  betragen im Durchschnitt  $177.0(3) \text{ \AA}$  und sind somit nahezu ideal linear.

## 5 Adduktverbindungen

### 5.1 Synthese von Adduktverbindungen

Auf Grundlage der Arbeiten von LaPointe und Bochmann *et al.* über schwach koordinierende Anionen<sup>[32-34]</sup> auf der Basis von Lewis-Säure-Lewis-Base-Addukten<sup>[35-37]</sup> sollen im Rahmen dieser Arbeit Adduktverbindungen dargestellt werden, die aus einfachen anorganische Anionen und der Lewis-Säure Tris(pentafluorphenyl)boran ( $B(C_6F_5)_3$ ) bestehen. Als Anionen kamen die Kalium- und Silbersalze des Nitrats sowie des Sulfats zur Anwendung.<sup>[120]</sup>

Die Synthese der Adduktverbindungen  $[Ag(Et_2O)_3]^+[NO_3\cdot B(C_6F_5)_3]^-$ ,  $[K(Et_2O)_2]^+[NO_3\cdot B(C_6F_5)_3]^-$  und  $[K(18\text{-crown-}6)(CH_2Cl_2)]_2^+[SO_4\cdot 2B(C_6F_5)_3]^{2-}$  ist leicht durch die Zugabe der entsprechenden MX-Salze ( $M = Ag, K; X = NO_3, SO_4$ ) zu einer Lösung von  $B(C_6F_5)_3$  (leichter Überschuss von 1 Äquivalent) in Diethylether realisierbar. Im Falle der Nitratsalze kommt es innerhalb einer kurzen Zeit (*ca.* 30 min) zur Bildung einer klaren, farblosen Lösung, wohingegen bei dem zweifach negativ geladenen Sulfatanion ein Kronenether (18-Krone-6) zugesetzt werden muss, um ein vollständig gelöstes Addukt-Anion-Salz zu erhalten. Die Durchführung der Reaktion mit  $Ag_2SO_4$  ist aufgrund seiner sehr geringen Löslichkeit in Diethylether nicht möglich.

Nach Entfernung des Lösungsmittels, gefolgt von der Entfernung des überschüssigem  $B(C_6F_5)_3$  durch Waschen mit *n*-Hexan erhält man die entsprechenden Addukt-Anion-Salze in guten Ausbeuten. Eine Umkristallisation aus Diethylether oder  $CH_2Cl_2$  ergibt farblose Kristalle der reinen Substanzen. Oft sind Lösungsmittelmoleküle in den Kristallen eingebettet, die jedoch durch thermische Behandlung bei 50 bis 60 °C über einen Zeitraum von 6 bis 24 h im Hochvakuum entfernt werden können.

## 5.2 Eigenschaften

$[\text{Ag}(\text{Et}_2\text{O})_3]^+[\text{NO}_3\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ ,  $[\text{K}(\text{Et}_2\text{O})_2]^+[\text{NO}_3\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  und  $\text{K}(\text{18-Krone-6})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_2^+[\text{SO}_4\cdot 2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^{2-}$  sind weder luft- noch feuchtigkeitsempfindlich. Sie sind in polaren Lösungsmitteln wie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Diethylether oder THF löslich, zersetzen sich aber langsam in Wasser unter Bildung des  $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Adduktes, was durch  $^{19}\text{F}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Studien gezeigt wurde.<sup>[116,121-123]</sup> Die erstaunliche Stabilität gegenüber Wasser ist vor allem auf eine kinetische Hinderung durch die  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Gruppen zurückzuführen. Alle genannten Salze sind leicht in großen Mengen herstellbar und können über lange Zeit in einer verschlossenen Ampulle im Dunkeln (Silbersalz) aufbewahrt werden.

### 5.2.1 NMR-Untersuchungen

**Tabelle 6.** Ausgewählte  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen in ppm. <sup>[a]</sup> o,m,p = *ortho*-, *meta*-, *para*-Fluoratom in  $\text{C}_6\text{F}_5$ .

Verbindung	Chemische Verschiebungen $\delta$ [ppm]	
	$^{11}\text{B}$	$^{19}\text{F}$ (o,m,p) <sup>[a]</sup>
$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	59.1	-128.4, -161.3, -144.2
$[\text{Ag}(\text{Et}_2\text{O})_3]^+[\text{NO}_3\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$	0.23	-134.7, -166.4, -160.6
$[\text{K}(\text{Et}_2\text{O})_2]^+[\text{NO}_3\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$	-1.28	-135.0, -163.2, -156.2
$\text{K}(\text{18-crown-6})_2^+[\text{SO}_4\cdot 2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^{2-}$	-3.33	-132.7, -167.7, -163.4
$\text{K}[\text{HO}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$	-4.06	-135.9, -165.7, -161.7
$\text{H}_2\text{O}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	-0.67	-135.4, -163.2, -156.1

Ausgewählte  $^{11}\text{B}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten sind in Tabelle 6 gegenübergestellt.  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren sind besonders gut geeignet, um zwischen dem dreifach koordinierten Bor-Atom in dem Boran und dem vierfach koordinierten Bor in den Adduktverbindungen zu unterscheiden. Durch die Adduktbildung verschieben sich die Resonanzen zu niedrigeren Frequenzen um mehr als 60 ppm, von 59.1 ppm für das freie Boratom im  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  auf 0 bis -5 ppm in den Addukten. Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren aller Addukt-Spezies sind nahezu identisch und zeigen Resonanzen, die zu niedrigeren Frequenzen im Vergleich zu  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  verschoben sind.

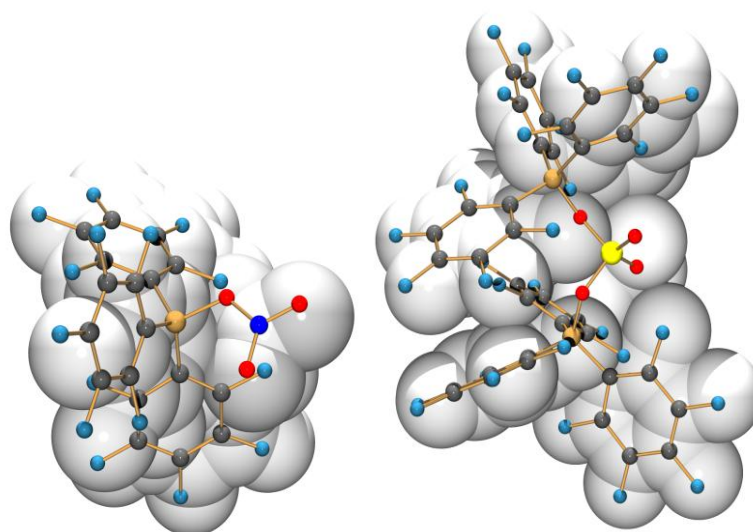
### 5.2.2 NBO-Analyse

Die Addukt-Anionen  $[\text{NO}_3\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  und  $[\text{SO}_4\cdot 2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^{2-}$  stellen typische Charge-Transfer-Komplexe dar. Die Bindung zwischen dem Boran ( $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ) und den nackten Anionen kann als eine Donor-Akzeptor-Bindung angesehen werden.<sup>[116]</sup> Es ist bekannt, dass



die Strukturdaten und Donor-Akzeptor-Energien für Adduktverbindungen im Festkörper und in der Gasphase sehr unterschiedlich sein können. Leopold *et al.* haben gezeigt, dass die Donor-Akzeptor-Bindungen im Festkörper aufgrund des Dipolmomentes wesentlich kürzer als in der Gasphase sind.<sup>[124]</sup> Laut NBO-Analyse (NBO = natural bond analysis)<sup>[125-128]</sup> beträgt der Ladungstransfer  $-0.40$  im  $[\text{NO}_3 \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  und  $-0.80 e$  im  $[\text{SO}_4 \cdot 2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^{2-}$ , was einem Ladungstransfer von  $-0.40 e$  pro  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Gruppe entspricht. In dem berechneten Monoaddukt  $[\text{SO}_4 \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^{2-}$  wurde ein Ladungstransfer von  $-0.45 e$  gefunden, so dass eine Erhöhung des Ladungstransfers entlang  $\text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-}$  zu beobachten ist, was hauptsächlich auf die größeren negativen Ladung des Sulfatanions zurückzuführen ist. Die Ladung der Anionen ist über 38 Atome im  $[\text{NO}_3 \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  und über 73 Atome im  $[\text{SO}_4 \cdot 2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^{2-}$  delokalisiert.

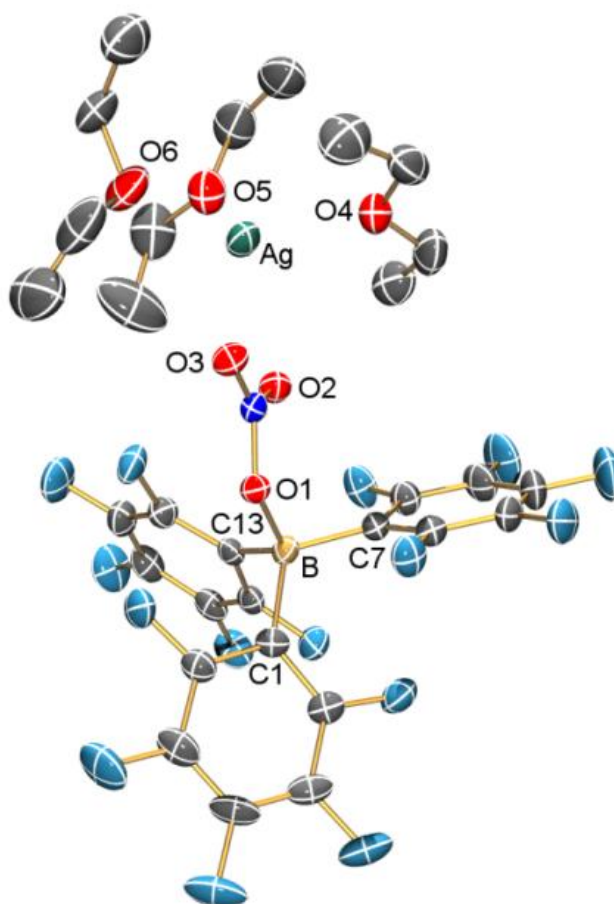
Obwohl diese Addukt-Anionen sehr voluminös sind (Abbildung 29), können sie nicht als schwach koordinierende Anionen betrachtet werden, da der Nitrat- und auch der Sulfatkern nicht vollständig durch die  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Gruppe geschützt wird, so dass weitere Komplexierungsreaktionen über die Sauerstoffatome möglich sind.



**Abbildung 29.** Molekülstrukturen von  $[\text{NO}_3 \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  (links) und  $[\text{SO}_4 \cdot 2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^{2-}$  (rechts), als Überlagerung von *ball-and-stick* und *space-filling* Modell. Farbkodierung: B bronze, C grau, N blau, F stahlblau, S gelb.

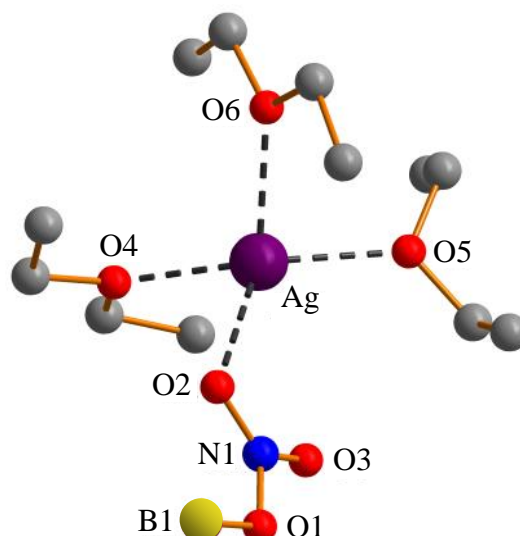
### 5.2.3 Röntgenkristallstrukturanalyse

Die Strukturen der Addukt-Anionen  $\text{Ag}(\text{Et}_2\text{O})_3^+[\text{NO}_3 \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ ,  $[\text{K}(\text{Et}_2\text{O})_2]^+[\text{NO}_3 \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  und  $\text{K}(18\text{-crown-6})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_2^+[\text{SO}_4 \cdot 2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^{2-}$  konnten röntgenkristallografisch untersucht werden. Der Datensatz der Röntgenstrukturanalyse der  $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]^+[\text{HO} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ -Kristalle war von nur geringer Qualität, so dass eine detaillierte Diskussion der Struktur nicht durchgeführt werden kann.



**Abbildung 30.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von  $[\text{Ag}(\text{Et}_2\text{O})_3]^+[\text{NO}_3 \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ . Thermische Ellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit bei 173 K.. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel ( $^\circ$ ): N–O3 1.208(4), N–O2 1.228(4), N–O1 1.332(3), O1–B 1.548(4), B–C1 1.645(5), B–C7 1.630(5), B–C13 1.635(5); O3–N–O2 125.1(3), O3–N–O1 115.8(3), O2–N–O1 119.1(3), N–O1–B 118.0(2), N–O2–Ag 107.7(2), O1–B–C7 106.0(3), O1–B–C13 112.7(3), C7–B–C13 116.2(3), O1–B–C1 102.7(2), C7–B–C1 114.1(3), C13–B–C1 104.6(3); O3–N–O1–B 179.1(3), O2–N–O1–B 1.6(4), O3–N–O2–Ag 8.3(4), O1–N–O2–Ag 171.1(2), N–O1–B–C7 63.5(3), N–O1–B–C13 64.5(3), N–O1–B–C1 176.5(2).

$[\text{Ag}(\text{Et}_2\text{O})_3]^+[\text{NO}_3 \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1c$  mit vier Formeleinheiten pro Zelle (Abbildung 30). Das Silberkation ist von drei Sauerstoffatomen der Diethylethermoleküle mit leicht unterschiedlichen Bindungslängen (Ag–O4 2.353(3), Ag–O5 2.323(3) und Ag–O6 2.405(3) Å) und nur einem Sauerstoffatom des  $\text{NO}_3^-$ -Anions mit einem deutlich längeren Atomabstand (Ag–O2 2.504(3) Å) koordiniert. Aufgrund der Koordination des Sauerstoffatoms O1 an das Boratom, kann nur noch O3 und O2 an das Silberkation koordinieren. Die relativ lange Ag–O3-Bindungslänge von 3.033(4) Å liegt im Bereich einer schwachen van-der-Waals-Wechselwirkung ( $\sum r_{\text{kov}} \text{Ag–O} 1.91,^{[129]} \sum r_{\text{vdw}} \text{Ag} \cdots \text{O} = 3.2 \text{ Å}^{[130]}$ ). Die Koordinationsumgebung entspricht somit einer stark verzerrten tetraedrischen Struktur mit O–Ag–O-Winkeln zwischen 86–140  $^\circ$  (vgl. O2–Ag–O6 122.2(1), O2–Ag–O4 86.6(1), O2–Ag–O5 117.8(1), O4–Ag–O5 138.3(1)  $^\circ$ ; Abbildung 31).

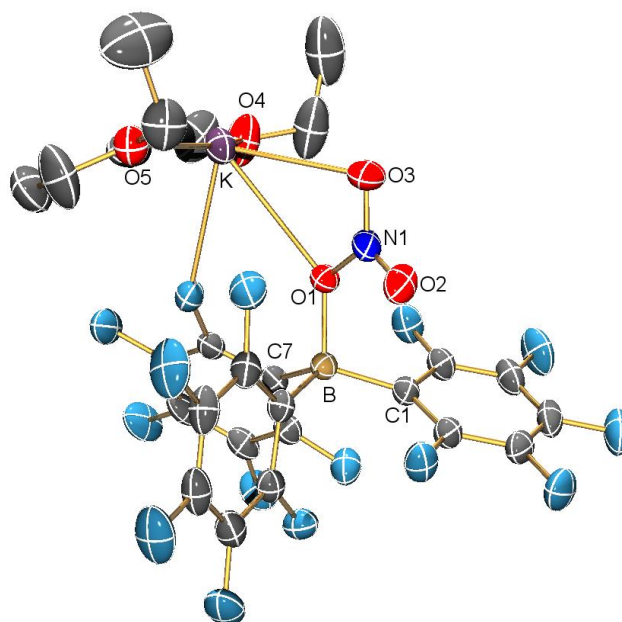


**Abbildung 31.** Ag<sup>+</sup>-Koordination im [Ag(Et<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>[NO<sub>3</sub>•B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): O2–Ag 2.504(3), Ag–O4 2.353(3), Ag–O5 2.313(3), Ag–O6 2.405(3); O4–Ag–O5 138.3(1), O5–Ag–O6 88.8(1), O4–Ag–O6 106.8(1), O2–Ag–O5 117.8(1), O2–Ag–O4 86.6(1), O2–Ag–O6 122.2(1).

Das Nitrat anion erfährt bei der Komplexierung eine Verringerung der Symmetrie von  $D_{3h}$ - auf  $C_s$ -Symmetrie. Es ist aber immer noch planar (O1–N–O2 119.1(3), O1–N–O3 115.8(3), O2–N–O3 125.1(3) °), wobei das Ag<sup>+</sup>-Ion und das B-Atom ebenfalls in der NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ebene lokalisiert sind. Es sind drei unterschiedliche N–O-Bindungslängen zu finden. Die kürzeste NO-Bindung ist für das Sauerstoffatom O3 zu beobachten (1.208(4) Å), gefolgt von dem schwach koordinierten O2-Atom (1.228(3) Å, schwacher van-der-Waals-Kontakt zu Ag<sup>+</sup>) und die längste Bindung ist für das O1-Atom, welches mit dem Bor-Zentrum (B–O1 1.548(4) Å) koordiniert, zu beobachten (1.332(3) Å, vgl.  $\Sigma_{r_{kov}}$  N–O 1.34, N=O 1.17 Å).<sup>[129]</sup> Die B–O1-Bindung ist vergleichbar mit den Bor-Sauerstoff-Bindungslängen in [(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>B–OH–B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]-Salzen (1.56 Å),<sup>[131,132]</sup> in (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>B(OH<sub>2</sub>)-Dioxan-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1.565(3) Å,<sup>[51]</sup> in dem Wasser-Addukt von Ph<sub>3</sub>B (1.602(6) Å) oder auch in dem THF-Addukt von Ph<sub>3</sub>B 1.660(4) Å.<sup>[133]</sup> Kürzere B–O-Bindungslängen sind in Oxy- und Hydroxytris-(pentafluorphenyl)boraten zu beobachten, z. B. 1.460(6) in (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>ZrOB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub><sup>[134]</sup> und 1.49(1) Å in [(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Zr(Me)OH]<sup>+</sup>[(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>BOH].<sup>[135]</sup> Sehr kurze B–O-Bindungen sind in den Borinatoboraten [(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>B–O–B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> zu finden (1.306(2) Å),<sup>[52]</sup> die gut mit den Werten in anderen Borinsäure-Derivaten vergleichbar sind: 1.348 und 1.350 Å in [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>BOH] und [(2,4,6-(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>BOH].<sup>[136,137]</sup>

Das zentrale Boratom ist vierfach koordiniert mit einer durchschnittlichen B–C<sub>Aryl</sub>-Bindungslänge von 1.637 Å. Die Koordinationsgeometrie um das Boratom in dem

tetraedrischen  $\text{BC}_3\text{O}$ -Kern ist leicht verzerrt mit Winkeln zwischen  $104.6(3)^\circ$  und  $116.2(3)^\circ$ . Der  $\text{B-O-N}$ -Winkel beträgt  $118.0(2)^\circ$ .

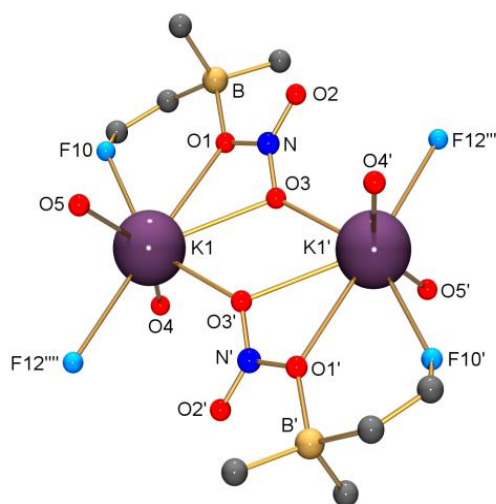


**Abbildung 32.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von  $[\text{K}(\text{Et}_2\text{O})_2]^+[\text{NO}_3\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ . Thermische Ellipsoide entsprechen 30% Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel ( $^\circ$ ):  $\text{N1-O1}$  1.340(1),  $\text{N1-O2}$  1.206(2),  $\text{N1-O3}$  1.229(2),  $\text{O1-B}$  1.557(2),  $\text{O1-K}$  3.0679(9),  $\text{O3-K}$  2.889(1),  $\text{B-C1}$  1.631(2),  $\text{B-C7}$  1.640(2),  $\text{B-C13}$  1.632(2);  $\text{O2-N1-O3}$  125.6(1),  $\text{O2-N1-O1}$  121.1(1),  $\text{O3-N1-O1}$  113.3(1),  $\text{N1-O1-B}$  117.9(9),  $\text{N1-O1-K}$  90.51(6),  $\text{B-O1-K}$  139.35(7),  $\text{O1-B-C1}$  105.68(9),  $\text{O1-B-C13}$  111.6(1),  $\text{C1-B-C13}$  116.2(1),  $\text{O1-B-C7}$  102.49(9),  $\text{C1-B-C7}$  115.0(1),  $\text{C13-B-C7}$  105.07(9);  $\text{O2-N1-O1-B}$  4.2(2),  $\text{O3-N1-O1-B}$  176.8(1),  $\text{N1-O1-B-C1}$  55.2(1),  $\text{N1-O1-B-C7}$  176.0(1),  $\text{N1-O1-B-C13}$  72.1(1).

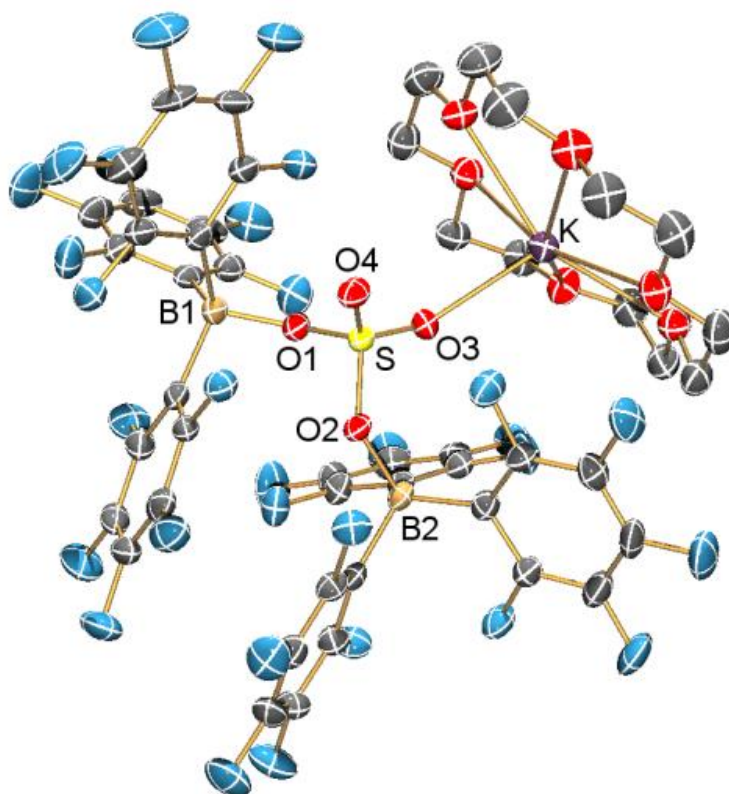
$[\text{K}(\text{Et}_2\text{O})_2]^+[\text{NO}_3\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten pro Zelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einer  $[\text{K}(\text{Et}_2\text{O})_2]^+[\text{NO}_3\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ -Einheit mit erheblichen Kation-Anion-Kontakten (Abbildung 32). Eine nähere Betrachtung der Kation-Anion-Wechselwirkungen zeigen drei  $\text{K}\cdots\text{F}_{\text{Aryl}}$ -Kontakte ( $\text{K}\cdots\text{F} < 4 \text{ \AA}$ ) mit drei verschiedenen  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Einheiten (Abbildung 33). Der kürzeste  $\text{K}\cdots\text{F}$ -Kontakt ist für das F10-Atom mit  $2.8154(9) \text{ \AA}$  zu finden. Die anderen beiden betragen  $3.104(1) \text{ \AA}$  (F12) und  $3.376(1) \text{ \AA}$  (F15). Neben diesen schwachen van-der-Waals-Wechselwirkungen existieren starke symmetrische intermolekulare Wechselwirkungen zwischen zwei Nitrat-Anionen und zwei  $\text{K}^+$ -Zentren, die zur Bildung eines zentrosymmetrischen  $\{[\text{K}(\text{Et}_2\text{O})_2]^+[\text{NO}_3\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^- \}_2$ -Dimers (Abbildung 32) führt. Während das O2-Atom des  $\text{NO}_3^-$ -Anions fast unkoordiniert ist ( $\text{K}\cdots\text{O2}$   $3.904(5) \text{ \AA}$ ), bildet das Sauerstoffatom O1 eine Brücke zwischen dem Bor-Atom ( $1.557(2) \text{ \AA}$ ) und einem  $\text{K}^+$ -Ion ( $\text{O1-K}$   $3.068(9) \text{ \AA}$ ) und das Sauerstoffatom O3 eine Brücke zwischen zwei  $\text{K}^+$ -Ionen ( $\text{K-O3}$

2.752(1), K–O3' 2.889(1) Å), so dass ein planarer viergliedriger K<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ring gebildet wird. Sowohl das Atom O1 als auch O3 erfahren eine trigonal pyramidale Anordnung, während das NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ion trigonal planar verbleibt, wie es auch für das Silbersalz zu beobachten ist (siehe oben).

Neben starken Wechselwirkung der Kaliumionen mit den Sauerstoffatomen der Nitrat-anionen sind zwei weitere K–O-Wechselwirkungen mit zwei Diethylethermolekülen zu beobachten (K–O4 2.604(2), K–O6 2.633(2) Å). Wenn alle fünf K···O- und die eine starke K···F-Wechselwirkungen berücksichtigt werden, kann von einer verzerrt oktaedrischen Koordinationssphäre gesprochen werden, wobei bei einer zusätzlichen Berücksichtigung der beiden schwächeren K···F-Wechselwirkungen auch eine 6 + 2 Koordination diskutiert werden könnte.



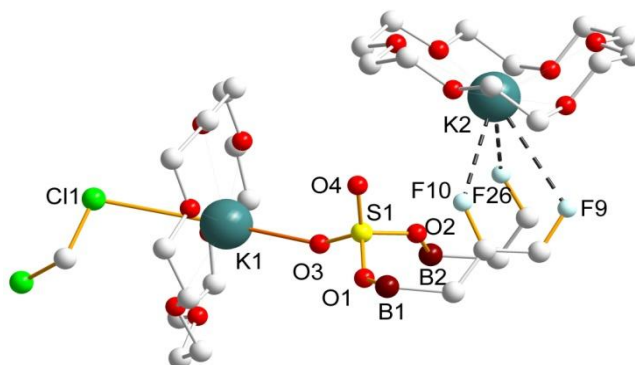
**Abbildung 33.** K<sup>+</sup>-Koordination im [K(Et<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[NO<sub>3</sub>·B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): O1–K1 3.0679(9), O3–K1 2.889(1), K1–O3' 2.752(1), K1–O4 2.604(2), K1–O5 2.634(6), F10–K1 2.8154(9), F12<sup>'''</sup>–K1 3.104(1); O3'–K1–O3 57.26(4), O4–K1–O5 152.2(1), O4–K1–O3' 107.38(8), O5–K1–O3' 90.1(1), O4–K1–F10 81.93(9), O5–K1–F10 93.0(1), O3'–K1–F10 151.57(3), O4–K1–O3 97.21(7), O5–K1–O3 110.5(1), F10–K1–O3 95.46(3), O4–K1–O1 85.60(9), O5–K1–O1 113.4(1), O3'–K1–O1 99.35(3), F10–K1–O1 53.75(2), O3–K1–O1 42.09(3).



**Abbildung 34.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von  $[\text{K}(\text{18-crown-6})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]_2^+[\text{SO}_4 \cdot 2 \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^{2-}$ . Thermische Ellipsoide entsprechen 30% Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel ( $^\circ$ ): S–O1 1.521(2), S–O2 1.532(2), S–O3 1.428(2), S–O4 1.422(2), O1–B1 1.523(4), O2–B2 1.524(4), O3–K 2.619(2); O4–S–O3 117.1(1), O4–S–O1 111.4(1), O3–S–O1 106.2(1), O4–S–O2 107.9(1), O3–S–O2 109.5(1), O1–S–O2 104.0(1), S–O1–B1 134.6(2), B2–O2–S 128.8(2), S–O3–K 151.8(1), O4–S–O1–B1 31.9(3), O3–S–O1–B1 160.4(2), O2–S–O1–B1 84.1(3), O4–S–O2–B2 142.5(2), O3–S–O2–B2 14.0(2), O1–S–O2–B2 99.1(2), O4–S–O3–K 6.4(3), O1–S–O3–K 118.7(2), O2–S–O3–K 129.6(2).

$[\text{K}(\text{18-crown-6})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]_2^+[\text{SO}_4 \cdot 2 \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^{2-}$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit vier Formeleinheiten (zwei unabhängige Moleküle) pro Zelle. Die Struktur besteht aus zwei K(18-Krone-6)-Kationen, von denen nur ein Kation eine Koordination zu einem Sulfat-sauerstoffatom des Dianions ausbildet (K1–O3 2.619(2) Å, vgl. 2.41–3,44 Å im Sulfat),<sup>[138]</sup> während das K2-Ion mit dem  $[\text{SO}_4 \cdot 2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^{2-}$ -Dianion über drei  $\text{K} \cdots \text{F}$ -Van-der-Waals-Wechselwirkungen verbunden ist (K $\cdots$ F26 2.758(2), K $\cdots$ F10 3.096(2), K $\cdots$ F9 3.486(2) Å) (Abbildung 34 und 35). Darüber hinaus koordiniert Atom K1 schwach zu einem Cl-Atom des Dichlormethanmoleküls (K1–Cl1 3.339(2) Å). Beide  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Moleküle sind an das  $\text{SO}_4^{2-}$ -Anion über Atom O1 bzw. O2 angebunden (B1–O1 1.523(4), B2–O2 1.524(4) Å). Das Sauerstoffatom O3 interagiert mit K1 in der oben beschriebenen Weise, während O4 unkoordiniert bleibt (K1–O4 4.388(3), K2–O4 4.079(3) Å). Wie erwartet besitzt das  $\text{SO}_4^{2-}$ -Anion eine verzerrt tetraedrische Struktur mit O–S–O-Winkeln zwischen 104.0(1) bis 117.1(1)  $^\circ$ . Zwei lange und zwei kurze S–O-Bindungslängen (S–O1 1.521(2), S–O2 1.532(2),

S–O3 1.428(2), S–O4 1.422(2) Å; vgl. 1.467(2) – 1.478(2) Å in K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) können in Abhängigkeit von der Koordination beobachtet werden. Die Adduktbildung verursacht somit eine Dehnung des S–O-Bindungsabstandes von *ca.* 0.1 Å.

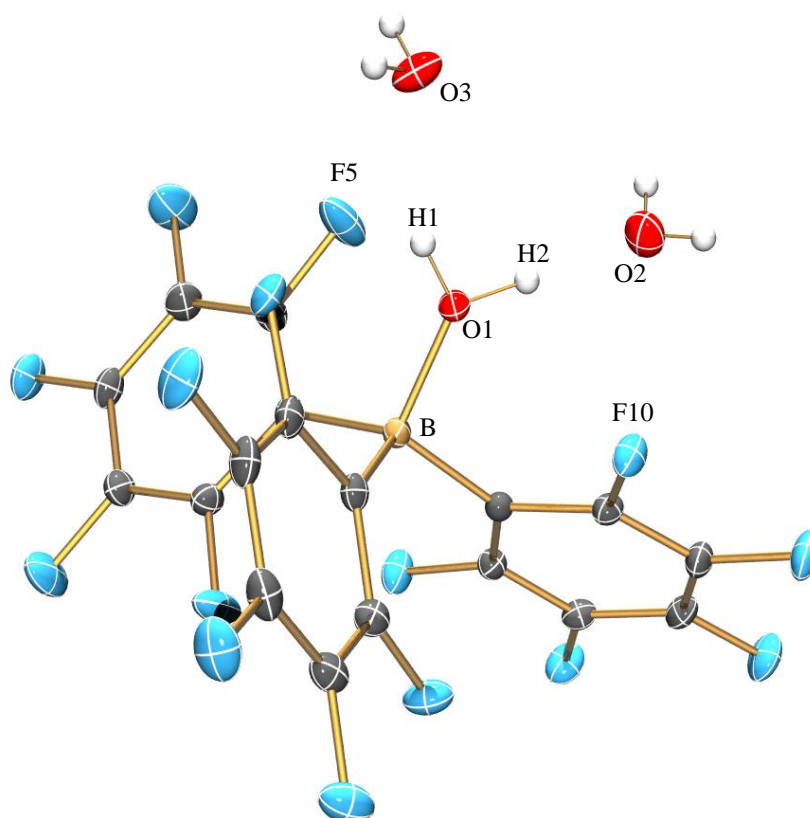


**Abbildung 35.** K<sup>+</sup>-Koordination im [K(18-Krone-6)(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)]<sub>2</sub><sup>+</sup>[SO<sub>4</sub>•2 B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub><sup>-</sup>. Wasserstoffatome weggelassen. C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> - Gruppe reduziert auf den Teil, der mit K2 über F-Atome koordiniert. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): O3–K1 2.619(2), K1–Cl1 3.339(2), K1–O4 4.388(3), K2–O4 4.079(3), F9–K2 3.486(2), F10–K2 3.096(2), F26–K2 2.758(2), F9–F10 2.033(3), F9–F26 3.162(3), F10–F26 3.301(3); Cl1–K1–O3 156.80(6), F26–K2–F10 68.38(5), F26–K2–F9 59.49(5), F9–K2–F10 46.70(5).

### 5.3 Lösungsmittel-Boran-Addukte

Das Resultat mehreren Umkristallisationsversuche des [K(18-Krone-6)]<sup>+</sup>[HO•B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> waren verschiedene Lösungsmittel-Boran-Addukte, die röntgenkristallografisch untersucht werden konnten. Der Datensatz der Röntgenstrukturanalyse der [K(18-Krone-6)]<sup>+</sup>[HO•B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>-Kristalle war von nur geringer Qualität, so dass eine detaillierte Diskussion der Struktur nicht durchgeführt werden kann.

### 5.3.1 Tris(pentafluorphenyl)boran-Trihydrat



**Abbildung 36.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von  $B(C_6F_5)_3 \cdot 3H_2O$ . Thermische Ellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): O1–B 1.582(2), O1–H1 0.98(3), O1–H2 0.83(2), O2–H3 0.79(3), O2–H4 0.82(3), O3–H5 0.82(3), O3–H6 0.85(3); B–O1–H1 124.2(15), B–O1–H2 126.9(16), H1–O1–H2 107(2), H3–O2–H4 112(3), H5–O3–H6 108(3).

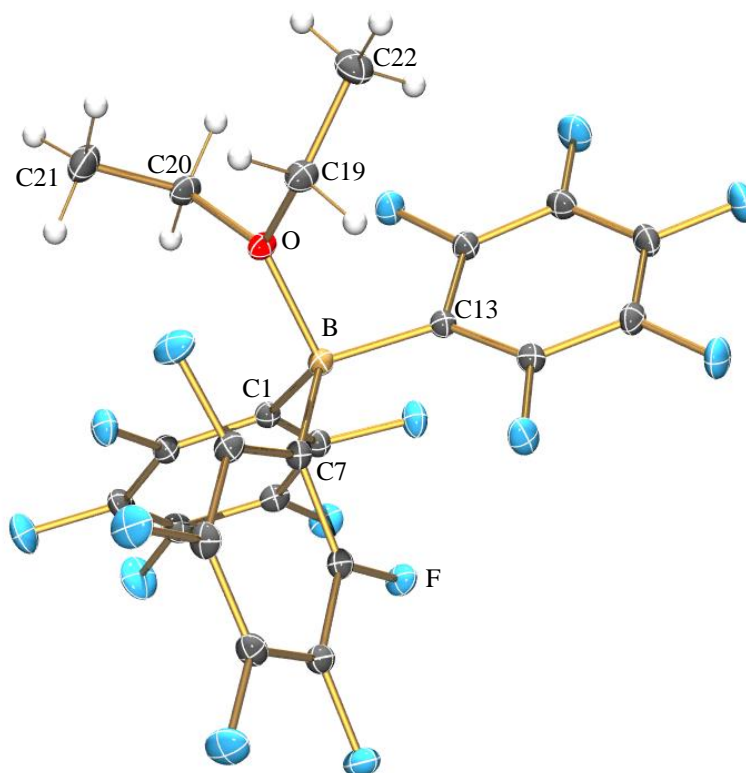
Bei einem erhaltenen Kristallisationsprodukt handelt es sich um das Tris(pentafluorphenyl)boran-Trihydrat (vgl. Abbildung 36). Strukturuntersuchungen von  $H_2O \cdot B(C_6F_5)_3$ -Addukten sind in Form des Monohydrates, des Dihydrates und des von dem hier erhaltenen Trihydrates bereits publiziert worden. Danopoulos *et al.* beschreiben die Molekülstruktur des  $B(C_6F_5)_3 \cdot 3H_2O$  mit einer triklinen Elementarzelle  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten pro Zelle und einem Zellvolumen von  $966.7(3) \text{ \AA}^3$ .<sup>[139]</sup> Abweichend von diesen Daten ergab die Röntgenstrukturanalyse des in dieser Arbeit vermessenen Trihydrates eine monokline Raumgruppe  $C2/c$  mit acht Formeleinheiten pro Zelle und einem Zellvolumen von  $4092(1) \text{ \AA}^3$ . Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül  $H_2O \cdot B(C_6F_5)_3$  und zwei  $H_2O$ -Molekülen.

Zwischen den drei O-Atomen der Wassermoleküle O1–O2–O3 liegt ein fast rechter Winkel ( $89.1(2)^\circ$ ). Die Winkel B–O1–O2 und B–O1–O3 betragen  $126.4(2)$  bzw.  $144.0(2)^\circ$ . Die beiden Wasserstoffatome am Sauerstoffatom O1 zeigen in Richtung der Atome O2 bzw. O3 (H1–O2  $1.609(3)$ , H2–O3  $1.950(3) \text{ \AA}$ ; O1–H1–O2  $176.1(2)$ , O1–H2–O3  $155.4(3)^\circ$ ). Die



B–O-Bindung ist mit 1.582(2) Å etwas länger als die in der Literatur veröffentlichte (1.577(1) Å).<sup>[139]</sup> Die O–O-Abstände betragen: O1–O2 2.587(2), O1–O3 2.729(2) und zwischen den beiden freien O2–O3 3.730(5) Å.

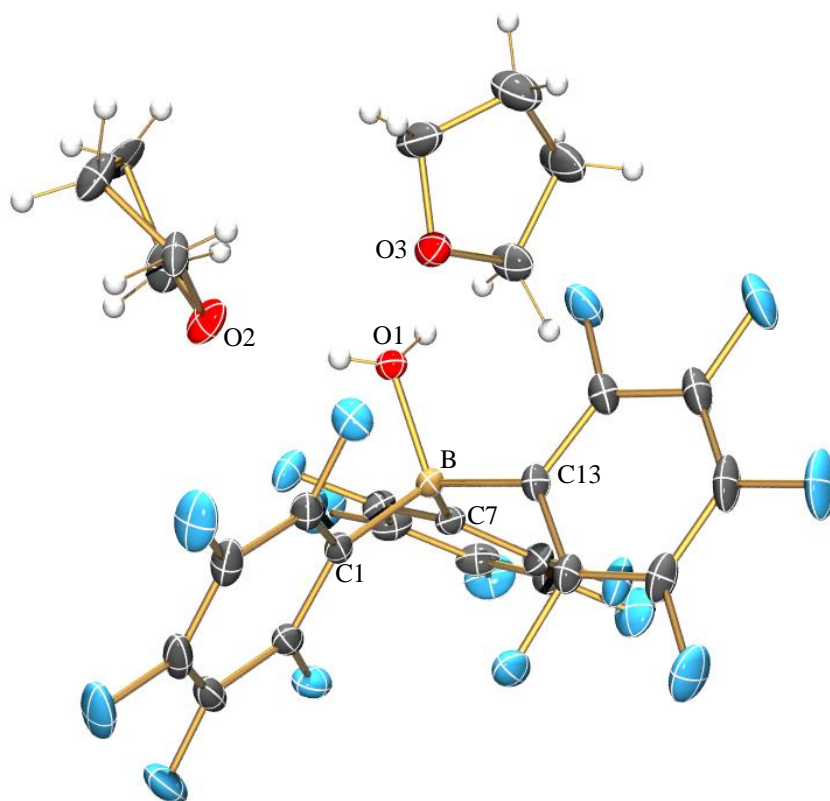
### 5.3.2 Diethylether-Tris(pentafluorphenyl)boran-Addukt



**Abbildung 37.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von  $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ . Thermische Ellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel ( $^\circ$ ): O–B 1.612(1), B–C1 1.645(2), B–C7 1.636(2), B–C13 1.6377(2), O–C19 1.474(2), O–C20 1.473(1), C19–C22 1.505(2), C20–C21 1.504(2); C20–O–C19 114.58(8), C20–O–B 126.45(8), C19–O–B 118.14(8), O–B–C7 108.99(8), O–B–C13 102.92(8), C7–B–C13 115.55(9), O–B–C1 109.09(9), C7–B–C1 104.81(9), C13–B–C1 115.32(9), O–C19–C22 114.5(1), O–C20–C21 112.1(1); C20–O–B–C7 8.8(1), C19–O–B–C7 177.73(9), C20–O–B–C13 114.4(1), C19–O–B–C13 54.6(1), C20–O–B–C1 122.7(1), C19–O–B–C1 68.4(1), C20–O–C19–C22 59(1), B–O–C19–C22 111.3(1), C19–O–C20–C21 64.1(1), B–O–C20–C21 126.6(1).

$\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten pro Zelle. Das Zellvolumen beträgt 1059.5(5) Å<sup>3</sup>. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül  $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (vgl. Abbildung 37). Der O–B-Abstand beträgt 1.612(1) und ist somit um 0.03 Å länger als der in  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Die beiden Ethylgruppen sind voneinander weggerichtet. Der Winkel zwischen den beiden C–C-Bindungen beträgt 108.5(4)°. Der kleinste F–O-Abstand ist 2.723(3) und der kürzeste F–C<sub>Et2O</sub> 2.736(6) Å.

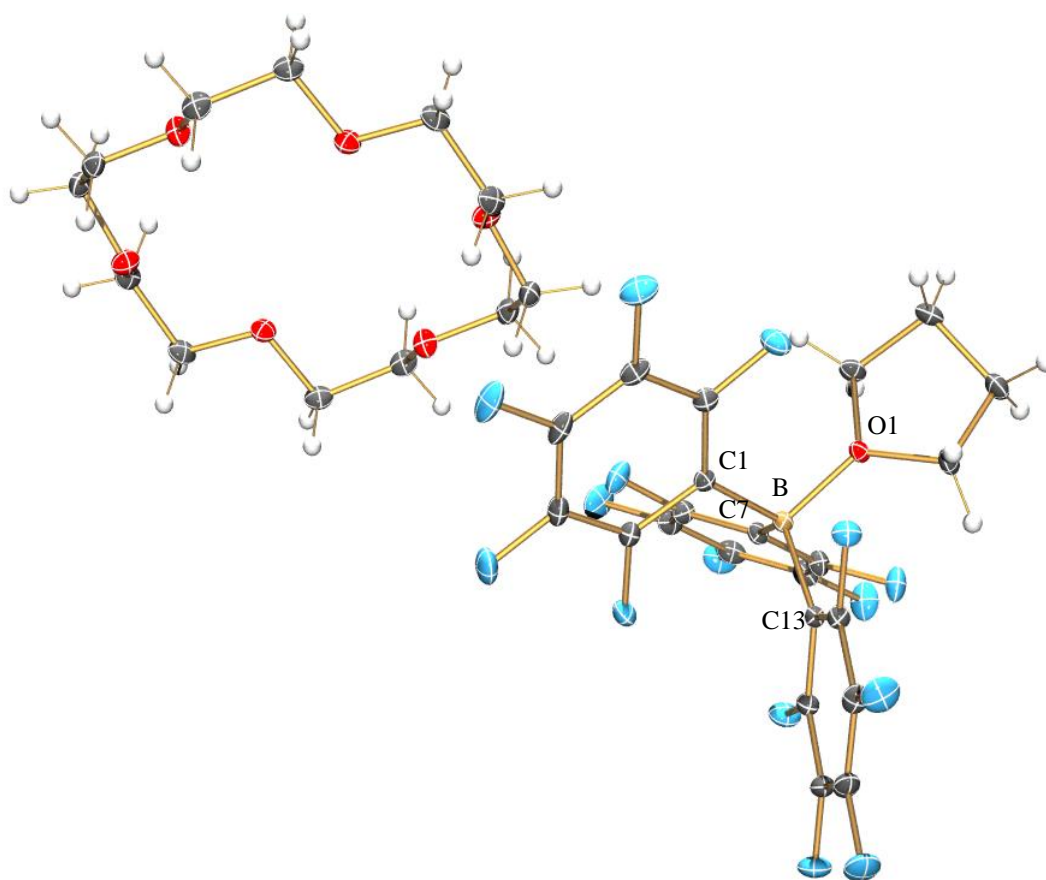
## 5.3.3 Wasser/THF-Tris(pentafluorphenyl)boran-Addukt



**Abbildung 38.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von  $[\text{H}_2\text{O}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]\cdot 2(\text{THF})$ . Thermische Ellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): O1–B 1.549(2), B–C1 1.633(3), B–C7 1.639(2), B–C13 1.639(2), C1–C6 1.391(2), C1–C2 1.393(2), C2–F1 1.347(2), C2–C3 1.390(3), C3–F2 1.349(2), C3–C4 1.369(3), C4–F3 1.335(2), C4–C5 1.380(3), C5–F4 1.342(2), C5–C6 1.373(3), C6–F5 1.353(2), C7–C12 1.388(2), C7–C8 1.389(3), C8–F6 1.348(2), C8–C9 1.383(2), C9–F7 1.349(3), C9–C10 1.381(3), C10–F8 1.350(2), C10–C11 1.366(3), C11–F9 1.346(2), C11–C12 1.384(3), C12–F10 1.353(2), C13–C14 1.380(2), C13–C18 1.389(3), C14–F11 1.348(2), C14–C15 1.394(3), C15–F12 1.346(2), C15–C16 1.370(4), C16–F13 1.340(2), C16–C17 1.372(3), C17–F14 1.340(3), C17–C18 1.385(2), C18–F15 1.346(2), O1–B–C1 106.3(1), O1–B–C7 107.59(13), O1–B–C13 104.14(13), C1–B–C7 112.3(1), C1–B–C13 116.3(1), C7–B–C13 116.3(1), C6–C1–C2 119.9(2), C6–C1–B 119.9(2), C2–C1–B 126.3(2), C3–C2–C1 123.2(2), C3–C4–C5 118.9(2), C6–C5–C4 119.3(2), C5–C6–C1 124.76(17), O1–B–C1–C6 50.1(2), C7–B1–C1–C6 167.5(2), C13–B–C1–C6 65.3(2), C7–B–C1–C2 6.9(2), O1–B–C1–C2 124.3(2).

Das Tris(pentafluorphenyl)boran-Monohydrat kristallisiert mit zwei THF-Molekülen (vgl. Abbildung 38).  $[\text{H}_2\text{O}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]\cdot 2(\text{THF})$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten pro Zelle. Das Zellvolumen beträgt  $2705(2) \text{ \AA}^3$ . Der O–B-Abstand beträgt 1.549(2) und ist somit um  $0.03 \text{ \AA}$  kürzer als der in  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Der Winkel der drei Sauerstoffatome der Wasser- und THF-Moleküle O1–O2–O3 beträgt  $95.1(2)^\circ$ . Die beiden Wasserstoffatome am Sauerstoffatom O1 zeigen in Richtung der Atome O2 bzw. O3 (H1–O2 1.711(3), H2–O3 1.813(4) Å) Die O–O-Abstände betragen: O1–O2 2.568(2), O1–O3 2.495(8) und zwischen den beiden freien O2–O3 3.734(8) Å.

### 5.3.4 THF-Tris(pentafluorphenyl)boran-Addukt



**Abbildung 39.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von (18-Krone-6) [THF·B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] auskristallisiert mit 18-Krone-6. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): O1–B 1.572(1), B–C7 1.638(1), B–C13 1.640(1), B–C1 1.643(1), C1–C2 1.383(1), C1–C6 1.398(1), C2–C3 1.394(1), C3–C4 1.373(2), C4–C5 1.374(2), C5–C6 1.382(1), O1–B–C7 109.63(7), O1–B–C13 103.27(7), O1–B–C1 109.26(7), C7–B–C13 114.87(7), C7–B–C1 105.18(7), C13–B–C1 114.57(7), O1–B–C1–C2 6.8(1), C7–B–C1–C2 110.8(1), C13–B–C1–C2 122.1(1), O1–B–C1–C6 179.61(7), C7–B–C1–C6 62.0(1), C13–B–C1–C6 65.1(1).

Das THF-Tris(pentafluorphenyl)boran-Addukt kristallisiert mit einem 18-Krone-6-Molekül aus (vgl. Abbildung 39). (18-Krone-6) [THF·B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten pro Zelle. Das Zellvolumen beträgt 1422.6(7) Å<sup>3</sup>. Der O–B-Abstand beträgt 1.572(1) und ist somit um 0.01 Å kürzer als der in B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (1.582(2) Å). Die Längen der drei Bor-Kohlenstoff-Bindungen betragen im Einzelnen: B–C1 1.643(1), B–C7 1.638(1) und B–C13 1.640(1) Å und sind mit den Bindungslängen in den zuvor diskutierte Adduktverbindungen vergleichbar.

### D Zusammenfassung und Ausblick

Zur Synthese von Benzonitrilen stellt die homogene palladiumkatalysierte Cyanierung mit Kaliumhexacyanoferrat(II) eine elegante Methode dar. Ausgehend von leicht zugänglichen Arylbromiden können die entsprechenden Benzonitrile in einem Schritt synthetisiert werden. So ist es gelungen 1,3,5-Tricyanobenzen und 1,3-Dicyanomesitylen darzustellen und zu charakterisieren. Die Anwendbarkeit der homogenen Katalyse wird unter anderem durch ihr Unvermögen perbromierte Aromaten als Edukte zu akzeptieren, begrenzt. So ist es nicht gelungen, das Hexacyanobenzen aus Hexabrombenzen zu synthetisieren. Ebenso ist die nucleophile Substitution von halogenierten Benzonitrilen mit Tetrabutylammoniumcyanid bzw. Trimethylsilylcyanid nicht geeignet, binäre Kohlenstoff-Stickstoff-Verbindungen zu synthetisieren.

Ein erfolgreicher Weg stellt die stufenweise Generierung der CN-Gruppe am aromatischen Kern dar. Es ist gelungen, auf die beschriebene vielstufige Weise, ausgehend von Mesitylen Benzonitrile darzustellen. Sowohl 1,3,5-Trichloro-2,4,6-tricyanobenzen als auch 1,3,5-Tribromo-2,4,6-tricyanobenzen konnten dargestellt und zur Folgereaktion gebracht werden. Dabei ist der Weg zu der Chlorverbindung in der Literatur bekannt.<sup>[82]</sup> Die in Kapitel 3.1.1 bis 3.1.6 vorgestellte mehrstufige Syntheseroute zum 1,3,5-Tribromo-2,4,6-tricyanobenzen ist dagegen nicht beschrieben. Es ist gelungen, die Zwischenstufen komplett zu charakterisieren und teilweise röntgenkristallografisch zu untersuchen. Die beschriebene Zwischenstufe 2,4,6-Tribromo-1,3,5-tri(hydroxyiminomethyl)benzen (Kapitel 3.1.5) ist in der Literatur nicht bekannt.

Ebenso wurde nach Vorbild der gezeigten Syntheseroute für die Bildung des 1,3,5-Tribromo-2,4,6-tricyanobenzen versucht, ausgehend von Hexamethylbenzen Hexacyanobenzen zu synthetisieren. Vermutlich ist es aufgrund der extrem schlechten Löslichkeit des Hexakis(hydroxymethyl)benzens nicht möglich, den Alkohol selektiv zum entsprechenden Aldehyden zu oxidieren, so dass der geplante Syntheseweg zum Hexacyanobenzen nicht weiterverfolgt werden konnte. Es war jedoch möglich, Hexakis(bromomethyl)benzen und Hexakis(hydroxymethyl)benzen zu synthetisieren und zu charakterisieren. So konnten viele in der Literatur herrschende analytische Lücken geschlossen werden. Zukünftige Arbeiten könnten sich damit beschäftigen, ausgehend von der Mellitsäure (Benzenhexacarbonsäure) einen Weg zur selektiven Reduzierung der Säure zum Aldehyden zu finden und dann die vorgestellte Syntheseroute bis zum Hexacyanobenzen weiterzuverfolgen. Ebenso könnte die Säure in das Amid überführt werden, um auf diese

Weise die Stickstofffunktion in das Molekül zu integrieren. Anschließend könnte eine Entwässerung zur Generierung der Nitrilgruppe führen.

Ausgehend von den 1,3,5-Trihalogeno-2,4,6-tricyanobenzenen ist es gelungen, durch den Austausch der Halogenatome mit der Azidgruppe binäre CN-Verbindungen darzustellen. Die auf diese Weise erhaltene Verbindung zählt gleichzeitig zu der Stoffklasse der organischen Azide, die als energiereiche und vielseitig einsetzbare Reagentien großes Interesse genießen.<sup>[92,93]</sup> Bisher fand 1,3,5-Triazido-2,4,6-tricyanobenzen in der Literatur nur als Zwischenstufe Erwähnung.<sup>[90]</sup> Eine vollständige Charakterisierung wurde erstmalig im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt. Ebenso wurde eine interessante Folgereaktion erstmalig untersucht. So ist es möglich im Sinne der Staudinger-Reaktion 1,3,5-Triazido-2,4,6-tricyanobenzen in 1,3,5-Triacyano-2,4,6-tris[(triphenylphosphin)imino]benzen zu überführen. Beide Verbindungen wurden röntgenkristallografisch beschrieben.

Aufbauend auf der Arbeit von Simmons *et al.*<sup>[113]</sup> wurden Tetracyanopyrrolide als weitere binäre CN-Verbindungen untersucht. Es ist sowohl gelungen die Ausgangsverbindung Tetracyano-1,4-dithiin als auch Tetramethylammonium-tetracyanopyrrolid und die freie Säure Tetracyanopyrrol röntgenkristallografisch zu untersuchen. Es war erstmalig möglich, ionischen Flüssigkeiten mit dem Pyrrolidanion zu synthetisieren. Als Kationen kamen dabei 1-Ethyl-3-methylimidazolium (EMIm) und 1-Butyl-3-methylimidazolium (BMIm) zur Anwendung. In Zukunft soll der pyrrolidische Ringstickstoff weiter modifiziert werden. So könnte die Anbindung einer Methylgruppe und weitere Verknüpfung mit Pyrrolringen zu voluminösen ionischen Strukturen führen, die im Bereich der schwach koordinierenden Anionen und ionischen Flüssigkeiten Anwendung finden könnten.

Weiterhin beschäftigt sich die Arbeit mit Lewis-Säure-Lewis-Base-Adduktverbindungen. Es wurde die Reaktion des Borans  $B(C_6F_5)_3$  mit einfachen Anionen ( $NO_3^-$  und  $SO_4^{2-}$ ), die zur Bildung von Addukt-Anionen des Typs  $[SO_4 \cdot 2B(C_6F_5)_3]^{2-}$  und  $[NO_3 \cdot B(C_6F_5)_3]^-$  führen, gezeigt. Die Reaktion von  $AgNO_3$  und  $KNO_3$  mit überschüssigem  $B(C_6F_5)_3$  in Diethylether bei Raumtemperatur ergab neuartige Salze des Typs  $[K(Et_2O)_2]^+ [NO_3 \cdot B(C_6F_5)_3]^-$  bzw.  $[Ag(Et_2O)_3]^+ [NO_3 \cdot B(C_6F_5)_3]^-$ , während für die Sulfat-Salze nur das Kalium-Salz mit  $B(C_6F_5)_3$  in Gegenwart von Kronenether (18-Krone-6) zur Reaktion gebracht werden konnte. Allerdings können diese Anionen nicht als schwach koordinierender Anionen bezeichnet werden, da sie immer noch mit ihren unkoordinierten Sauerstoffatomen mit kleineren Lewis-Säuren interagieren können. Zukünftige Arbeiten konzentrieren sich auf die Verwendung von kleineren Lewis-Säuren, um alle Koordinationsstellen entsprechend:  $[NO_3 \cdot 3LS]^-$  und  $[SO_4 \cdot 4LS]^{2-}$  (LS = Lewis-Säure) zu besetzen.

## **E Experimenteller Teil**

### **1 Arbeitstechnik**

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

Die Ausgangsverbindungen und Lösemittel wurden über den Chemikalienhandel bzw. der Chemikalienausgabe des Institutes für Chemie der Universität Rostock bezogen und bei Bedarf vor der Benutzung nach literaturbekannten Methoden gereinigt und getrocknet (Tabelle 7).

## Experimenteller Teil

**Tabelle 7.** Ausgangsverbindungen und Lösemittel (UR = Chemikalienausgabe des Institutes für Chemie der Universität Rostock).

Substanz	Herkunft	Reinigung
[D2] CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (99.96%)	Merck	Destillation, P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>
[D2] D <sub>2</sub> O (99.9%)	Berlin Chemie	
[D3] CD <sub>3</sub> Cl (99.5%)	Merck	Destillation, P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>
[D4] CD <sub>3</sub> OD (99.8%)	Armar Chemicals	
[D6] DMSO (99.9%)	CIL	
1,2-Dibromethan	UR	Destillation
1,3,5-Tribrombenzen	VWR	
18-Krone-6 (99%)	Fluka	
2-Propanol	UR	Destillation
Aceton	UR	Destillation
Acetonitril	UR	Destillation
AgNO <sub>3</sub> (reinst)	VEB Feinchemikalien Sebnitz	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	UR	
AlBr <sub>3</sub>	UR	
Ammoniumperoxidisulfat	UR	
BCl <sub>3</sub> (99.9%)	Aldrich	
Benzen	UR	Destillation
BMIml (zur Synthese)	Merck	
Brom	UR	
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> Br (99%)	Fluka	Destillation
Chloroform	UR	Destillation, P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>
Dichlormethan	UR	Destillation, P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>
Diethylether	UR	Destillation, Na / Benzophenon
dppf	VWR	
EMIml (zur Synthese)	Merck	
Essigsäureanhydrid	UR	Destillation
Essigsäureethylester	UR	Destillation
Ethanol	UR	Destillation
Hydroxylamin	Merck	
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Merck	
K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	Merck	
K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]·3H <sub>2</sub> O	Merck	
Kaliumhydroxid-Pellets	VWR	
KBr	UR	
KNO <sub>3</sub>	Roth	
KOAc	Roth	
Mesitylen	UR	
Methanol	UR	Destillation
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	UR	
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Roth	
NaCN	UR	
NaN <sub>3</sub>	Roth	
NaOAc	UR	
NaOCl	VWR	
<i>n</i> -Butyllithium (2.5 M in <i>n</i> -Hexan)	Acros Organics	
<i>n</i> -Heptan	UR	Destillation
<i>n</i> -Hexan	UR	Destillation, Na
<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon	UR	Destillation, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Pd(OAc) <sub>2</sub>	VWR	
Schwefelkohlenstoff (gereinigt)	Riedel-de-Haen	
TEMPO	VWR	
Tetrahydrofuran	UR	Destillation, Na / Benzophenon
Tetramethylammoniumchlorid	VWR	
Triphenylphosphan	Merck	

## 2 Analysenmethoden

### 2.1 Röntgenstrukturanalytik

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurde in Fomblin YR-1800-Öl (Alfa Aesar) bei Raumtemperatur ausgewählt und auf die jeweils angegebene Temperatur zu Beginn der Messung abgekühlt.

Zur Messung wurde ein Bruker-Nonius Kappa CCD-Diffraktometer bzw. ein Bruker-Nonius Apex X8 CCD-Diffraktometer mit Graphit-monochromatischer Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) verwendet.

Die Strukturen wurden durch direkte Methoden gelöst (SHELXS-97)<sup>[140]</sup> und durch full-matrix least squares Verfahren verfeinert (SHELXL-97).<sup>[141]</sup> Semi-empirische Absorptionskorrekturen wurden angewendet (SADABS).<sup>[142]</sup> Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoffatome (außer O–H, N–H) wurden in die Verfeinerung rechnerisch eingefügt.

### 2.2 Spektroskopische Methoden

#### 2.2.1 NMR-Spektroskopie

Zur Aufnahme der NMR-Spektren standen die folgenden BRUKER-Geräte zur Verfügung: AVANCE-250 (250 MHz), AVANCE 300 (300 MHz) und AVANCE 500 (500 MHz).

Chemische Verschiebungen sind in ppm angegeben und tragen ein positives Vorzeichen entsprechend einer Tieffeldverschiebung relativ zum Standard. Kopplungskonstanten sind in Absolutwerten in Hz angegeben. Das Vorzeichen wurde dabei nicht mitbestimmt. Heterokern-NMR-Spektren wurden  $^1\text{H}$  entkoppelt gemessen. Alle Spektren wurden bei Raumtemperatur gemessen. Die Spektren wurden intern auf das deuterierte Lösemittel ( $^{13}\text{C}$ : DMSO- $\text{D}_6$ :  $\delta_{\text{Ref}} = 39.5$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$ :  $\delta_{\text{Ref}} = 49$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ :  $\delta_{\text{Ref}} = 54$ ,  $\text{CDCl}_3$ :  $\delta_{\text{Ref}} = 77$  ppm) oder auf protische Spezies im deuterierten Lösemittel ( $^1\text{H}$ : DMSO- $\text{D}_6$ :  $\delta_{\text{Ref}} = 2.49$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$ :  $\delta_{\text{Ref}} = 3.30$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ :  $\delta_{\text{Ref}} = 4.31$ ,  $\text{CDCl}_3$ :  $\delta_{\text{Ref}} = 7.26$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ :  $\delta_{\text{Ref}} = 4.75$  ppm) kalibriert. Als externer Standard für die  $^{11}\text{B}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Messungen wurden  $\text{B}(\text{OH})_3$  mit  $\delta_{\text{Ref}} = 0$  ppm bzw.  $\text{CFCl}_3$  mit  $\delta_{\text{Ref}} = 0$  ppm verwendet.

#### 2.2.2 Infrarot-Spektroskopie

Die Spektren wurden mit einem Nicolet 380 FT-IR Spektrometer mit einer Smart Orbit ATR Einheit aufgenommen. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur.



### 2.2.3 Raman-Spektroskopie

Zur Messung der Spektren wurde ein Bruker VERTEX 70 FT-IR mit RAM II FT-Raman Modul verwendet. Zur Anregung wurde ein Nd: YAG-Laser (1064 nm) verwendet.

Luftempfindliche Proben wurde in der Dry-Box in Probenröhrchen mit 4 mm Durchmesser abgefüllt und abgeschmolzen. Die Intensitäten wurden auf den Wert 10 für den intensivsten *peak* normiert.

## 2.3 Sonstige Methoden zur Charakterisierung

### 2.3.1 Elementaranalyse

Die Analysen wurden mit einem C/H/N/S–Analysator (Thermoquest Flash EA 1112) durchgeführt.

### 2.3.2 Massenspektrometrie

Die Anfertigung der Massenspektren sowie der hochauflösenden Massenspektren (HRMS) erfolgte an folgenden MS-Geräten:

ESI: Time-of-Flight LC / MS 6210 (Agilent Technologies)

EI / CI: Finnigan MAT 95 XP (Thermo Electron Corporation)

GC / MS: GC 6890 / MSD 5973 (Agilent Technologies).

### 2.3.3 Schmelzpunkte

Die angegebenen Schmelzpunkte wurden mit einer DSC 823e der Firma Mettler-Toledo durchgeführt. Die Wärmestromkalibrierung erfolgte an der Schmelzwärme von In ( $28.45 \pm 0.6 \text{ J g}^{-1}$ ) die Temperaturkalibrierung an den Schmelzpunkten von In ( $156.6 \pm 0.3 \text{ °C}$ ), und Zn ( $419.6 \pm 0.7 \text{ °C}$ ). Zur Messung wurden *ca.* 2–8 mg in einen Al-Tiegel eingewogen. Die Proben wurden in einem Temperaturbereich 20 bis 600 °C mit Heizraten von 5 bzw. 10 °C min<sup>-1</sup> untersucht. Während der Messung wird der Ofenraum und -mantel mit N<sub>2</sub> umspült.

**F Literaturverzeichnis**

- [1] R. C. Larock, *Comprehensive Organic Transformations*. VCH New York. **1989**, 819.
- [2] C. Grundmann, H. Weyl, *Methoden der organischen Chemie*. Thieme Stuttgart. **1985**, 40, 1313.
- [3] J. Lindley, *Tetrahedron*. **1984**, 40, 1433.
- [4] I. P. Beletskaya, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 3810.
- [5] A. Martin, N. V. Kalevaru, B. Lücke, *J. Green Chem.* **2004**, 4, 481.
- [6] Y. Liu, M. Zhong, Y. L. Ma, *Synth. Commun.* **2005**, 35, 2951.
- [7] K. Takagi, *Chem. Lett.* **1973**, 2, 471.
- [8] A. Sekiya, N. Ishikawa, *Chem. Lett.* **1975**, 4, 277.
- [9] K. Takagi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, 48, 3298.
- [10] J. R. Dalton, S. L. Regen, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 4443.
- [11] Y. Akita, M. Shimazaki, A. Ohta, *Synthesis*. **1981**, 41, 974.
- [12] N. Chatani, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 4714.
- [13] Y. Anderson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1* **1994**, 1395.
- [14] D. M. Tschaen, *Synth. Commun.* **1994**, 24, 887.
- [15] T. Okano, *Chem. Lett.* **1998**, 27, 425.
- [16] B. A. Anderson, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 8224.
- [17] T. Okano, *Synlett*. **1998**, 3, 243.
- [18] P. E Maligres, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 8193.
- [19] F. Jin, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 3271.
- [20] M. Sundermeier, M. Beller, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 6707.
- [21] B. Jiang, *Tetrahedron*. **2001**, 57, 1581.
- [22] M. Sundermeier, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1661.
- [23] R. Chidambaram, *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 1441.
- [24] M. Hatsuda, *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 1849.
- [25] H. R. Chobanian, *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 3303.
- [26] T. Schareina, M. Beller, *Chem. Commun.* **2004**, 12, 1388.
- [27] T. Schareina, M. Beller *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 1087.
- [28] T. Schareina, M. Beller *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 4576.
- [29] S. A. Weissman, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 1508.
- [30] L. H. Li, *Synlett*. **2006**, 13, 2094.
- [31] T. Schareina, M. Beller. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 2585.
- [32] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2066.
- [33] C. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 133.
- [34] S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 927.
- [35] S. J. Lancaster, L.-S. Rodriguez, M. D. Hannat, *Organometallics*. **2002**, 21, 451.
- [36] R. E. LaPointe, *WO99/42467* **1999**.
- [37] R. E. LaPointe, G. R. Roof, K. A. Abboud, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9560.
- [38] M. Bochmann, A. J. Jaggar, J. C. Nicholls, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 1533.
- [39] X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics*. **1991**, 10, 840.
- [40] S. J. Lancaster, D. A. Walker, M. Thornton-Pett, *Chem. Commun.* **1999**, 16, 1533.
- [41] J. Zhou, S. J. Lancaster, S. Beck, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 223.
- [42] M. H. Hannant, J. A. Wright, S. J. Lancaster, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2006**.
- [43] D. Vagedes, G. Erker, R. Fröhlich, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 641, 148.
- [44] S. J. Lancaster, A. Rodriguez, A. Lara-Sanchez, *Organomet.* **2002**, 21, 451.
- [45] I. C. Vei, S. I. Pascu, M. Green, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, 2550.

- [46] L. H. Doerrler, J. R. Galsworthy, M. Green, M. Leech, M. Mueller *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3191.
- [47] L. H. Doerrler, J. R. Galsworthy, M. Green, M. Leech, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2483.
- [48] L. H. Doerrler, J. R. Galsworthy, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3941.
- [49] T. Beringhelli, D. Maggioni, *Organometallics*. **2001**, 20, 4927.
- [50] I. D. G. Watson, A. K. Yudin, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 5160.
- [51] C. Janiak, *Acta Cryst.* **1998**, C54, 1722.
- [52] A. Di Saverio, F. Focante, I. Camurati, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 5030.
- [53] A. A. Danopoulos, J. R. Galsworthy, M. Green, *Chem. Commun.* **1998**, 22, 2529.
- [54] M. Becker, A. Schulz, K. Voss. *Syn. Commun.* **2011**, 41, 1042.
- [55] T. Schareina, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 6249.
- [56] Kuester, Stallberg, *Justus Liebigs Annalen der Chemie.* **1894**, 278, 222.
- [57] Beyer, Walter, *Lehrbuch der organischen Chemie. 19. Auflage* **1981**, 668.
- [58] H. Sun, S. G. DiMagno, *Chem. Commun.* **2007**, 5, 528.
- [59] K. Friedrich, P. Steiert, *J. prakt. Chem.* **1995**, 337, 313.
- [60] A. W. Hofmann, *Justus Liebigs Annalen der Chemie.* **1849**, 71, 121.
- [61] D. Bruns, H. Miura, *Org. Lett.* **2003**, 5, 549.
- [62] J. Anthony, S. I. Khan, Y. Rubin, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 3499.
- [63] L. Engman, J. Hellberg, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 296, 357.
- [64] G. Mehta, P. Sarma, *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 9343.
- [65] A. Hennion, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 424.
- [66] B. Lewis, E. Rideal, *J. Am. Chem. Soc.* **1926**, 48, 2553.
- [67] S. Kajigaeshi, T. Kakinami, *Bull. Chem. Soc. Japan.* **1989**, 62, 439.
- [68] X. Herault, P. Bovonsombat, *Org. Prep. and Proc. Int.* **1995**, 27, 652.
- [69] A. Kryski, L. Skulski, *J. Chem. Research.* **1999**, 10, 2501.
- [70] S. Ma, B. Ni, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 8280.
- [71] G. Hennrich, V. M. Lynch, *Chemistry - A European Journal.* **2002**, 8, 2274.
- [72] R. Brueckner, *Reaktionsmechanismen. Organic Synthesis.*
- [73] G. Cainelli, G. Cardillo, *Chromium Oxidations In Org. Chem. Springer Verlag.* **1984**.
- [74] K. Omura, D. Swern, *Tetrahedron.* **1978**, 34, 1651.
- [75] A. Mancuso, D. Brownfain, D. Swern, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 23.
- [76] A. Mancuso, S.-L. Huang, D. Swern, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 12.
- [77] A. Mancuso, D. Swern, *Synthesis.* **1981**, 3, 165.
- [78] B. Tamani, A. R. Kiasat, *Synthetic Communications.* **2000**, 30, 235.
- [79] B. Tamani, A. R. Kiasat, *Journal of Chemical Research.* **1999**, 7, 444.
- [80] Aktiengesellschaft, Bayer Schering Pharma, *Patent: US2011/53929 A1.* **2011**, 20.
- [81] J. D. Rodgers, S. Shepard, *Patent US2010/298334 A1.* **2010**, 75.
- [82] K. Wallenfels, F. Witzler, K. Friedrich, *Tetrahedron.* **1966**, 23, 1845.
- [83] Corp. Diamond Shamrock, *Deutsches Patentamt; Offenlegungsschrift 1915799. 45I* **1969**, 9/30.
- [84] H. Reckleben, J. Scheiber, *Chemische Berichte.* **1913**, 46, 1924.
- [85] D. O. Cowan, A. Kini, L.-Y. Chiang, *Molecular Crystals and Liquid Crystals.* **1982**, 86, 1.
- [86] S. S. Ullah, K. A. Azam, S. E. Kabir, *Indian Journal of Chemistry.* **1990**, 29, 22.
- [87] Corp. Gen. Aniline and Film, *Patent: US2542417.* **1949**.
- [88] M. S. Sigman, A. W. Fatland, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5130.
- [89] Backer, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas.* **1935**, 54, 833.
- [90] K. Wallenfels, F. Witzler, K. Friedrich, *Tetrahedron.* **1967**, 23, 1845.
- [91] S. Bräse, C. Gil, K. Knepper, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5320.

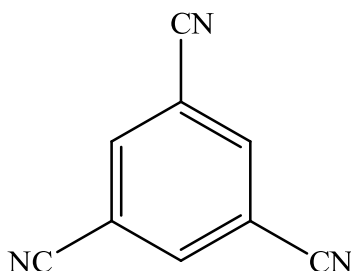
- [92] P. A. S. Smith, *Org. React.* **1946**, 3, 337.
- [93] J. H. Boyer, F. C. Canter, *Chem. Rev.* **1954**, 54, 1.
- [94] S. Bräse, K. Knepper, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5329.
- [95] T. S. Lin, W. H. Prusoff, *J. Med- Chem.* **1978**, 21, 109.
- [96] P. A. S. Smith, *Open-Chain Nitrogen Compounds, New York*, **1966**, 2, 211.
- [97] M. T. Nguyen, D. Sengupta, T.K. Ha, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 6499.
- [98] K. Friedrich, P. Steiert, *J. Prakt. Chem.* **1995**, 337, 313.
- [99] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, 59, 13.
- [100] H. Staudinger, *Helv. Chim. Acta.* **1919**, 2, 635.
- [101] W. Q. Tian, Y. A. Wang, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 4299.
- [102] F. L. Lin, H. M. Hoyt, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2686.
- [103] I. Yavari, M. Adib, L. Hojabri, *Tetrahedron* **2002**, 58, 7213.
- [104] W.-N. Chou, M. Pomerantz, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 2762.
- [105] G. T. Gui, J. Zhou, *Chinese Chem. Lett.* **2005**, 16, 385.
- [106] F.-H. Hu, L.-S. Wang, S.-F. Coi, *J. Chem. Eng. Data* **2009**, 54, 1382.
- [107] Eicher, Hauptmann, *Heterocyclic Chemistry*. **2003**, 2. Auflage, 86.
- [108] G. Bähr, G. Schleitzer, *Chem. Ber.* **1955**, 88, 1771.
- [109] H. E. Simmons, D. C. Blomstrom, R. Vest, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 4746.
- [110] H. E. Simmons, D. C. Blomstrom, R. Vest, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 4756.
- [111] H. E. Simmons, D. C. Blomstrom, R. Vest, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 4772.
- [112] H. E. Simmons, D. C. Blomstrom, R. Vest, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 4782.
- [113] H. E., Simmons, R. D. Vest, O. W. Webster, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 5113.
- [114] *Du Pont de Nemours and Co. Patent: US3221024.* **1962**.
- [115] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3926.
- [116] A. Bernsdorf, H. Brand, R. Hellmann, M. Köckerling, A. Schulz, A. Villinger, K. Voss, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 8958.
- [117] Z. Tang, J. J. BelBruno, *Journal of Chemical Physics.* **2000**, 112, 9276.
- [118] Eicher, Hauptmann, *Wiley-VCH . Heterocyclic Chemistry*. **2003**, 2. Auflage, 86.
- [119] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, *Organometallics.* **2010**, 29, 2176.
- [120] M. Becker, A. Schulz, A. Villinger, K. Voss, *RSC Advances* **2011**, 1, 128.
- [121] C. Bergquist, B. M. Bridgewater, C. J. Harlan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10581.
- [122] A. R. Siedle, W. M. Laumann, *U. S. Patent No. 5, 296,433, March 22.* **1994**.
- [123] D. C. Bradley, A. D. Keefe, M. Motevalli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3931.
- [124] D. L. Fiacco, *J. Phys. Chem. A.* **2001**, 105, 484.
- [125] E. D. Glendening, *NBO Version 3.1.*
- [126] J. E. Carpenter, F. J. Weinhold, *Mol. Struct. (Theochem).* **1988**, 169, 41.
- [127] F. Weinhold, J. E. Carpenter, *The Structure Of Small Molecules And Ions. Plenum Press.* **1988**, 227.
- [128] F. Weinhold, C. Landis, *Valency And Bonding. Cambridge University Press.* **2005**.
- [129] P. Pyykko, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 12770.
- [130] Wiberg, Holleman, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie. 102. Aufl. Walter de Gruyter, Berlin.* **2007**, Anhang IV.
- [131] A. H. Cowley, *Chem. Commun.* **2001**, 2, 175.
- [132] M. Stender, A. D. Phillips, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 5314.
- [133] W. J. Evans, J. L. Shreeve, J. W. Ziller, *Acta Cryst.* **1996**, C52, 2571.
- [134] A. R. Siedle, *Organometallics.* **1993**, 12, 1491.
- [135] W. P. Schaefer, R. W. Quan, J. E. Bercaw, *Acta Cryst.* **1993**, C49, 878.
- [136] S. J. Retting, J. Trotter, *Can. J. Chem.* **1983**, 61, 2334.
- [137] W. Fraenk, *J. Fluorine Chem.* **2001**, 112, 73.
- [138] K. Ojima, Y. Nishihata, A. Sawada, *Acta Cryst.* **1995**, B51, 287.
- [139] A. Danopoulos, *Chem. Commun.* **1998**, 2529.

- [140] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97: Program For The Solution Of Crystal Structures*. **1997**.
- [141] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97: Program For The Refinement Of Crystal Structures*. **1997**.
- [142] G. M. Sheldrick *SADABS. Version 2*. **2004**.

## G Anhang

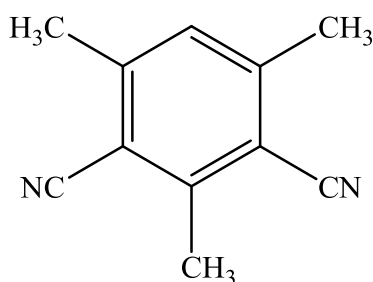
### 1 Beschreibung der Versuche

#### 1.1 Darstellung von 1,3,5-Tricyanobenzol ( $C_9H_3N_3$ ).



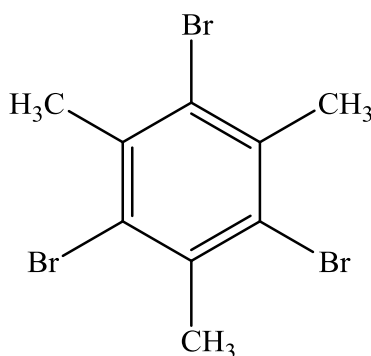
1,3,5-Tribrombenzol (1 g, 3.2 mmol, 1 equiv),  $K_4[Fe(CN)_6]$  (0.877 g, 2.4 mmol, 0.75 equiv),  $Na_2CO_3$  (0.339 g, 3.2 mmol, 1 equiv),  $Pd(OAc)_2$  (0.071 g, 0.32 mmol, 0.1 equiv) and dppf (0.355 g, 0.64 mmol, 0.2 equiv) werden in einen Rundkolben gegeben. Nach Zugabe von 10 mL *N*-Methyl-2-pyrrolidon wird der Kolben bei 120 °C für 10 h erhitzt. Zur Isolierung des Produktes wird das Lösungsmittel im Hochvakuum abdestilliert. Der Rückstand wird der Säulenchromatographie (Heptan-Essigester, v:v = 3:1) unterworfen. Es resultiert das farblose Produkt in einer Ausbeute von 0.32 g (62%), Smp: onset 239 °C; Zers: onset 372 °C (DSC).  $R_f = 0.37$  (Heptan-Essigester, v:v = 1:1).  $C_9H_3N_3$ : ber: C 70.59, H 1.97, N 27.44; gef: C 70.31, H 2.25, N 27.10.  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz, 25 °C):  $\delta = 8.16$  (s, CH, 3H).  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 75 MHz, 25 °C):  $\delta = 138.7$  (s, CH, 3C); 116.0 (s, CN 3C); 114.6 (s,  $C_{ipso}$ , 3C). IR (ATR,  $cm^{-1}$ ):  $\nu = 3083$  (s), 2249 (m), 1429 (s), 908 (s), 672 (s). MS  $m/z$  (%): 153 (100) [M], 126 (9) [M-HCN], 100 (6) [M-2CN], 75 (12) [M-3CN]. HRMS (ED): ber. für  $C_9H_3N_3$  153.03215, gef. 153.03232. Raman (1500 mW, 50 scans, 25 °C,  $cm^{-1}$ ):  $\nu = 3081$  (1), 2248 (10), 1594 (2), 1284 (1), 1001 (2).

#### 1.2 Darstellung von 1,3-Dicyanomesitylen ( $C_{11}H_{10}N_2$ ).



1,3,5-Tribrommesitylen (1 g, 2.8 mmol, 1 equiv),  $K_4[Fe(CN)_6]$  (0.774 g, 2.1 mmol, 0.75 equiv),  $Na_2CO_3$  (0.297 g, 2.8 mmol, 1 equiv),  $Pd(OAc)_2$  (0.063 g, 0.28 mmol, 0.1 equiv) und dppf (0.310 g, 0.56 mmol, 0.2 equiv) werden in einen Rundkolben gegeben. Nach Zugabe von 10 mL NMP wird der Kolben bei  $120^\circ C$  für 10 h erhitzt. Zur Isolierung des Produktes wird das Lösungsmittel im Hochvakuum abdestilliert. Der Rückstand wird der Säulenchromatographie (Heptan-Essigester, v:v = 3:1) unterworfen. Es resultiert das farblose Produkt in einer Ausbeute von 0.32 g (68%), Smp: onset  $137^\circ C$ ; Zer: onset  $300^\circ C$  (DSC).  $R_f = 0.28$  (Heptan-Essigester, v:v = 1:1).  $C_{11}H_{10}N_2$ : ber: C 77.62, H 5.92, N 16.46; gef: C 77.41, H 5.75, N 16.10.  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 250 MHz,  $25^\circ C$ ):  $\delta = 7.11$  (s, CH, 1H); 2.71 (s,  $CH_3$ , 3H); 2.54 (s,  $CH_3$ , 6H).  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 63 MHz,  $25^\circ C$ ):  $\delta = 146.4$  (s, C- $CH_3$ , 2C); 146.1 (s, C- $CH_3$ , 1C); 129.5 (s, CH, 1C); 115.7 (s, C-CN, 2C); 112.4 (s, C-CN, 2C); 21.2 (s,  $CH_3$ , 2C); 20.0 (s,  $CH_3$ , 1C). IR (ATR,  $cm^{-1}$ ):  $\nu = 2924$  (w), 2230 (m), 2221 (m), 1538 (m), 1435 (br), 1380 (s), 1350 (s), 1018 (w), 952 (vs), 628 (s), 544 (m). Raman (1500 mW, 50 scans,  $25^\circ C$ ,  $cm^{-1}$ ):  $\nu = 2927$  (4), 2231 (10), 2223 (10), 1569 (1), 1308 (2), 1267 (1), 578 (2), 475 (1). MS  $m/z$  (%): 170 (78) [M], 168 (30) [M-H], 155 (100) [M- $CH_3$ ], 140 (6) [M-2 $CH_3$ ]. HRMS (EI): ber.  $C_{11}H_{10}N_2$  170.08385, gef. 170.08331.

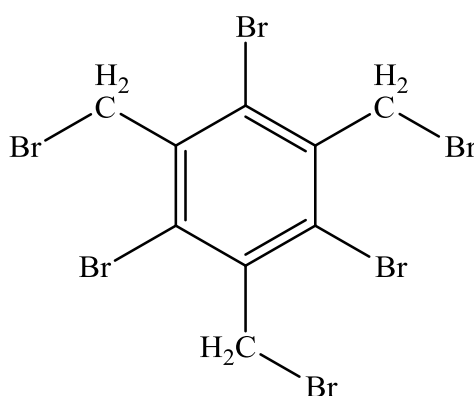
### 1.3 Darstellung von 1,3,5-Tribrommesitylen ( $C_9H_6Br_3$ ).



In einem 1-Liter-Dreihalskolben mit Aluminiumbromid (0,27 g, 0,001 mol) und Brom (96 g, 0,6 mol) wird tropfenweise Mesitylen (12 g, 0,1 mol) für 1,5 h bei  $0^\circ C$  dazugegeben. Die große Menge an entstehendem Bromwasserstoffgas wird in Waschflaschen geleitet und neutralisiert. Das Gemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und für 12 h gerührt. Nach Zugabe von 50 ml Wasser wird das Rohprodukt abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Chloroform umkristallisiert. Es ergeben sich farblosen feine Nadeln in einer Ausbeute von 23 g (65%). Smp:

onset 226 °C; Zer: 330 °C (DSC).  $C_9H_9Br_3$ : ber: C 30.29, H 2.54; gef: C 30.31, H 2.25.  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz, 25°C):  $\delta = 2.68$  (s,  $CH_3$ , 9H).  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 63 MHz, 25°C):  $\delta = 137.0$  (s,  $C_{quart}$ , 3C); 124.0 (s,  $C_{quart}$ , 3C); 26.3 (s,  $CH_3$ , 3C). IR (ATR,  $cm^{-1}$ ):  $\nu = 1539$  (w), 1375 (w), 1349 (m), 1269 (w), 1017 (w), 949 (s), 646 (s). Raman (400 mW, 1000 scans, 25°C,  $cm^{-1}$ ):  $\nu = 2924$  (7), 1543 (2), 1384 (3), 1301 (2), 1058 (1), 955 (1), 589 (6), 339 (1), 233 (10), 153 (5).

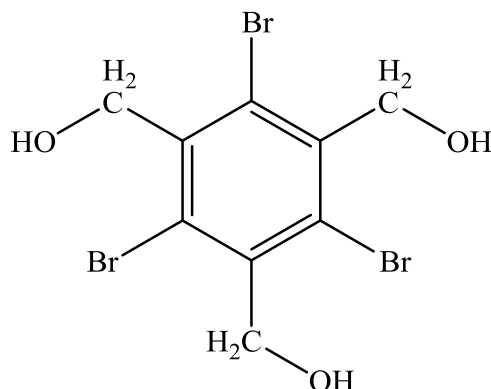
#### 1.4 Darstellung von 1,3,5-Tribromo-2,4,6-tris(bromomethyl)benzen ( $C_9H_6Br_6$ ).



1,3,5-Tribrommesitylen (35,7 g, 0,1 mol) und 150 ml 1,2-Dibrom-Ethan wird in einem 1-Liter-Kolben mit einem Rückflusskühler vorgelegt. Anschließend wird Brom (48 g, 0,3 mol) über einen Zeitraum von 30 min bei Raumtemperatur dazu getropft. Die Mischung wird unter Rückfluss für 20 h erhitzt. Bei Abkühlung des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur fällt das Produkt aus. Das Rohprodukt wird abfiltriert, mit einer kleinen Menge (10 ml) 1,2-Dibrom-Ethangewaschen und aus  $CHCl_3$  umkristallisiert. Es resultiert ein farbloses Pulver in einer Ausbeute von 56 g (96 %). Smp: onset 227 °C, Zer: 331 °C (DSC).  $C_9H_6Br_6$ : ber: C 18.21, H 1.02; gef: C 18.01, H 1.25.  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 250 MHz, 25°C):  $\delta = 4.94$  (s,  $CH_2$ , 6H).  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 63 MHz, 25°C):  $\delta = 138.3$  (s,  $C_{quart}$ , 3C); 125.1 (s,  $C_{quart}$ , 3C); 37.0 (s,  $CH_2$ , 3C). IR (ATR,  $cm^{-1}$ ):  $\nu = 1532$  (m), 1430 (m), 1368 (s), 1300 (w), 1213 (s), 962 (s), 971 (s), 864 (s), 737 (w), 686 (w), 649 (s), 614 (m), 595 (m), 536 (s). Raman (400 mW, 1034 scans, 25°C,  $cm^{-1}$ ):  $\nu = 3046$  (1), 2994 (5), 2923 (6), 1536 (7), 1432 (1), 1379 (3), 1301 (7), 1216 (7), 644 (2), 616 (3), 537 (7), 394 (1), 305 (1), 232 (10), 156 (4), 109 (2). MS  $m/z$  (%): 594 (0.2) [M], 514 (7) [M-Br], 435 (100) [M-2Br], 353 (20) [M-3Br].

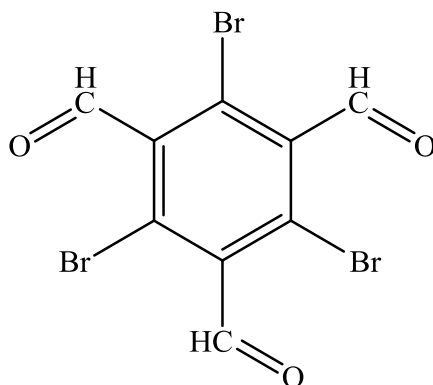


### 1.5 Darstellung von 1,3,5-Tribromo-2,4,6-tris(hydroxymethyl)benzen ( $C_9H_9Br_3O_3$ ).



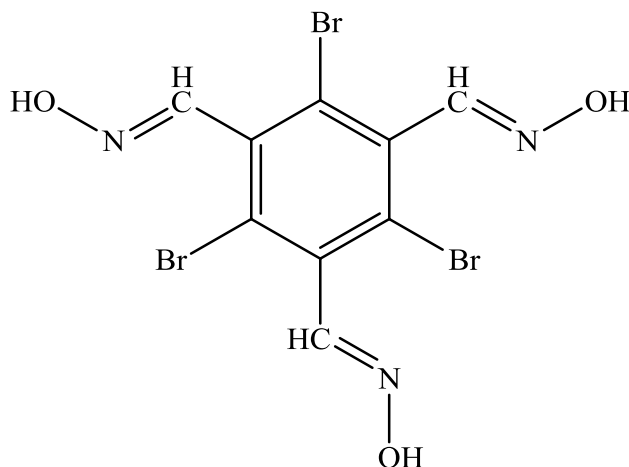
Zu 150 ml DMF werden 1,3,5-Tribromo-2,4,6-tris(bromomethyl)benzen (14.9 g, 0.025 mol) und KOAc (14.7 g, 0.150 mol) gegeben. Die Suspension wird unter Rühren für 20 h auf 80 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mit 100 ml Wasser versetzt und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen und mit  $Na_2SO_4$  getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel abdestilliert wurde, wird der farblose Rückstand mit einer wässrigen KOH-Lösung versetzt (14 g, 0.250 mol). Die Mischung wird unter Rühren für 20 h auf 90 °C erhitzt. Nachdem die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird sie mit Hilfe von halbkonzentrierter Salzsäure neutralisiert. Der farblose Feststoff wird abfiltriert und mit Wasser, Methanol und Diethylether gewaschen. Es resultiert ein farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 9.2 g (92 %). Smp: onset 262 °C; Zer: 314 °C (DSC).  $C_9H_9Br_3O_3$ : ber: C 26.70, H 2.24; gef: C 26.41, H 2.25.  $^1H$ -NMR (DMSO- $D_6$ , 250 MHz, 25 °C):  $\delta$  = 5.24 (t,  $^3J$  = 5.12 Hz, OH, 3H); 4.88 (d,  $^3J$  = 5.12 Hz,  $CH_2$ , 6H).  $^{13}C$ -NMR (DMSO- $D_6$ , 63 MHz, 25 °C):  $\delta$  = 139.6 (s,  $C_{quart}$ , 3C); 128.5 (s,  $C_{quart}$ , 3C); 65.4 (s,  $CH_2$ , 3C). IR (ATR,  $cm^{-1}$ ):  $\nu$  = 3153 (m), 1538 (m), 1369 (m), 1302 (w), 1219 (w), 1035 (s), 1020 (s), 1000 (s), 943 (s). Raman (400 mW, 1803 scans, 25 °C,  $cm^{-1}$ ):  $\nu$  = 2962 (1), 2905 (1), 1541 (4), 1484 (1), 1372 (1), 1285 (3), 1066 (1), 1040 (1), 571 (2), 412 (1), 233 (10), 155 (4). MS  $m/z$  (%): Isotopenmuster: 403 (100) [M], 405 (99) [M], 401 (29) [M]. HRMS (EI): berechnet für  $C_9H_9O_3^{79}Br_2^{81}Br_1$  403.80759, gefunden 403.80728.

## 1.6 Darstellung von 2,4,6-Tribromo-1,3,5-benzentricarbaldehyd (C<sub>9</sub>H<sub>3</sub>Br<sub>3</sub>O<sub>3</sub>).

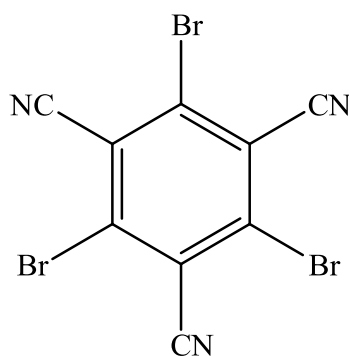


Zu einer Lösung von 1,3,5-Tribromo-2,4,6-tris(hydroxymethyl)benzen (4 g, 10 mmol) in 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO) (48 mg, 0.3 mmol) und KBr (360 mg, 3 mmol) in 5 ml Wasser gegeben. Zu diesem 2-Phasensystem wird NaOCl (2.2 g, 30 mmol) in Wasser bei 0 °C innerhalb von 30 min zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und für 3 Tage gerührt. Durch Filtration lässt sich nicht umgesetztes Edukt zurückgewinnen. Das Filtrat wird mit Dichlormethan versetzt und extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert. Das Rohprodukt wird zur Reinigung aus Ethanol umkristallisiert. Es resultiert eine Ausbeute von 0.8 g (20 %). Smp: onset 245 °C; Zer: 285 °C (DSC). C<sub>9</sub>H<sub>3</sub>Br<sub>3</sub>O<sub>3</sub>: ber: C 27.10; H 0.76; gef: C 27.48; H 0.87. <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>, 300 MHz, 25°C): δ = 10.07 (s, CHO, 3H). <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>, 63 MHz, 25°C): δ = 192.9 (s, CHO, 3C), 136.7 (s, C<sub>quart</sub>, 3C), 123.4 (s, C<sub>quart</sub>, 3C). IR (ATR, cm<sup>-1</sup>): ν = 2890 (w), 1696 (vs), 1525 (s), 1332 (w), 1261 (w), 987 (m), 940 (s), 799 (m). Raman (400 mW, 1000 scans, 25°C, cm<sup>-1</sup>): ν = 2920 (3), 1703 (9), 1531 (5), 1378 (1), 1277 (2), 546 (1), 234 (10), 153 (2).

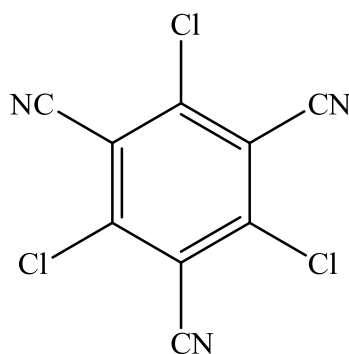
### 1.7 Darstellung von 2,4,6-Tribromo-1,3,5-tris(hydroxyiminomethyl)benzen ( $C_9H_6Br_3N_3O_3$ ).



Zu einer Lösung von 2,4,6-Tribromo-1,3,5-benzenetricarbaldehyd (4 g, 10 mmol) in 50 ml EtOH wird NaOAc (4.9 g, 60 mmol) und Hydroxylaminhydrochlorid (4.2 g, 60 mmol) gegeben. Das Gemisch wird für 2 h auf 60 °C erhitzt. Nachdem das Reaktionsgemisch abgekühlt ist, wird es in Eiswasser gegossen. Das Rohprodukt wird filtriert, mit EtOH gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es resultiert eine Ausbeute von 3 g (69 %). Smp: onset 150 °C; Zer: 229 °C (DSC).  $C_9H_6Br_3N_3O_3$ : ber: C 24.35, H 1.36, N 9.47; gef: C 24.10, H 1.65, N 8.39.  $^1H$ -NMR (DMSO- $D_6$ , 250 MHz, 25°C):  $\delta$  = 11.79 (s, HCN, 3H), 8.07 (s, OH, 3H).  $^{13}C$ -NMR (DMSO- $D_6$ , 63 MHz, 25°C):  $\delta$  = 147.5 (s, HCN, 3C), 134.7 (s,  $C_{quart}$ , 3C), 125.6 (s,  $C_{quart}$ , 3C). IR (ATR,  $cm^{-1}$ ):  $\nu$  = 3270 (br), 1610 (w), 1530 (w), 1441 (w), 1291 (w), 1265 (w), 1026 (m), 973 (s), 914 (s), 661 (m), 563 (w), 545 (w). Raman (400 mW, 1000 scans, 25°C,  $cm^{-1}$ ):  $\nu$  = 2928 (1), 2236 (10), 1537 (2), 1294 (3), 524 (1), 295 (1), 240 (1), 156 (2).

**1.8 Darstellung von 1,3,5-Tribromo-2,4,6-tricyanobenzen ( $C_9Br_3N_3$ ).**

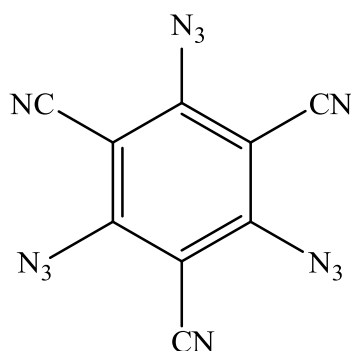
Eine Lösung von 2,4,6-Tribromo-1,3,5-tris(hydroxyiminomethyl)benzen (5 g, 11 mmol) in 50 ml Essigsäureanhydrid wird für 6 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert. Das braune Rohprodukt wird aus Benzen umkristallisiert und ergibt einen farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 2.7 g (62%). Smp: onset 359 °C (nach Schmelzen Zersetzung).  $C_9Br_3N_3$ : ber: C 27.73, N 10.78; gef: C 27.30, N 10.39.  $^{13}C$ -NMR (DMSO- $D_6$ , 63 MHz, 25°C):  $\delta$  = 136.0 s,  $C_{\text{quart.}}$ , 3C), 117.0 (s,  $C_{\text{quart.}}$ , 3C), 115.0 (s,  $C_{\text{quart.}}$ , 3C). IR (ATR,  $cm^{-1}$ ):  $\nu$  = 2232 (w), 1532 (s), 1353 (s), 1137 (m), 1011 (m), 969 (m), 678 (s). MS  $m/z$  (%): Isotopenmuster: 389 (100) [M], 391 (97) [M], 387 (32) [M]. HRMS (EI): berechnet für  $C_9N_3^{79}Br_2^{81}Br_1$  388.76164, gefunden 388.76152.

**1.9 Darstellung von 1,3,5-Trichloro-2,4,6-tricyanobenzen ( $C_9Cl_3N_3$ ).**

Entsprechend der Literatur. <sup>(1), (2)</sup>

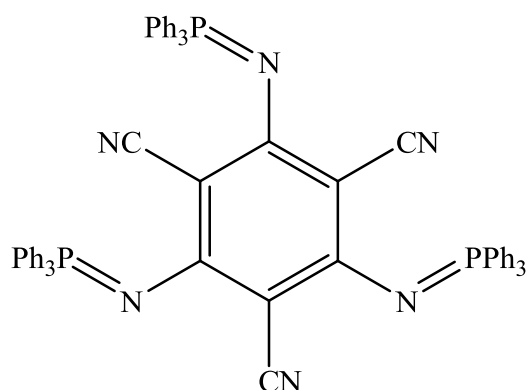
Smp: 318.8 °C; Zer: 374.8 °C (DSC).  $C_9Cl_3N_3$ : ber: C 42.15; N 16.38; gef: C 42.35, N 15.68.  $^{13}C$ -NMR (Aceton- $D_6$ , 63 MHz, 25°C):  $\delta$  = 146.4 (s,  $C_{\text{quart.}}$ , 3C); 117.2 (s,  $C_{\text{quart.}}$ , 3C); 112.0 (s,  $C_{\text{quart.}}$ , 3C). IR (ATR,  $cm^{-1}$ ):  $\nu$  = 2239 (w), 1547 (vs), 1396 (m), 1377 (s), 988 (m), 763 (s). Raman (400 mW, 1500 scans, 25°C,  $cm^{-1}$ ):  $\nu$  = 2245 (10), 1551 (3), 1298 (2), 388 (1), 342 (1), 139 (1).

### 1.10 Darstellung von 1,3,5-Triazido-2,4,6-tricyanobenzen ( $C_9N_{12}$ ).



1,3,5-Trichloro-2,4,6-tricyanobenzen (255 mg, 1 mmol) bzw. 1,3,5-Tribromo-2,4,6-tricyanobenzen (387 mg, 1 mmol) und Natriumazid (215 mg, 3.3 mmol) werden in 25 ml Acetonitril 1 h unter Rückfluss erhitzt. Dabei ist eine Farbänderung von gelb nach orange-braun zu verzeichnen. Die noch heiße Suspension wird filtriert und so von dem ausfallenden NaCl- bzw. NaBr-Niederschlag befreit. Im Kühlschrank (5 °C) fallen braune Nadeln aus. Das Produkt wird filtriert und im Hochvakuum getrocknet. Es resultiert eine Ausbeute von 235 mg (78%; Edukt: 1,3,5-Trichloro-2,4,6-tricyanobenzen) bzw. 256 mg (85%; Edukt: 1,3,5-Tribromo-2,4,6-tricyanobenzen). Zer: 161 °C (DSC).  $C_9N_{12}$ : ber: C 39.14; N 60.86; gef: C 39.09, N 60.91.  $^{13}C$  NMR (Aceton- $D_6$ , 75 MHz, 25°C):  $\delta$  = 149.7 (s,  $C_{\text{quart}}$ , 3C); 110.2 (s,  $C_{\text{quart}}$ , 3C); 95.6 (s,  $C_{\text{quart}}$ , 3C). IR (ATR,  $cm^{-1}$ ):  $\nu$  = 2228 (w), 2114 (br), 1547 (s), 1404 (s), 1267 (s), 873 (m), 758 (w), 626 (w). Raman (200 mW, 1500 scans, 25°C,  $cm^{-1}$ ):  $\nu$  = 2234 (10), 2128 (1), 1552 (4), 1408 (3), 1296 (2).

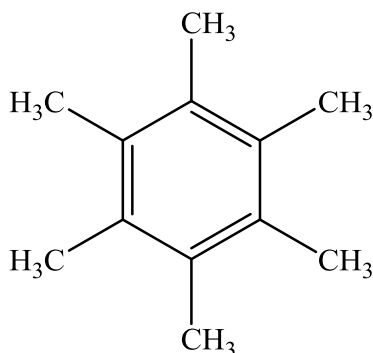
### 1.11 Darstellung von 1,3,5-Triacyano-2,4,6-tris[(triphenylphosphin)imino]benzen ( $C_{63}H_{45}N_6P_3$ ).



1,3,5-Triazido-2,4,6-tricyanobenzen (276 mg, 1 mmol) und Triphenylphosphan (787 mg, 3 mmol) werden in 50 ml Dichlormethan gelöst und 1 h unter Rückfluss erhitzt. Dabei ist eine Farbänderung von gelb nach orange-braun zu verzeichnen. Die Lösung wird eingeeengt und im Kühlschrank (5 °C) zur Auskristallisation gebracht. Die Kristalle werden abfiltriert und im

Hochvakuum getrocknet. Es resultiert eine Ausbeute von 800 mg (82%). Smp: onset 255 °C; Zer: 411 °C (DSC).  $C_{63}H_{45}N_6P_3$ : ber: C 77.29; H 4.63, N 8.58; gef: C 76.91, H 5.05, N 7.23.  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz, 25°C):  $\delta = 7.59-7.24$  (m, CH, 45H).  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 75 MHz, 25°C):  $\delta = 160.5$  (s,  $C_{quart}$ , 3C); 132.7 (s,  $C_{ipso}$ , 9C); 131.9 (s,  $C_{ortho}$ , 18C); 130.5 (s,  $C_{para}$ , 9C); 127.2 (s,  $C_{meta}$ , 18C); 119.7 (s,  $C_{quart}$ , 3C); 97.5 (s,  $C_{quart}$ , 3C).  $^{31}P$ -NMR ( $CDCl_3$ , 121 MHz, 25°C):  $\delta = 4.66$  (s, 3P). IR (ATR,  $cm^{-1}$ ):  $\nu = 3056$  (w), 2195 (m), 1574 (w), 1481 (m), 1454 (m), 1429 (s), 1285 (m), 1263 (m), 1182 (w), 1159 (w), 1103 (s), 1071 (w), 1026 (w), 997 (w), 959 (m), 894 (w), 847 (w), 804 (m), 743 (m), 712 (s), 689 (vs). Raman (500 mW, 1000 scans, 25°C,  $cm^{-1}$ ):  $\nu = 3061$  (4), 2203 (10), 1589 (4), 1486 (4), 1436 (2), 1277 (2), 1163 (1), 1116 (3), 1028 (4), 1001 (7), 688 (1), 617 (1), 461 (1), 250 (2).

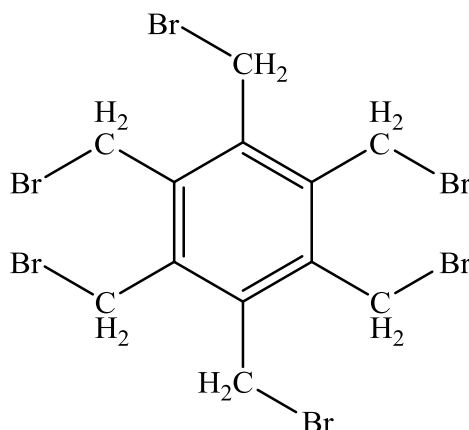
### 1.12 Darstellung von Hexamethylbenzen ( $C_{12}H_{18}$ ).



Ein mit Aluminiumoxid beschicktes Quarzrohr wird in einem etwa 30 cm langen elektrischen Ofen auf 400 °C erhitzt. Das eine Ende des Rohres ist mit einer gekühlten Vorlage verbunden, am anderen Ende befindet sich ein Kolben mit Tropftrichter. Der Kolben wird auf ca. 100 °C geheizt und das Gemisch aus äquimolaren Mengen Aceton und Methanol wird langsam in den Kolben getropft, was sofortiges Verdampfen des Gemisches zur Folge hat. Der Zufluss sollte so reguliert werden, dass sich keine Flüssigkeit im Kolben befindet. Die Dämpfe streichen über das Aluminiumoxid und werden dann in der Vorlage kondensiert. Das Kondensat besteht aus zwei Schichten, einer unteren wässrigen und einer braunen öligen. Außerdem scheiden sich im Ansatzrohr der Vorlage und im Destillat Kristalle ab. Das schon auskristallisierte Produkt kann einfach entnommen werden. Durch Entfernung von niedrig siedenden Anteilen aus dem Destillat und Ausfrieren des Rückstandes kann weiteres Produkt erhalten werden. Umkristallisation aus siedendem Ethanol ergibt farblose Kristalle. Ausbeute: 41 %. Smp: onset: 160.7 °C; Zer: 280 °C (DSC).  $C_{12}H_{18}$ : ber: C 88.82, H 11.18; gef: C 88.53, H 11.47.  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz, 25°C):  $\delta = 2.31$  (s,  $CH_3$ , 18H).  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 75 MHz, 25°C):  $\delta = 132.0$  (s,  $C_{quart}$ , 6C); 16.8 (s,  $CH_3$ , 6C). IR (ATR,  $cm^{-1}$ ):  $\nu = 2915$  (br), 2867 (s), 1445 (s),

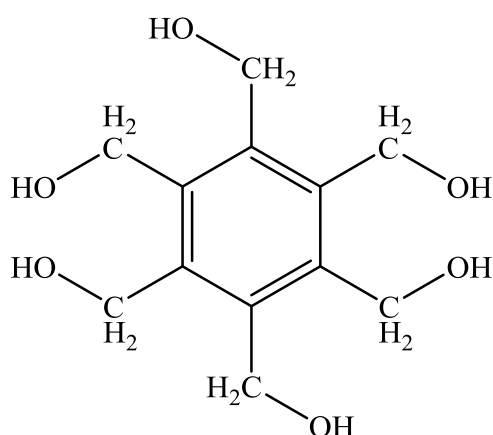
1377 (m), 1056 (s), 993 (m), 860 (w), 794 (w). Raman (250 mW, 1000 scans, 25°C, cm<sup>-1</sup>):  
ν = 2910 (10), 1556 (3), 1395 (4), 1366 (2), 1298 (5), 558 (8), 453 (2), 363 (1), 116 (4).

### 1.13 Darstellung von Hexakis(bromomethyl)benzen (C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>).



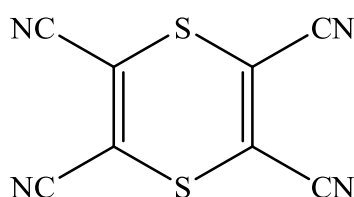
In einem Dreihalskolben mit Magnetrührwerk, Rückflusskühler und Tropftrichter wird Hexamethylbenzen (10.0 g, 0.06 mol) in ca. 150 ml 1,2-Dibrom-Ethangelöst. Zu der Lösung wird innerhalb von 30 Minuten Brom (78.9 g, 0.48 mol) getropft. Nach erfolgter Zugabe wird die Lösung 20 h zum Sieden erhitzt. Die entstehenden HBr-Dämpfe werden in eine mit Wasser gefüllten Waschflasche geleitet und neutralisiert. Beim Erkalten scheidet sich ein brauner Niederschlag ab. Das Rohprodukt wird abfiltriert und in siedendem 1,2-Dibrom-Ethanumkristallisiert. Es resultiert ein farbloses Pulver. Es resultiert eine Ausbeute von 34.8 g (92 %). Smp: onset 300 °C; Zer: 332 °C (DSC). C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>6</sub>: ber: C 22.67, H 1.90; gef: C 22.74, H 1.70. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz, 25°C): δ = 4.87 (s, CH<sub>2</sub>, 12H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 63 MHz, 25°C): δ = 137.8 (s, C<sub>quart</sub>, 6C), 33.4 (s, CH<sub>2</sub>, 6C). IR (ATR, cm<sup>-1</sup>): ν = 3030 (w), 2909 (w), 1487 (m), 1444 (m), 1216 (m), 1188 (s), 1132 (m), 794 (s), 719 (s), 648 (m), 596 (vs). Raman (250 mW, 800 scans, 25°C, cm<sup>-1</sup>): ν = 2910 (10), 1573 (3), 1309 (4), 1214 (2), 1204 (5), 1050 (8), 629 (2), 616 (1), 551 (4), 517 (2), 342 (2), 140 (2).

### 1.14 Darstellung von Hexakis(hydroxymethyl)benzen ( $C_{12}H_{18}O_6$ ).



Zu 100 ml DMF werden Hexakis(bromomethyl)benzen (10 g, 0.016 mol) und KOAc (18.8 g, 0.192 mol) gegeben. Die Suspension wird 18 h bei 80 °C gerührt. Im Reaktionsverlauf fällt KBr als farbloser Niederschlag aus. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch mit 50 ml Wasser versetzt, wobei das Rohprodukt ausfällt. Das Gemisch wird mit 50 ml Dichlormethan versetzt und ausgeschüttelt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird zweimal mit 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden 3 mal mit 50 ml Wasser gewaschen und über  $Na_2SO_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert. Der farblose Rückstand wird mit KOH (10.8 g, 0.192 mol) in 80 ml Wasser versetzt. Das Gemisch wird 24 h bei 90 °C gerührt. Nach dem Erkalten wird die stark basische Lösung mit halbkonzentrierter Salzsäure neutralisiert. Das ausfallende Produkt wird abgesaugt und mit wenig Methanol/Diethylether gewaschen. Es resultiert ein farbloser feinkristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 3.9 g (94 %). Smp: onset 236 °C (zersetzt sich mit dem Schmelzen).  $C_{12}H_{18}O_6$ : ber: C 55.81, H 7.02; gef: C 55.47, H 7.09.  $^1H$ -NMR (DMSO- $D_6$ , 300 MHz, 25°C):  $\delta$  = 4.87 (s, OH, 6H); 4.69 (s,  $CH_2$ , 12H).  $^{13}C$ -NMR (DMSO- $D_6$ , 75 MHz, 25°C):  $\delta$  = 139.2 (s,  $C_{quart.}$ , 6C); 57,0 (s,  $CH_2$ , 6C). IR (ATR,  $cm^{-1}$ ):  $\nu$  = 3263 (br), 3008 (s), 2932 (s), 1565 (m), 1408 (m), 1329 (m); 1216 (w), 1158 (w), 1048 (m), 1025 (s), 979 (vs), 719 (m), 606 (m). Raman (250 mW, 1000 scans, 25°C,  $cm^{-1}$ ):  $\nu$  = 3010 (1), 2984 (2), 2945 (6), 2907 (4), 1575 (9), 1528 (2), 1462 (1), 1383 (2), 1289 (9), 1061 (3), 1012 (10), 699 (1), 561 (1), 438 (6), 398 (3), 129 (2).

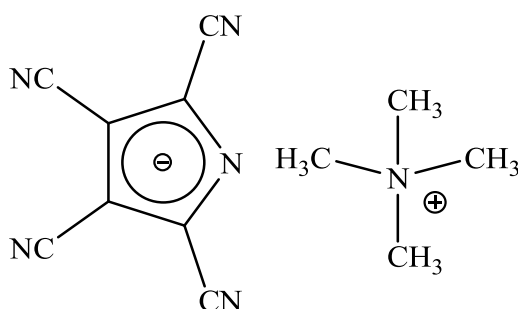
### 1.15 Darstellung von Tetracyano-1,4-dithiin ( $C_8N_4S_2$ ).





CS<sub>2</sub> (76.1 g, 1 mol) wird innerhalb einer Stunde zu einer kräftig rührenden Lösung NaCN (49.0 g, 1 mol) in DMF (300 ml) getropft. Es wird solange gerührt bis Kristallisation einsetzt. Der Feststoff wird mit *ca.* 2,5 l Wasser versetzt und über Nacht stehen gelassen. Die gelbe Lösung wird zur Befreiung vom entstandenen kristallinen Schwefel filtriert. Ammoniumperoxidisulfat (228.0 g, 1 mol) wird in Wasser (500 ml) gelöst und innerhalb einer Stunde zu der Lösung getropft. Nach beendeter Zugabe wird noch weitere 10 Minuten gerührt bis anschließend der ausgefallene Feststoff abfiltriert wird. Das Gewicht des auf diese Weise synthetisierten Rohmaterials beträgt 45-50 g (80-90 %) und enthält normalerweise *ca.* 5 Gew.% Schwefel. Zur Reinigung wird der Rückstand einer Säulenchromatografie unterzogen. Ethylacetat/Heptan (v:v = 3:1). Die reinen Fraktionen werden gesammelt und das Lösungsmittel wird abdestilliert. Die Ausbeute beträgt 34-39 g (60-70 %). Smp: onset: 175.6 °C, Zer: 257 °C (DSC). C<sub>8</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>: ber: C 44.43, N 25.91, S 29.66; gef: C 44.67, N 25.53, S 29.11. <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>, 63 MHz, 25°C): δ = 125.4 (s, CN, 4C); 112.4 (s, C<sub>quart</sub>, 4C). IR (ATR, cm<sup>-1</sup>): ν = 2921 (m), 2852 (s), 2226 (m), 2212 (s), 1532 (m), 1486 (s), 1463 (s), 1455 (s), 1306 (s), 1160 (m), 1148 (m), 1122 (w), 1927 (w), 997 (w), 926 (w), 869 (w), 825 (w), 805 (s), 677 (w), 623 (m), 582 (s), 561 (s). Raman (50 mW, 1500 scans, 25°C, cm<sup>-1</sup>): ν = 2283 (1), 2218 (10), 2185 (3), 1560 (4), 620 (1), 472 (1), 349 (1). MS *m/z* (%): 216 (100) [M], 184 (11) [M-S], 70 (34) [M-(NC-C-S)], 32 (31) [S].

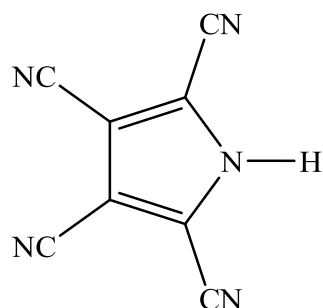
### 1.16 Darstellung von Tetramethylammonium-tetracyanopyrrolid (C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>6</sub>).



Tetracyano-1,4-dithiin (10.8 g, 0.05 mol), Natriumazid (3.25 g, 0.05 mol) und 200 ml Ethanol werden für 8 Stunden gerührt. Dabei ist eine langsame Stickstoffentweichung zu erkennen. Die dunkel rote Reaktionslösung wird mittels Vakuumdestillation vom Lösungsmittel befreit. Nach Zugabe von Wasser (200 ml) wird das Reaktionsgemisch filtriert, um ausgefallenen Schwefel zu entfernen. Das Filtrat wird unter Eiskühlung mit 11 g Tetramethylammoniumchlorid versetzt. Rotbraunes Tetramethylammonium-tetracyanopyrrolid wird abfiltriert, mit Wasser

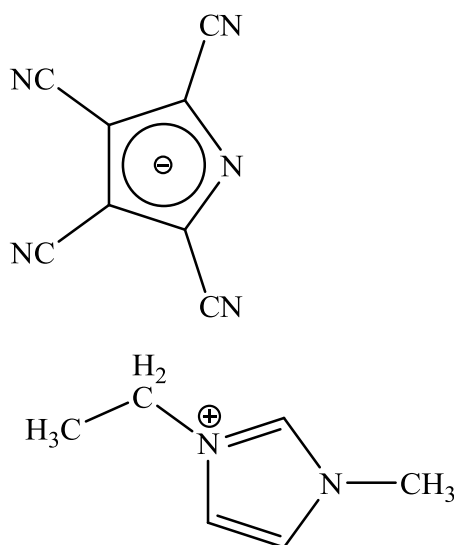
gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es resultiert eine Ausbeute von 3.8 g (62.5 %). Smp: onset: 118.7 °C, Zer: 423 °C (DSC).  $C_{12}H_{12}N_6$ : ber: C 59.99, H 5.03, N 34.98 gef: C 59.11, H 5.01, N 34.13.  $^1H$ -NMR (DMSO- $D_6$ , 300 MHz, 25°C):  $\delta$  = 3.09 (s,  $CH_3$ , 12H).  $^{13}C$ -NMR (DMSO- $D_6$ , 75 MHz, 25°C):  $\delta$  = 119.8 (s,  $C_{quart}$ , 2C); 114.5 (s,  $C_{quart}$ , 2C); 112.5 (s,  $C_{quart}$ , 2C); 102.0 (s,  $C_{quart}$ , 2C); 54.4 (s,  $CH_3$ , 4C). IR (ATR,  $cm^{-1}$ ):  $\nu$  = 3039 (w), 2220 (s), 1485 (s), 1475 (s), 1415 (m), 1372 (w), 1132 (w), 1074 (m), 948 (s), 677 (w). Raman (10 mW, 1000 scans, 25°C,  $cm^{-1}$ ):  $\nu$  = 2483 (10), 2220 (1), 2137 (2), 2061 (2), 2044 (1).

### 1.17 Darstellung von Tetracyanopyrrol ( $C_8HN_5$ ).



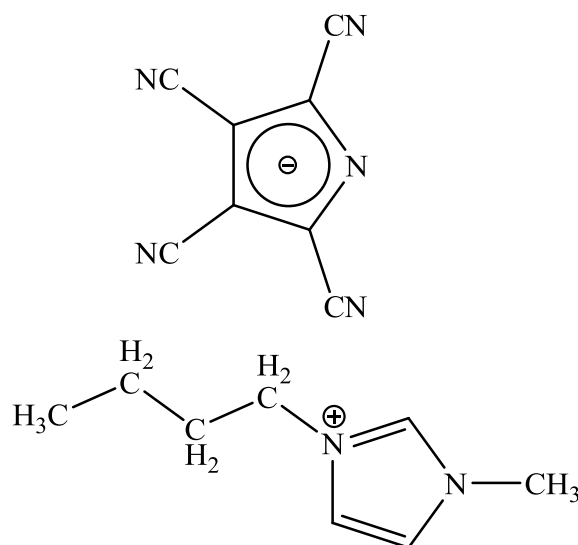
Eine Säule wird mit 200 g AMBERLYST 15 Ionenaustauscherharz beschickt. Die Säule wird nacheinander mit 10 mol% HCl, deionisiertes Wasser, Aceton und Acetonitril gewaschen. Eine Lösung von Tetramethylammonium-tetracyanopyrrolid (2.4 g, 0.01 mol) in 25 mL Acetonitril wird langsam auf die Säule gegeben. Das freie Pyrrol wird mit Acetonitril eluiert, und mittels Destillation vom Lösungsmittel befreit. Zur Reinigung wird der Rückstand einer Säulenchromatografie unterzogen (Ethylacetat/Heptan  $v:v = 3:1$ ). Die reinen Fraktionen werden gesammelt und das Lösungsmittel wird abdestilliert. Es resultiert eine Ausbeute von 0.9 g (54 %). Zer: 202 °C (DSC).  $C_8HN_5 \cdot 2H_2O$ : ber: C 47.30, H 2.28, N 34.47; gef: C 47.08, H 2.69, N 34.33.  $^1H$ -NMR ( $CD_3CN$ , 250 MHz, 25°C):  $\delta$  = 11.09 (s, NH, 1H).  $^{13}C$ -NMR ( $CD_3CN$ , 63 MHz, 25°C):  $\delta$  = 113.5 (s,  $C_{quart}$ , 2C); 110.1 (s,  $C_{quart}$ , 2C); 109.0 (s,  $C_{quart}$ , 2C); 107.0 (s,  $C_{quart}$ , 2C). IR (ATR,  $cm^{-1}$ ):  $\nu$  = 3572 (m), 3501 (m), 3161 (w), 3047 (w), 2939 (w), 2796 (w), 2700 (m), 2557 (w), 2251 (s), 2241 (s), 1610 (m), 1493 (w), 1462 (m), 1443 (m), 1285 (m), 1083 (m), 893 (s), 673 (m). Raman (500 mW, 1000 scans, 25°C,  $cm^{-1}$ ):  $\nu$  = 2256 (10), 1491 (4), 1445 (5), 1351 (1), 1068 (1), 674 (1), 520 (1). MS  $m/z$  (%): 167 (100) [M]. HRMS (EI): berechnet für  $C_8HN_5$  167.02265, gefunden 167.02256.

### 1.18 Darstellung von 1-Ethyl-3-methyl-tetracyanopyrrolid ( $C_{14}H_{11}N_7$ ).

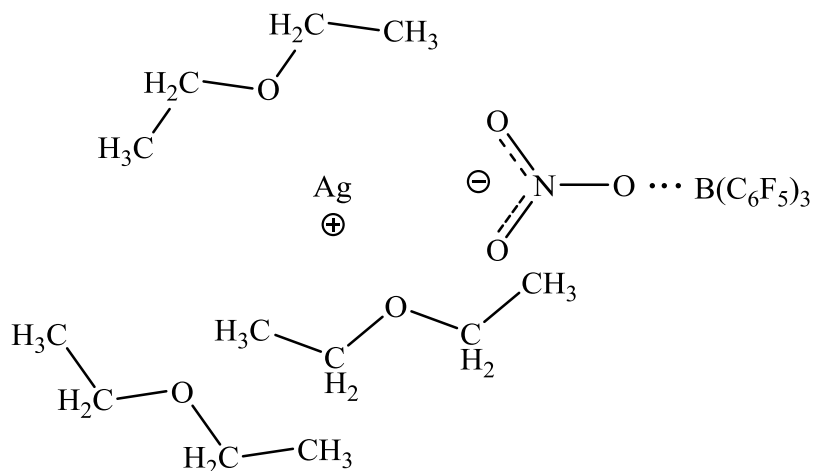


Zu einer Lösung aus Tetramethylammonium-tetracyanopyrrolid (2.4 g, 10 mmol) in einem Lösungsmittelgemisch aus Wasser / Aceton wird  $AgNO_3$  (2.2 g, 13 mmol) in Wasser gegeben. Das entstehende braune Silbersalz wird 2 h gerührt, abfiltriert und solange mit Wasser gewaschen bis keine Silber-Ionen mehr nachweisbar sind. Das Silbersalz wird in 30 ml Wasser suspendiert und 1-Ethyl-3-methylimidazoliumiodid (1.9 g, 8 mmol) in 20 ml Wasser wird dazugegeben. Nachdem die Suspension 7 d gerührt wurde, wird das Reaktionsgemisch filtriert. Dem Filtrat wird durch Vakuumdestillation das Lösungsmittel entzogen. Es resultiert die ionischen Flüssigkeit in einer Ausbeute von 1.7 g (61 %). Smp: 29.8 °C, Zer: 230.4 °C (DSC).  $C_{14}H_{11}N_7 \cdot 2.5H_2O$ : ber: C 52.17, H 5.00, N 30.42; gef: C 51.99, H 4.25, N 30.91.  $^1H$ -NMR (DMSO- $D_6$ , 300 MHz, 25°C):  $\delta$  = 9.23 (s, NCHN, 1H); 7.77 (s, NCHCHN, 1H); 7.69 (s, NCHCHN, 1H); 4.20 (q, CH<sub>2</sub>, 2H,  $^3J_{CH_2CH_3}$  = 7.4 Hz); 3.85 (s, NCH<sub>3</sub>, 3H); 1.41 (t, CH<sub>3</sub>, 3H,  $^3J_{CH_2CH_3}$  = 7.4 Hz).  $^{13}C$ -NMR (DMSO- $D_6$ , 75 MHz, 25°C):  $\delta$  = 136.5 (s, NCHN, 1C); 123.6 (s, NCHCHN, 1C); 122.0 (s, NCHCHN, 1C); 119.8 (s, C<sub>quart</sub>, 2C); 114.6 (s, C<sub>quart</sub>, 2C); 112.5 (s, C<sub>quart</sub>, 2C); 102.5 (s, C<sub>quart</sub>, 2C); 44.2 (s, CH<sub>2</sub>, 1C); 35.7 (s, NCH<sub>3</sub>, 1C); 15.1 (s, CH<sub>3</sub>, 1C). IR (ATR,  $cm^{-1}$ ):  $\nu$  = 3414 (br), 3152 (w), 3121 (w), 2994 (w), 2755 (w), 2714 (w), 2225 (s), 2217 (s), 1598 (w), 1572 (m), 1471 (m), 1450 (m), 1347 (s), 1328 (s), 1167 (vs), 1076 (m), 1028 (w), 962 (w), 826 (s), 739 (s), 709 (w), 675 (w), 631 (m), 616 (vs). Raman (500 mW, 1000 scans, 25°C,  $cm^{-1}$ ):  $\nu$  = 2230 (10), 1473 (1), 1414 (2), 1309 (2).

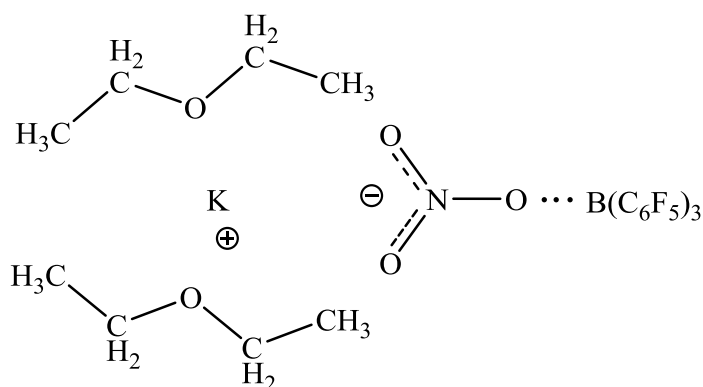
### 1.19 Darstellung von 1-Butyl-3-methyl-tetracyanopyrrolid ( $C_{16}H_{15}N_7$ ).



Zu einer Lösung aus Tetramethylammonium-tetracyanopyrrolid (2.4 g, 10 mmol) in einem Lösungsmittelgemisch aus Wasser / Aceton wird  $AgNO_3$  (2.2 g, 13 mmol) in Wasser gegeben. Das entstehende braune Silbersalz wird 2 h gerührt, abfiltriert und solange mit Wasser gewaschen bis keine Silber-Ionen mehr nachweisbar sind. Das Silbersalz wird in 30 ml Wasser suspendiert und 1-Butyl-3-methylimidazoliumiodid (2.99 g, 8 mmol) in 20 ml Wasser wird dazugegeben. Nachdem die Suspension 7 d gerührt wurde, wird das Reaktionsgemisch filtriert. Dem Filtrat wird durch Vakuumdestillation das Lösungsmittel entzogen. Es resultiert die ionischen Flüssigkeit in einer Ausbeute von 1.8 g (58 %). Smp:  $-5.7^\circ C$ , Zer:  $220.7^\circ C$  (DSC).  $C_{16}H_{15}N_7 \cdot 2.5H_2O$ : ber: C 54.85, H 5.75, N 27.98; gef: C 54.99, H 5.25, N 27.41.  $^1H$ -NMR (DMSO- $D_6$ , 300 MHz,  $25^\circ C$ ):  $\delta = 7.55$  (s, NCHN, 1H); 7.09 (s, NCHCHN, 1H); 6.87 (s, NCHCHN, 1H); 4.16 (t,  $CH_2$ , 2H,  $^3J_{NCH_2CH_2} = 7.2$  Hz); 3.64 (s,  $NCH_3$ , 3H); 1.82-1.69 (m,  $CH_2$ , 5H,  $^3J_{NCH_2CH_2CH_2} = 7.2$  Hz); 1.32-1.18 (m,  $CH_2$ , 6H,  $^3J_{NCH_2CH_2CH_2CH_3} = 7.2$  Hz); 0.89 (t,  $CH_3$ , 3H,  $^3J_{CH_2CH_3} = 7.4$  Hz).  $^{13}C$ -NMR (DMSO- $D_6$ , 300 MHz,  $25^\circ C$ ):  $\delta = 136.6$  (s, NCHN, 1C); 123.6 (s, NCHCHN, 1C); 122.3 (s, NCHCHN, 1C); 119.8 (s,  $C_{quart}$ , 2C); 114.6 (s,  $C_{quart}$ , 2C); 112.5 (s,  $C_{quart}$ , 2C); 102.0 (s,  $C_{quart}$ , 2C); 48.5 (s,  $NCH_2$ , 1C); 35.7 (s,  $NCH_3$ , 1C); 31.4 (s,  $NCH_2CH_2$ , 1C); 18.8 (s,  $NCH_2CH_2CH_2$ , 1C); 13.2 (s,  $NCH_2CH_2CH_2CH_3$ , 1C).

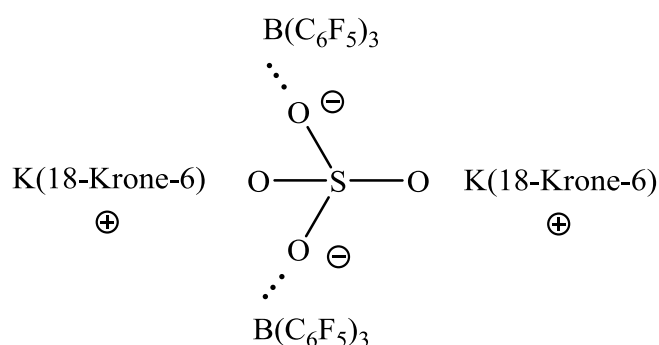
1.20 Darstellung von  $[\text{Ag}(\text{Et}_2\text{O})_3]^+[\text{NO}_3 \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ .

Zu einer Lösung von  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (2.04 g, 4 mmol, 4 equiv) in 40 ml Diethylether wird  $\text{AgNO}_3$  (170 mg, 1 mmol, 1 equiv) bei Raumtemperatur gegeben. Es wird solange gerührt bis eine klare Lösung entsteht. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Hochvakuum werden 60 ml *n*-Hexan zur Entfernung des überschüssigen  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  zugegeben und 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Absetzen des Niederschlages wird das überstehende *n*-Hexan mit einer Spritze abgezogen und verworfen. Der Vorgang wird ein weiteres Mal wiederholt. Durch Umkristallisation aus Diethylether erhält man farblose Kristalle. Ausbeute: 440 mg (65%). Zers: 76.3 °C (DSC).  $\text{C}_{18}\text{AgBF}_{15}\text{NO}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (756.0): ber: C 34.95, H 1.33, N 1.85; gef: C 34.90, H 1.66, N 1.84.  $^{11}\text{B}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 96 MHz, 25 °C):  $\delta = 0.23$  (s).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 75 MHz, 25 °C):  $\delta = 148.3$  (d, *o*-C, 2C,  $^1J_{\text{CF}} = 241.8$  Hz); 139.8 (d, *p*-C, 1C,  $^1J_{\text{CF}} = 249.4$  Hz); 137.1 (d, *m*-C, 2C,  $^1J_{\text{CF}} = 247.2$  Hz); 118.4 (br, C-B, 1C).  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 282 MHz, 25 °C):  $\delta = -134.7$  (d, *o*-F, 2F,  $^3J_{\text{FF}} = 19.9$  Hz); -160.6 (m, *p*-F, 1F); -166.4 (t, *m*-F, 2F,  $^3J_{\text{FF}} = 19.9$  Hz). IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 2965$  (w), 1645 (w), 1516 (s), 1465 (vs), 1381 (m), 1282 (s), 1261 (m), 1180 (w), 1088 (s), 1069 (s), 977 (vs), 854 (s), 871 (w), 782 (m), 748 (w), 717 (w), 984 (m), 662 (w), 607 (w), 575 (w). Raman (100 mW, 475 Scans, 25 °C,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 2960$  (7), 2912 (10), 2876 (7), 1648 (4), 1453 (3), 1290 (2), 1045 (4), 580 (6), 491 (4), 447 (4), 415 (4).

1.21 Darstellung von  $[\text{K}(\text{Et}_2\text{O})_2]^+[\text{NO}_3 \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ .

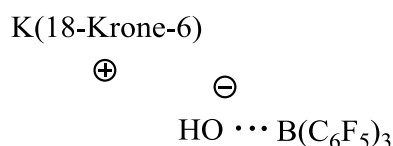
Zu einer Lösung von  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (2.04 g, 4 mmol, 4 equiv) in 40 ml Diethylether wird  $\text{KNO}_3$  (101 mg, 1 mmol, 1 equiv) bei Raumtemperatur gegeben. Es wird solange gerührt bis eine klare Lösung entsteht. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Hochvakuum werden 60 ml *n*-Hexan zur Entfernung des überschüssigen  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  zugegeben und 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Absetzen des Niederschlages wird das überstehende *n*-Hexan mit einer Spritze abgezogen und verworfen. Der Vorgang wird ein weiteres Mal wiederholt. Durch Umkristallisation aus Diethylether erhält man farblose Kristalle. Ausbeute: 331 mg (54%). Zers: 134.8 °C (DSC).  $\text{C}_{18}\text{BF}_{15}\text{KNO}_3 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$  (761.33): ber: C 41.02, H 2.65, N 1.84; gef: C 40.93, H 1.74, N 1.88.  $^{11}\text{B}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 96 MHz, 25 °C):  $\delta = -1.28$  (s).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, 25 °C):  $\delta = 147.8$  (d, *o*-C, 2C,  $^1J_{\text{CF}} = 243.5$  Hz); 140.3 (d, *p*-C, 1C,  $^1J_{\text{CF}} = 240.3$  Hz); 137.0 (d, *m*-C, 2C,  $^1J_{\text{CF}} = 246.7$  Hz); 116.5 (br, C-B, 1C).  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz, 25 °C):  $\delta = -135.0$  ("d", *o*-F, 2F,  $^3J_{\text{FF}} = 24.2$  Hz); -156.2 (t, *p*-F, 1F,  $^3J_{\text{FF}} = 19.7$  Hz); -163.2 ("t", *m*-F, 2F,  $^3J_{\text{FF}} = 22.4$  Hz). IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 3578$  (w), 2986 (w), 1645 (m), 1517 (s), 1463 (vs), 1371 (s), 1283 (m), 1096 (s), 973 (s), 873 (w), 833 (w), 786 (m), 774 (m), 766 (m), 746 (w), 680 (m), 673 (m), 607 (w), 575 (w). Raman (100 mW, 1000 Scans, 25 °C,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 2938$  (1), 2880 (1), 2757 (1), 2487 (10), 2477 (10), 1647 (1), 1458 (1), 1308 (1), 582 (2), 492 (2), 414 (2), 392 (1).

**1.22 Darstellung von  $[\text{K}(\text{18-crown-6})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]_2^+[\text{SO}_4 \cdot 2 \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^{2-}$ .**



Zu einer Lösung von  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (2.56 g, 5 mmol, 5 equiv) in 60 ml Diethylether wird  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (174 mg, 1 mmol, 1 equiv) und 18-Crown-6 (528 mg, 2 mmol, 2 equiv) bei Raumtemperatur gegeben. Es wird solange gerührt bis eine klare Lösung entsteht. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Hochvakuum werden 60 ml *n*-Hexan zur Entfernung des überschüssigen  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  zugegeben und 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Absetzen des Niederschlages wird das überstehende *n*-Hexan mit einer Spritze abgezogen und verworfen. Der Vorgang wird ein weiteres Mal wiederholt. Durch Umkristallisation aus Dichlormethan erhält man farblose Kristalle. Ausbeute: 950 mg (55%). Zers: 223.5 °C (DSC).  $\text{C}_{60}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{F}_{30}\text{K}_2\text{O}_{16}\text{S}$  (1726.8): ber: C 41.73, H 2.80; gef: C 41.64, H 2.26.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 MHz, 25°C):  $\delta = 3.55$  (s,  $\text{CH}_2$ ).  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 96 MHz, 25°C):  $\delta = -3.33$  (s).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 75 MHz, 25°C):  $\delta = 148.7$  (d, *o*-C, 2C,  $^1J_{\text{CF}} = 240.0$  Hz); 139.3 (d, *p*-C, 1C,  $^1J_{\text{CF}} = 242.9$  Hz); 136.9 (d, *m*-C, 2C,  $^1J_{\text{CF}} = 248.8$  Hz); 122.2 (br, C-B, 1C); 70.5 (s,  $\text{CH}_2$ , 12C).  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 282 MHz, 25 °C):  $\delta = -132.7$  (d, *o*-F, 2F,  $^3J_{\text{FF}} = 21.4$  Hz);  $-163.4$  (t, *p*-F, 1F,  $^3J_{\text{FF}} = 21.2$  Hz);  $-167.7$  ("t", *m*-F, 2F,  $^3J_{\text{FF}} = 21.3$  Hz). IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 2891$  (w), 1644 (w), 1514 (m), 1463 (s), 1353 (w), 1279 (m), 1175 (w), 1104 (s), 1085 (s), 839 (w), 805 (w), 763 (m), 677 (m), 621 (w), 576 (w), 550 (m). Raman: Zersetzung.

**1.23 Darstellung von  $\text{K}(\text{18-crown-6})^+[\text{OH} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ .**

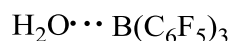


Zu einer Lösung von  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (1.02 g, 2 mmol, 2 equiv) in 20 ml Diethylether wird KOH (56 mg, 1 mmol, 1 equiv) und 18-Crown-6 (264 mg, 1 mmol, 1 equiv) bei Raumtemperatur gegeben. Es wird solange gerührt bis eine klare Lösung entsteht. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Hochvakuum werden 60 ml *n*-Hexan zur Entfernung des überschüssigen

$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  zugegeben und 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Absetzen des Niederschlages wird das überstehende *n*-Hexan mit einer Spritze abgezogen und verworfen. Der Vorgang wird ein weiteres Mal wiederholt. Durch Umkristallisation aus Diethylether erhält man farblose Kristalle. Ausbeute: 657 mg (79%). Zers: 160.7 °C (DSC).  $\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{BF}_{15}\text{KO}_7$  (832.4): ber: C 43.29, H 3.03; gef: C 42.95, H 3.59.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, 25 °C):  $\delta = 3.56$  (s,  $\text{CH}_2$ ).  $^{11}\text{B}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 96 MHz, 25 °C):  $\delta = -4.06$  (s).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, 25 °C):  $\delta = 146.9$  (d, *o*-C, 2C,  $^1J_{\text{CF}} = 238.5$  Hz); 137.6 (d, *p*-C, 1C,  $^1J_{\text{CF}} = 241.7$  Hz); 135.6 (d, *m*-C, 2C,  $^1J_{\text{CF}} = 251.3$  Hz); 123.2 (br, C-B, 1C); 69.0 (s,  $\text{CH}_2$ , 12C).  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz, 25 °C):  $\delta = -135.9$  (d, *o*-F, 2F,  $^3J_{\text{FF}} = 24.4$  Hz); -161.7 (m, *p*-F, 1F); -165.7 ("t", *m*-F, 2F,  $^3J_{\text{FF}} = 22.1$  Hz). IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 2914$  (w), 1644 (w), 1512 (m), 1456 (s), 1352 (m), 1272 (w), 1103 (s), 1075 (s), 958 (s), 838 (w), 763 (w), 678 (m), 667 (m). Raman (100 mW, 800 Scans, 25 °C,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 2906$  (10), 2849 (7), 2755 (4), 1645 (2), 1476 (4), 1275 (2), 1142 (2), 872 (1), 814 (1), 582 (4), 479 (5), 412 (4), 392 (3).

### 1.24 Darstellung von Wasser• $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ .

Erhalten aus dem Ansatz zur Darstellung des K-Krone-OH-Boran-Adduktes



$\text{C}_{18}\text{BF}_{15} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (530.9): ber: C 40.79, H 0.38; gef: C 40.51, H 0.68. Smp.: (onset) 164.7 °C, Zers: 224.0 °C (DSC).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, 25 °C):  $\delta = 4.26$  (s,  $\text{H}_2\text{O}$ ).  $^{11}\text{B}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 96 MHz, 25 °C):  $\delta = -0.67$  (s).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, 25 °C):  $\delta = 147.9$  (d, *o*-C, 2C,  $^1J_{\text{CF}} = 247.3$  Hz); 140.3 (d, *p*-C, 1C,  $^1J_{\text{CF}} = 253.7$  Hz); 137.1 (d, *m*-C, 2C,  $^1J_{\text{CF}} = 254.7$  Hz); 117.7 (br, C-B, 1C).  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz, 25 °C):  $\delta = -135.4$  (d, *o*-F, 2F,  $^3J_{\text{FF}} = 24.2$  Hz); -156.1 (t, *p*-F, 1F,  $^3J_{\text{FF}} = 20.8$  Hz); -163.2 (m, *m*-F, 2F). IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 3682$  (w), 3606 (w), 1647 (w), 1519 (m), 1455 (s), 1379 (w), 1284 (m), 1101 (s), 968 (s), 800 (w), 773 (w), 682 (w). Raman (100 mW, 800 Scans, 25 °C,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 2909$  (3), 2758 (2), 2316 (4), 1651 (6), 1606 (3), 1387 (2), 586 (10), 500 (9), 450 (9), 414 (8).



## 2 Daten zu den Röntgenstrukturanalysen

**Tabelle 8.** Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen 1,3,5-Tribromomesitylen, 1,2-Dicyanomesitylen, 1,3,5-Tribromo-2,4,6-tris(bromomethyl)benzen, 1,3,5-Trichloro-2,4,6-tricyanobenzen.

	1,3,5-Tribromo- mesitylen	1,2-Dicyano- mesitylen	1,3,5-Tribromo- 2,4,6- tris (bromomethyl)- benzen	1,3,5-Trichloro- 2,4,6- tricyanobenzen
Chem. Formel	C <sub>9</sub> Br <sub>3</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>6</sub>	C <sub>9</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>3</sub>
M [g mol <sup>-1</sup> ]	356.89	170.21	593.6	256.48
Farbe	farblos	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P\bar{1}$	C2/c	$P\bar{1}$	$P2_12_12_1$
<i>a</i> [Å]	7.695(5)	10.800(3)	4.769(4)	6.691(1)
<i>b</i> [Å]	9.056(4)	13.688(3)	9.405(7)	7.510(1)
<i>c</i> [Å]	9.084(5)	7.468(3)	15.12(1)	20.817(5)
$\alpha$ [°]	119.87(3)	90.00	84.74(3)	90.00
$\beta$ [°]	107.06(5)	123.68(2)	86.96(3)	90.00
$\gamma$ [°]	94.95(4)	90.00	79.99(3)	90.00
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	503.8(5)	918.7(5)	664.7(9)	1046.0(4)
<i>Z</i>	2	4	2	4
$\rho_{\text{calc.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	2.353	1.231	2.966	1.629
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	11.953	0.075	18.085	0.840
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)
Gesammelte Reflexe	2649	5929	10038	7521
Unabhängige Reflexe	1663	1046	4641	3397
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1518	853	3341	3046
R <sub>int.</sub>	0.0314	0.0435	0.0374	0.0296
<i>F</i> (000)	336	360	540	504
<i>R</i> <sub>1</sub> (R [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ])	0.0292	0.0435	0.0350	0.0292
w <i>R</i> <sub>2</sub> ( $F^2$ )	0.0747	0.1265	0.0733	0.0755
GooF	1.066	1.040	0.926	1.073
Parameter	112	76	136	136

## Anhang

**Tabelle 9.** Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen 1,3,5-Triazido-2,4,6-tricyanobenzen, 1,3,5-Triacyano-2,4,6-tris[(triphenylphosphin)imino]benzen, Hexakis(bromomethyl)benzen, Hexakis(hydroxymethyl)benzen.

	1,3,5-Triazido- 2,4,6-tricyanobenzen	1,3,5-Triacyano-2,4,6- tris[(triphenylphosphin) -imino]benzen	Hexakis(bromo- methyl)benzen	Hexakis(hydroxy- methyl)benzen
Chem. Formel	C <sub>9</sub> N <sub>12</sub>	C <sub>63</sub> H <sub>45</sub> N <sub>6</sub> P <sub>3</sub> *2.68CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> Br <sub>6</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub>
M [g mol <sup>-1</sup> ]	276.2	1206.56	635.68	258.27
Farbe	braun	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	trigonal	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	$\bar{R}3$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	5.970(4)	13.9660(6)	16.314(6)	4.592(3)
<i>b</i> [Å]	11.318(7)	29.339(1)	16.314(6)	8.929(6)
<i>c</i> [Å]	16.878(12)	14.7208(6)	5.323(5)	13.46(1)
$\alpha$ [°]	90.00	90.00	90.00	90.00
$\beta$ [°]	90.00	93.855(1)	90.00	95.63(2)
$\gamma$ [°]	90.00	90.00	120.00	90.00
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1140(1)	6018.3(4)	1226(1)	549.4(7)
<i>Z</i>	4	4	3	2
$\rho_{\text{calc.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.609	1.332	2.581	1.555
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.119	0.383	14.707	0.125
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
2 $\theta$ [°]	63.06	55.0	64.96	65.20
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)
Gesammelte Reflexe	8563	57465	3137	7453
Unabhängige Reflexe	3757	13779	975	1984
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3143	8541	873	1463
R <sub>int.</sub>	0.0341	0.0876	0.0338	0.0340
<i>F</i> (000)	552	2490	882	274
<i>R</i> <sub>1</sub> (R [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ])	0.0384	0.1196	0.0221	0.0437
w <i>R</i> <sub>2</sub> ( $F^2$ )	0.0950	0.1578	0.0538	0.1179
GooF	1.003	1.064	1.099	1.018
Parameter	190	827	28	94

## Anhang

**Tabelle 10.** Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen 1,3,5-Triazido-2,4,6-tricyanobenzen, 1,3,5-Triacyano-2,4,6-tris[(triphenylphosphin)imino]benzen, Hexakis(bromomethyl)benzen, Hexakis(hydroxymethyl)benzen.

	<b>Tetracyano-1,4-dithiin</b>	<b>Tetracyanopyrrol</b>	<b>Tetraethylammonium-tetracyanopyrrolid</b>	<b>1-Ethyl-3-methyl-tetracyanopyrrolid</b>
Chem. Formel	C <sub>8</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>8</sub> HN <sub>5</sub> ·2H <sub>2</sub> O	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>6</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> N <sub>7</sub>
M [g mol <sup>-1</sup> ]	216.24	203.2	240.2	277.3
Farbe	gelb	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>Pna2<sub>1</sub></i>	<i>Cmca</i>	<i>P 2<sub>1</sub>/c</i>
<i>a</i> [Å]	6.896(2)	13.85(1)	6.59(3)	7.232(8)
<i>b</i> [Å]	18.325(5)	9.996(9)	20.7(1)	11.48(1)
<i>c</i> [Å]	6.965(2)	6.859(6)	19.8(1)	17.63(2)
<i>α</i> [°]	90.00	90.00	90.00	90.00
<i>β</i> [°]	90.25(3)	90.00	90.00	92.82(3)
<i>γ</i> [°]	90.00	90.00	90.00	90.00
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	880.3(4)	950(1)	2695(25)	1462(3)
<i>Z</i>	4	4	8	4
$\rho_{\text{calc.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.632	1.421	1.184	1.260
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.561	0.109	0.078	0.083
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
2 $\theta$ [°]	56.32	41.96	45.28	52.00
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)
Gesammelte Reflexe	8234	3065	4349	11559
Unabhängige Reflexe	2124	1007	989	2836
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1615	907	698	2268
R <sub>int.</sub>	0.0314	0.0344	0.0366	0.0337
<i>F</i> (000)	432	416	1008	576
<i>R</i> <sub>1</sub> (R [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ])	0.0331	0.0257	0.0414	0.0599
w <i>R</i> <sub>2</sub> ( $F^2$ )	0.0715	0.0592	0.1020	0.1609
GooF	1.082	1.009	1.015	1.070
Parameter	127	152	121	192

## Anhang

**Tabelle 11.** Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Addukte:  $[\text{H}_2\text{O}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3] \cdot 2\text{THF}$ ,  $[\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ ,  $[\text{THF}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3](18\text{-Krone-6})$ .

	$[\text{H}_2\text{O}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$[\text{H}_2\text{O}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3] \cdot 2\text{THF}$	$[\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$	$[\text{THF}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3](18\text{-Krone-6})$
Chem. Formel	$\text{C}_{18}\text{H}_6\text{BF}_{15}\text{O}_3$	$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{BF}_{15}\text{O}_3$	$\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{BF}_{15}\text{O}$	$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{BF}_{15}\text{O}_7$
M [g mol <sup>-1</sup> ]	566.04	674.21	586.11	716.25
Farbe	farblos	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	$C2/c$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a$ [Å]	19.367(4)	9.285(4)	10.381(3)	10.110(2)
$b$ [Å]	10.729(2)	30.031(9)	10.673(3)	10.950(4)
$c$ [Å]	19.820(4)	10.049(4)	10.849(3)	13.482(4)
$\alpha$ [°]	90.00	90.00	65.507(17)	75.23(3)
$\beta$ [°]	96.45(3)	105.14(3)	85.51(2)	81.81(2)
$\gamma$ [°]	90.00	90.00	75.68(2)	82.94(2)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	4092(2)	2705(2)	1059.5(5)	1422.6(7)
$Z$	8	4	2	2
$\rho_{\text{calc.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.837	1.656	1.837	1.672
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.213	0.176	0.202	0.175
$T$ [K]	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)
Gesammelte Reflexe	21007	30910	20497	29445
Unabhängige Reflexe	5088	8102	5582	10676
Reflex emit $I > 2\sigma(I)$	3946	5479	4828	8229
$R_{\text{int.}}$	0.0212	0.0346	0.0366	0.0332
$F(000)$	2224	1352	580	720
$R_1$ ( $R [F^2 > 2\sigma(F^2)]$ )	0.0387	0.0597	0.0382	0.0415
$wR_2$ ( $F^2$ )	0.1059	0.1708	0.1096	0.1150
GooF	1.046	1.079	1.089	1.050
Parameter	358	466	354	433

## Anhang

**Tabelle 12.** Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Tris(pentafluorphenyl)boran-Addukte mit AgNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

	[Ag(Et <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> [NO <sub>3</sub> •B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	[K(Et <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> [NO <sub>3</sub> •B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	[K(18-Krone-6)(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> [SO <sub>4</sub> •2B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup>
Chem. Formel	C <sub>30</sub> AgBF <sub>15</sub> NO <sub>6</sub>	C <sub>18</sub> BF <sub>15</sub> KNO <sub>3</sub>	C <sub>60</sub> H <sub>48</sub> B <sub>2</sub> F <sub>30</sub> K <sub>2</sub> O <sub>16</sub> S
M [g mol <sup>-1</sup> ]	904.23	613.08	1726,85
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	9.384(7)	13.0444(5)	14.309(5)
<i>b</i> [Å]	16.39(1)	14.1639(6)	22.551(9)
<i>c</i> [Å]	22.82(1)	16.8255(7)	24.200(8)
<i>α</i> [°]	90.00	90.00	102.53(3)
<i>β</i> [°]	92.49(5)	90.392(2)	98.78(3)
<i>γ</i> [°]	90.00	90.00	100.40(3)
V [Å <sup>3</sup> ]	3509(4)	3108.6(2)	7347(4)
Z	4	2	4
$\rho_{\text{calc.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.712	1.828	1.659
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.697	0.271	0.391
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Gesammelte Reflexe	52126	70956	113434
Unabhängige Reflex	6505	9041	24030
Reflexe mit <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	5351	6924	16214
R <sub>int.</sub>	0.0395	0.0232	0.0414
<i>F</i> (000)	1808	1672	3695
<i>R</i> <sub>1</sub> (R [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )])	0.0453	0.0449	0.0480
w <i>R</i> <sub>2</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.1160	0.1469	0.1384
GooF	1.074	1.052	1.092
Parameter	493	446	2090

## Publikationsliste

“*The Synthesis of Poly-Nitrile Aromatics Via Palladium-Catalyzed Cyanation of Aryl Bromides with Potassium Hexacyanoferrate(II)*”, M. Becker, A. Schulz, K. Voss. *Syn. Commun.* **2011**, *41*, 1042 – 1051.

“*Sulfate and Nitrate Adduct Anions*”, M. Becker, A. Schulz, A. Villinger, K. Voss, *RSC Advances* **2011**, *1*, 128 – 134.

“*Energetic Ionic Liquids Containing the Triply Negatively Charged Tricyanomelaminat Anion and B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> Adduct Anion*”, K. Voss, M. Becker, A. Villinger, V. N. Emel’yanenko, R. Hellmann, B. Kirchner, F. Uhlig, S. P. Verevkin, A. Schulz, *Chem. - A Eur. J.* **2011**, in press.

“*An Efficient Route to 1,3,5-Triazido-2,4,6-Tricyanobenzene*”, M. Becker, K. Voss, A. Villinger, A. Schulz, *Z. Naturforsch.* **2011**, submitted.

“*Synthesis and Crystal Structure of 1,3,5-Tricyano-2,4,6-tris[(triphenylphosphin)-imino]benzene*”, M. Becker, K. Voss, A. Villinger, A. Schulz, *Z. Naturforsch.* **2011**, submitted.

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

---

Name: Martin Becker  
Geburtstag: 16.02.1983  
Geburtsort: Rostock

---

## Berufstätigkeit

seit 10/2010 „Chemical Engineer“ bei der CORTRONIK GmbH (Rostock-Warnemünde)  
• Prozessentwicklung für Herstellung von Medizinprodukten (Stents)

10/2008 – 09/2010 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Rostock, Institut für Chemie, Abteilung Anorganische Chemie  
• Forschung auf den Gebieten Ionische Flüssigkeiten, schwachkoordinierende Anionen, binäre Kohlenstoff-Stickstoff-Verbindungen

---

## Studium

10/2003 – 09/2008 Studium der Chemie an der Universität Rostock

09/2008 Abschluss als Diplom-Chemiker

10/2007 – 06/2008 Diplomarbeit: „Synthese und Folgereaktionen von *N*-glykosidierten Isatinen und Indolyndolinen“

---

## Schulbildung

06/2002 Abitur

---

Rostock, 23. Oktober 2011