

Universität
Rostock



Traditio et Innovatio

Synthese und Charakterisierung von Cyanidoboraten und -phosphaten

Dissertation

zur

Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von Katharina Sievert, geb. am 02.06.1988 in Hagenow

Rostock, 28.10.2015

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2012 bis August 2015 am Institut für Chemie der Universität Rostock am Lehrstuhl für Anorganische Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Axel Schulz angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Axel Schulz
2. Gutachter: Prof. Dr. Martin Köckerling

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: 03.05.2016

ERKLÄRUNG

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

Rostock, 28.10.2015

.....

Katharina Sievert

Danksagung

Mein Dank gilt an erster Stelle Herrn **Prof. Dr. Axel Schulz** für die Bereitsstellung dieses interessanten Themas, das mir entgegengebrachte Vertrauen und vor allem für die vielen sowohl hilfreichen als auch anregenden Gespräche. Außerdem möchte ich mich für die Hilfe beim Publizieren der Ergebnisse bedanken.

Des Weiteren bedanke ich mich bei Herrn **Dr. Jörg Harloff** für die Unterstützung während der letzten Jahre sowie für die zahlreichen hilfreichen Diskussionen und Ideen im Verlauf dieser Arbeit.

Ein weiterer besonderer Dank gilt der **Lonza Group Ltd.** für sowohl die finanzielle Unterstützung als auch für die Hilfe beim Patentieren der Ergebnisse. Insbesondere bedanke ich mich bei Herrn **Dr. Stefan Ellinger** für die intensive Betreuung und Koordination dieses Projektes.

Herrn **Prof. Dr. Martin Köckerling** danke ich für die Übernahme des Zeitgutachtens.

Außerdem bedanke ich mich bei **Alrik Stoffes, Kevin Bläsing** und **Marcel Garbe** für die erfolgreiche Zusammenarbeit und Unterstützung auf dem Gebiet der Cyanidophosphate.

Frau **Isabell Schicht, Dr. Alexander Villinger, Dr. Alexander Hinz** und **Jonas Bresien** danke ich für das Vermessen geeigneter Einkristalle sowie für das anschließende Lösen und Verfeinern der Kristallstrukturen. Ferner bedanke ich mich bei der gesamten analytischen Abteilung des Institutes für Chemie. Besonderer Dank gilt Frau **Brigitte Goronzi** und Herrn **Dr. Dirk Michalik** für das Vermessen zahlreicher NMR-Spektren sowie Frau **Petra Duncker** für das Messen der Elementaranalyse.

Auch gilt mein Dank vielen Kommilitonen für die gemeinsame Zeit und die gegenseitige Unterstützung während der Arbeit. In diesem Zusammenhang danke ich **Jonas König, Daniel Holger Weiss** und **Philipp Thiele**. Ein besonderer Dank gilt auch **Arne Pigorsch** für die Unterstützung und Hilfe im Labor sowie im privaten Alltag.

Natürlich gilt mein Dank auch allen weiteren Mitarbeitern des Arbeitskreises Schulz für die freundliche Aufnahme und die gute Zusammenarbeit, insbesondere danke ich **Anne-Kristin Rölke** für die schöne Zeit sowohl im Labor als auch außerhalb.

Abschließend danke ich auch meiner **Famile** für die finanzielle Unterstützung und dafür, dass sie immer für mich da ist.

Zusammenfassung

Auf der Suche nach neuen Materialien mit verbesserten Eigenschaften sind Salze mit robusten schwach koordinierenden Anionen von allgemeinem Interesse. Diese Anionen können in ionischen Flüssigkeiten (ILs), in Elektrolyten und für die Stabilisierung ungewöhnlicher Kationen verwendet werden. Ein großer Bereich in der Entwicklung solcher Anionen beschäftigt sich mit der Synthese von cyanidbasierten Ionen.

In der vorliegenden Arbeit wurden dazu mehrere neue Cyanido(fluorido)phosphat-Anionen der allgemeinen Formel $[\text{PF}_{6-n}(\text{CN})_n]^-$ mit $n = 1 - 4$ synthetisiert und vollständig charakterisiert. Im Zuge dessen wurde eine sehr milde Syntheseroute entwickelt, die Lewis-Säure katalysiert abläuft. Auch gelang es das $[\text{PF}(\text{CN})_5]^-$ -Anion NMR-spektroskopisch nachzuweisen. Abschließend wurde das Potential der synthetisierten Cyanidophosphat-Anionen in Hinblick auf deren Einsatz in ILs oder als Baustein für neue Koordinationspolymere mit Lewis-sauren Gegenionen untersucht.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde die im ersten Teil entwickelte Cyanido/Fluorido-Austauschreaktion auf Tetrafluoridoborat-Salze angewendet. Dadurch konnte eine sehr effiziente Syntheseroute ausgearbeitet werden, die einen wesentlichen Fortschritt bei der Synthese des $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anions darstellt. Auf diesem Weg konnten alle Borate der allgemeinen Formel $[\text{BF}_{4-n}(\text{CN})_n]^-$ mit $n = 1 - 4$ rein isoliert werden.

Summary

In the quest for new materials with improved properties, salts containing robust weakly coordinating anions are of general interest. Such anions can be used in ionic liquids (ILs), in electrolytes or for the stabilization of unusual cations. One major activity in designing such anions focuses on the synthesis of cyanide based anions.

This thesis reports on the synthesis and characterization of several new cyanido(fluorido)phosphate anions of the general formula $[\text{PF}_{6-n}(\text{CN})_n]^-$ with $n = 1 - 4$. Thereby, a very mild synthesis route, including Lewis acid catalysis, was developed. It was also possible to detect the $[\text{PF}(\text{CN})_5]^-$ anion via nmr spectroscopy. Finally, the potential of the synthesized cyanidophosphate anions with respect to the application in ILs and as building block in coordination polymers with Lewis acidic counterions was determined.

In the second part of this thesis the new developed mild fluorido/cyanido substitution reaction was applied for tetrafluoridoborates. Thus, a remarkably efficient synthesis route, which represents a significant advance for the synthesis of $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ anions, could be elaborated. By this method all cyanidoborate anions of the general formula $[\text{BF}_{4-n}(\text{CN})_n]^-$ with $n = 1 - 4$ could be isolated.

Inhalt

| | |
|--|-----|
| Abkürzungsverzeichnis | IIX |
| Vom SI-System abweichende Einheiten | X |
| Liste der synthetisierten Verbindungen..... | XI |
| 1 Zielsetzung | 1 |
| 2 Einleitung | 2 |
| 2.1 Kenntnisstand - Cyanidoborate | 2 |
| 2.2 Kenntnisstand - Cyanidophosphate | 4 |
| 3 Ergebnisse und Diskussion..... | 6 |
| 3.1 Thermodynamische Betrachtungen - Cyanido(fluorido)phosphate | 6 |
| 3.2 Optimierung der Synthese von $[^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_2(\text{CN})_4]$ | 9 |
| 3.3 Synthese und Charakterisierung verschiedener $[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]^-$ -Salze | 12 |
| 3.4 Umsetzung von Trityliumhexafluoridophosphat mit Me_3SiCN | 20 |
| 3.5 Synthese und Charakterisierung von $[\text{trans-PF}_4(\text{CN})_2]^-$ -Salzen | 23 |
| 3.6 Lewis-Säure-Katalyse | 28 |
| 3.6.1 Verwendung des Triphenylcarbenium-Kations als Katalysator | 28 |
| 3.6.2 Vermuteter Reaktionsmechanismus | 30 |
| 3.6.3 Einsatz verschiedener Lewis-Säuren als Katalysator | 32 |
| 3.6.4 Vergleich von $[^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_{6-n}(\text{CN})_n]$ mit $n = 1 - 4$ | 38 |
| 3.6.5 Salzmetathesereaktionen von $[^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_{6-n}(\text{CN})_n]$ mit $n = 1 - 3$ | 43 |
| 3.6.6 Direkte Synthese verschiedener $\text{M}[\text{PF}_{6-n}(\text{CN})_n]$ -Salze ($\text{M} = \text{Li}$ und K) | 44 |
| 3.6.7 Strukturdiskussion von $\text{Li}[\text{PF}_{6-n}(\text{CN})_n]$ (8a , 8b , 13a und 14)..... | 45 |
| 3.6.8 Umsetzung von $[^n\text{Pr}_3\text{NH}][\text{PF}_6]$ | 50 |
| 3.7 Metathesereaktion von $[^n\text{Pr}_3\text{NH}][\text{PF}_{6-n}(\text{CN})_n]$ mit $n = 1 - 4$ | 53 |
| 3.8 Vergleich von $\text{K}[\text{PF}_{6-n}(\text{CN})_n]$ mit $n = 1 - 4$ | 54 |
| 3.8.1 Strukturdiskussion und Vergleich der strukturellen Parameter von $\text{K}[\text{PF}_{6-n}(\text{CN})_n]$ | 54 |
| 3.8.2 Vergleich der Schwingungsspektren von $\text{K}[\text{PF}_{6-n}(\text{CN})_n]$ | 57 |
| 3.9 Folgechemie der Cyanido(fluorido)phosphate | 62 |
| 3.9.1 Einsatz von Cyanido(fluorido)phosphaten in Ionischen Flüssigkeiten | 62 |
| 3.9.2 Mehrwertige Metallsalze des Tetracyanido(difluorido)phosphates | 65 |
| 3.9.3 Strukturdiskussion von $\text{Zn}[\text{PF}_2(\text{CN})_4]_2$ (30a · 2 H_2O), (30a · 2 CH_3CN) und (30a · 4 THF)..... | 71 |
| 3.10 Synthese von Cyanido(fluorido)boraten in Analogie zu den Phosphaten..... | 75 |
| 3.10.1 Umsetzung von Trityliumtetrafluoridoborat mit Me_3SiCN | 76 |
| 3.10.2 Einsatz verschiedener Lewis-Säuren als Katalysator | 78 |

| | | |
|--------|---|-----|
| 3.10.3 | Vergleich von $[^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_{4-n}(\text{CN})_n]$ (36 , 37 , 38 und 41) | 81 |
| 3.10.4 | Direkte Synthese einiger Cyanidoborate | 85 |
| 3.10.5 | Umsetzung von $[^n\text{Pr}_3\text{NH}][\text{BF}_4]$ und anschließende Metathesereaktion | 87 |
| 3.10.6 | Vergleich verschiedener Synthesemethoden des $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ | 88 |
| 4 | Zusammenfassung und Ausblick | 92 |
| 5 | Anhang | 94 |
| 5.1 | Arbeitstechnik | 94 |
| 5.2 | Analysenmethoden | 96 |
| 5.3 | Darstellung der Verbindungen | 98 |
| 5.4 | Daten zu den Röntgenstrukturanalysen | 144 |
| 5.5 | Ausgewählte Atomabstände und Winkel der Verbindungen | 153 |
| 5.6 | Details zu den quantenmechanischen Rechnungen | 175 |
| 6 | Literaturverzeichnis | 176 |

Abkürzungsverzeichnis

| | | | |
|---------------|---|--------------------------|---|
| ATR | <i>Attenuated Total Reflection</i> (abgeschwächte Totalreflexion) | m | <i>medium</i> (IR), <i>meta</i> (NMR), Multiplett (NMR) |
| Äq. | Äquivalent | mer | meridional |
| ber. | berechnet | NBO | natural bond orbital |
| BMIIm | 1-Butyl-3-Methylimidazolium | NMR | <i>Nuclear Magnetic Resonance</i> (Kernspinresonanzspektroskopie) |
| BMMIm | 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium | o | <i>ortho</i> |
| BMPip | 1-Butyl-1-Methylpiperidinium | oop | <i>out of phase</i> (IR, Raman) |
| BMPy | 1-Butyl-3-Methylpyridinium | p | <i>para</i> |
| BMPyrr | 1-Butyl-1-Methylpyrrolidinium | ppm | <i>parts per million</i> |
| D | Dublett (NMR) | q | Quartett (NMR) |
| DFT | <i>density functional theory</i> (Dichtefunktionaltheorie) | quin | Quintett (NMR) |
| δ | chemische Verschiebung (NMR) | r_{kov} | Kovalenzradius |
| DMSO | Dimethylsulfoxid | RTIL | Raumtemperatur Ionische Flüssigkeit |
| DSC | <i>Differential Scanning Calometry</i> (Dynamische Differenzkalorimetrie) | s | <i>strong</i> (IR), Singulett (NMR) |
| EMIIm | 1-Ethyl-3-Methylimidazolium | sept | Septett (NMR) |
| fac | <i>facial</i> | sh | Schulter (IR, Raman) |
| gef. | gefunden | Smp. | Schmelzpunkt |
| GIAO | <i>gauge independent atomic orbital</i> | t | Triplett (NMR) |
| HEIm | 1-Methylimidazolium | TCB | Tetracyanidoborat-Anion ([B(CN) ₄] [−]) |
| i | <i>ipso</i> | TGA | thermogravimetrische Analyse |
| IR | Infrarot | THF | Tetrahydrofuran |
| IL | Ionische Flüssigkeit | T_{Zers.} | Zersetzungstemperatur |
| ip | <i>in phase</i> (IR, Raman) | w | <i>weak</i> (IR) |
| J | Kopplungskonstante (NMR) | WCA | <i>weakly coordination anions</i> |
| LS | Lewis-Säure | | |

Vom SI-System abweichende Einheiten

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

Liste der synthetisierten Verbindungen

| Nummer | Substanz | Nummer | Substanz |
|-------------|--|------------|---|
| 1a | $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\textit{cis}\text{-PF}_2(\text{CN})_4]$ | 23a | $\text{BMPIP}[\textit{cis}\text{-PF}_2(\text{CN})_4]$ |
| 2a | $\text{Ag}[\textit{cis}\text{-PF}_2(\text{CN})_4]$ | 24a | $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{P}][\textit{cis}\text{-PF}_2(\text{CN})_4]$ |
| 3a | $\text{K}[\textit{cis}\text{-PF}_2(\text{CN})_4]$ | 25a | $\text{BMPy}[\textit{cis}\text{-PF}_2(\text{CN})_4]$ |
| 4a | $\text{Li}[\textit{cis}\text{-PF}_2(\text{CN})_4]$ | 26 | $\text{EMIm}[\text{PF}_5(\text{CN})]$ |
| 5a | $[\text{H}_3\text{O}][\textit{cis}\text{-PF}_2(\text{CN})_4]$ | 27 | $\text{EMIm}[\text{PF}_4(\text{CN})_2]$ |
| 6a | $[\text{Ph}_3\text{C}][\textit{cis}\text{-PF}_2(\text{CN})_4]$ | 28 | $\text{EMIm}[\text{PF}_3(\text{CN})_3]$ |
| 7b | $\text{K}[\textit{trans}\text{-PF}_4(\text{CN})_2]$ | 29a | $\text{Na}[\textit{cis}\text{-PF}_2(\text{CN})_4]$ |
| 8a | $\text{Li}[\textit{cis}\text{-PF}_4(\text{CN})_2]$ | 30a | $\text{Zn}[\textit{cis}\text{-PF}_2(\text{CN})_4]_2$ |
| 8b | $\text{Li}[\textit{trans}\text{-PF}_4(\text{CN})_2]$ | 31a | $\text{Mg}[\textit{cis}\text{-PF}_2(\text{CN})_4]_2$ |
| 9 | $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_3(\text{CN})_3]$ | 32a | $\text{Fe}[\textit{cis}\text{-PF}_2(\text{CN})_4]_2$ |
| 10 | $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_5(\text{CN})]$ | 33a | $\text{Fe}[\textit{cis}\text{-PF}_2(\text{CN})_4]_3$ |
| 11 | $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_4(\text{CN})_2]$ | 34a | $[\text{NH}_4][\textit{cis}\text{-PF}_2(\text{CN})_4]$ |
| 12a | $\text{Ag}[\textit{mer}\text{-PF}_3(\text{CN})_3]$ | 35a | $\text{Ca}[\textit{cis}\text{-PF}_2(\text{CN})_4]_2$ |
| 13a | $\text{Li}[\textit{mer}\text{-PF}_3(\text{CN})_3]$ | 36 | $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}(\text{CN})_4]$ |
| 14 | $\text{Li}[\text{PF}_5(\text{CN})]$ | 37 | $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ |
| 15a | $\text{K}[\textit{mer}\text{-PF}_3(\text{CN})_3]$ | 38 | $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_2(\text{CN})_2]$ |
| 16 | $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NH}][\text{PF}_5(\text{CN})]$ | 39 | $\text{Ag}[\text{B}(\text{CN})_4]$ |
| 17 | $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NH}][\text{PF}_4(\text{CN})_2]$ | 40 | $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ |
| 18a | $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NH}][\textit{cis}\text{-PF}_2(\text{CN})_4]$ | 41 | $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_3(\text{CN})]$ |
| 19 | $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NH}][\text{PF}_3(\text{CN})_3]$ | 42 | $\text{Li}[\text{B}(\text{CN})_4]$ |
| 20 | $\text{K}[\text{PF}_5(\text{CN})]$ | 43 | $\text{BMMIm}[\text{B}(\text{CN})_4]$ |
| 21a1 | $\text{EMIm}[\textit{cis}\text{-PF}_2(\text{CN})_4]$ | 44 | $\text{EMIm}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ |
| 21a2 | $\text{HEIm}[\textit{cis}\text{-PF}_2(\text{CN})_4]$ | 45 | $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NH}][\text{BF}_2(\text{CN})_2]$ |
| 21a3 | $\text{BMMIm}[\textit{cis}\text{-PF}_2(\text{CN})_4]$ | 46 | $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NH}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ |
| 22a | $\text{BMPyr}[\textit{cis}\text{-PF}_2(\text{CN})_4]$ | 47 | $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NH}][\text{B}(\text{CN})_4]$ |

1 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit war es, zum einen effizientere Syntheserouten zur Herstellung des bereits sehr gut untersuchten und vielseitig verwendeten Tetracyanidoborat-Anions ($[\text{B}(\text{CN})_4]^-$, TCB) zu entwickeln, zum anderen sollten neue cyanidreiche Anionen als mögliche Alternativen zu den Boraten synthetisiert und vollständig charakterisiert werden. Der Fokus wurde hierbei auf die Synthese von Cyanidophosphat-Anionen der allgemeinen Formel $[\text{PF}_{6-n}(\text{CN})_n]^-$ mit $n = 1 - 6$ gelegt. In dieser Arbeit wird hierzu hauptsächlich die Umsetzung von Hexafluoridophosphaten mit Trimethylsilylcyanid untersucht. Des Weiteren wurde die Folgechemie der synthetisierten Cyanido(fluorido)phosphate untersucht, insbesondere in Hinblick auf deren Einsatz in neuen ionischen Flüssigkeiten und als mögliche Bausteine für Koordinationspolymere.

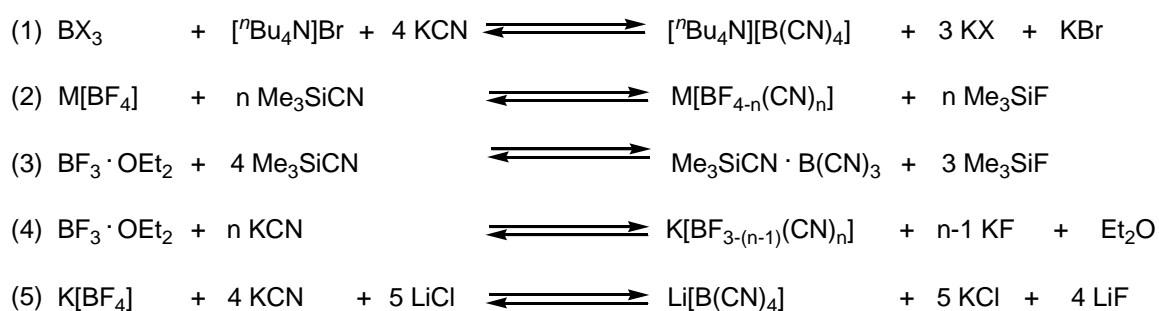
Zur Charakterisierung aller neuen Verbindungen wurden sowohl schwingungsspektroskopische Methoden (Raman- und IR-Spektroskopie), multinukleare Kernresonanzspektroskopie (^1H -, ^{11}B -, ^{13}C -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie) in Lösung, thermische Analysemethoden (DSC/TGA) als auch Röntgendiffraktometrie herangezogen. Abschließend sollten die experimentell ermittelten Daten mit den Ergebnissen von *ab-initio*- und DFT-Rechnungen verglichen werden.

2 Einleitung

2.1 Kenntnisstand - Cyanidoborate

Die ersten in der Literatur beschriebenen Versuche, Tetracyanidoborate zu synthetisieren, wurden bereits Mitte des 20. Jahrhunderts publiziert.^[1 - 4] 1977 behaupteten Bressler *et al.*^[5] $M[B(CN)_4]$ ($M = Cu^+, Ag^+$) ausgehend von BCl_3 und MCN synthetisiert zu haben, jedoch stellte sich später heraus, dass die in der Publikation angegebenen analytischen Daten nicht mit dem vermuteten Produkt übereinstimmen, sodass davon auszugehen ist, dass das Tetrakisocyanidoborat-Anion ($[B(CN)_4]^-$) erhalten wurde.

Die Synthese, Isolierung und vollständige Charakterisierung des $[B(CN)_4]^-$ -Anions gelang erst im Jahre 2000. In dieser Zeit beschäftigten sich Willner *et al.* intensiv mit dieser Substanzklasse und entwickelten mehrere neue Syntheserouten.^[6]



Schema 1. Syntheserouten von $[\text{BF}_{4-n}(\text{CN})_n]^-$ -Salzen mit $n = 1 - 4$, $X = \text{Cl, Br}$ und $M = \text{Li, K}$.

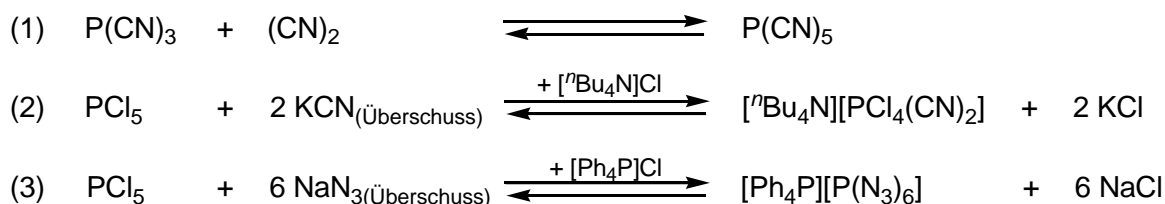
Die in Gl. 1 (Schema 1) dargestellte Reaktion kann auch als Umsetzung von $[{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{BX}_3\text{Br}]$ mit CN^- aufgefasst werden, wobei das X für Br^- oder Cl^- , nicht aber für F^- steht. Bei der Verwendung von BF_3 konnte nämlich selbst bis 200°C keine vollständige Umsetzung beobachtet werden. Nachteile dieser Syntheseroute sind die lange Reaktionszeit von 1 bis 3 Wochen, das zum Erliegenkommen der Reaktion, wenn nicht stets das KCN zermahlen wird und die säulenchromatographische Aufreinigung des Produktes.^[7] Die zweite Synthesemethode (Schema 1, Gl. 2) geht von Alkalimetall-tetrafluoridoboraten und Me_3SiCN aus, jedoch sind auch hier wieder lange Reaktionszeiten für die Synthese der Cyanido(fluorido)borate erforderlich. Für die Darstellung des $M[\text{BF}(\text{CN})_3]$ wird unter Verwendung des $\text{K[BF}_4]$ ein Monat benötigt, bei dem $\text{Li[BF}_4]$ 1 bis 2 Wochen.^[8] $M[B(\text{CN})_4]$ ($M = \text{Li, K}$) konnte über diese Umsetzung nicht erhalten werden. Eine effizientere Synthese der Tetracyanidoborate im größeren Maßstab, ausgehend von den kommerziell erhältlichen Reagenzien $\text{K[BF}_4]$, LiCl und KCN (Schema 1, Gl. 5), wurde 2003^[9] im Zusammenhang mit Untersuchungen zum thermischen

Verhalten der gemischten Cyanido(fluorido)borate $K[BF_{4-n}(CN)_n]$ ($n = 1 - 3$) von der gleichen Arbeitsgruppe publiziert. Bei der Umsetzung handelt es sich um eine Festkörpersynthese, bei der das Salzgemisch bereits bei 280 - 290 °C schmilzt. Nach dem Schmelzen der Edukte beginnt die exotherme Reaktion, und es werden kurzzeitig Temperaturen von bis zu 550 °C erreicht. Nach einer Stunde Reaktionszeit gelangt man auf diese Weise zum $Li[B(CN)_4]$, welches durch eine recht aufwendige Prozedur und zweifaches Umsalzen aufgereinigt werden kann. Die Ausbeuten dieser Reaktion liegen zwischen 60 - 65 %. Zeitgleich zu unseren Arbeiten erschien 2015 eine Publikation von Finze *et al.*, in der eine effizientere Synthese des $M[BF(CN)_3]$ ($M = Na, K$) vorgestellt wurde.^[10] Durch Zugabe von 10 mol% Me_3SiCl , welches die Reaktion zu katalysieren scheint, gelang die Cyanidierung mit Me_3SiCN bereits bei 100 °C nach sechs Stunden Reaktionszeit. Die Ausbeuten sind mit 80 - 90 % sehr gut.

Seit der ersten Synthese des $[B(CN)_4]^-$ -Anions hat sich ein stets größer werdendes Interesse an dieser Verbindung entwickelt, welches vor allem seinem breiten Anwendungsbereich geschuldet ist. Zum einen kann das Anion durch Fluoridierung mit ClF oder ClF_3 zu dem schwach koordinierenden Tetrakis(trifluoridomethyl)borat^[11] überführt werden, aus dem wiederum das reaktive $(CF_3)_3BCO$ zugänglich ist.^[12,13] Zum anderen kann man durch einfache Metathesereaktionen zu ionischen Flüssigkeiten (ILs)^[14 - 19] gelangen. ILs sind Salze die unterhalb von 100 °C schmelzen. Dieses wird zumeist durch Kombination eines organischen Kations und geeigneten Anions realisiert, was aufgrund der Ladungsdelokalisation zu schwachen Anion...Kation-Wechselwirkungen führt. Generell sind diese Verbindungen thermisch sehr stabil und chemisch recht robust. ILs ausgehend vom $[B(CN)_4]^-$ -Anion besitzen eine bemerkenswert geringe Viskosität ($EMIm[B(CN)_4]$: 21 mPas),^[20] wodurch auch hier eine Reihe von Anwendungen bereits erschlossen wurden. Zu nennen sind in diesem Zusammenhang die Verwendung als Schmierstoffe, Elektrolyt in Lithiumsekundärbatterien, in elektrischen Doppelschichtkondensatoren oder auch in Farbstoffsolarzellen.^[21,22] Des Weiteren stellen Tetracyanidoborat-Salze Ausgangsmaterialien für harte und hoch schmelzende Leichtelementkeramiken^[23] dar und können zum Aufbau interessanter 3D-Netzwerke dienen.^[24 - 30] Aufgrund der Fülle an Anwendungen und der bisher recht aufwendigen Synthese, welche überstöchiometrische Mengen an Lithiumchlorid in einem Sinterprozess benötigt und somit große Mengen an Abfall entstehen, bestand neben der Notwendigkeit für Alternativen zu den Cyanidoborat-Salzen (z. B. Cyanido(fluorido)phosphate) auch der Bedarf für effizientere Syntheserouten der Tetracyanidoborat-Salze.

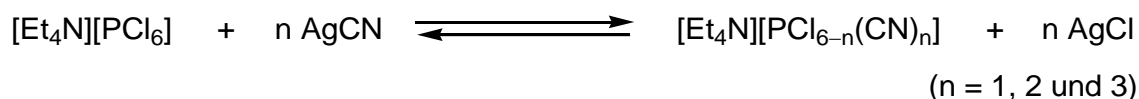
2.2 Kenntnisstand - Cyanidophosphate

Bereits 1930 wurde der Versuch von Gall und Schüppen^[31] unternommen, Phosphor(V)-Cyanide über die Reaktion von $\text{P}(\text{CN})_3$ mit $(\text{CN})_2$ herzustellen. Die Autoren vermuteten die *in-situ* Erzeugung von $\text{P}(\text{CN})_5$, welches jedoch schnell unter Standardbedingungen zerfällt (Schema 2, Gl. 1). 1967 berichtete Roesky^[32] von der Synthese des feuchtigkeitsempfindlichen $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PCl}_4(\text{CN})_2]$ ausgehend von PCl_5 und KCN im Überschuss (Schema 2, Gl. 2), welches er in 13 %iger Ausbeute isolieren konnte. Einige Monate später veröffentlichte er die Darstellung des $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{P}(\text{N}_3)_6]$ ^[33] unter analogen Reaktionsbedingungen, jedoch wurde anstelle des KCN das NaN_3 im Überschuss eingesetzt (Schema 2, Gl. 3).



Schema 2. Synthese von $\text{P}(\text{CN})_5$ nach Gall und Schüppen und Synthese des $[\text{PCl}_4(\text{CN})_2]^-$ - bzw. $[\text{P}(\text{N}_3)_6]^-$ -Anions nach Roesky.

Interessanterweise können heutzutage im Gegensatz zu den Cyanidophosphaten viele Veröffentlichungen zu Azido- und Isothiocyanato-Phosphaten gefunden werden.^[33 - 37] Die Salze mit $[\text{P}(\text{N}_3)_6]^-$ - oder $[\text{P}(\text{NCS})_6]^-$ -Anionen sind bereits nach einigen Minuten Reaktionszeit bei Raumtemperatur zugänglich. 1982 beschäftigen sich Dillon und Platt mit der Darstellung von Cyanido(chlorido)phosphat-Salzen des Typs $[\text{Et}_4\text{N}][\text{PCl}_{6-n}(\text{CN})_n]$ mit $n = 1 - 3$. Die von ihnen veröffentlichten Synthesen (Schema 3) gehen von $[\text{PCl}_6]^-$ -Salzen und AgCN als Cyanido-Chlorido-Austauschreagenz aus, jedoch wurde keines dieser Salze vollständig charakterisiert.^[37]

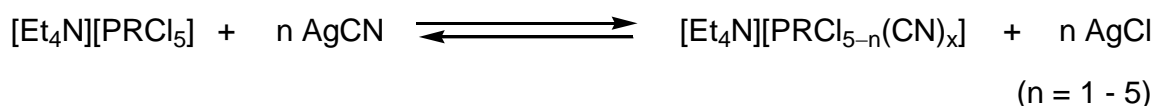


Schema 3. Synthese von Cyanido(chlorido)phosphat-Salzen ($[\text{PCl}_{6-n}(\text{CN})_n]^-$ mit $n = 1 - 3$) nach Dillon und Platt.

Auf diese Weise konnten sie bei der Darstellung des $[\text{PCl}_3(\text{CN})_3]^-$ -Anions hauptsächlich das *mer*-Isomer beobachten, wohingegen bei der Umsetzung von $\text{P}(\text{CN})_3$ mit $[\text{Et}_4\text{N}]\text{Cl}$ und Cl_2 das *fac*-Isomer im Überschuss vorlag. Bei der Verwendung von Chlorcyan oder Dicyan

anstelle von Cl_2 gelang ihnen jedoch keine weitere Substitution. Das $[\text{PCl}_3(\text{CN})_3]^-$ -Anion weist die größte Stabilität gegenüber Hydrolyse durch Luftfeuchtigkeit und weiterer Substitution mit Pseudohalogeniden auf. Die Autoren führten dies auf die Aufspaltung der 3d-Orbitale durch die CN^- -Substituenten im Sinne der Ligandenfeldtheorie zurück. Die energetische Absenkung der unbesetzten t_{2g} -3d-Orbitale führt zur Wechselwirkung mit den freien Elektronenpaaren der Cl-Atome, welches die Stabilität der P-Cl-Bindung stärkt. Nicht nur der Chlorid-Cyanid-Austausch kann bei dem $[\text{PCl}_3(\text{CN})_3]^-$ -Anion nicht beobachtet werden, selbst mit LiN_3 oder $[\text{NH}_4]\text{NCS}$ ist keinerlei Austausch festgestellt worden.

1980 publizierten Chevrier *et al.* ^{19}F -NMR-Daten des $[\text{PF}_5(\text{CN})]^-$ -Ions. Kurz darauf veröffentlichten Dillon *et al.* ^{31}P -NMR-Daten von Reaktionsgemischen, die $[\text{PF}_{6-n}(\text{CN})_n]^-$ ($1 \leq n \leq 4$) und $[\text{PF}_3\text{Cl}_{3-n}(\text{CN})_n]^-$ -Salze ($1 \leq n \leq 3$) enthielten.^[38,39] Diese Reaktionsgemische wurden durch Behandlung von PF_5 mit $[\text{Et}_4\text{N}]\text{CN}$ bzw. von $[\text{PCl}_4(\text{CN})_2]^-$ -Salzen mit AgF hergestellt, jedoch erfolgte auch hier keine vollständige Charakterisierung der Produkte. Zu den Cyanido(fluorido)phosphaten wurde erst kürzlich die Synthese des $[\text{BMIm}][\text{PF}_3(\text{CN})_3]$ ($\text{BMIm} = 1\text{-Butyl-3-Methylimidazolium}$) veröffentlicht, welches durch Reaktion von $[\text{BMIm}][\text{PCl}_3(\text{CN})_3]$ und $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ nach vier Tagen Reaktionszeit erhalten wurde.^[40] Höher substituierte Cyanidophosphate wurden bisher nur ausgehend von Organo(chlorido)phosphaten von Dillon *et al.* im Jahre 1986 und 1988 publiziert.^[41,42]



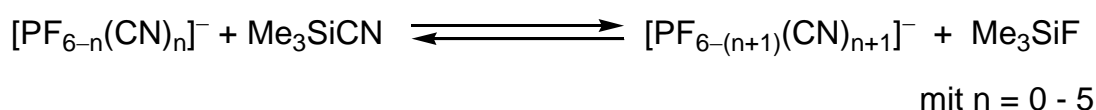
Schema 4. Synthese von Organocyanido(chlorido)phosphaten ($[\text{PRCl}_{5-n}(\text{CN})_n]^-$) nach Dillon *et al.* mit $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ und $n = 1 - 5$.

Der Austausch eines Halogenido-Substituenten gegen eine elektronenschiebende Alkylgruppe (Methyl, Ethyl) begünstigt den Cyanido-Halogenido-Austausch in dem Sinne, dass bereits bei Raumtemperatur nach nur einer Stunde Reaktionszeit das $[\text{PR}(\text{CN})_5]^-$ -Anion zugänglich ist (Schema 4).

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Thermodynamische Betrachtungen - Cyanido(fluorido)phosphate

Die thermodynamischen Daten der Substitutionsreaktion (Schema 5) wurden mit *Gaussian 09W*^[43] über die Dichtefunktionaltheorie, welche die Hybridmethode M06-2X von Truhlar und Zhao verwendet, berechnet. Für alle nachfolgenden Berechnungen wurde der Basissatz aug-cc-pvdz genutzt.^[44] Die Strukturen aller betrachteten Phosphat-Anionen wurden zuvor geometrieoptimiert und anschließend über Frequenzanalyse als Minimum charakterisiert.



Schema 5. Allgemeine Reaktionsgleichung der Umsetzung der $[\text{PF}_{6-n}(\text{CN})_n]^-$ -Anionen mit Me_3SiCN .

Da die Berechnungen auf der Annahme von idealen Gasen basieren und die Teilchen in der kondensierten Phase untereinander wechselwirken, kommt es zu Fehlern, die vom Maße des Abweichens vom idealen Verhalten abhängen. Nichtsdestotrotz lassen die berechneten Werte eine grobe Abschätzung der realen Verhältnisse zu.

Tabelle 1. Berechnete freie Enthalpien für den konsekutiven Fluorido-Cyanido-Austausch des $[\text{PF}_6]^-$ -Anions mit Me_3SiCN in der Gasphase.

| Reaktionsschritt | | | $\Delta G_{298} \text{ (kcal mol}^{-1}\text{)}$ |
|---|---------------|--|---|
| $[\text{PF}_6]^- + \text{Me}_3\text{SiCN}$ | \rightarrow | $[\text{PF}_5(\text{CN})]^- + \text{Me}_3\text{SiF}$ | -9.12 |
| $[\text{PF}_5(\text{CN})]^- + \text{Me}_3\text{SiCN}$ | \rightarrow | $[\text{cis-PF}_4(\text{CN})_2]^- + \text{Me}_3\text{SiF}$ | -5.59 |
| $[\text{PF}_5(\text{CN})]^- + \text{Me}_3\text{SiCN}$ | \rightarrow | $[\text{trans-PF}_4(\text{CN})_2]^- + \text{Me}_3\text{SiF}$ | -6.83 |
| $[\text{trans-PF}_4(\text{CN})_2]^- + \text{Me}_3\text{SiCN}$ | \rightarrow | $[\text{fac-PF}_3(\text{CN})_3]^- + \text{Me}_3\text{SiF}$ | -2.48 |
| $[\text{trans-PF}_4(\text{CN})_2]^- + \text{Me}_3\text{SiCN}$ | \rightarrow | $[\text{mer-PF}_3(\text{CN})_3]^- + \text{Me}_3\text{SiF}$ | -3.07 |
| $[\text{cis-PF}_4(\text{CN})_2]^- + \text{Me}_3\text{SiCN}$ | \rightarrow | $[\text{fac-PF}_3(\text{CN})_3]^- + \text{Me}_3\text{SiF}$ | -3.72 |
| $[\text{cis-PF}_4(\text{CN})_2]^- + \text{Me}_3\text{SiCN}$ | \rightarrow | $[\text{mer-PF}_3(\text{CN})_3]^- + \text{Me}_3\text{SiF}$ | -4.31 |
| $[\text{mer-PF}_3(\text{CN})_3]^- + \text{Me}_3\text{SiCN}$ | \rightarrow | $[\text{trans-PF}_2(\text{CN})_4]^- + \text{Me}_3\text{SiF}$ | 0.24 |
| $[\text{mer-PF}_3(\text{CN})_3]^- + \text{Me}_3\text{SiCN}$ | \rightarrow | $[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]^- + \text{Me}_3\text{SiF}$ | -2.47 |
| $[\text{fac-PF}_3(\text{CN})_3]^- + \text{Me}_3\text{SiCN}$ | \rightarrow | $[\text{trans-PF}_2(\text{CN})_4]^- + \text{Me}_3\text{SiF}$ | -0.35 |
| $[\text{fac-PF}_3(\text{CN})_3]^- + \text{Me}_3\text{SiCN}$ | \rightarrow | $[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]^- + \text{Me}_3\text{SiF}$ | -3.06 |
| $[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]^- + \text{Me}_3\text{SiCN}$ | \rightarrow | $[\text{PF}(\text{CN})_5]^- + \text{Me}_3\text{SiF}$ | -0.09 |
| $[\text{trans-PF}_2(\text{CN})_4]^- + \text{Me}_3\text{SiCN}$ | \rightarrow | $[\text{PF}(\text{CN})_5]^- + \text{Me}_3\text{SiF}$ | -2.80 |
| $[\text{PF}(\text{CN})_5]^- + \text{Me}_3\text{SiCN}$ | \rightarrow | $[\text{P}(\text{CN})_6]^- + \text{Me}_3\text{SiF}$ | 2.48 |
| $[\text{PF}_6]^- + 6 \text{ Me}_3\text{SiCN}$ | \rightarrow | $[\text{P}(\text{CN})_6]^- + 6 \text{ Me}_3\text{SiF}$ | $\Sigma -19.10$ |

In Tabelle 1 sind die berechneten freien molaren Reaktionsenthalpien der konsekutiven Substitutionsreaktion aufgelistet. Bei der Bildung der $[\text{PF}_4(\text{CN})_2]^-$, $[\text{PF}_3(\text{CN})_3]^-$ und $[\text{PF}_2(\text{CN})_4]^-$ -Anionen sind jeweils zwei verschiedene Isomere möglich, die bevorzugten Reaktionsschritte bezüglich der Isomere und deren Folgeschritte wurden in Tabelle 1 rot gekennzeichnet und zeigen die Bildung des $[\text{trans-PF}_4(\text{CN})_2]^-$, $[\text{mer-PF}_3(\text{CN})_3]^-$ und $[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]^-$ -Anions. Die freien molaren Enthalpien der Gasphase für die konsekutiven Substitutionsreaktionen sind alle exergonisch, aber stetig abnehmend für $n = 0 - 4$ mit ΔG^{298} : -9.12 , -6.83 , -3.07 , -2.47 , $-0.09 \text{ kcal mol}^{-1}$ (rot markiert), jedoch bereits schwach endergonisch für $n = 5$ ($2.48 \text{ kcal mol}^{-1}$). Des Weiteren wurden die Energieunterschiede der einzelnen Isomere untereinander berechnet (Tabelle 2). Die Werte der absoluten Energie, Enthalpie und freien Enthalpie aller Cyanido(fluorido)phosphat-Anionen können im Anhang nachgelesen werden. Anhand der Energieunterschiede lässt sich erkennen, dass auch hier das $[\text{trans-PF}_4(\text{CN})_2]^-$, $[\text{mer-PF}_3(\text{CN})_3]^-$ und $[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]^-$ -Anion, gegenüber dem entsprechenden anderen Isomer, energetisch etwas begünstigt ist.

Tabelle 2. Differenz der absoluten Energie, Enthalpie und freien Enthalpie der Isomere von der $[\text{PF}_4(\text{CN})_2]^-$, $[\text{PF}_3(\text{CN})_3]^-$ und $[\text{PF}_2(\text{CN})_4]^-$ -Anionen.

| Anion | $\Delta E^{\text{rel}} (\text{kcal mol}^{-1})$ | $\Delta H^{\text{rel}} (\text{kcal mol}^{-1})$ | $\Delta G^{\text{rel}} (\text{kcal mol}^{-1})$ |
|--------------------------------------|--|--|--|
| $[\text{cis-PF}_4(\text{CN})_2]^-$ | 0 | 0 | 0 |
| $[\text{trans-PF}_4(\text{CN})_2]^-$ | -2.15 | -2.11 | -1.25 |
| $[\text{mer-PF}_3(\text{CN})_3]^-$ | 0 | 0 | 0 |
| $[\text{fac-PF}_3(\text{CN})_3]^-$ | 0.60 | 0.58 | 0.59 |
| $[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]^-$ | 0 | 0 | 0 |
| $[\text{trans-PF}_2(\text{CN})_4]^-$ | 2.54 | 2.48 | 2.71 |

Neben den einzelnen Energien, Enthalpien und freien Enthalpien wurden auch die ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Verschiebungen aller Cyanido(fluorido)phosphat-Anionen berechnet (Tabelle 3). Die Berechnungen hierzu wurden auf dem Niveau pbe1pbe/aug-cc-pvdz durchgeführt. Die NMR-Verschiebungen wurden über die Gauge-Independent Atomic Orbital (GIAO)-Methode berechnet. Anschließend wurden die dabei in ppm angegebenen Absolutwerte (σ_{iso}) im Falle der ^{31}P -NMR-Daten mit der nach Jameson *et al.*^[45] ermittelten absoluten Verschiebung von 328.35 ppm für 85 %ige H_3PO_4 als Standardreferenz wie folgt normiert: $\delta = 328.35 - \sigma_{\text{iso}}$. Aufgrund dessen, dass für ^{19}F -NMR-Daten variierende Werte für die absolute Verschiebung von CFCl_3 ^[46,47] zu finden sind, wurden die berechneten Werte auf die experimentell bestimmte Verschiebung des $[\text{PF}_6]^-$ -Anions (CD_3CN : $\delta = -73.0 \text{ ppm}$) skaliert. Der Korrekturfaktor beträgt somit 179.84 ppm: $\delta = 179.84 - \sigma_{\text{iso}}$.

Tabelle 3. Übersicht der theoretisch ermittelten ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Daten in ppm einschließlich der Multiplizität und Partialladung am P- bzw. F-Atom aller Cyanido(fluorido)phosphate der allgemeinen Formel $[\text{PF}_{6-n}(\text{CN})_n]^-$ mit $n = 0 - 6$.

| | $\delta(^{31}\text{P}_{\text{ber}})$ | Multiplizität | $q[\text{P}]$ (e) | $\delta(^{19}\text{F}_{\text{ber}})$ | Multiplizität | $q[\text{F}]$ (e) |
|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------|-------------------|--------------------------------------|---------------|-------------------|
| $[\text{PF}_6]^-$ | -131.4 | sept | +2.71 | -73.0 | d | -0.62 |
| $[\text{PF}_5(\text{CN})]^-$ | -157.0 | dquin | +2.48 | -48.5 -73.9 | dd dquin | -0.61 |
| $[\text{trans-PF}_4(\text{CN})_2]^-$ | -182.5 | quin | +2.20 | -31.2 | d | -0.59 |
| $[\text{cis-PF}_4(\text{CN})_2]^-$ | -193.9 | tt | +2.20 | -43.8 -48.4 | dt dt | -0.59 |
| $[\text{mer-PF}_3(\text{CN})_3]^-$ | -233.0 | dt | +1.91 | 1.8 -43.1 | dt dd | -0.58 |
| $[\text{fac-PF}_3(\text{CN})_3]^-$ | -245.5 | quar | +1.91 | -34.9 | d | -0.58 |
| $[\text{trans-PF}_2(\text{CN})_4]^-$ | -274.6 | t | +1.63 | -54.4 | d | -0.56 |
| $[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]^-$ | -295.8 | t | +1.60 | 3.3 | d | -0.57 |
| $[\text{PF}(\text{CN})_5]^-$ | -344.5 | d | +1.29 | 28.9 | d | -0.56 |
| $[\text{P}(\text{CN})_6]^-$ | -402.0 | s | +1.00 | - | - | - |

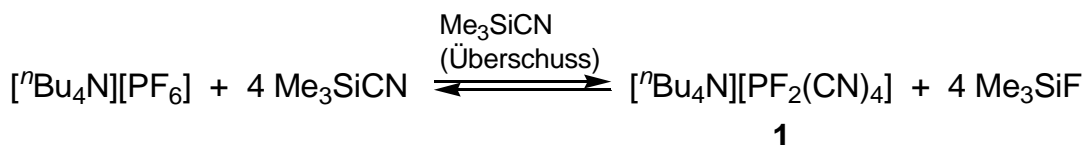
Die ebenfalls in Tabelle 3 aufgeführten Partialladungen am Phosphor und Fluor wurden über NBO-Analysen^[48] ermittelt. Für die berechneten Verschiebungen im ^{31}P -NMR-Spektrum lässt sich erkennen, dass es mit steigendem Substitutionsgrad zu einer zunehmenden Hochfeldverschiebung kommt. Dies ist auf eine höher werdende Elektronendichte am P-Atom zurückzuführen und korreliert mit den kleiner werdenden positiven Partialladungen am zentralen Phosphor-Atom. Im Gegensatz zum ^{31}P -NMR kommt es im ^{19}F -NMR-Spektrum im Allgemeinen zu einer Tieffeldverschiebung, wobei sich auch diese Entwicklung bereits an den berechneten leicht annehmenden negativen Partialladungen der F-Atome vermuten lässt. Bei den Cyanido(fluorido)boraten wird der gleiche Trend in den ^{11}B -NMR-Spektren beobachtet.^[8] Da beide Nuklide einen Kernspin von $\frac{1}{2}$ besitzen, beträgt die Multiplizität des Signals $n + 1$, wobei n für die Anzahl an chemisch äquivalenten Kopplungspartnern steht. Durch die heteronukleare 1J -Kopplung spaltet jedes Signal im ^{19}F -NMR-Spektrum zusätzlich zu einem Dublett (d) auf, somit müssten sich für die Fluoratome des $[\text{cis-PF}_4(\text{CN})_2]^-$ -Anions im ^{19}F -NMR-Spektrum beispielsweise zwei Dubletts von Triplets beobachten lassen.

3.2 Optimierung der Synthese von [ⁿBu₄N][PF₂(CN)₄]

Da bereits in den Arbeiten meiner Diplomarbeit mit dem Titel „Neue Synthesewege für Tetracyanidoborat-Salze“^[49] festgestellt wurde, dass ausgehend von [ⁿBu₄N][BF₄] und Me₃SiCN im Autoklaven bei 200 °C nach 15 h in 75 %iger Ausbeute [ⁿBu₄N][B(CN)₄] dargestellt werden kann,^[50,51] wurde diese Syntheseroute analog dazu mit [ⁿBu₄N][PF₆] anstelle des Borates untersucht.

Trimethylsilylcyanid wurde als Cyanidierungsreagenz eingesetzt, da somit während der Substitution Me₃SiF entstehen kann. Die Si–F-Bindung ist mit einer Bindungsenergie von ΔH₂₉₈ = 595 kcal mol⁻¹^[52] eine der stärksten bekannten kovalenten Bindungen. Außerdem ist das während der Reaktion gebildete Me₃SiF leicht flüchtig (Sdp.: 16 °C) und kann anschließend einfach abgetrennt werden bzw. könnte durch kontinuierliches Abdestillieren des Me₃SiF das Gleichgewicht zusätzlich in Richtung der Produkte verschoben werden. Ein weiterer Vorteil bei der Verwendung von Me₃SiCN liegt darin, dass kein zusätzliches Lösungsmittel benötigt wird, da es sich hierbei um eine Flüssigkeit handelt (Smp.: 11 °C, Sdp.: 118 °C).

[ⁿBu₄N][PF₂(CN)₄] (**1**) konnte über die Umsetzung von [ⁿBu₄N][PF₆] mit einem Überschuss an Me₃SiCN unter autogenem Druck in einem Stahlautoklaven bei hohen Temperaturen (180 - 210 °C, Schema 6) erhalten werden.^[53 - 55]



Schema 6. Synthese von [ⁿBu₄N][PF₂(CN)₄] (**1**).

Durch Variation von Reaktionszeit, -temperatur und Stöchiometrie wurde die Darstellung von **1** optimiert. Zu Beginn wurde die benötigte Reaktionstemperatur ermittelt, indem Umsetzungen mit zehn Äquivalenten (Äq.) Me₃SiCN bei 180 °C, 190 °C und 200 °C mit Reaktionszeiten von 25 h, 20 h und 15 h durchgeführt wurden. Anhand der ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektren war zu erkennen, dass durch Verringerung der Temperatur ein Produktgemisch bestehend aus [PF₃(CN)₃]⁻- und [PF₂(CN)₄]⁻-Salzen erhalten wurde (Tabelle 4), nur die Umsetzung bei 200 °C und 15 h führte mit einer NMR-Ausbeute von etwa 90 %, bezogen auf alle vorhandenen [PF_{6-n}(CN)_n]⁻-Spezies, zu dem [PF₂(CN)₄]⁻-Salz. Die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf über 200 °C begünstigte sowohl die Polymerisation des Me₃SiCN als auch die Zersetzung des Produktes, was durch die Bildung eines schwarzen, hochviskosen Öls angezeigt wurde.

Tabelle 4. Produktverteilung in % der Umsetzung von [ⁿBu₄N][PF₆] mit zehn Äquivalenten Me₃SiCN.

| Temperatur (°C) | Zeit (h) | Anteil [PF ₃ (CN) ₃] ⁻ (%) | Anteil [PF ₂ (CN) ₄] ⁻ (%) |
|-----------------|----------|--|--|
| 180 | 25 | 63 | 37 |
| 190 | 20 | 42 | 58 |
| 200 | 15 | 10 | 90 |

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde im Folgenden eine Optimierung der Umsetzung bezüglich der Reaktionszeit bei 200 °C und mit zehn Äq. Me₃SiCN durchgeführt. Dazu wurde die Reaktion nach 13 h, 15 h, 16.5 h und 18 h beendet und das erhaltene Produkt NMR-spektroskopisch untersucht. Bei den Versuchen mit 16.5 und 18 stündiger Reaktionszeit konnte nahezu reines (99 %ig bezogen auf alle [PF_{6-n}(CN)_n]⁻-Spezies) **1** in 40 %iger Ausbeute isoliert werden. Somit liegen die optimierten Bedingungen dieser Reaktion mit zehn Äq. an Me₃SiCN bei 200 °C im Bereich von 16 - 18 Stunden Reaktionszeit. Als der Überschuss an Me₃SiCN auf 8 Äq. verringert wurde, reduzierte sich die isolierte Ausbeute auf 33 % und mehr Verunreinigungen in Form von [PF_{6-n}(CN)_n]⁻-Spezies (mit n = 2 und 3) traten auf, wohingegen eine leichte Steigerung des Überschusses über zehn Äq. nicht zu höheren Ausbeuten führte. Jedoch sollte angemerkt werden, dass eine Erhöhung der Menge an Me₃SiCN auf 20 Äq. bereits das Vorhandensein kleiner Mengen des [PF(CN)₅]⁻-Anions anzeigte (~10 %), wie durch ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Messungen nachgewiesen werden konnte.

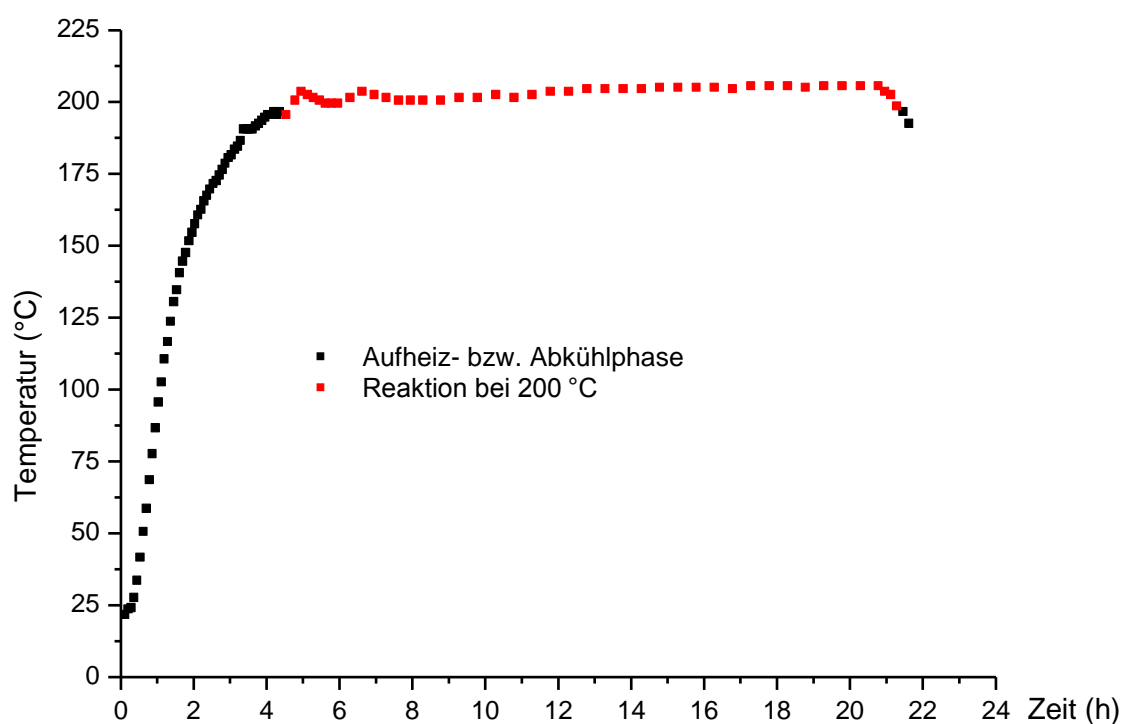


Abbildung 1. Temperaturverlauf während der Umsetzung von [ⁿBu₄N][PF₆] mit zehn Äq. Me₃SiCN bei 200 °C.

Durch wesentlich längere Reaktionszeiten (30 h) nahm der Anteil an $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}(\text{CN})_5]$ jedoch wieder ab. Dies könnte darauf hindeuten, dass das $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}(\text{CN})_5]$ thermisch nicht sonderlich stabil ist und sich unter diesen Bedingungen allmählich zersetzt.

Die analoge Reaktion ausgehend von $\text{K}[\text{PF}_6]$ anstelle von $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ ergab lediglich ein Gemisch aus verschiedenen $\text{K}[\text{PF}_{6-n}(\text{CN})_n]$ -Salzen ($n = 0, 1, 2$ und 3).

Da die gesamten Optimierungsversuche mit relativ geringen Mengen an $[\text{PF}_6]^-$ -Salz (450 mg, 1.16 mmol) durchgeführt wurden, folgte eine Maßstabsvergrößerung mit der 20fachen Menge an Edukt (9.52 g, 24.57 mmol). In diesem Scale-up-Experiment wurden sowohl die Temperatur (Abbildung 1) als auch der Druck in Abhängigkeit von der Zeit aufgenommen. Die Temperatur war während der gesamten Reaktion nach dem Heizen auf 200 °C annähernd konstant (199 - 205 °C, rot markiert). Es konnten keine nennenswerten Hotspots anhand des Temperaturverlaufs detektiert werden. Der Druck stieg während der Aufheizphase stetig an (Abbildung 2), da das Me_3SiCN zunehmend in die Gasphase übergang, bis schließlich ein Maximum von 13 bar erreicht wurde. Der Druck fiel nach etwa zwei Stunden bei 200 °C innerhalb von weiteren zwei Stunden auf 10 bar ab, dieses könnte auf eine zunehmende Polymerisation^[7] des Me_3SiCN zurückzuführen sein. Bis zum Ende der Reaktion blieb der Druck aber annähernd konstant bei 10 bar, erst beim Abkühlen des Autoklavs verringerte sich der Druck wieder.

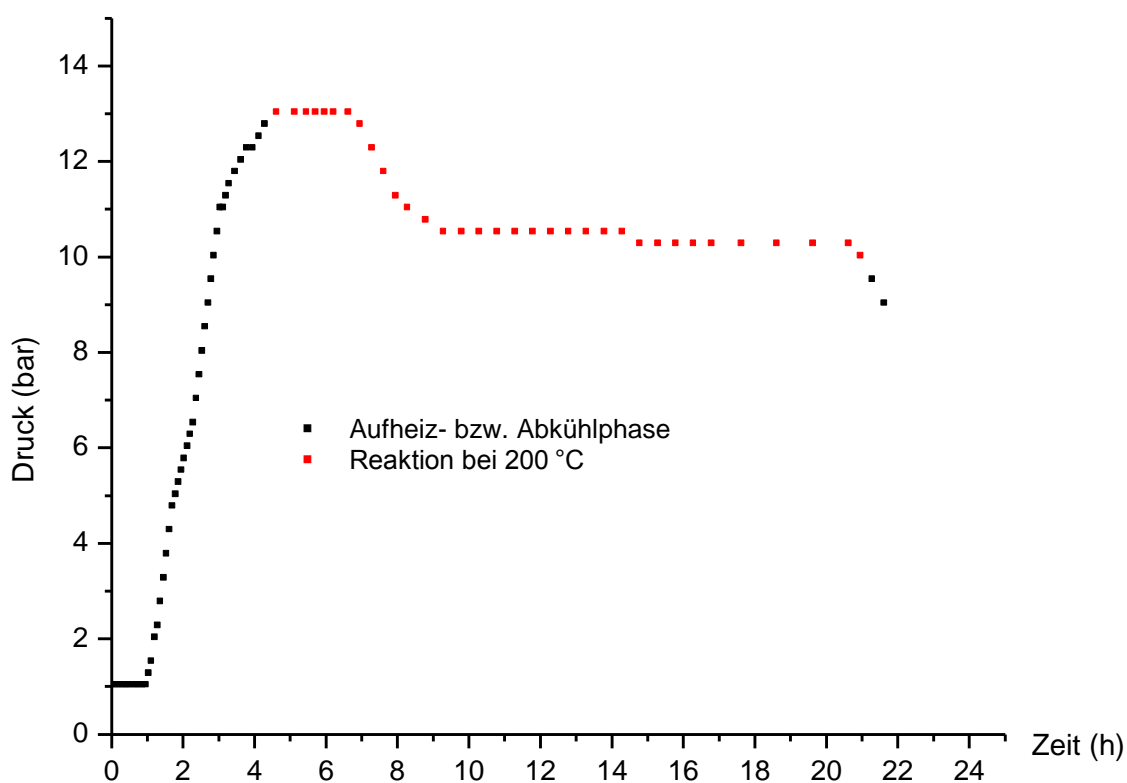


Abbildung 2. Druckverlauf während der Umsetzung von $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ mit zehn Äq. Me_3SiCN bei 200 °C.

Die Aufarbeitung beinhaltete die Zersetzung der verbleibenden freien Cyanide mit einer wässrigen Wasserstoffperoxid-Lösung. Die erhaltene Suspension wurde daraufhin filtriert und mit reichlich Wasser gewaschen. Aus dem verbliebenen Rückstand wurde das Produkt mit Acetonitril mehrmals extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde das erhaltene braune Rohprodukt aus Ethanol bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ umkristallisiert, wobei 5.93 g (58 %, 14.27 mmol) von **1** als leicht beigegefärbte kristalline Substanz erhalten wurden.

Für eine mögliche Ausbeutesteigerung wurden die Rückstände eines kleinen Ansatzes untersucht und eine Massenbilanz aufgestellt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile nach beendeter Reaktion konnte eine Massenzunahme von 23 wt% bezogen auf die eingewogene Menge an $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ festgestellt werden. Nach der Behandlung mit H_2O_2 und anschließendem Filtrieren wog der zurückgebliebene Feststoff etwa gleich der eingesetzten Menge an $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$. Im ^{19}F -NMR-Spektrum der wässrigen Phase konnten drei neue Signale (-28.8 ppm (dd) ; -21.3 ppm (d) und -2.3 ppm (dd)) beobachtet werden, die nicht zugeordnet werden konnten und nicht weiter untersucht wurden. Hierbei könnte es sich um eventuell lösliche P(F)-CN -Oligomere handeln. Der unlösliche Niederschlag, der nach der Extraktion mit CH_3CN zurückblieb, nahm mit weiteren 49 wt% bezogen auf die Gesamtmasse nach der Reaktion den größten Anteil ein. Die Ausbeute von **1** lag wie üblich bei den kleineren Ansätzen bei 40 %.

3.3 Synthese und Charakterisierung verschiedener $[\textit{cis}\text{-PF}_2(\text{CN})_4]^-$ -Salze

Wie im Folgenden gezeigt wird, wurde ausschließlich das *cis*-Isomer im Verlauf der Umsetzung von $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ mit Me_3SiCN im Autoklaven bei $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ gebildet. $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\textit{cis}\text{-PF}_2(\text{CN})_4]$ (**1a**) schmilzt bei $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ und ist thermisch bis $315\text{ }^{\circ}\text{C}$ stabil. Die Substanz löst sich gut in Acetonitril, Tetrahydrofuran und Ethanol, ist jedoch in Wasser und *n*-Hexan nahezu unlöslich. Mit Ether und Toluol wird bei Raumtemperatur die Bildung eines Zwei-Phasen-Systems beobachtet. Alle Einkristallstrukturlösungen der synthetisierten Salze des Tetracyanido(difluorido)phosphates (**1a** - **5a** $\cdot \text{H}_2\text{O}$) beweisen eindeutig, dass es sich bei den Verbindungen ausschließlich um das *cis*-Isomer handelt (Abbildung 3). Das hexakoordinierte Phosphor-Atom ist von vier Cyanid-Gruppen und zwei Fluor-Atomen umgeben, mit Bindungswinkeln nahe 90 und 180° zeigt sich eine verzerrt-oktaedrische Anordnung.

Interessanterweise konnten zwei kürzere und zwei etwas längere P–C-Bindungen gefunden werden (Tabelle 5). Die kürzeren stellen die Bindungen dar, welche in *trans*-Stellung Cyanid-Gruppen aufweisen und liegen im Bereich von 1.83 - 1.85 Å, wohingegen die längeren in *trans*-Stellung Fluorido-Liganden besitzen und im Bereich von 1.85 - 1.87 Å liegen, vgl. $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P}-\text{C}) = 1.86 \text{ Å}$.^[56]

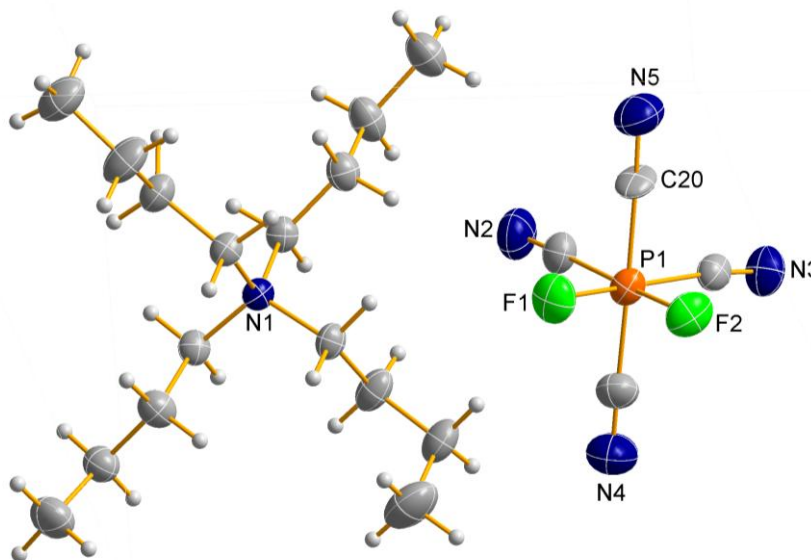


Abbildung 3. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ (**1a**). Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. Aufgrund der Übersichtlichkeit wurde nur die Fehlordnungslage mit dem größten Anteil (70 %) dargestellt.

Die gefundenen Werte für die P–F-Bindung liegen mit 1.586 - 1.603 Å im typischen Bereich einer P–F-Einfachbindung ($[\text{Me}_4\text{N}][\text{PF}_6]$: 1.568 - 1.592 Å).^[57] **1a** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle in Form von farblosen Kristallen.

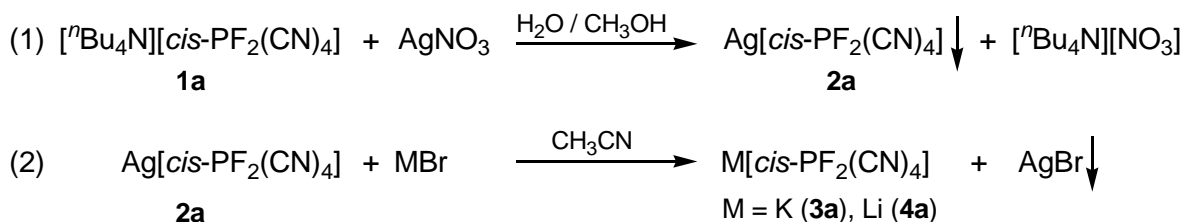
Tabelle 5. Vergleich der C–N-, P–C, und P–F-Abstände (Å) von **1a**, **2a**, **3a**, **4a** und **5a** · H₂O.

| | nBu_4N (1a) | Ag (2a) | K (3a) | Li (4a) | H ₅ O ₂ (5a · H ₂ O) |
|--------------------|--------------------------------------|------------------|-----------------|------------------|---|
| C–N ^[a] | 1.18(1) | 1.135(8) | 1.142(1) | 1.142(3) | 1.135(5) |
| C–N ^[a] | 1.16(2) | 1.134(8) | 1.142(1) | 1.142(3) | 1.133(5) |
| C–N ^[b] | 1.129(6) | 1.140(5) | 1.142(1) | 1.146(3) | 1.139(5) |
| C–N ^[b] | 1.152(5) | 1.140(5) | 1.142(1) | 1.146(3) | 1.133(5) |
| P–C ^[a] | 1.830(4) | 1.848(6) | 1.848(1) | 1.853(2) | 1.849(6) |
| P–C ^[a] | 1.834(5) | 1.850(7) | 1.848(1) | 1.859(2) | 1.861(5) |
| P–C ^[b] | 1.854(8) | 1.862(5) | 1.850(1) | 1.857(2) | 1.867(5) |
| P–C ^[b] | 1.86(11) | 1.862(5) | 1.850(1) | 1.857(2) | 1.862(5) |
| P–F | 1.591(2) | 1.586(3) | 1.6032(6) | 1.5880(9) | 1.583(3) |
| P–F | 1.603(2) | 1.586(3) | 1.6032(6) | 1.5880(9) | 1.588(2) |

^[a] Ligand mit CN[−]-Gruppe in *trans*-Stellung. ^[b] Ligand mit F-Atom in *trans*-Stellung.

Die Molekülstruktur besteht aus räumlich voneinander getrennten Ionen (Abbildung 3), welche keine signifikanten Kation...Anion-Wechselwirkungen aufweisen, wie es für schwach koordinierende Kationen zu erwarten ist. Aufgrund der sehr beweglichen Butylketten kommt es häufig, wie auch in diesem Fall, zu einer Fehlordnung des Kations in der Zelle.

Da das $[\text{PF}_2(\text{CN})_4]^-$ -Anion zur Koordination, entweder über alle sechs Liganden ($2 \cdot \text{F}^-$ und $4 \cdot \text{CN}^-$) oder aber nur über vier Liganden, zu Lewis-sauren Zentren befähigt ist, war es von Interesse, auch einige Metallsalze (Ag^+ , Li^+ und K^+) zu synthetisieren und vollständig zu charakterisieren. Über einfache Salzmetathesereaktionen (Schema 7) lassen sich die gewünschten einwertigen Metallsalze darstellen. Zunächst wird das $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ (**1a**) in Methanol gelöst und unter Lichtausschluss langsam ein Äquivalent einer wässrigen Silbernitrat-Lösung hinzugegeben. Dabei fällt sofort das weiße $\text{Ag}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ (**2a**) aus. Dieses wird abfiltriert und mehrmals mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen des Feststoffes im Vakuum kann **2a** in 87 %iger Ausbeute erhalten werden. **2a** ist nahezu unlöslich in Et_2O , MeOH und Aceton, wohingegen es sich sehr gut in CH_3CN lösen lässt. Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Eindiffundieren von Diethylether in eine Lösung von **2a** in CH_3CN erhalten werden.



Schema 7. Synthese von $\text{M}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ ($\text{M} = \text{Ag}$ (**2a**), K (**3a**) und Li (**4a**)) über Salzmetathesereaktionen.

Ausgehend von dem Silber-Salz **2a** konnten die Alkalimetallsalze des Kaliums (**3a**) und Lithiums (**4a**) synthetisiert werden. Dazu wird **2a** in Acetonitril gelöst und eine wässrige Lösung des entsprechenden Metallbromids hinzugegeben. Es fällt sofort ein gelbgrüner Niederschlag aus, was auf die Bildung von Silberbromid zurückzuführen ist. Daraufhin wird das Lösungsmittel vollständig im Vakuum abdestilliert. Der zurückbleibende Feststoff wird in Wasser suspendiert und von den nicht löslichen Bestandteilen abgetrennt. Das $\text{K}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ (**3a**) kann durch fraktionierte Kristallisation aus der wässrigen Lösung erhalten werden. Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **3a** konnten durch langsames Abdampfen aus einer CH_3CN -Lösung erhalten werden. Das $\text{Li}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ (**4a**) wird zunächst im Vakuum getrocknet und mit wenig Et_2O

gewaschen. Beide Verbindungen werden in sehr guten Ausbeuten (89 %) erhalten. Einkristalle von **4a** konnten im Exsikkator durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels aus einer gesättigten THF-Lösung erhalten werden. Bei allen Einkristallstrukturlösungen konnten wie bei **1a** stets zwei kürzere und zwei etwas längere P–C-Bindungen gefunden werden (siehe Tabelle 5).

3a kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnna* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle in Form von farblosen Kristallen. In der Kristallstruktur von **3a** ist das Kalium-Kation von acht verschiedenen Phosphat-Anionen umgeben ($2 \cdot F$ und $6 \cdot NC$), auch das Anion koordiniert über alle sechs Liganden an verschiedene Kalium-Zentren. Die vier in der Ebene liegenden Liganden ($2 \cdot F$ und $2 \cdot CN$) bilden jeweils zehngliedrige Ringe, die kettenförmig über Phosphor-Atome entlang der *a*-Achse miteinander verknüpft werden (Abbildung 4). Die beiden verbleibenden axialen Cyanid-Gruppen koordinieren an Kalium-Kationen entlang der *c*-Achse. Insgesamt ergibt sich daraus ein auf den ersten Blick recht kompliziertes 3D-Netzwerk, jedoch ohne Interpenetration.

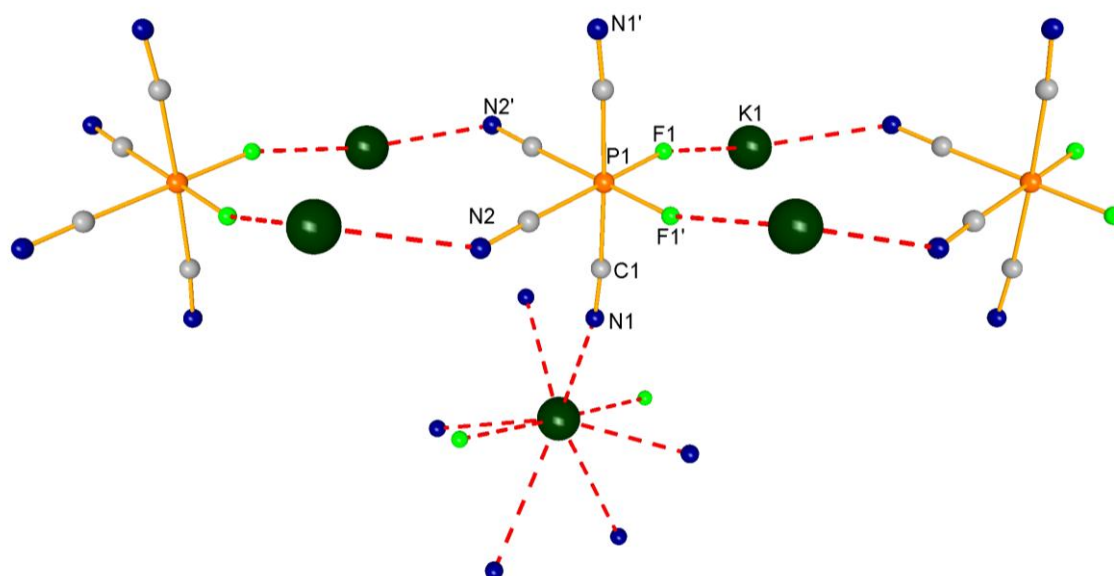


Abbildung 4. Ball-and-Stick-Darstellung des wichtigsten Strukturmotivs in der Festkörperstruktur von **3a** mit Blick entlang der *b*-Achse.

Sowohl das Silber- (**2a**) als auch das Lithium-Salz (**4a**) kristallisieren isostrukturell in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcm* mit vier Molekülen pro Elementarzelle in Form von farblosen Kristallen. Im Gegensatz zu dem Kalium-Salz (**3a**) koordinieren die Metallzentren ausschließlich über die CN^- -Liganden des Phosphat-Anions (Abbildung 5). In beiden Salzen wird mit $\angle(N-M-N) = 104.9 - 118.3^\circ$ eine tetraedrische Koordination für die M^+ -Zentren gefunden.

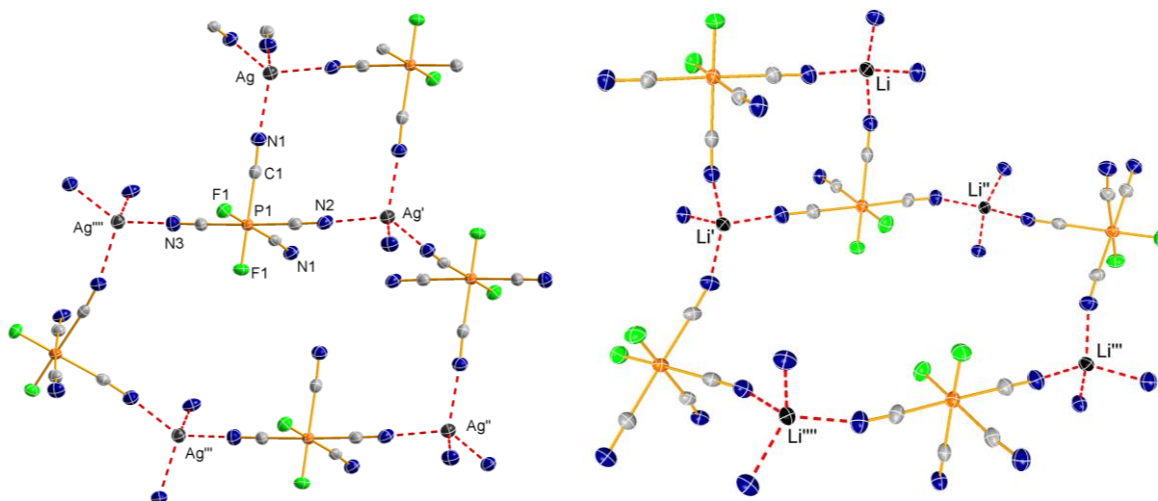


Abbildung 5. ORTEP-Darstellung der zwölf- und 24-gliedrigen Ringe als wichtigste Struktur motive in $\text{Ag}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ (**2a**) (links) bzw. $\text{Li}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ (**4a**) (rechts). Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K.

Die Metall-Ionen sind von vier verschiedenen $[\text{PF}_2(\text{CN})_4]^-$ -Anionen umgeben, umgekehrt werden die Phosphate über die Cyanid-Gruppen von vier Metallzentren koordiniert. Die Fluorido-Liganden verbleiben ohne Kontakte. Die $\text{M}(\text{NC})_4$ -Tetraeder mit $\text{M} = \text{Ag}$ bzw. Li sind leicht hin zu einer C_1 -Symmetrie verzerrt. Der Ag-N -Abstand liegt im Bereich von 2.260 - 2.281 Å (vgl. 2.286(2) Å in $\text{Ag}[\text{Al}(\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-CN})_4]$)^[58] und der entsprechende Li-N -Abstand zwischen 2.033 - 2.057 Å (vgl. 2.054(1) Å in $\text{Li}[\text{Al}(\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-CN})_4]$).^[58] Entweder zwei oder vier dieser $\text{M}(\text{NC})_4$ -Tetraeder werden über die Phosphat-Oktaeder verbrückt, sodass zum einen ein zwölf-gliedriger Ring, bestehend aus zwei M^+ -Kationen, vier CN^- -Linkern und zwei Phosphor-Atomen, und zum anderen ein 24-gliedriger Ring entsteht (Abbildung 5).

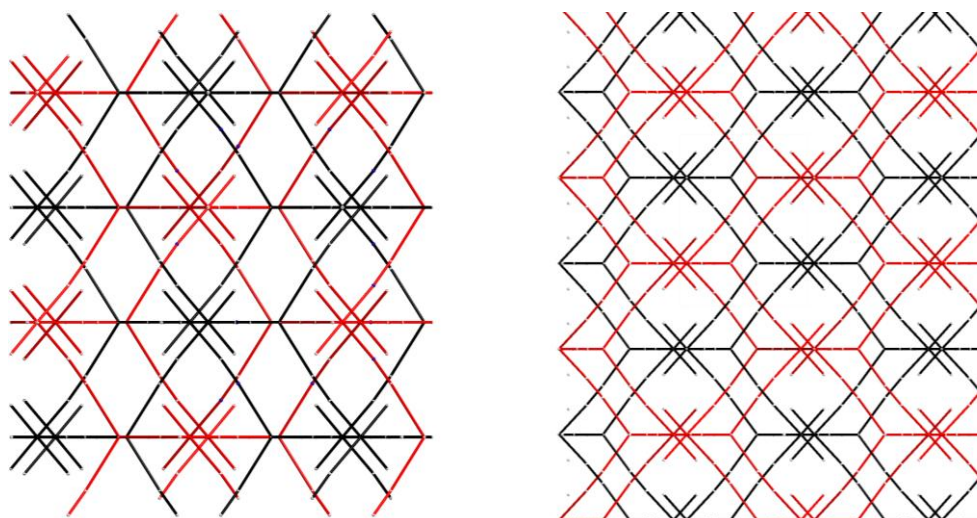


Abbildung 6. Darstellung der zweifachen Interpenetration der Netzwerke des $\text{Ag}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ (**2a**) (links) und $\text{Li}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ (**4a**) (rechts) mit Blick entlang der b -Achse.

Der transannulare Ag...Ag-Abstand des zwölf-gliedrigen Ringes beträgt 6.906(6) Å und im Falle des Lithium-Salzes beträgt der transannulare Li...Li-Abstand 7.898(4) Å. Diese verbundenen zwölf- und 24-gliedrigen Ringe stellen das wichtigste Strukturmotiv innerhalb eines 3D-Netzwerks dar. Ein näherer Blick auf das Koordinationspolymer zeigt allerdings eine zweifach interpenetrierte Struktur bei beiden Metallsalzen, sodass die Netzwerke keine großen freien Kanäle oder Poren aufweisen (Abbildung 6).

Die wässrige Säure des Tetracyanido(difluorido)phosphat-Anions wurde ausgehend vom Kalium-Salz (**3a**) mittels eines sauren Ionenaustauschers synthetisiert. Nach dem Einengen der wässrigen Lösung und Trocknen des Produktes im Vakuum wird ein weißes Pulver erhalten, bei welchem es sich laut Elementaranalyse um das $[\text{H}_3\text{O}][\text{PF}_2(\text{CN})_4]$ (**5a**) (ber. (gef.) in %: C 25.01 (25.34), H 1.57 (1.52), N 29.17 (29.41)) handelt. Durch langsames Abdampfen einer wässrigen Lösung von **5a** im Exsikkator wurden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten. Die Säure kristallisiert als Dihydrat in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit vier Molekülen pro Elementarzelle in Form farbloser und sehr hygroskopischer Kristalle. Das Kation stellt das typische Zundel-Ion ($[\text{H}_5\text{O}_2]^+$) dar, in welchem zwei Wassermoleküle durch starke Wasserstoffbrückenbindungen ($d(\text{O1}\cdots\text{O2}) = 2.385(7)$ Å) über ein Proton verknüpft sind.

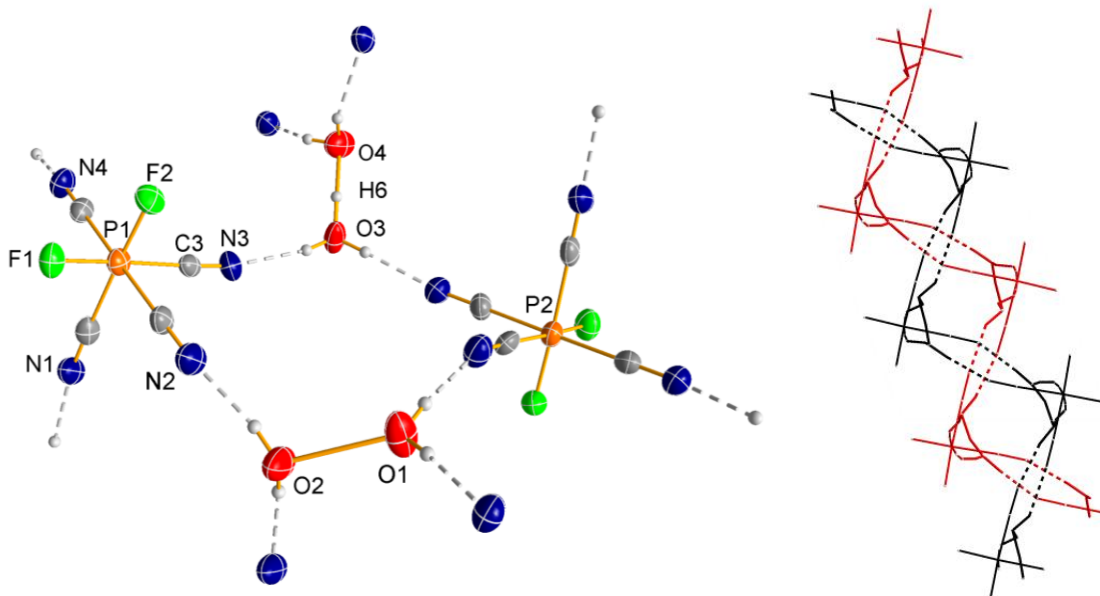


Abbildung 7. ORTEP-Darstellung des 18-gliedrigen Ringes in $[\text{H}_5\text{O}_2][\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ (**5a** · H_2O) als Strukturmotiv (links) und Wire-Darstellung der zweifachen Interpenetration des 2D-Netzwerkes von **5a** · H_2O mit Blick entlang der *c*-Achse (rechts).

Wie in Abbildung 7 (links) gezeigt wird, koordiniert jedes Zundel-Ion über vier O–H...NC-Wasserstoffbrückenbindungen an vier verschiedene $[\text{PF}_2(\text{CN})_4]^-$ -Ionen mit O...N-Abständen zwischen 2.74 - 2.78 Å. Jedes $[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]^-$ -Anion ist von vier $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ -Ionen

umgeben, was zu einem 2D-Netzwerk führt. Auch hierbei zeigt sich eine zweifache Interpenetration (Abbildung 7, rechts). Da alle F \cdots O-Abstände länger als 3 Å sind, können nur schwache F \cdots H-Wechselwirkungen angenommen werden. Das wichtigste Strukturmotiv lässt sich als 18-gliedriger Ring beschreiben, der zwei [H₅O₂][*cis*-PF₂(CN)₄]-Ionenpaare beinhaltet. **5a** ist sehr hygroskopisch und löst sich gut in Wasser, CH₃CN, Alkoholen und auch Et₂O, wohingegen die Verbindung sich in CH₂Cl₂ wenig und in *n*-Hexan und Toluol kaum löst. Im ¹H-NMR-Spektrum (CD₃CN) kann man im Tieffeldbereich ein sehr breites Signal bei 10.1 ppm, wie für acide Protonen zu erwarten ist, detektieren. Thermisch ist die Säure nicht sehr stabil, sondern zersetzt sich bereits ab 117 °C unter starker HCN-Entwicklung. Durch Trocknung im Vakuum ist es nicht möglich gewesen, die freie Säure (H[*cis*-PF₂(CN)₄]) zu isolieren. Weiterhin wurde versucht durch Zugabe von Et₂O das Wasser als Azeotrop im Vakuum zu entfernen und durch Et₂O-Moleküle zu ersetzen, um [(Et₂O)₂H][*cis*-PF₂(CN)₄] zu erhalten. Jedoch zersetzte sich die Säure während des Prozesses ebenfalls unter HCN-Entwicklung.

Neben der Charakterisierung der Salze durch die Röntgenkristallstrukturanalyse konnte auch in Lösung lediglich das *cis*-Isomer des [PF₂(CN)₄][−]-Anions über ¹⁹F-, ³¹P- und ¹³C-NMR-Spektroskopie beobachtet werden. Hierbei tritt unabhängig vom Kation im ¹⁹F-NMR-Spektrum (CD₃CN) ein Dublett bei −6.1 ppm mit einer heteronuklearen Kopplungskonstante von ¹J_{PF} = 730 Hz auf, wohingegen im ³¹P-NMR-Spektrum ein Triplett bei −293.7 ppm mit derselben Kopplungskonstante zu sehen ist. Trotz des zu erwartenden gleichen Kopplungsmusters des *cis*- und [*trans*-PF₂(CN)₄][−]-Anions kann durch Vergleich mit den berechneten Werten für die Verschiebung bereits vermutet werden, dass es sich hierbei ausschließlich um das *cis*-Isomer handelt (vgl. [*cis*-PF₂(CN)₄][−] δ(¹⁹F) = 3.3 ppm, δ(³¹P) = −295.8 ppm; [*trans*-PF₂(CN)₄][−] δ(¹⁹F) = −54.4 ppm, δ(³¹P) = −274.6 ppm). Ein abschließender Beweis für das Vorhandensein des *cis*-Isomers in Lösung liegt im ¹³C-NMR-Spektrum vor, welches aufgrund der Geometrie ein unterschiedliches Kopplungsmuster für die beiden Isomere zeigen muss. Hier konnten zwei Dubletts von Triplets mit gleicher Intensität beobachtet werden (Abbildung 8), welches für chemisch nicht äquivalente CN[−]-Gruppen spricht, die nur in dem *cis*-Isomer auftreten. Die Kopplungskonstanten von ¹J_{PC} = 143 Hz und 218 Hz bzw. ²J_{FC} = 38 Hz und 65 Hz konnten auch im ¹⁹F- bzw. ³¹P-NMR-Spektrum als ¹³C-Satelliten beobachtet werden. Die bevorzugte Bildung des [*cis*-PF₂(CN)₄][−]-Anions steht in Einklang mit den Ergebnissen der zuvor durchgeführten Berechnungen (Kapitel 3.1), wobei das *cis*-Isomer mit 2.71 kcal mol^{−1} gegenüber dem *trans*-Isomer energetisch etwas begünstigt ist.

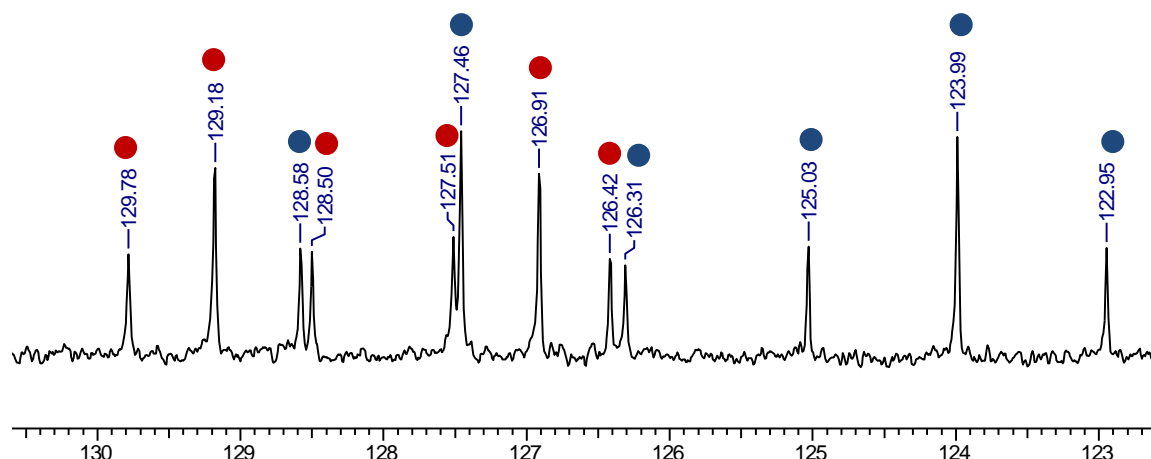


Abbildung 8. ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{K}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ (**3a**) in $\text{d}_6\text{-DMSO}$ mit $\delta = 125.7$ (dt, 2C, $^1J_{\text{CP}} = 218$ Hz, $^2J_{\text{CF}} = 65$ Hz), 128.1 (dt, 2C, $^1J_{\text{CP}} = 143$ Hz, $^2J_{\text{CF}} = 38$ Hz).

Das berechnete Schwingungsspektrum des *cis*-Tetracyanido(difluorido)phosphat-Anions weist vier verschiedene CN^- -Streckschwingungsmodi ($2193 - 2235 \text{ cm}^{-1}$) auf, die im erwarteten Bereich^[59] von $2200 - 2260 \text{ cm}^{-1}$ liegen. Zwei dieser Valenzschwingungen sind "in phase" $\nu_{\text{CN,ip}}$ und zwei "out of phase" $\nu_{\text{CN,oop}}$. Allgemein sind die CN^- -Streckschwingungen im IR-Spektrum nur sehr schwach, im Raman-Spektrum dagegen sehr deutlich zu erkennen. Die kleinsten Wellenzahlen dieser Streckschwingungen werden mit 2193 und 2202 cm^{-1} im IR-Spektrum für das $[\text{nBu}_4\text{N}]$ -Salz (**1a**) gefunden. Dieses ist auf die sehr schwachen Anion...Kation-Wechselwirkungen zurückzuführen. In Übereinstimmung dazu steht die Verschiebung der CN^- -Valenzschwingung zu höheren Wellenzahlen mit Koordination an ein Lewis-saures Zentrum (Tabelle 6).

Tabelle 6. Vergleich der ν_{CN} (cm^{-1}) von **1a**, **2a**, **3a**, **4a** und **5a** · H_2O im IR- und Raman-Spektrum.

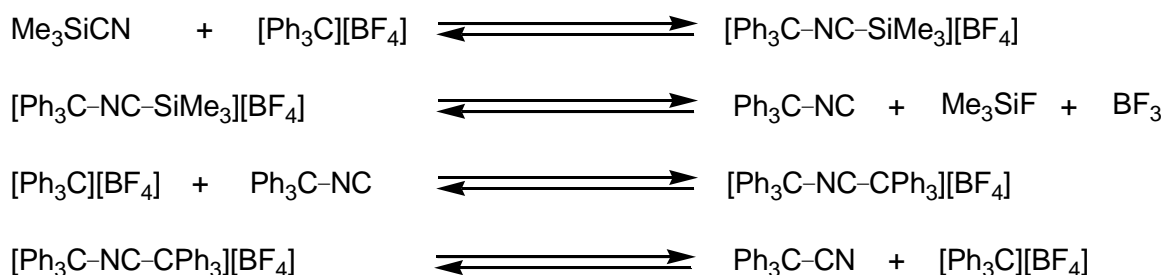
| | nBu_4N (1a) | Ag (2a) | K (3a) | Li (4a) | H_3O (5a) |
|--------------------------------|--------------------------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------------------------|
| $\nu_{\text{CN}}^{[\text{a}]}$ | 2202 | 2235 | - | 2226 | 2229 |
| $\nu_{\text{CN}}^{[\text{a}]}$ | 2193 | 2218 | 2212 | - | 2218 |
| $\nu_{\text{CN}}^{[\text{b}]}$ | 2217 | - | - | 2243 | - |
| $\nu_{\text{CN}}^{[\text{b}]}$ | 2206 | 2233 | 2214 | 2236 | 2226 |
| $\nu_{\text{CN}}^{[\text{b}]}$ | 2197 | 2219 | 2209sh | 2228 | 2216 |

^[a] IR(ATR)-Spektroskopie. ^[b] Raman-Spektroskopie. sh = Schulter.

Der größte Shift im IR-Spektrum wird mit $\Delta = 33 \text{ cm}^{-1}$ im Vergleich zu **1a** für das Silber-Salz (**2a**) beobachtet, wodurch die stärkste Wechselwirkung zwischen M^+ -Kationen und Cyanid-Gruppen angenommen werden kann. Die Verschiebung hin zu höheren Wellenzahlen korreliert auch mit den etwas kleiner werdenden mittleren C–N-Abständen (Tabelle 5), welche innerhalb der Reihe $\text{Ag} \approx \text{H}_3\text{O} < \text{Li} \approx \text{K} < \text{nBu}_4\text{N}$ abnehmen. Für die Wellenzahlen im Raman-Spektrum kann ein ähnlicher Trend beobachtet werden, wenngleich das Lithium-Salz (**4a**) etwas aus der Reihe herausfällt.^[53]

3.4 Umsetzung von Trityliumhexafluoridophosphat mit Me₃SiCN

Bei der Umsetzung von Trityliumhexafluoridophosphat [Ph₃C][PF₆] anstelle von [n-Bu₄N][PF₆] fiel auf, dass bereits während der Zugabe von Me₃SiCN bei Raumtemperatur eine heftige Reaktion einsetzt, da es sofort zu einer Braun- bis Schwarzfärbung des Feststoffes und zu einer Wärmeentwicklung kam. Die Reaktionslösung der Umsetzung von [Ph₃C][PF₆] mit Me₃SiCN (10 Äq.) wurde nach 90 Minuten Rühren bei Raumtemperatur NMR-spektroskopisch untersucht. Es konnten im Gegensatz zur Umsetzung mit [n-Bu₄N][PF₆], bei der nur Ausgangsmaterial und geringe Mengen an [PF₅(CN)]⁻-Salz detektiert wurden, ausschließlich die Signale des [PF₂(CN)₄]⁻-Anions im ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektrum beobachtet werden. Die Isolierung des Tetracyanido(difluorido)-phosphat-Salzes gelang jedoch nicht. Es konnte lediglich Ph₃CCN durch Extraktion mit *n*-Hexan oder Benzol in quantitativer Ausbeute erhalten werden, welches neben den Ergebnissen der C/H/N-Analyse und NMR-Spektroskopie eindeutig über die durch Einkristalldiffraktometrie ermittelten Zellkonstanten^[60] zugeordnet werden konnte. 1994 wurde bereits von Zieger *et al.*^[61] beschrieben, dass Ph₃CCN durch die Umsetzung von [Ph₃C][BF₄] mit TMSCN erhalten wird. Weiterhin wurde von ihnen beobachtet, dass [Ph₃C][BF₄] in der Lage ist, Ph₃CCN zu isomerisieren. Sie erklärten dies mit Hilfe eines zuvor von Reetz *et al.*^[62] publizierten Reaktionsmechanismus (Schema 8), welcher von der Annahme intermediär gebildeter Nitrilium-Ionen ([Ph₃C–CN–CPh₃]⁺) ausgeht.

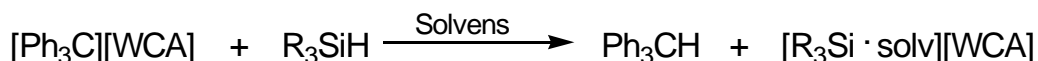


Schema 8. Bildung von Nitrilium-Ionen ausgehend von Carbokationen und Me₃SiCN nach Reetz *et al.* am Beispiel von [Ph₃C][BF₄].

Der nach der Extraktion verbliebene schwarze Rückstand zeigt sowohl im ¹H- als auch im ²⁹Si-INEPT-NMR-Spektrum ausschließlich Signale im Bereich der zu erwartenden Resonanzen von Me₃SiF und Me₃SiCN. Da die Phosphat-Anionen jedoch ein Gegenionen benötigen, deutet dies auf die Bildung von Silylium-Kationen hin (Me₃Si⁺). Ähnliches wurde bereits von Willner *et al.* bei der Umsetzung von BCl₃ mit Me₃SiCN beobachtet. Neben einem großen Anteil von schwarzen Nebenprodukten kristallisierte farbloses

$\text{Me}_3\text{SiNC} \cdot \text{BF}_2(\text{CN})$, dass vollständig charakterisiert werden konnte. Weiterhin wurde über die gleiche Reaktion $\text{Me}_3\text{SiNC} \cdot \text{B}(\text{CN})_3$ durch Sublimation isoliert, welches allerdings nicht strukturell charakterisiert wurde.^[8]

1993 wurde von Lambert *et al.*^[63] die Umsetzung von Carbenium-Salzen mit Silan (R_3SiH mit $\text{R} = \text{Alk}, \text{Aryl}, \text{Me}_3\text{Si}$) unter Ausbildung von Silylkationen beschrieben (Schema 9), welche in Analogie zu der intermolekularen Bartlett-Condon-Schneider Hydrid-Transfer-Reaktion^[64] steht.



Schema 9. Synthese von Silylium-Ionen über die Bartlett-Condon-Schneider Hydrid-Transfer-Reaktion mit $\text{R} = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$ oder Me_3Si und $\text{solv} = \text{Me}_3\text{SiH}, \text{Toluol}$ oder Benzol .

Der Einfluss des Anions, des Lösungsmittels und der Substituenten am Silizium-Atom wurde 1994 von der gleichen Arbeitsgruppe diskutiert.^[65] Als Gegenionen dienen, aufgrund der hohen Elektrophilie der Silylkationen, schwach koordinierende Anionen (weakly coordinating anions, WCA),^[66] wie Carborate (z. B. $[\text{RCB}_{11}\text{F}_{11}]^-$ mit $\text{R} = \text{H}, \text{Alkyl}$ oder F)^[67,68] oder das Tetrakis(pentafluorophenyl)borat-Anion, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$.^[69] Forschungsergebnisse unserer Arbeitsgruppe zeigten, dass sich in Gegenwart eines Überschusses von $\text{Me}_3\text{Si-X}$ ($\text{X} = \text{Halogen} (\text{F}, \text{Cl}, \text{Br} \text{ oder } \text{I}) \text{ oder Pseudohalogen} (\text{CN}, \text{OCN}, \text{SCN} \text{ oder } \text{N}_3))$ bissilylierte Halonium- bzw. Pseudohalonium-Ionen ($[\text{Me}_3\text{Si-X-Me}_3\text{Si}]^+$) bilden,^[70,71] die auch strukturell charakterisiert werden konnten. Diese super-Lewis-sauren Silylierungsmedien^[68b,72] lassen sich, aufgrund eines schnellen Austauschprozesses,^[73] nicht zweifelsfrei über ^1H -, ^{13}C - bzw. ^{29}Si -NMR-Messungen identifizieren, wohingegen die IR- bzw. Raman-Spektroskopie aufgrund der signifikanten ν_{CN} Bandenverschiebung hin zu höheren Wellenzahlen^[74] gut zur Unterscheidung zwischen Me_3Si^+ bzw. $[\text{Me}_3\text{Si-CN-Me}_3\text{Si}]^+$ herangezogen werden kann.

Die Isolierung eines einheitlichen Produktes aus dem verbleibenden schwarzen Feststoff ist bisher nicht gelungen, da die schwarzen vermutlich oligo- oder polymeren Nebenprodukte^[7] nicht abgetrennt werden konnten. Jedoch gelang es, durch Zugabe von $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}]\text{Cl}$ gelöst in CH_2Cl_2 **1a** in 17 %iger Ausbeute zu erhalten.

Um die Nebenreaktionen zu unterdrücken, wurde die Reaktion in Dichlormethan bei niedrigen Temperaturen durchgeführt. Für die Ermittlung der Produktverteilung der einzelnen $[\text{PF}_{6-n}(\text{CN})_n]^-$ -Spezies wurde die Reaktion unter verschiedenen Reaktionsbedingungen bei niedriger Temperatur mit $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}]\text{Cl}$ gequenchet. Durch Zugabe des Salzes bildet sich sofort das Tetra-*n*-butylammoniumcyanido(fluorido)phosphat,

welches kaum weiterreagiert. Das anschließende Abdestillieren des überschüssigen Me_3SiCN schließt eine Weiterreaktion vollständig aus. In Tabelle 7 ist eine Übersicht der Produktverteilung der Reaktion von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{PF}_6]$ mit zehn Äq. Me_3SiCN in CH_2Cl_2 nach 30 Minuten Reaktionszeit dargestellt.

Tabelle 7. Produktverteilung der Umsetzung von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{PF}_6]$ mit zehn Äq. Me_3SiCN bei unterschiedlichen Temperaturen nach 30 min Reaktionszeit, gequenchet mit $[\text{t}^n\text{Bu}_4\text{N}]\text{Cl}$. Die prozentualen Anteile wurden aus den Integralen in den ^{19}F - bzw. ^{31}P -NMR-Spektren ermittelt.

| T in °C | $[\text{PF}_5(\text{CN})]^-$ in % | $[\text{PF}_4(\text{CN})_2]^-$ in % | | $[\text{PF}_3(\text{CN})_3]^-$ in % | |
|---------|-----------------------------------|-------------------------------------|--------------|-------------------------------------|------------|
| | | <i>cis</i> | <i>trans</i> | <i>fac</i> | <i>mer</i> |
| –50 | 1 | 67 | 31 | - | 1 |
| –40 | 1 | 46 | 51 | - | 2 |
| –30 | - | 6 | 91 | - | 3 |
| –20 | - | 12 | 72 | - | 16 |
| –10 | - | <1 | 45 | <1 | 54 |

Bemerkenswerterweise konnte bereits bei -50 °C kaum noch $[\text{PF}_5(\text{CN})]^-$ -Salz detektiert werden. Im Falle der Umsetzung von $[\text{t}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ wurden dagegen dafür etwa 2 h unter Rückflusstemperatur ($\approx 120\text{ °C}$) benötigt. Dies zeigt, dass die Reaktion mit $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{PF}_6]$ auch unter sehr milden Bedingungen schnell abläuft. In einem Temperaturfenster von -50 bis -30 °C kann nahezu ausschließlich das $[\text{PF}_4(\text{CN})_2]^-$ -Salz erhalten werden. Interessant ist auch die Verteilung des Isomerenverhältnisses des Dicyanido(tetrafluorido)phosphates in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur. Bei niedrigeren Temperaturen wird größtenteils das $[\text{cis-PF}_4(\text{CN})_2]^-$ -Anion erhalten, wohingegen bei -30 °C zu 90 % das $[\text{trans-PF}_4(\text{CN})_2]^-$ -Anion gebildet wird. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen der thermodynamischen Berechnungen, die zeigten, dass das *trans*-Isomer mit $1.25\text{ kcal mol}^{-1}$ gegenüber dem *cis*-Isomer energetisch etwas begünstigt ist. Mit steigender Temperatur ($T > -30\text{ °C}$) wird zunehmend das $[\text{mer-PF}_3(\text{CN})_3]^-$ -Salz beobachtet, das entsprechende *fac*-Isomer wird erst ab -10 °C in Spuren detektiert.

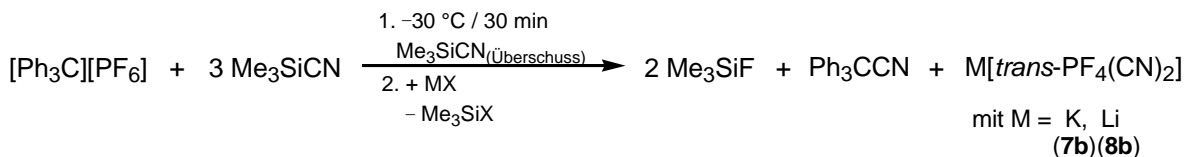
Zur Erleichterung der Isolierung der vermuteten reaktiven Silylium-Spezies wurde die Reaktion bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Dadurch sollte die Bildung der schwarzen Nebenprodukte unterdrückt werden, was mit einer leichteren Aufreinigung einherginge. $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{PF}_6]$ wurde in CH_2Cl_2 gelöst und mittels Kältebad auf etwa -30 °C gekühlt. Während der Zugabe des Me_3SiCN färbte sich die Reaktionslösung von orange zu leicht gelb bis farblos. Nach einer halben Stunde Reaktionszeit wurde die Lösung auf -40 °C gekühlt und das vierfache Volumen *n*-Hexan hinzugegeben. Es fiel ein weißer Niederschlag aus. Nach dem Filtrieren wurde der Rückstand bei tiefen Temperaturen im

Vakuum getrocknet. Die anschließende Kristallisation wurde aus verschiedenen Lösungsmitteln (CH_2Cl_2 , CH_3CN , THF) versucht, brachte jedoch keine messbaren Kristalle. Der isolierte Feststoff zeigte auch im NMR-Spektrum, wie bereits zuvor beobachtet, nur Me_3SiCN und das $[\text{PF}_4(\text{CN})_2]^-$ -Anion. Des Weiteren ist das Produkt bei Raumtemperatur nicht stabil, da es sich hier bereits nach wenigen Stunden dunkelbraun färbt. Das Anion ist also nicht in der Lage dieses reaktive Kation ausreichend zu stabilisieren. Vermutlich wird dieser Umstand durch die recht leichte Abstraktion eines Fluorido-Liganden hervorgerufen, da nach einiger Zeit der Lagerung im ^{29}Si -INEPT-NMR-Spektrum neben Me_3SiCN auch Me_3SiF beobachtet werden konnte. Das $[\text{PF}_2(\text{CN})_4]^-$ -Anion sollte gegen die Fluorid-Abstraktion wesentlich beständiger sein, da die weitere Substitution hin zum $[\text{PF}(\text{CN})_5]^-$ -Salz nur im geringen Maße abläuft. Ausgehend von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ (**6a**) und Me_3SiCN tritt bei Raumtemperatur ebenfalls eine zügige Schwarzfärbung auf, wohingegen bei tiefen Temperaturen zunächst ein weißes Produkt isoliert werden konnte. Dieses zeigte in den NMR-Spektren das $[\text{PF}_2(\text{CN})_4]^-$ -Anion und Me_3SiCN . Das isolierte Produkt ist aber auch nicht stabil und während der Lagerung des Feststoffes bei Raumtemperatur färbte es sich innerhalb weniger Stunden dunkelbraun. Die vollständige Charakterisierung gelang auch in diesem Fall bisher nicht.

3.5 Synthese und Charakterisierung von $[\text{trans-PF}_4(\text{CN})_2]^-$ -Salzen

$[\text{Ph}_3\text{C}][\text{PF}_6]$ wird in wenig CH_2Cl_2 vollständig gelöst. Die leuchtend orange Lösung wird auf -40°C gekühlt und es werden unter Rühren zehn Äq. Me_3SiCN hinzuge tropft. Während der Zugabe kommt es zur Entfärbung der Lösung. Nach vollständigem Zutropfen des Cyanidierungsmittels wird für 30 Minuten bei -30°C weitergerührt. Anschließend wird die Reaktion durch Zugabe einer Salz-Lösung gequenchet. Für die Synthese von $\text{K}[\text{trans-PF}_4(\text{CN})_2]$ (**7b**) wird eine Lösung von KO^tBu in Tetrahydrofuran hinzugegeben und für $\text{Li}[\text{trans-PF}_4(\text{CN})_2]$ (**8b**) eine Diethylether-Lösung von LiBr (Schema 10). Anschließend wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt und alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Das durch das Quenchen gebildete Bromsilan (Me_3SiBr Sdp.: 79°C) bzw. der Silylether ($\text{Me}_3\text{SiO}^t\text{Bu}$ Sdp.: 103°C) lassen sich neben dem überschüssigen Me_3SiCN und entstandenem Me_3SiF ebenfalls abdestillieren. Als Nebenprodukt anfallendes Ph_3CCN kann durch mehrmaliges Waschen mit *n*-Hexan oder

Benzol vollständig entfernt werden. Beide Verbindungen werden in Form von weißen Feststoffen in guten Ausbeuten (74 % (**7b**) und 78 % (**8b** · 2 CH₃CN)) erhalten.



Schema 10. Synthese von M[*trans*-PF₄(CN)₂]-Salzen mit M = K (**7b**) und Li (**8b**) ausgehend von [Ph₃C][PF₆] und Me₃SiCN mit X = O^tBu (**7b**), Br (**8b**).

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle des Kalium-Salzes (**7b**) konnten durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels aus CH₃CN erhalten werden, das Lithium-Salz (**8b**) kristallisierte als Acetonitril-Solvat durch Eindiffundieren von Benzol in eine CH₃CN-Lösung.

Beide Einkristallstrukturlösungen der synthetisierten Salze des Dicyanido(tetrafluorido)-phosphates (**7b** und **8b** · 2 CH₃CN) zeigen eindeutig, dass es sich bei den Salzen um das *trans*-Isomer handelt. K[*trans*-PF₄(CN)₂] (**7b**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P* $\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle in Form farbloser Kristalle.

Im Gegensatz zu **3a** (2 · F und 6 · NC) wird das Kalium-Kation in **7b** von 5 · F und 3 · NC umgeben, welche von sieben verschiedenen [trans-PF₄(CN)₂][–]-Anionen stammen. Betrachtet man zunächst nur die Struktur, die durch die Kalium- und Phosphor-Zentren sowie die Cyanido-Liganden aufgebaut wird (Abbildung 9, links), fällt auf, dass sich vier- und 24-gliedrige Ringe als strukturelle Hauptmotive ausbilden. Hierbei treten zwei verschiedene Phosphat-Anionen auf, die Cyanido-Liganden von [trans-PF₄(CN)₂][–] (P1) koordinieren jeweils an zwei verschiedene K⁺-Ionen. Zwei dieser Anionen werden über die beiden Kalium-Zentren verbrückt, wobei sich Ketten ausbilden, in denen die P(CN)₂-Einheiten linear angeordnet sind. Der transannuläre K \cdots K-Abstand dieser K–N-Vierringe beträgt 4.3117(8) Å. Weiterhin koordiniert an jedes Kalium-Kation ein Cyanido-Ligand der Phosphat-Anionen P2, dadurch werden die zuvor erwähnten linearen Ketten miteinander verbrückt, sodass sich gewellte Schichten ausbilden können. Auf diese Weise werden die 24-gliedrigen Ringe aufgebaut, die vier K⁺-Zentren und vier Phosphat-Anionen (2 · P1- und 2 · P2-Anionen) enthalten.

Betrachtet man nun das Teilgitter, welches durch die Kalium- und Phosphor-Zentren sowie die Fluorido-Liganden erhalten wird (Abbildung 9, rechts), ist dagegen erkennbar, dass sich vier- und acht-gliedrige Ringe als wichtigstes Strukturmotiv ausbilden.

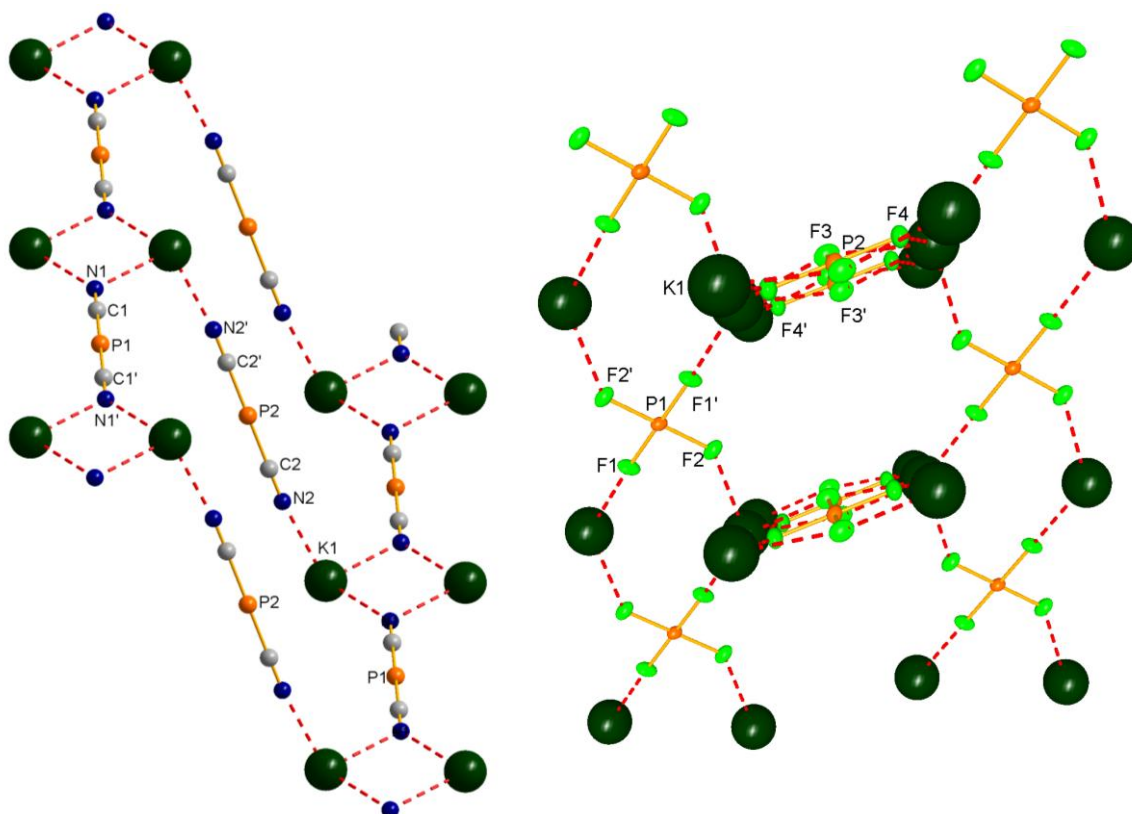


Abbildung 9. Ball-and-Stick-Darstellung der Kristallstruktur von **7b**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde links nur das Gitter der K^+ -Zentren mit den Cyanid-Kontakten entlang der *a*-Achse und rechts das Gitter der Kalium-Zentren mit den Fluorid-Kontakten ebenfalls entlang der *a*-Achse dargestellt.

Zum einen werden benachbarte Kalium-Kationen durch die *cis*-ständigen Fluorido-Liganden zweier $[trans-PF_4(CN)_2]^-$ -Anionen überbrückt. Dabei werden die acht-gliedrigen Ringe, bestehend aus zwei PF_2 -Einheiten und zwei K^+ -Zentren, aufgebaut. Auffällig hierbei ist, dass diese Ringe orthogonal zu den bereits diskutierten K–N-Vierringen stehen, wodurch ein 3D-Netzwerk vorliegt. Die beiden verbleibenden Fluorido-Liganden der Phosphate koordinieren ebenfalls an K^+ -Ionen, sodass sich Ketten aus Achtringen mit Phosphor als Verknüpfungspunkt ausbilden. Zum anderen koordinieren zwei F-Atome zweier Phosphat-Anionen an das Kalium-Kation, indem sie zwei Kalium-Zentren überbrücken und vier-gliedrige Ringe bilden. Der transannulare $K \cdots K$ -Abstand beträgt $5.0136(9) \text{ \AA}$ und ist damit wesentlich länger als bei den Kalium-Stickstoff-Vierringen ($d(K \cdots K) = 4.3117(8) \text{ \AA}$). Die insgesamt fünf Fluor-Kontakte des Kalium-Kations werden von vier verschiedenen Phosphat-Anionen hervorgerufen ($2 \cdot P1$ und $2 \cdot P2$). Die Anionen P1 sind für die Ausbildung der acht-gliedrigen Ringe und P2 für die vier-gliedrigen Ringe verantwortlich.

Auch in Lösung kann größtenteils (93 %) das *trans*-Isomer neben geringen Mengen an $[cis-PF_4(CN)_2]^-$ -Anion über ^{19}F -, ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie beobachtet werden.

Hierbei tritt unabhängig vom Kation für das $[trans\text{-PF}_4(\text{CN})_2]^-$ -Anion im ^{19}F -NMR-Spektrum (D_2O) ein Dublett bei -30.4 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{PF}} = 740\text{ Hz}$ auf (Abbildung 10, links), wohingegen im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Quintett bei -270.9 ppm mit derselben Kopplungskonstante zu sehen ist. Die beobachteten Verschiebungen stimmen mit den zuvor berechneten Werten: $\delta(^{31}\text{P}) = -282.5\text{ ppm}$ und $\delta(^{19}\text{F}) = -31.2\text{ ppm}$ gut überein. Im ^{13}C -NMR-Spektrum wird wie erwartet ein Dublett von Quintetts bei 124.3 ppm mit Kopplungskonstanten von $^1J_{\text{CP}} = 320\text{ Hz}$ und $^2J_{\text{CF}} = 71\text{ Hz}$ gefunden (Abbildung 10, rechts).

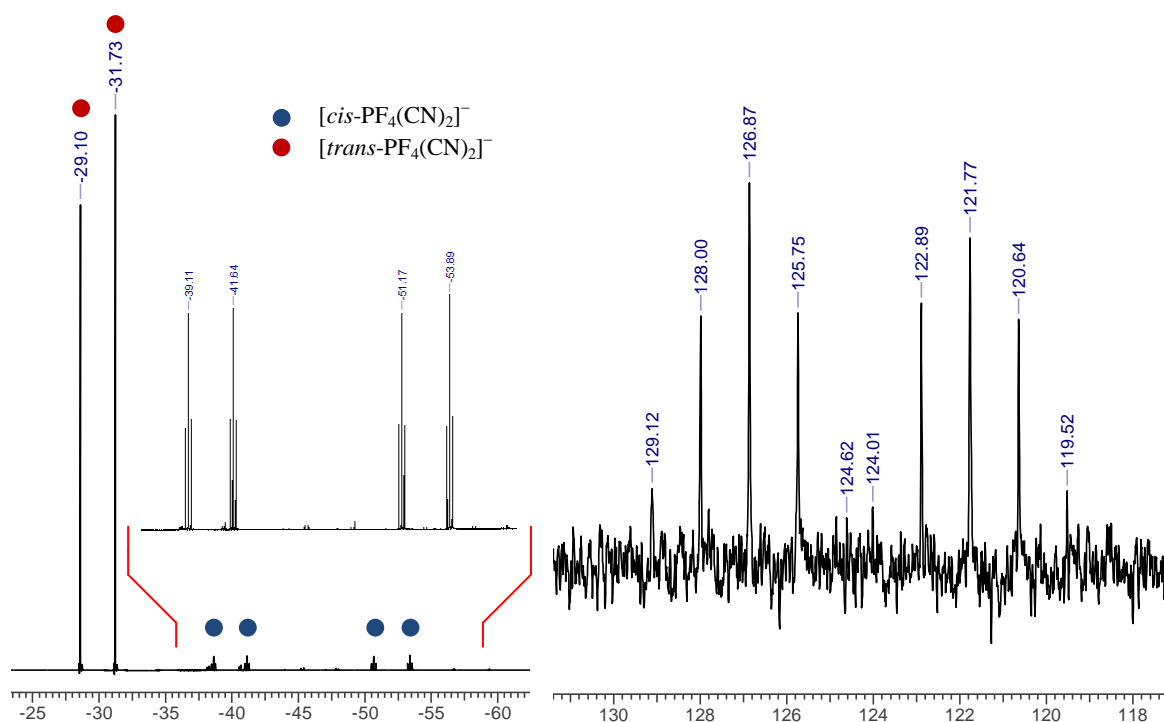


Abbildung 10. ^{19}F -NMR-Spektrum (links) und ^{13}C -NMR-Spektrum (rechts) in D_2O von hauptsächlich **7b** neben geringen Spuren von **7a** (^{19}F -NMR: dt, -52.5 ppm und dt, -40.4 ppm).

Anhand von TGA/DSC-Messungen konnte gezeigt werden, dass das einkristallisierte Lösungsmittel des Lithium-Salzes (**8b** · 2 CH_3CN) im Bereich von $120 - 150\text{ }^\circ\text{C}$ vollständig entfernt werden konnte. Der gemessene Massenverlust beträgt 33.3% (Abbildung 11) und stimmt mit dem theoretischen von 33.1% sehr gut überein. Aufgrund des anschließenden Massenverlustes ($\Delta m = -48.8\%$) kann davon ausgegangen werden, dass sich die Zersetzung direkt anschließt. Das Kalium-Salz (**7b**) schmilzt bei $230\text{ }^\circ\text{C}$ und zersetzt sich im Anschluss ab $238\text{ }^\circ\text{C}$.

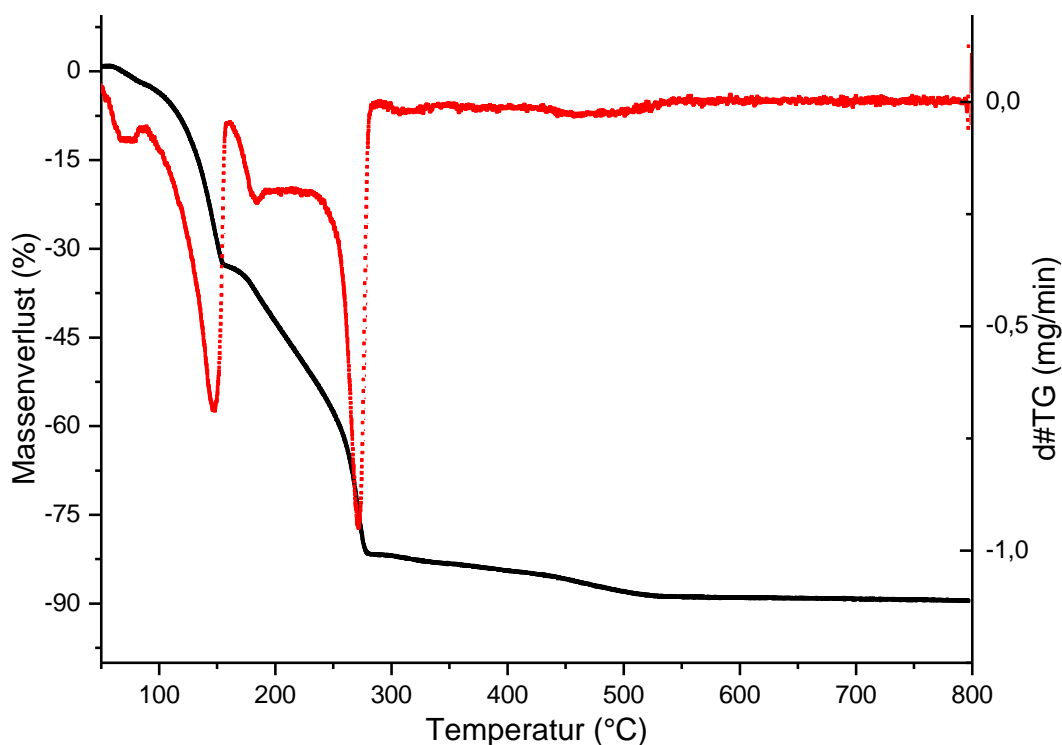


Abbildung 11. Ergebnisse der TGA/DSC-Messung von **8b** · 2 CH₃CN. Die schwarze Kurve beschreibt den Massenverlust (%) in Abhängigkeit von der Temperatur und die rote Kurve ist die 1. Ableitung des Massenverlustes nach der Zeit (mg/min).

Das berechnete Schwingungsspektrum des [*trans*-PF₄(CN)₂][−]-Anions zeigt wie erwartet zwei verschiedene CN[−]-Streckschwingungen (Tabelle 8). Zum einen schwingen die CN[−]-Gruppen "in phase" $\nu_{\text{CN,ip}}$, welches eine IR aktive Valenzschwingung ist. Zum anderen tritt eine Raman aktive Schwingung auf, in der die CN[−]-Gruppen "out of phase" $\nu_{\text{CN,oop}}$ schwingen. Der Vergleich der Lage der CN[−]-Bande ($\Delta \approx 10 \text{ cm}^{-1}$) von **7b** und **8b** · 2 CH₃CN deutet darauf hin, dass die Anion···Kation-Wechselwirkung im Lithium-Salz (**8b** · 2 CH₃CN) etwas stärker ausgeprägt ist als im Kalium-Salz (**7b**).

Tabelle 8. Vergleich der ν_{CN} (cm^{−1}) von **7b** und **8b** · 2 CH₃CN im IR- und Raman-Spektrum sowie die berechneten Werte für das freie [*trans*-PF₄(CN)₂][−]-Anion.

| | K (7b) | Li (8b · 2 CH ₃ CN) | berechnet |
|--------------------------------------|-----------------|--|-----------|
| $\nu_{\text{CN,oop}}$ ^[a] | 2237 | 2246 | 2242 |
| $\nu_{\text{CN,ip}}$ ^[b] | 2233 | 2246 | 2240 |

^[a] IR-(ATR)-Spektroskopie. ^[b] Raman-Spektroskopie.

Ein Blick auf die mittleren C–N-Abstände zeigt jedoch, dass diese unter Berücksichtigung der Standardabweichung beide im Bereich von 1.144(4) Å liegen, und die Wechselwirkung ähnlich stark ausgeprägt ist.

Zum einen stammt das Dublett von Triplets (dt) bei -8.8 ppm und zum anderen das Dublett von Dubletts (dd) bei -39.8 ppm von den chemisch nicht äquivalenten F-Atomen des $[^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{mer-PF}_3(\text{CN})_3]$ (**9a**) (vgl. $\delta_{\text{ber.}}$ 1.8 und -43.1 ppm). Weiterhin können geringe Mengen von $[^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{fac-PF}_3(\text{CN})_3]$ (**9b**) bei -40.6 ppm als Dublett (d) gefunden werden. Neben Spuren von $[\text{PF}_4(\text{CN})_2]^-$ -Salz zeigten das ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektrum (Abbildung 12, rechts) nahezu reines $[^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_3(\text{CN})_3]$ (**9**).

Die bevorzugte Bildung des $[\text{mer-PF}_3(\text{CN})_3]^-$ -Anions kann ebenfalls mit den zuvor durchgeführten Berechnungen (Kapitel 3.1) in Einklang gebracht werden, wenngleich die Differenz der freien Enthalpie der beiden Isomere nur $0.59 \text{ kcal mol}^{-1}$ beträgt. Bemerkenswerterweise ist das $[\text{PF}_3(\text{CN})_3]^-$ -Salz durch die Zugabe von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{PF}_6]$ bereits bei Raumtemperatur nach sehr kurzer Reaktionszeit zugänglich.

Wie in Tabelle 9 ersichtlich, konnten bei der Durchführung der Reaktion bei Raumtemperatur ohne Zugabe des Tritylium-Salzes auch nach sehr langer Reaktionszeit neben $[^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_5(\text{CN})]$ (**10**) lediglich Spuren von $[^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_4(\text{CN})_2]$ (**11**), nicht aber von $[^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_3(\text{CN})_3]$ (**9**) beobachtet werden.

Tabelle 9. Produktverteilung in Abhängigkeit von der Reaktionszeit der Umsetzung von $[^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ mit zehn Äq. Me_3SiCN bei Raumtemperatur.

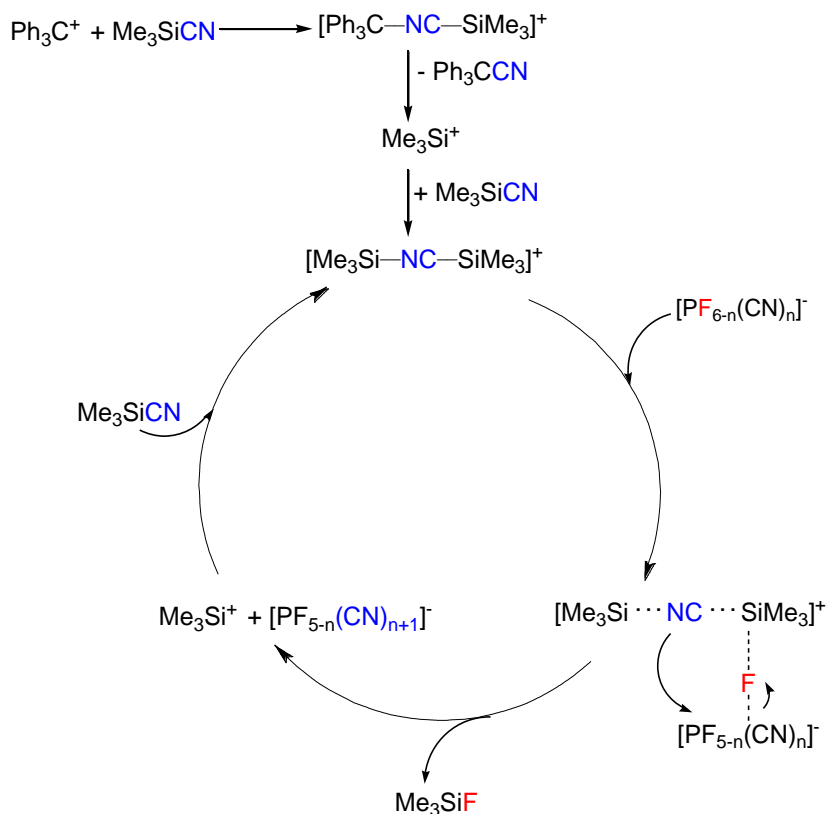
| Reaktionszeit (h) | 1 | 3 | 6 | 17 | 71 | 100 |
|---|----|----|----|----|----|-----|
| $[^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ (%) | 71 | 34 | 8 | 3 | - | - |
| $[^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_5(\text{CN})]$ (10) (%) | 29 | 66 | 92 | 97 | 96 | 96 |
| $[^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_4(\text{CN})_2]$ (11) (%) | - | - | - | - | 4 | 4 |

Die Isolierung des Produktes erfolgte ähnlich der Aufarbeitung von $[^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_2(\text{CN})_4]$ (**1**), indem zuerst die freien Cyanide durch Zugabe einer wässrigen H_2O_2 -Lösung zersetzt wurden. Anschließend wurde das Produkt mehrmals mit Wasser gewaschen und daraufhin in CH_2Cl_2 aufgenommen. Nach dem Filtrieren und Abdestillieren des Lösungsmittels konnte **9** in 82 %iger Ausbeute erhalten werden.

1 konnte sowohl durch längere Reaktionszeit, durch Erhöhung der Katalysatormenge als auch durch eine höhere Reaktionstemperatur nicht auf diesem Wege rein synthetisiert werden, sondern trat lediglich als Nebenprodukt in einem Gemisch aus **9** und **1** auf.

3.6.2 Vermuteter Reaktionsmechanismus

Durch die bisherigen Beobachtungen bei der direkten Umsetzung von Tritylium-hexafluoridophosphat oder dessen katalytischem Einsatz in der Substitutionsreaktion von $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ mit Me_3SiCN vermuten wir folgenden Reaktionsmechanismus (Schema 11).



Schema 11. Vermuteter Katalysezyklus bei der Substitutionsreaktion von $[\text{PF}_6]^-$ -Salzen mit Me_3SiCN in Anwesenheit einer Lewis-Säure am Beispiel von $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$.

Da in jedem Fall Ph_3CCN erhalten wurde, kann davon ausgegangen werden, dass das Kation zunächst von Me_3SiCN angegriffen wird. Der erste Reaktionsschritt erklärt auch das sehr rasche Verschwinden der intensiv orangen Färbung der Reaktionslösung. Die Halogenide bzw. Pseudohalogenide mit kovalent gebundener Triphenylmethylgruppe stellen meist farblose oder hellgelb gefärbte Substanzen dar, die ionischen Verbindungen zeigen sich jedoch stark orange gefärbt. Wie in Kapitel 3.4 erwähnt, liegen die Silylium-Kationen immer solvatisiert vor. In diesem Fall würde sich anschließend, durch das im großen Überschuss vorhandene Me_3SiCN , das literaturbekannte bisilylierte Nitrilium-Kation^[71] bilden, welches die eigentlich katalytisch aktive Spezies darstellt.

Diese Super-Lewis-Säure begünstigt zum einen die Abstraktion des Fluorids, zum anderen die Isomerisierung des Me_3SiCN , welches zwar im Gleichgewicht zwischen Cyanid und Isocyanid steht, jedoch sehr weit auf Seiten des Cyanids liegt.^[75,76] Dieser Reaktionsschritt könnte sowohl dissoziativ als auch konzertiert ablaufen. Jedoch konnten Indizien dafür

gefunden werden, dass die dissoziative Variante aufgrund des Platzmangels am zentralen Phosphor-Atom favorisiert ist. Dazu wurde $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{PF}_6]$ gelöst in CH_3CN unter tropfenweise Zugabe von einem Äq. Me_3SiCN umgesetzt. Nach 30 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wurde ein ^1H -, ^{19}F und ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung gemessen. Aufgrund dessen, dass sich die Signale der Phenylgruppen von $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ und $\text{Ph}_3\text{C}-$ im ^1H -NMR-Spektrum stark voneinander unterscheiden (Abbildung 13, links), konnte festgestellt werden, dass die Trityl-Gruppe kovalent gebunden vorliegt.

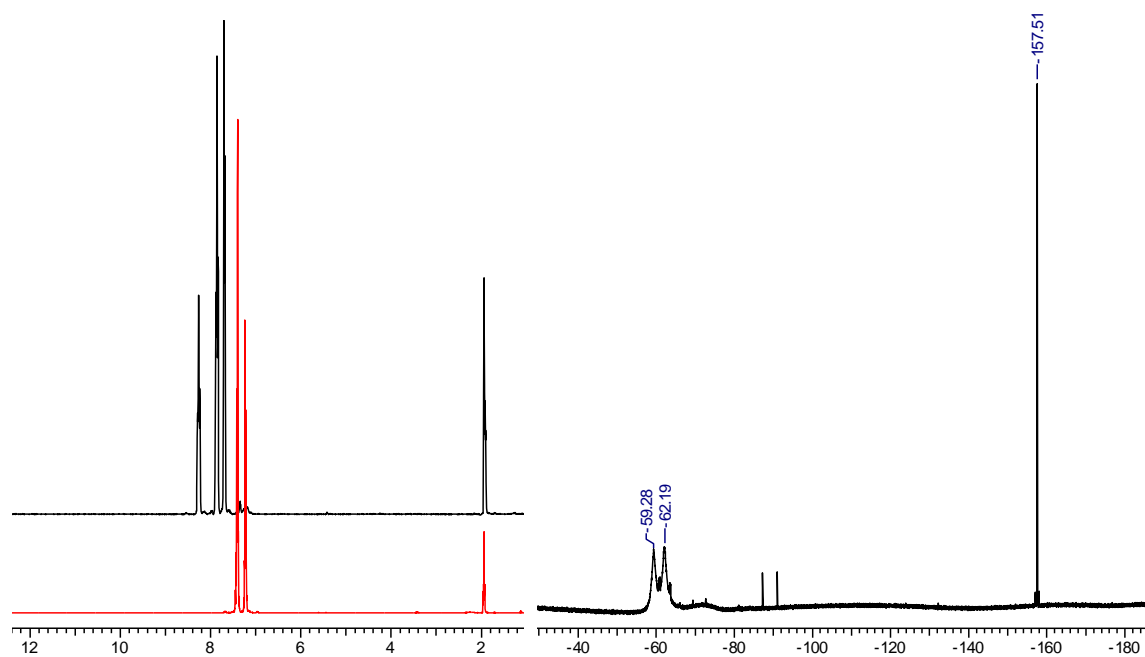
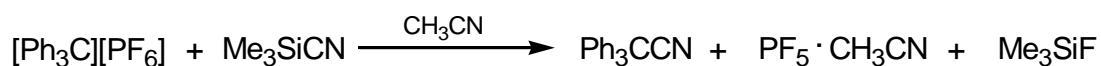


Abbildung 13. ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{PF}_6]$ (schwarz) und $\text{Ph}_3\text{C}-\text{CN}$ (rot) in CD_3CN (links). ^{19}F -NMR-Spektrum der Umsetzung von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{PF}_6]$ und ein Äq. Me_3SiCN (rechts). Das Dublett bei -89.2 ppm stellt das Hydrolyseprodukt POF_3 mit $^1J_{\text{PF}} = 1067$ Hz dar.^[77]

Weiterhin wurde im ^{19}F -NMR-Spektrum ein scharfes Signal bei -157.5 ppm für Me_3SiF ^[78] und ein breites Dublett bei -60.8 ppm mit $^1J_{\text{PF}} = 778$ Hz (Abbildung 13, rechts), welches sehr gut mit den Literaturdaten für $\text{PF}_5 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ übereinstimmt^[79], gefunden. Auch die Verschiebung von -142.2 ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum spricht für die Bildung des Addukts $\text{PF}_5 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Umsetzung von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{PF}_6]$ mit nur einem Äquivalent Me_3SiCN in Acetonitril nach Schema 12 abläuft.



Schema 12. Umsetzung von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{PF}_6]$ mit einem Äq. Me_3SiCN in CH_3CN bei Raumtemperatur.

Im Katalysezyklus würde demnach zunächst Me_3SiF aus dem System gehen und die daraus resultierende fünfbindige Phosphor-Spezies wird sofort von Me_3SiCN unter Ausbildung

des Cyanido(fluorido)phosphat-Anions und Me_3Si^+ angegriffen. Das Kation liegt abschließend wieder solvatisiert vor, wodurch der Zyklus geschlossen wird und eine erneute Substitution stattfinden kann.

3.6.3 Einsatz verschiedener Lewis-Säuren als Katalysator

Da vermutet wird, dass es sich bei der katalytisch aktiven Spezies um ein bissilyliertes Nitrilium-Ion handelt, lag es nahe, weitere Lewis-Säuren auf ihre Aktivität hin zu testen, ob diese ebenfalls in der Lage sein würden, das Nitrilium-Ion auszubilden. Um bei der Patentierung dieses Verfahrens einen möglichst breiten Anspruch stellen zu können, wurde eine Vielzahl von Lewis-Säuren eingesetzt.^[80] In Tabelle 10 sind die eingesetzten Katalysatoren ihrer Aktivität nach geordnet und mit den Ergebnissen der Umsetzung bei Raumtemperatur ohne Lewis-Säure gegenübergestellt. Bei dem Blindversuch bleibt die Substitution nach etwa 20 h auf der Stufe des $[\text{PF}_5(\text{CN})]^-$ -Anions stehen, welches auch bei sehr langer Reaktionszeit mit über 90 % das Hauptprodukt darstellt.

Tabelle 10. Übersicht der Produktverteilung von $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_{6-n}(\text{CN})_n]$, ermittelt anhand der Integrale im ^{19}F - bzw. ^{31}P -NMR-Spektrum, bei der Umsetzung von $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ mit zehn Äq. Me_3SiCN und etwa 5 mol% einer Lewis-Säure bei Raumtemperatur.

| Lewis-Säure | Zeit (h) | n = 0 (%) | n = 1 (%) | n = 2 (%) | n = 3 (%) | n = 4 (%) |
|-------------------------------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| - | 6 | 8 | 92 | - | - | - |
| - | 100 | - | 96 | 4 | - | - |
| SbF_3 | 120 | < 0.5 | > 99 | < 0.5 | - | - |
| MnCl_2 | 120 | - | > 99.5 | < 0.5 | - | - |
| CrCl_3 | 54 | - | > 99.5 | < 0.5 | - | - |
| AgCN | 21 | 1 | 99 | - | - | - |
| FeCl_3 | 4 | - | 96 | 4 | - | - |
| AlCl_3 | 3 | - | 92 | 8 | - | - |
| NbCl_5 | 2 | - | - | 100 | - | - |
| $\text{P}(\text{CN})_3$ | 114 | - | - | 100 | - | - |
| SiCl_4 | 135 | - | - | 100 | - | - |
| BCl_3 ^[a] | 68 | - | - | < 1 | > 98 | < 1 |
| TiCl_4 | 6 | - | - | 1 | > 98 | < 1 |
| PCl_5 | 3 | - | - | < 1 | > 99 | - |
| SbF_5 | 1 | - | - | 1 | 98 | 1 |
| GaCl_3 | 2 | - | - | 1 | 97 | 2 |

^[a] BCl_3 wurde als 1 M *n*-Hexan Lösung eingesetzt.

Lewis-Säuren mit sehr schlechter Löslichkeit in Me_3SiCN scheinen die Reaktion nur wenig zu beschleunigen, wie am Beispiel FeCl_3 oder AlCl_3 zu sehen bzw. sogar zu inhibieren (SbF_3 , MnCl_2 , CrCl_3). Für die auftretende Inhibierung der Reaktion konnten bisher keine geeigneten Begründungen gefunden werden. Der Vorteil bei der Verwendung von MnCl_2 , CrCl_3 oder SbF_3 ist jedoch, dass auf diese Weise nahezu reines $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_5(\text{CN})]$ (**10**) zugänglich ist und die weitere Substitution auch bei langen Reaktionszeiten nicht stattfindet.

Eine bessere Katalysatorlöslichkeit zeigt sich bei dem Einsatz von NbCl_5 , $\text{P}(\text{CN})_3$ und SiCl_4 , auch wenn hier die Lewis-Säure teilweise noch suspendiert vorliegt. Diese Beobachtung wirkte sich auch auf die Produktverteilung aus, denn bei diesen Umsetzungen konnte reines $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_4(\text{CN})_2]$ (**11**) über einen teilweise langen Reaktionszeitraum in den NMR-Spektren detektiert werden. Interessant ist bei den erhaltenen Produkten auch die Änderung des Isomeren-Verhältnisses zwischen $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\textit{cis}\text{-PF}_4(\text{CN})_2]$ (**11a**) und $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\textit{trans}\text{-PF}_4(\text{CN})_2]$ (**11b**). Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

Tabelle 11. Übersicht des Isomeren-Verhältnisses von **11** während der katalytischen Umsetzung von $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ mit Me_3SiCN und NbCl_5 , $\text{P}(\text{CN})_3$ und SiCl_4 in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Die Verteilung der Isomere wurde auf 100 % von **11** bezogen, unabhängig von der NMR-Ausbeute des Produktes.

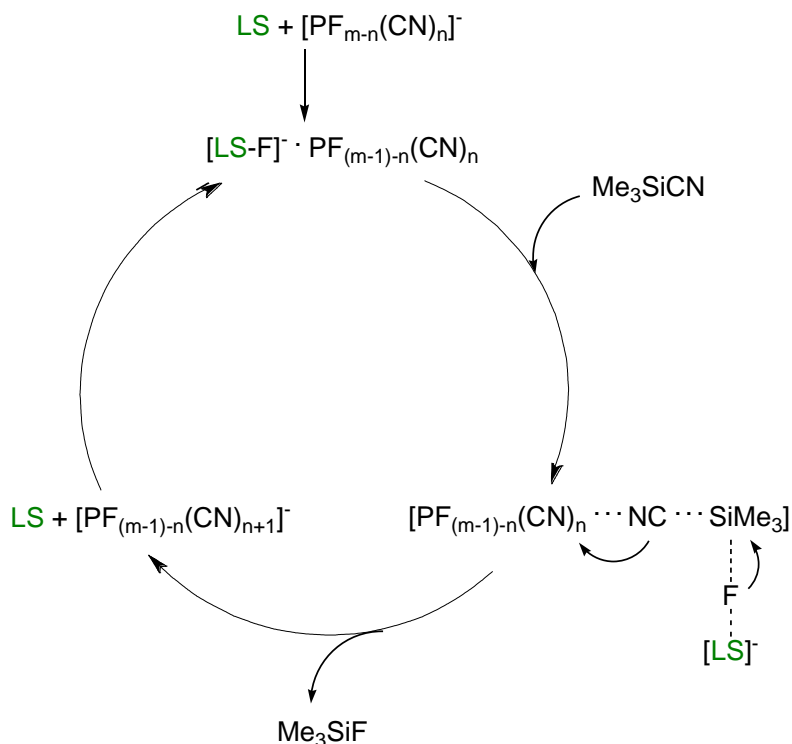
| Lewis-Säure | Zeit (h) | Anteil von 11a (%) | Anteil von 11b (%) | NMR-Ausbeute von 11 (%) |
|-------------------------|----------|--------------------|--------------------|-------------------------|
| NbCl_5 | 2 | 80 | 20 | 100 |
| | 16 | 27 | 73 | 93 ^[a] |
| | 26 | 21 | 79 | 73 ^[a] |
| $\text{P}(\text{CN})_3$ | 114 | 90 | 10 | 100 |
| | 138 | 88 | 12 | 100 |
| | 162 | 86 | 14 | > 99 |
| SiCl_4 | 16 | 94 | 6 | 88 ^[b] |
| | 119 | 93 | 7 | > 99 |
| | 135 | 93 | 7 | 100 |

^[a] Differenz zu 100% entsteht, da zunehmend **9** gebildet wird. ^[b] Differenz zu 100% entsteht, da noch **10** vorhanden ist.

Auffallend ist der Trend insbesondere bei der Umsetzung in Anwesenheit von NbCl_5 . Nach zwei Stunden Reaktionszeit erhält man reines **11** welches laut NMR-Spektroskopie zu 80 % aus **11a** und 20 % aus **11b** besteht. Mit steigender Reaktionszeit bildet sich zunehmend $[\text{PF}_3(\text{CN})_3]^-$ -Salz (**9**), welches anhand der abnehmenden NMR-Ausbeute von **11** in derselben Tabelle ersichtlich ist. Weiterhin ist zu beobachten, dass nun mit 73 % hauptsächlich das *trans*-Isomer (**11b**) vorliegt. Im weiteren Reaktionsverlauf nimmt der Anteil von **11b** langsam zu. Ähnlich verhält es sich bei den Umsetzungen mit $\text{P}(\text{CN})_3$ und

SiCl₄, wenngleich der Trend aufgrund der verhältnismäßig langsamen Reaktionsgeschwindigkeit nicht so sehr auffällt. Die gleiche Entwicklung konnte auch bei der direkten Umsetzung von [Ph₃C][PF₆] mit Me₃SiCN deutlich beobachtet werden (Tabelle 7). Im Abschnitt 3.1 wurde bereits angemerkt, dass es sich beim [*trans*-PF₄(CN)₂][−]-Anion mit einem Energieunterschied von 1.25 kcal mol^{−1} um das energetisch günstigere Isomer handelt. Die Übereinstimmung der Berechnung mit den experimentell ermittelten Daten kann mit diesen Versuchen nochmals bestätigt werden. **11a** ist somit das kinetisch kontrollierte Produkt, wobei **11b** als das thermodynamisch bevorzugte Isomer anzusehen ist.

Die Synthese des [PF₃(CN)₃][−]-Anions gelang bei Raumtemperatur nach wenigen Stunden mit Lewis-Säuren, die sehr gut löslich waren. Zu nennen sind in diesem Zusammenhang BCl₃, TiCl₄, PCl₅, SbF₅ und GaCl₃. Bereits bei der Betrachtung der Reaktionslösungen ließ sich vermuten, dass hierbei eine erhöhte Reaktivität zu erwarten ist. Die Reaktionslösung verfärbte sich innerhalb einiger Minuten von farblos über orange nach braun, welches auch in vorherigen Versuchen bei der Zugabe katalytischer Mengen an [Ph₃C][PF₆] zu beobachten war. Auffällig ist, dass es sich bei den hier eingesetzten Lewis-Säuren nach dem HSAB-Konzept von Pearson ausschließlich um harte Lewis-Säuren handelt. Dieses Konzept besagt, dass die harten Lewis-Säuren bevorzugt mit harten Lewis-Basen unter Ausbildung von ionischen Bindungen zu stabilen Verbindungen reagieren.



Schema 13. Allgemeiner Katalysezyklus des Lewis-Säure-assistierten Fluorido/Cyanido-Austausches mit $m+n = 6$ und LS = Lewis-Säure.

Dies lässt vermuten, dass im ersten Schritt ein Fluorido-Ligand des $[\text{PF}_6]^-$ -Anions angegriffen und abstrahiert wird (Schema 13). Das formal gebildete PF_5 reagiert sofort mit dem Me_3SiCN unter Ausbildung eines Adduktes ($\text{Me}_3\text{SiCN} \cdot \text{PF}_5$) bzw. Trimethylsilylium-Salzes ($[\text{Me}_3\text{Si}][\text{PF}_5(\text{CN})]$) weiter, wobei gleichzeitig der Fluorido-Ligand des anionischen Intermediats ($[\text{LS-F}]^-$) auf die Me_3Si^+ -Gruppe übertragen wird. Die Lewis-Säure fungiert in diesem Fall als Fluorid-übertragungsreagenz. Dies erklärt auch die unterschiedlichen Aktivitäten der Lewis-Säuren. Je besser sie einen Fluorido-Ligand abstrahieren kann, desto schneller verläuft die Reaktion und desto höher ist der Substitutionsgrad.

Bei allen Reaktionen wurden ebenfalls Gemische aus beiden Isomeren von **9** erhalten, wobei hier keine Regelmäßigkeit beobachtet werden konnte. Insgesamt wurde ausnahmslos $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{mer-PF}_3(\text{CN})_3]$ (**9a**) als Hauptprodukt gebildet, wobei die Verhältnisse zwischen **9a:9b** zwischen 90:10 und 67:33 schwankten. Der berechnete Energieunterschied zwischen beiden Isomeren ist mit $\Delta G = 0.59 \text{ kcal mol}^{-1}$ verhältnismäßig gering. Das bevorzugte Isomer ist sowohl theoretisch als auch praktisch das $[\text{mer-PF}_3(\text{CN})_3]^-$ -Anion.

Es konnten bereits nach wenigen Stunden bei Raumtemperatur geringe Mengen an $[\text{PF}_2(\text{CN})_4]^-$ -Salz (**1**) detektiert werden (Tabelle 10), jedoch nahm auch nach mehreren Stunden Reaktionszeit der Gehalt nicht weiter zu. Den größten Anteil mit etwa 7 % an **1** konnte nach 44 h bei der Umsetzung mit GaCl_3 festgestellt werden.

Tabelle 12. Übersicht der Produktverteilung von $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_{6-n}(\text{CN})_n]$ ($n = 0 - 6$), ermittelt anhand der Integrale im ^{19}F - bzw. ^{31}P -NMR-Spektrum, bei der Umsetzung von $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ mit zehn Äq. Me_3SiCN und etwa 5 mol% einer Lewis-Säure bei Rückflusstemperatur ($\approx 120 \text{ }^\circ\text{C}$).

| Lewis-Säure | Zeit (h) | n = 2 (%) | n = 3 (%) | n = 4 (%) |
|-------------------------|----------|-----------|-----------|-----------|
| - | 7 | 84 | 16 | - |
| AlCl_3 | 28 | 43 | 57 | - |
| SbF_3 | 3 | 77 | 23 | - |
| $\text{P}(\text{CN})_3$ | 5 | < 1 | > 99 | < 1 |
| NbCl_5 | 6 | < 1 | > 97 | 2 |
| SbF_5 | 3 | < 1 | > 97 | 2 |
| PCl_5 | 3 | < 1 | > 94 | 5 |
| BCl_3 | 7 | - | 92 | 8 |
| GaCl_3 | 6 | - | 86 | 14 |
| TiCl_4 | 6 | - | 88 | 12 |

Dies steht mit den Beobachtungen von Dillon *et al.* in Einklang.^[37] Das $[\text{PF}_3(\text{CN})_3]^-$ -Anion ist, aufgrund der zunehmend stärkeren P–F-Bindungen, ein sehr stabiles Anion in Bezug auf Hydrolyse und weiterer Substitutionsreaktionen. Die Erklärung dafür wurde bereits im

Kapitel 2.2 näher erläutert. Der gleiche Trend ist auch bei den $[\text{BF}_{4-n}(\text{CN})_n]^-$ -Derivaten von Bernhardt diskutiert worden.^[6]

Um eine weitere Fluorido-Cyanido-Substitution zu realisieren, wurden die Umsetzungen auch unter Rückflussbedingungen durchgeführt, dabei wurden nur die bei Raumtemperatur effizientesten Lewis-Säuren näher untersucht (Tabelle 12). Bei der Reaktion ohne Einsatz von Lewis-Säure wurde nach sieben Stunden ein Produktgemisch bestehend aus 84 % **11** und 16 % **9** erhalten. Unter Verwendung von $\text{P}(\text{CN})_3$ und NbCl_5 war es, im Gegensatz zur Umsetzung bei Raumtemperatur, nun möglich, fast ausschließlich das $[\text{PF}_3(\text{CN})_3]^-$ -Anion zu detektieren, bei der reines **9** isoliert werden konnte. Interessanterweise liegt das Isomeren-Verhältnis des Produktes mit 50:50 nicht mehr bevorzugt auf Seiten des $[\text{mer-PF}_3(\text{CN})_3]^-$ -Anions. Mit PCl_5 , BCl_3 , GaCl_3 und TiCl_4 war es zwar möglich, den Gehalt an **1** zu steigern, jedoch nimmt dieser auch bei längerer Reaktionszeit nicht weiter zu. Auch nach 30 stündigem Rühren unter Rückfluss mit GaCl_3 lag das Verhältnis bei 86:14 von **9**:**1**. Ebenfalls wurde festgestellt, dass bei allen Umsetzungen unter erhöhter Temperatur der Anteil an $[\text{fac-PF}_3(\text{CN})_3]^-$ -Salz (**9b**) zunimmt. Bei dem Einsatz von GaCl_3 lag dieses Isomer mit 58 % (NMR-Ausbeute, Isomeren-Verhältnis bezogen auf 100 % **9**) sogar im leichten Überschuss vor. Dies könnte dadurch erklärt werden, dass die Substitutionsreaktion hin zum Tetracyanido(difluorido)phosphat ausgehend vom $[\text{fac-PF}_3(\text{CN})_3]^-$ -Anion mit $-3.06 \text{ kcal mol}^{-1}$ für $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ (**1a**) und -0.35 kcal mol für $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{trans-PF}_2(\text{CN})_4]$ (**1b**) in beiden Fällen begünstigt ist (Tabelle 1). Ausgehend vom $[\text{mer-PF}_3(\text{CN})_3]^-$ -Salz betragen die berechneten freien Enthalpien dagegen $-2.47 \text{ kcal mol}^{-1}$ für **1a** und $0.24 \text{ kcal mol}^{-1}$ für **1b**. Des Weiteren wurde bei der Bildung von **1**, wie erwartet, stets bevorzugt das *cis*-Isomer **1a** gebildet. Das *trans*-Isomer **1b** trat in den Produktgemischen maximal zu 2 % auf. Die Produkte mit einer Anionen-Reinheit von über 97 % wurden anschließend aufgereinigt. Die isolierten Ausbeuten von **9** und **11** waren mit 87 bis 95 % sehr hoch.

Weiterhin wurde eine Kombination aus der Lewis-Säure katalysierten und der Autoklavenreaktion untersucht, um höhere Reaktionstemperaturen realisieren zu können. Durchgeführt wurden zunächst Reaktionen mit etwa 5 mol% GaCl_3 unter verschiedenen Reaktionsbedingungen (Tabelle 13). Auffallend ist, dass ausgehend von $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ die weitere Substitution hin zum $[\text{PF}_2(\text{CN})_4]^-$ -Anion trotz der Anwesenheit einer Lewis-Säure nur langsam und nicht vollständig ablief. Jedoch ist deutlich zu erkennen, dass durch die Umsetzung von **9** bereits bei 140 °C **1** mit einer NMR-Ausbeute von 92 %, neben geringen Mengen an **9** und $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}(\text{CN})_5]$, als Hauptprodukt erhalten werden konnte. Das

^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektrum des Produktes der Umsetzung eines Gemisches bestehend aus etwa 82 % **9**, 17 % **1** und 1 % $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}(\text{CN})_5]$ mit 30 Äq. Me_3SiCN zeigte nach 15 h bei 150 °C zu 90 % **1** und bereits 10 % von $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}(\text{CN})_5]$. Aufgrund dessen wurde versucht, gezielt das Tetra-*n*-butylammoniumpentacyanido(monofluorido)phosphat über einen mehrmaligen Umsatz des jeweils isolierten Produktes durch zunehmendes Anreichern darzustellen.

Tabelle 13. Übersicht der Produktverteilung von $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_{6-n}(\text{CN})_n]$, ermittelt anhand der Integrale im ^{19}F - bzw. ^{31}P -NMR-Spektrum, der Umsetzung von $[\text{Bu}_4\text{N}]^+$ -Salzen mit 5 mol% GaCl_3 und Me_3SiCN im Autoklaven bei verschiedenen Reaktionsbedingungen.

| Edukt | T (°C) | t (h) | Äq. Me_3SiCN | n = 2 (%) | n = 3 (%) | n = 4 (%) | n = 5 (%) |
|--------------------------------|--------|-------|------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $[\text{PF}_6]^-$ | 150 | 15 | 10 | 1 | 76 | 22 | 1 |
| $[\text{PF}_6]^-$ | 160 | 15 | 10 | 1 | 62 | 37 | 1 |
| $[\text{PF}_6]^-$ | 140 | 20 | 20 | - | 82 | 17 | 1 |
| $[\text{PF}_3(\text{CN})_3]^-$ | 140 | 20 | 20 | - | 4 | 92 | 4 |
| [a] | 150 | 15 | 30 | - | - | 90 | 10 |

^[a] Produktgemisch bestehend aus 82 % **9**, 17 % **1** und 1 % $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}(\text{CN})_5]$.

Durchgeführt wurden zunächst nur drei Zyklen (Tabelle 14). Bei dem Einsatz von PCl_5 wurde bei 160 °C nach 20 Stunden fast ausschließlich **9** erhalten. Dieses Produkt wurde isoliert und erneut mit 20 Äq. Me_3SiCN und 5 mol% GaCl_3 umgesetzt. Nach 20 Stunden bei 150 °C bildete sich ein Produktgemisch bestehend aus etwa 80 % **1** und 20 % **9**. Im dritten Zyklus wurde das isolierte Produkt ebenfalls mit 5 mol% GaCl_3 jedoch mit 30 Äq. Me_3SiCN nochmals für 20 Stunden bei 150 °C umgesetzt. Nun konnten bereits 23 % $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}(\text{CN})_5]$ neben 77 % von **1** detektiert werden.

Tabelle 14. Übersicht der Produktverteilung von $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_{6-n}(\text{CN})_n]$ (n = 0 - 6), ermittelt anhand der Integrale im ^{19}F - bzw. ^{31}P -NMR-Spektrum, der mehrmaligen Umsetzung von $[\text{Bu}_4\text{N}]^+$ -Salzen mit 5 mol% einer Lewis-Säure und Me_3SiCN im Autoklaven unter verschiedenen Reaktionsbedingungen.

| Edukt | T (°C) | t (h) | Lewis-Säure | Äq. Me_3SiCN | n = 2 (%) | n = 3 (%) | n = 4 (%) | n = 5 (%) |
|------------------------------------|--------|-------|-----------------|------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $[\text{PF}_6]^-$ | 160 | 20 | PCl_5 | 10 | 1 | 98 | <1 | - |
| $[\text{PF}_{6-n}(\text{CN})_n]^-$ | 150 | 20 | GaCl_3 | 20 | - | 20 | 79 | 1 |
| $[\text{PF}_{6-n}(\text{CN})_n]^-$ | 150 | 20 | GaCl_3 | 30 | - | - | 77 | 23 |

Da die weitere Optimierung der Synthese der anderen Cyanido(fluorido)phosphat-Salze im Fokus stand, wurden die Versuche der Darstellung von reinem $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}(\text{CN})_5]$ zurückgestellt. Allerdings könnte die zunehmende Anreicherung mit $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}(\text{CN})_5]$ durch mehrmaliges Umsetzen der isolierten Produktgemische ein erfolgsversprechender

Zugangsweg zu dem Pentacyanido(monofluorido)phosphat-Anion darstellen. Dieser Syntheseroute sollte, wenngleich sie sehr aufwendig ist und die Gesamtausbeute recht niedrig ausfallen wird, nochmals nachgegangen werden. Zu beachten ist dabei, dass die Reaktionstemperatur möglichst gering gehalten werden sollte, da aufgrund vorheriger Versuche davon auszugehen ist, dass das $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}(\text{CN})_5]$ thermisch nicht sonderlich stabil ist.

3.6.4 Vergleich von $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_{6-n}(\text{CN})_n]$ mit $n = 1 - 4$

Die Tetra-*n*-butylammonium-Salze von $[\text{PF}_4(\text{CN})_2]^-$ (**11**), $[\text{PF}_3(\text{CN})_3]^-$ (**9**) und $[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]^-$ (**1a**) können rein und in guten Ausbeuten isoliert werden. Das noch fehlende $[\text{PF}_5(\text{CN})]^-$ -Salz (**10**) ist, wie in (Tabelle 9) ersichtlich, über die Umsetzung von $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ mit Me_3SiCN ohne Lewis-Säure bereits bei Raumtemperatur nach etwa einem Tag Reaktionszeit zugänglich. Das überschüssige Me_3SiCN und gebildetes Me_3SiF kann im Vakuum entfernt werden, wodurch bereits sehr reines **10** erhalten wird. Um die restlichen Spuren von Me_3SiCN zweifelsfrei zu entfernen, kann zusätzlich eine wässrige H_2O_2 -Lösung hinzugegeben werden. Abschließend wird das Produkt mit Wasser gewaschen, in CH_2Cl_2 aufgenommen und filtriert. Nach dem Trocknen im Vakuum erhält man auf diese Weise **10** in sehr guten Ausbeuten (92 %). Im ^{19}F -NMR-Spektrum wird wie erwartet für die chemisch nicht äquivalenten Fluor-Atome ein Dublett von Quintetts (dquin) bei -75.1 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{PF}} = 762$ Hz und ein Dublett von Dubletts (dd) bei -47.12 ppm mit $^1J_{\text{PF}} = 741$ Hz beobachtet. Die Kopplungskonstante der Fluor-Atome untereinander beträgt $^2J_{\text{FF}} = 55$ Hz. Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird ein Dublett aus Quintetts (dquin) mit der gleichen heteronuklearen Kopplungskonstante gefunden. Weiterhin tritt das Signal des Anions im ^{13}C -NMR-Spektrum bei 125.8 ppm mit $^1J_{\text{PC}} = 328$ Hz und $^2J_{\text{FC}} = 76$ Hz als Dublett von Quintetts (dquin) auf. Die Kopplung mit den Kohlenstoff-Atomen wird auch im ^{19}F - bzw. ^{31}P -NMR-Spektrum über ^{13}C -Satelliten beobachtet.

Im Allgemeinen sind die Cyanido(fluorido)phosphate aus NMR-spektroskopischer Sicht sehr interessant, da die Anionen ausschließlich aus NMR-aktiven Kernen (^{13}C , ^{14}N , ^{15}N , ^{19}F und ^{31}P), welche untereinander koppeln können, aufgebaut sind. Von allen synthetisierten Phosphaten wurden ^{13}C -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren gemessen.

In Abbildung 14 sind die ^{19}F -NMR-Spektren der $[\text{PF}_{6-n}(\text{CN})_n]^-$ -Salze ($n = 0 - 4$) mit von unten nach oben steigendem Cyanidierungsgrad aufgeführt. Ein Vergleich der

NMR-Spektren untereinander zeigt, dass es, wie eingangs bei den Berechnungen der chemischen Verschiebungen festgestellt, mit steigendem Substitutionsgrad zu einer zunehmenden Tieffeldverschiebung der Signale kommt. Das als Nebenprodukt NMR-spektroskopisch beobachtete $[\text{PF}(\text{CN})_5]^-$ -Anion ist in der Abbildung nicht dargestellt worden, reiht sich aber mit einer chemischen Verschiebung von +20.0 ppm in den Trend ein. Allgemein liegt die heteronukleare 1J -Kopplung zwischen dem Fluor- und Phosphor-Atom im Bereich von 680 bis 780 Hz, wohingegen die homonukleare 2J -Kopplung mit zunehmendem CN^- -Gehalt von 54 Hz ($[\text{PF}_5(\text{CN})]^-$) über 45 Hz ($[\text{cis-PF}_4(\text{CN})_2]^-$) hin zu 35 Hz ($[\text{mer-PF}_3(\text{CN})_3]^-$) abnimmt. Die einzelnen Aufspaltungen der Signale entsprechen den erwarteten Kopplungsmustern, welches durch das Koppeln der zentralen Phosphor-Atome mit den chemisch nicht äquivalenten Fluor-Atomen hervorgerufen wird.

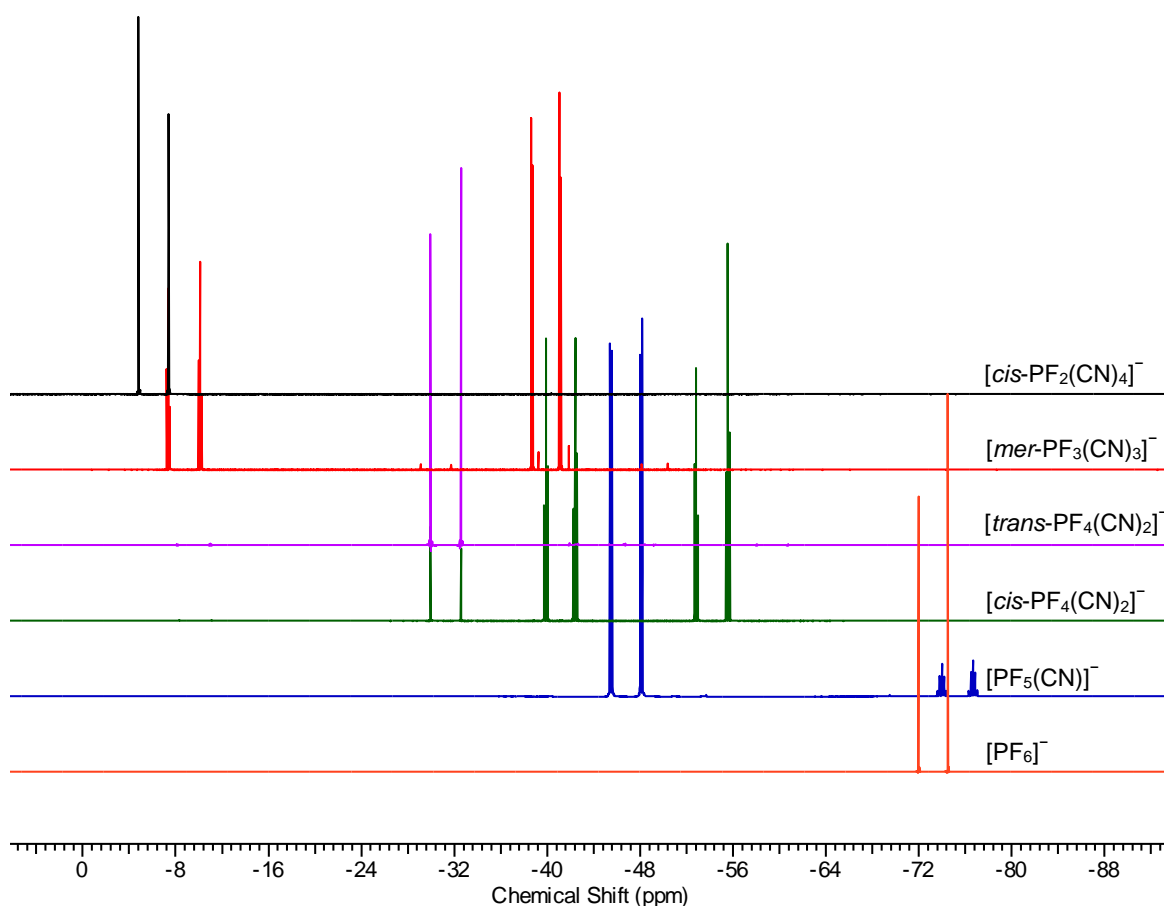


Abbildung 14. ^{19}F -NMR-Spektren von $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_{6-n}(\text{CN})_n]^-$ mit $n = 0 - 4$. Für das $[\text{PF}_4(\text{CN})_2]^-$ -Anion ist pro Haupt-Isomer je ein Spektrum dargestellt.

Der Vergleich der ^{31}P -NMR-Spektren (Abbildung 15) aller isolierten $[\text{PF}_{6-n}(\text{CN})_n]^-$ -Salze zeigt einen entgegengesetzten Trend. Im Gegensatz zur Tieffeldverschiebung der ^{19}F -NMR-Signale kommt es hier mit steigendem Cyanid-Gehalt zu einem deutlichen Hochfeld-Shift, welcher auf die steigende Elektronendichte am zentralen Phosphor-Atom

zurückzuführen ist. Auch reiht sich das lediglich als Nebenprodukt beobachtete $[\text{PF}(\text{CN})_5]^-$ -Anion, mit einer chemischen Verschiebung von -316.0 ppm, entsprechend des Trends ein. Sowohl im ^{19}F - als auch im ^{31}P -NMR-Spektrum lassen sich die ^{13}C -Satelliten deutlich erkennen, dessen $^1J_{\text{PC}}$ bzw. $^2J_{\text{FC}}$ Kopplungskonstanten im ^{13}C -NMR-Spektrum wiedergefunden werden können. Die Fluorido-Liganden sind bei der Temperatur (298 K), bei der die NMR-Spektren gemessen wurden, sehr dynamisch, weshalb sich die Signale teilweise überlagern bzw. in ein anders Kopplungsmuster übergehen. Besonders auffällig ist dies bei dem ^{31}P -NMR-Spektren des $[\text{PF}_5(\text{CN})]^-$ und des $[\text{cis-PF}_4(\text{CN})_2]^-$ -Anions. Beobachtet wurden hier wie erwartet ein dquin bzw. ein Triplett von Tripletts (tt), welches allerdings beginnt in ein Sextett oder Quintett überzugehen, wie es auch von Dillon *et al.* beobachtet wurde.^[39] Die NMR-Messungen von Dillon *et al.* wurden aber bei etwas höherer Temperatur (307 K) durchgeführt, weshalb bei ihnen die Fluorido-Liganden infolge der hohen Dynamik als chemisch äquivalente Kerne auftraten.

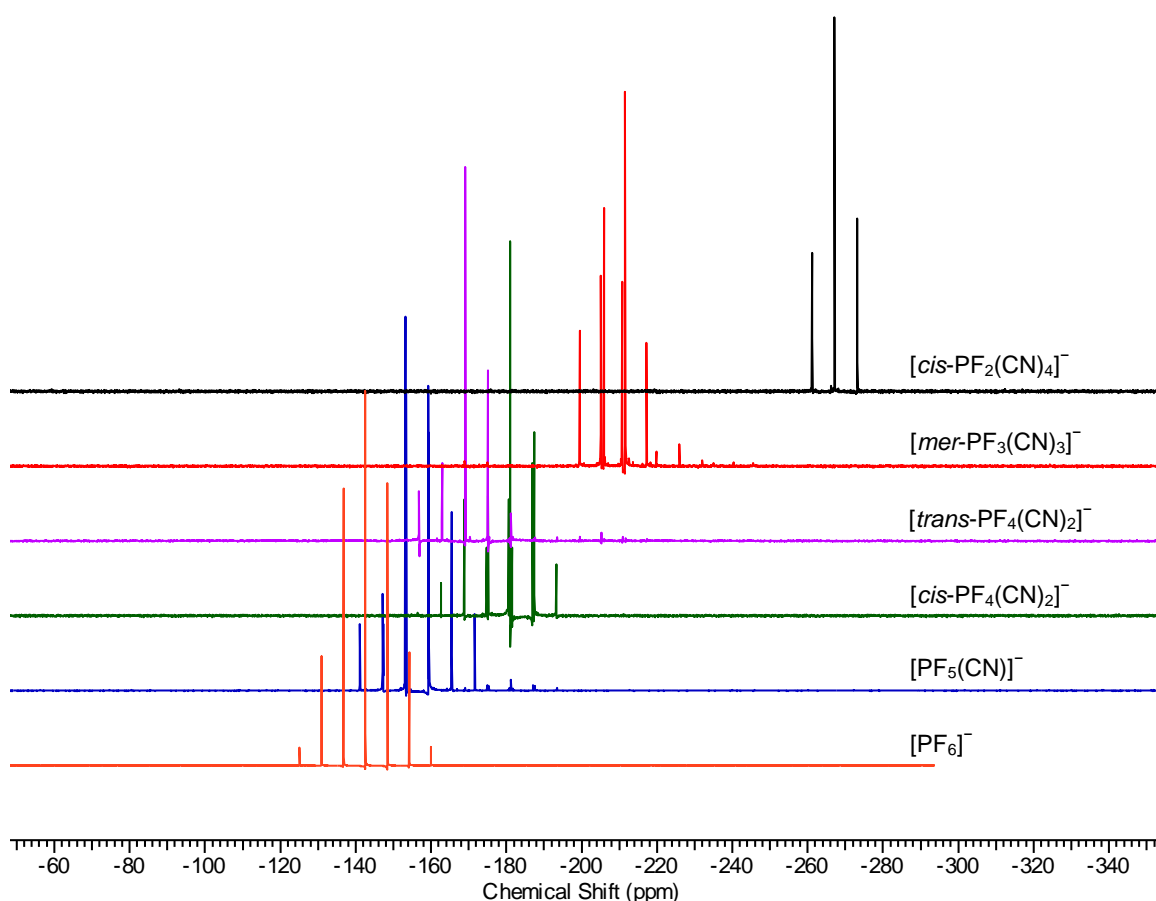


Abbildung 15. ^{31}P -NMR-Spektren von $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_{6-n}(\text{CN})_n]$ mit $n = 0 - 4$. Für das $[\text{PF}_4(\text{CN})_2]^-$ -Anion ist pro Haupt-Isomer je ein Spektrum dargestellt.

Abschließend zu den NMR-spektroskopischen Betrachtungen wurden die experimentell gefundenen Verschiebungen der ^{13}C - ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren in Tabelle 15 gegenübergestellt. Des Weiteren sind die einzelnen Kopplungskonstanten ($^1J_{\text{PF}}$, $^1J_{\text{PC}}$, $^2J_{\text{FF}}$

und $^2J_{\text{FC}}$) und die Signalaufspaltungen in der Tabelle aufgeführt. Neben den bereits erwähnten Trends fällt auf, dass die $^1J_{\text{PC}}$ Kopplungskonstante mit zunehmendem CN^- -Gehalt von 331 Hz für das $[\text{PF}_5(\text{CN})]^-$ hin zu 218 bzw. 143 Hz für das $[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]^-$ -Anion abnimmt. Die $^2J_{\text{FC}}$ Kopplungskonstante der Phosphat-Anionen liegt im Bereich von 20 bis 80 Hz, folgt jedoch keinem erkennbaren Trend. Generell stimmen die berechneten Werte (Tabelle 3) sehr gut mit den experimentell ermittelten überein.

Tabelle 15. Übersicht der ^{13}C -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Verschiebungen aller $[\text{PF}_{6-n}(\text{CN})_n]^-$ -Anionen inklusive der Kopplungskonstanten und Signalaufspaltungen (M).

| Anion | $\delta^{31}\text{P}$ | M | $\delta^{19}\text{F}$ | M | $\delta^{13}\text{C}$ | M | $^1J_{\text{PF}}$ | $^2J_{\text{FF}}$ | $^1J_{\text{PC}}$ | $^2J_{\text{FC}}$ |
|--------------------------------------|-----------------------|-------|-----------------------|-------------|-----------------------|-------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|
| $[\text{PF}_6]^-$ | -144.6 | sept | -73.0 | d | - | - | 707 | - | - | - |
| $[\text{PF}_5(\text{CN})]^-$ | -158.4 | dquin | -47.1 -75.1 | dd dquin | 126.0 | dquin | 740 762 | 56 56 | 331 | 77 |
| $[\text{trans-PF}_4(\text{CN})_2]^-$ | -170.1 | quin | -31.5 | d | 124.3 | dquin | 739 | - | 320 | 71 |
| $[\text{cis-PF}_4(\text{CN})_2]^-$ | -183.1 | tt | -41.3 -54.3 | dt dt | 127.7[a] | dddt | 710 764 | 43 43 | 247 | 37 / 41 / 53 |
| $[\text{mer-PF}_3(\text{CN})_3]^-$ | -211.3 | dt | -8.7 -39.9 | dt dd | 124.6 127.7 | ddt | 780 681 | 35 35 | 262 183 | 80 / 54 35 / 19 |
| $[\text{fac-PF}_3(\text{CN})_3]^-$ | -219.3 | q | -40.5 | d | [b] | dq | 742 | - | [b] | 42[c] |
| $[\text{trans-PF}_2(\text{CN})_4]^-$ | [b] | t | -48.8 | d | [b] | dt | 632 | - | [b] | [b] |
| $[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]^-$ | -269.1 | t | -6.1 | d | 125.7 128.1 | dt | 730 | - | 218 143 | 65 38 |
| $[\text{PF}(\text{CN})_5]^-$ | -316.5 | d | 20.1 | d | [b] | dd | 708 | - | [b] | [b] |
| $[\text{P}(\text{CN})_6]^-$ | [b] | s | - | - | [b] | d | [b] | - | [b] | [b] |

[a] ^{13}C -NMR-Daten des Li-Salzes in d_6 -DMSO anstelle des K-Salzes in D_2O . [b] Nicht beobachtet.

[c] $^2J_{\text{FC}}$ aus ^{19}F -NMR-Spektrum entnommen.

Von **11a** konnten für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle durch langsames Abkühlen auf etwa $-40\text{ }^\circ\text{C}$ einer gesättigten ethanolschen Lösung erhalten werden. **11a** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Die Strukturlösung zeigt das Vorhandensein des *cis*-Isomers (Abbildung 16), welches auch im ^{19}F -NMR-Spektrum mit 90 % als Haupt-Isomer gefunden wurde. Das hexakoordinierte Phosphor-Atom ist von zwei Cyanid-Gruppen und vier Fluor-Atomen in einer verzerrt-oktaedrischen Anordnung umgeben. Es konnten zwei kürzere und zwei etwas längere P–F-Bindungen gefunden werden. Die kürzeren stellen die Bindungen dar, welche in *trans*-Stellung Cyanid-Gruppen aufweisen und liegen im Bereich von 1.587 bis 1.591 Å, wohingegen die längeren in *trans*-Stellung Fluorido-Liganden besitzen und im Bereich von 1.599 - 1.612 Å liegen. Die gefundenen Werte für die P–C-Bindung sind mit 1.816 bis 1.838 Å im typischen Bereich einer P–C-Einfachbindung (vgl. $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{P–C}) = 1.86\text{ Å}$).^[56]

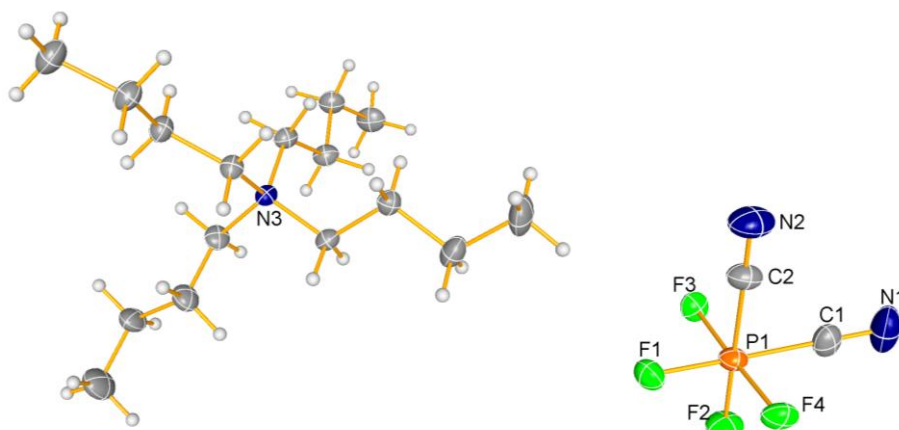


Abbildung 16. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $[^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{cis-PF}_4(\text{CN})_2]$ (**11a**). Thermische Ellipsoide entsprechen 25 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. Aufgrund der Übersichtlichkeit wurde nur die Fehlordnungslage mit dem größten Anteil (70 %) dargestellt.

Die Molekülstruktur besteht, wie auch **1a**, aus räumlich voneinander getrennten Ionen, welche keine signifikanten Kation⋯Anion-Wechselwirkungen aufweisen.

Die Gegenüberstellung der Schmelzpunkte und Zersetzungstemperaturen von $[^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, **10**, **11**, **9** und **1a** ist in Tabelle 16 dargestellt. Bei **11** und **9** handelt es sich im Gegensatz zu **1a** um ein Isomeren-Gemisch, wobei $[^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{cis-PF}_4(\text{CN})_2]$ (**11a**) und $[^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{mer-PF}_3(\text{CN})_3]$ (**9a**) laut NMR-Spektroskopie im deutlichen Überschuss vorliegen. Erkennbar ist, dass die Schmelzpunkte innerhalb der Reihe, also mit zunehmendem Cyanid-Gehalt, rapide abnehmen. $[^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ schmilzt bei 250 °C wohingegen der Schmelzpunkt von **10** mit 166 °C schon deutlich niedriger liegt. Bei **11**, **9** und **1a** handelt es sich nach Definition bereits um Ionische Flüssigkeiten, da sie alle unterhalb von 100 °C schmelzen. **1a** besitzt mit 64 °C den geringsten Schmelzpunkt. Auch die Zersetzungstemperaturen nehmen innerhalb der Reihe mit zunehmendem CN^- -Gehalt ab, allerdings lässt sich zwischen **10**, **11**, **9** und **1a** kein nennenswerter Unterschied feststellen. Insgesamt beginnt die Zersetzung laut DSC-Messungen erst oberhalb von 300 °C.

Tabelle 16. Vergleich der Schmelz- und Zersetzungstemperaturen von $[^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_{6-n}(\text{CN})_n]$ mit $n = 0 - 4$ sowie die experimentellen und berechneten Werte der ν_{CN} in cm^{-1} .

| | $[\text{PF}_6]^-$ | $[\text{PF}_5(\text{CN})]^-$ (10) | $[\text{PF}_4(\text{CN})_2]^-$ (11) | $[\text{PF}_3(\text{CN})_3]^-$ (9) | $[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]^-$ (1a) |
|------------------------------------|-------------------|--|--|---|--|
| Smp. (°C) | 250 | 166 | 95 | 71 | 64 |
| $T_{\text{Zers.}}$ (°C) | 388 | 319 | 305 | 316 | 316 |
| $\nu_{\text{CN}}^{[\text{a}]}$ | - | 2212 | 2204 | 2197 | 2193 |
| $\nu_{\text{CN}}^{[\text{a}]}$ | - | - | - | 2209 | 2202 |
| $\nu_{\text{CN,ip}}^{[\text{b}]}$ | - | - | 2233 | 2235 | 2229 |
| $\nu_{\text{CN,oop}}^{[\text{b}]}$ | - | 2235 | 2231 | 2226 | 2224 |

^[a] IR(ATR)-Spektroskopie. ^[b] Berechnet über B3LYP/6-31G(d) und Korrekturfaktor 0.9614.^[81,82]

Zusätzlich sind in Tabelle 16 sowohl die experimentell ermittelten Wellenzahlen (in cm^{-1}) der CN^- -Valenzschwingungen der einzelnen Cyanido(fluorido)phosphat-Salze, als auch die berechneten Werte (für das überwiegend vorhandene Isomer) aufgelistet. Die theoretischen Werte wurden mittels *Gaussian 09W* über die Dichtefunktionaltheorie B3LYP^[81] und den Basissatz 6-31G(d) berechnet. Die ermittelten Werte wurden mit dem Korrekturfaktor^[82] 0.9614 multipliziert. Die theoretischen Werte stimmen mit den experimentell gefundenen Werten in dem Sinne überein, dass beide mit zunehmendem CN^- -Gehalt eine Abnahme der Wellenzahl von 2235 hin zu 2224 cm^{-1} zeigen. Dies deutet darauf hin, dass die C–N-Bindungen zunehmend schwächer werden. Ein Vergleich mit den mittleren C–N-Abständen wurde nicht vorgenommen, zum einen liegen nur die Daten von **1a** und **11a** vor und zum anderen eignen sich die ermittelten Abstände, aufgrund von teilweise starken Fehlordnungen, nicht für eine Diskussion.

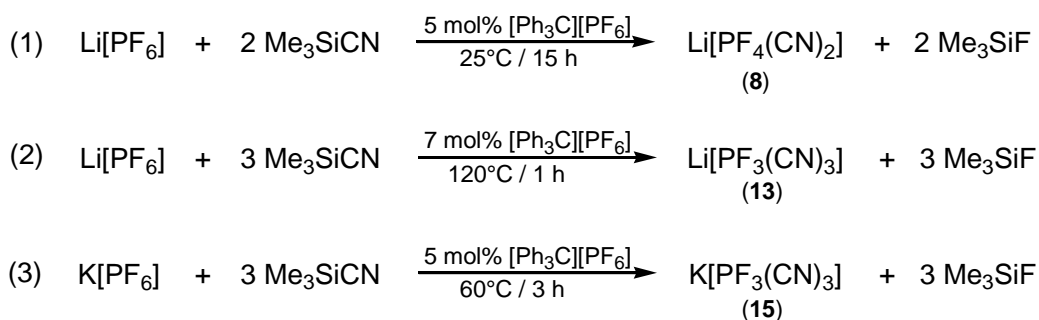
3.6.5 Salzmetathesereaktionen von $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_{6-n}(\text{CN})_n]$ mit $n = 1 - 3$

Der Kationenaustausch des $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_3(\text{CN})_3]$ wurde analog zu Schema 7 mit AgNO_3 in Methanol durchgeführt. Trotz mehrmaligen Waschens des entstandenen Niederschlags mit Wasser oder CH_2Cl_2 konnte stets $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}]^+$ in Form von **9** und $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{NO}_3]$ im ^1H -NMR- bzw. IR-Spektrum beobachtet werden. Jedoch trat im IR-Spektrum zusätzlich eine CN^- -Bande mit 2234 cm^{-1} bei wesentlich höheren Wellenzahlen im Vergleich zu **9** mit 2197 bzw. 2209 cm^{-1} auf, welche auf das $\text{Ag}[\text{PF}_3(\text{CN})_3]$ (**12**) hindeutet. Trotz der verbliebenen Verunreinigung wurde das Silber-Salz (**12**) mit Lithiumbromid in CH_3CN umgesetzt. Während der Zugabe konnte direkt die Bildung von AgBr durch das Ausfallen eines gelblichen Niederschlags festgestellt werden. Nach dem Abtrennen des Feststoffes wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der weiße Rückstand mit CH_2Cl_2 gewaschen. Das Abtrennen des $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}]$ -Salzes stellte dabei kein Problem mehr dar. Das erhaltene $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CN})_3]$ (**13**) wurde auf diese Weise laut Elementaranalyse (ber. (gef.) in %: C 18.87 (18.73), H 1.06 (0.87), N 22.00 (20.83)) und TGA-Messungen als **13** · H_2O erhalten. Im Bereich von 150 bis 170 °C wurde ein Massenverlust von 9.8 % beobachtet, welcher sehr gut mit dem theoretischen prozentualen Anteil von 9.4 % bei dem Verlust eines Äquivalents Wasser übereinstimmt. Daraufhin schließt sich die Zersetzung bei 256 °C (Peak) mit einem Massenverlust von 45.4 % an. Im Falle der Umsetzung des $[\text{PF}_5(\text{CN})]$ - (**10**) bzw. $[\text{PF}_4(\text{CN})_2]$ -Salzes (**11**) mit AgNO_3 in MeOH wurde ein weißes Produkt erhalten, welches sich jedoch nicht wie **2a** oder **12** in CH_3CN löste. Vermutlich

liegen diese beiden Silber-Salze innerhalb einer polymeren Struktur vor. Nur mittels Pyridin war es möglich, das entstandene Produkt in Lösung zu bekommen. Da sich die Metathese der $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_{6-n}(\text{CN})_n]$ -Salze hin zu Silber-Salzen insbesondere für $n = 1$ und 2 schwierig gestaltete und dadurch zunächst auch andere Metallsalze nicht zugänglich waren, wurde die direkte Synthese von Cyanido(fluorido)phosphat-Salzen ausgehend von $\text{Li}[\text{PF}_6]$ bzw. $\text{K}[\text{PF}_6]$ näher untersucht.

3.6.6 Direkte Synthese verschiedener $M[\text{PF}_{6-n}(\text{CN})_n]$ -Salze ($M = \text{Li}$ und K)

Die Umsetzungen ausgehend von $\text{Li}[\text{PF}_6]$ bzw. $\text{K}[\text{PF}_6]$ wurden, analog zu den vorherigen Reaktionen, mit zehn Äquivalenten Me_3SiCN durchgeführt. Als Katalysator wurden etwa 5 mol% von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{PF}_6]$ hinzugegeben. Bei der Umsetzung von $\text{Li}[\text{PF}_6]$ ohne Zugabe des Katalysators wurde nach 15 Stunden Rühren bei Raumtemperatur ein Produktgemisch aus etwa gleichen Anteilen Edukt und $\text{Li}[\text{PF}_5(\text{CN})]$ (**14**) beobachtet, erst nach dreieinhalb Stunden bei 60°C konnte **14** zu 99 % erhalten werden. Anders war es bei der Umsetzung in Anwesenheit von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{PF}_6]$. Hier konnte nach 15 Stunden bei etwa 25°C ausschließlich das $\text{Li}[\text{PF}_4(\text{CN})_2]$ (**15**) NMR-spektroskopisch detektiert werden (Schema 14, Gl. 1).



Schema 14. Direkte Darstellung von $\text{Li}[\text{PF}_4(\text{CN})_2]$ (**8**), $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CN})_3]$ (**13**) und $\text{K}[\text{PF}_3(\text{CN})_3]$ (**15**) über die Lewis-Säure-katalysierte Substitutionsreaktion ausgehend von $M[\text{PF}_6]$ ($M = \text{Li}, \text{K}$) mit Me_3SiCN .

Die anschließende Aufarbeitung erfolgte durch Abdestillieren des überschüssigen Me_3SiCN und des gebildeten Me_3SiF . Der zurückbleibende weiße Feststoff wurde in wenig CH_3CN gelöst und durch tropfenweise Zugabe von Benzol umkristallisiert, wodurch gleichzeitig und vollständig gebildetes Ph_3CCN entfernt werden konnte. Nach dem Filtrieren und Trocknen des Produktes im Vakuum wurden 84 % an $\text{Li}[\text{PF}_4(\text{CN})_2] \cdot 2 \text{ CH}_3\text{CN}$ (**8** · 2 CH_3CN) erhalten. Im ^{19}F -NMR-Spektrum wurde ein Isomerengemisch bestehend aus 96 % *cis*- (**8a**) und 4 % *trans*-Isomer (**8b**) detektiert. Für

die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch langsames Eindiffundieren von Benzol zu einer Acetonitril-Lösung von **8** erhalten werden.

Über die gleiche Reaktion, jedoch bei erhöhten Temperaturen ($\approx 120\text{ }^{\circ}\text{C}$) konnte nach nur einer Stunde Reaktionszeit nahezu ausschließlich das $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CN})_3]$ (**13**) (Schema 14, Gl. 2) erhalten werden. Die Isolierung des Produktes erfolgte analog zur Aufarbeitung von **8**. Auch **13** wurde hierbei als Acetonitril-Solvat erhalten. Die Ausbeute an $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CN})_3] \cdot 2\text{ CH}_3\text{CN}$ (**13** $\cdot 2\text{ CH}_3\text{CN}$) betrug 82 %. Im ^{19}F -NMR-Spektrum wurde ein Isomerengemisch bestehend aus 91 % *mer*- (**13a**) und 9 % *fac*-Isomer (**13b**) beobachtet. Geeignete Einkristalle für die Strukturanalyse wurden auf gleiche Weise aus einem Gemisch aus CH_3CN und Benzol erhalten.

Das entsprechende Kalium-Salz (**15**) konnte ausgehend von $\text{K}[\text{PF}_6]$ in Anwesenheit von 5 mol% $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{PF}_6]$ nach drei Stunden Rühren bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ synthetisiert werden (Schema 14, Gl. 3). Nach der Reinigung und Trocknung des Produktes im Vakuum konnte das solvatreie $\text{K}[\text{PF}_3(\text{CN})_3]$ (**15**) in 81 %iger Ausbeute isoliert werden. Die ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren zeigten neben 11 % $\text{K}[\text{fac-PF}_3(\text{CN})_3]$ (**15b**) das $\text{K}[\text{mer-PF}_3(\text{CN})_3]$ (**15a**) mit 89 % als Haupt-Isomer. Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels aus CH_3CN erhalten und zeigen, wie auch die Lithium-Salze, das Acetonitrilsolvat (**15a** $\cdot 2\text{ CH}_3\text{CN}$).

3.6.7 Strukturdiskussion von $\text{Li}[\text{PF}_{6-n}(\text{CN})_n]$ (**8a**, **8b**, **13a** und **14**)

Bei allen Strukturlösungen der Lithiumcyanido(fluorido)phosphate, mit Ausnahme des bereits diskutierten $\text{Li}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ (**4a**), handelt es sich um Solvate. Im Gegensatz zu **8a**, **8b** und **13a**, welche als Acetonitril-Solvate erhalten wurden, kristallisiert $\text{Li}[\text{PF}_5(\text{CN})]$ (**14**) aus einer gesättigten THF-Lösung als THF-Solvat (**14** $\cdot 3\text{ THF}$). **14** $\cdot 3\text{ THF}$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle in Form farbloser, sehr hygroskopischer Kristalle. Aufgrund der mangelnden Qualität der Kristalle konnte der Datensatz nicht hinreichend verfeinert werden, jedoch gelang die eindeutige Bestimmung der Konnektivität innerhalb dieser Struktur.

Die Lithium-Zentren koordinieren nur über das Stickstoff-Atom der CN^- -Gruppe an die $[\text{PF}_5(\text{CN})]^-$ -Anionen (Abbildung 17). Zur Absättigung der Koordinationssphäre der Li^+ -Kationen bilden sich Kontakte zu den Sauerstoff-Atomen drei verschiedener THF-Moleküle aus. Auf diese Weise werden Ionenpaare von **14** $\cdot 3\text{ THF}$ erhalten, die nur

über schwache Wasserstoffbrückenbindungen mit den Fluorido-Liganden des Anions untereinander wechselwirken.

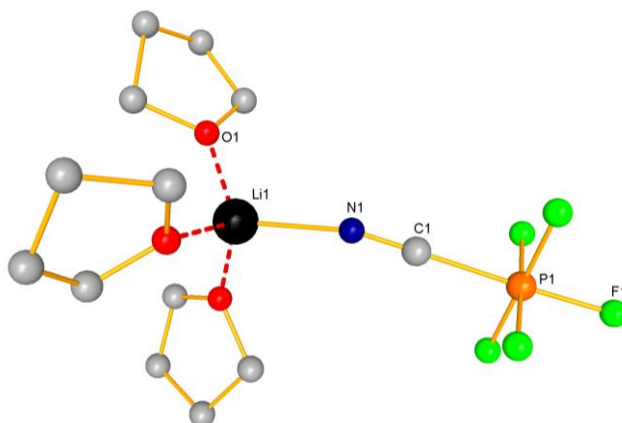


Abbildung 17. Ball-and-Stick-Darstellung der kristallographischen Hauptlage der Molekülstruktur von **14** · 3 THF. Die H-Atome wurden nicht dargestellt.

Sowohl das $\text{Li}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (**8a** · 2 CH_3CN) als auch das entsprechende *trans*-Isomer (**8b** · 2 CH_3CN) kristallisieren als Acetonitril-Solvat in der monoklinen Raumgruppe *C2/c* mit vier Molekülen pro Elementarzelle in Form von farblosen Kristallen. In beiden Fällen ist das hexakoordinierte Phosphor-Atom von zwei Cyanido- und vier Fluorido-Liganden umgeben. Im *cis*-Isomer (**8a** · 2 CH_3CN) haben die P–F-Bindungen, welche in *trans*-Stellung eine Cyanid-Gruppe besitzen, eine Länge von 1.588(1) Å, wohingegen die P–F-Bindungen mit Fluorido-Liganden in *trans*-Stellung mit 1.592(1) Å etwas länger sind (Tabelle 17).

Tabelle 17. Ausgewählte strukturelle Parameter in Å von **8a** · 2 CH_3CN , **8b** · 2 CH_3CN und **13a** · 2 CH_3CN .

| | P–F ^[a] | P–F ^[b] | P–C ^[a] | P–C ^[b] | C–N |
|---|----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|----------|
| Li[<i>cis</i> -PF ₄ (CN) ₂] (8a) | 1.592(1) | 1.588(1) | 1.848(1) | - | 1.140(2) |
| Li[<i>trans</i> -PF ₄ (CN) ₂] (8b) | 1.607(2) 1.605(2) | - | - | 1.837(2) | 1.144(2) |
| Li[<i>mer</i> -PF ₃ (CN) ₃] (13a) | 1.5883(8) | 1.578(1) | 1.843(2) | 1.848(2) | 1.148(2) |

^[a] Mit Fluorido-Ligand in *trans*-Stellung. ^[b] Mit CN[−]-Gruppe in *trans*-Stellung.

Der mittlere P–F-Abstand im *trans*-Isomer ist mit 1.606 Å nochmals etwas aufgeweitet. Die Lithium-Zentren koordinieren in beiden Salzen ausschließlich über die CN[−]-Liganden, wobei zwei Cyanid-Gruppen zu den [PF₄(CN)₂][−]-Anionen gehören und zwei zu den co-kristallisierten Acetonitril-Molekülen (Abbildung 18). Die Li(NC)₄-Tetraeder sind mit $\angle(\text{N–Li–N}) = 101.0 - 113.8^\circ$ im Vergleich zu 109.5° im idealen Tetraeder leicht verzerrt. Die Li–N-Abstände liegen im Bereich von 2.011 - 2.043 Å, wobei der Li–N-Abstand zum Dicyanido(tetrafluorido)phosphat-Anion mit 2.043(2) Å in **8a** · 2 CH_3CN und mit

2.028(2) Å in **8b** · 2 CH₃CN (vgl. 2.054(1) Å in Li[Al(O–C₆H₄–CN)₄])^[58] signifikant länger ist als der zu dem CH₃CN mit 2.011(2) bzw. 2.014(2) Å. Die Li⁺-Kationen koordinieren an die Cyanid-Gruppen von zwei benachbarten [PF₄(CN)₂][–]-Anionen, wobei diese analog dazu mit den beiden CN[–]-Liganden zwei benachbarte Lithium-Zentren überbrücken, somit kommt es zur Ausbildung von Zick-Zack-Ketten.

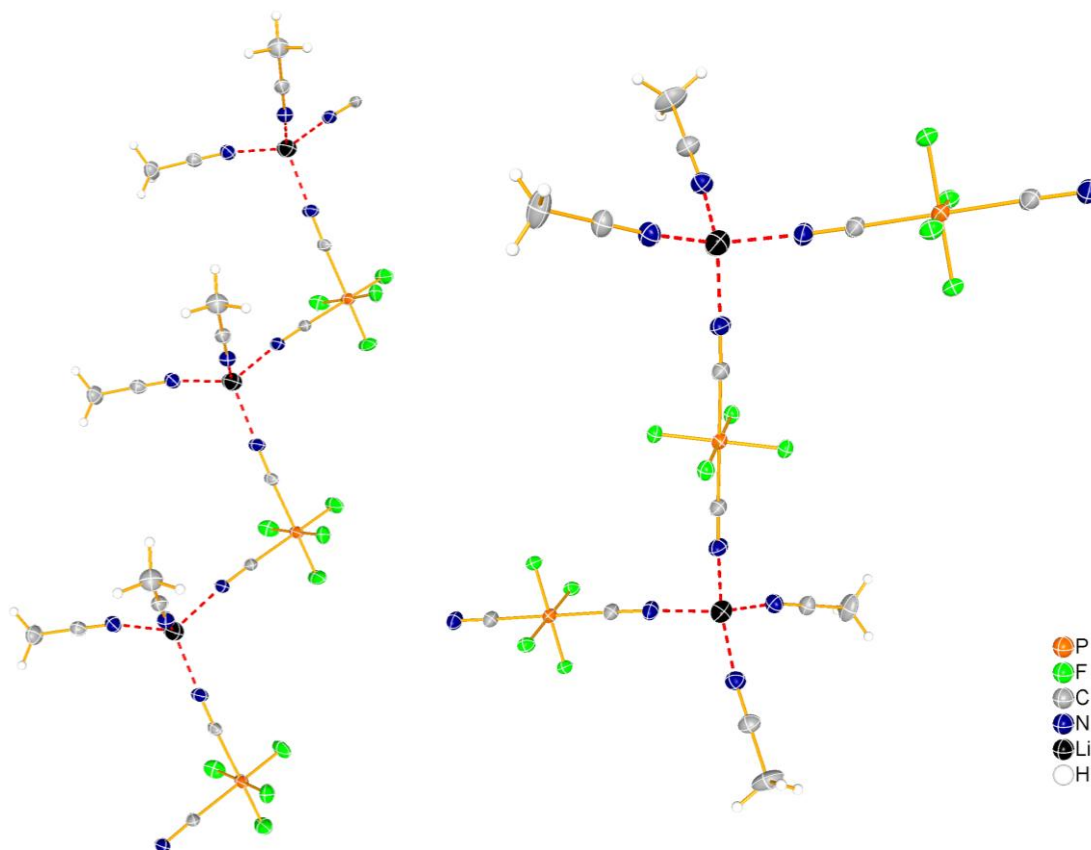


Abbildung 18. ORTEP-Darstellung von **8a** · 2 CH₃CN (links) und **8b** · 2 CH₃CN (rechts) mit Darstellung der Koordinationsumgebung. Als wichtigstes Strukturmotiv werden Zick-Zack-Ketten entlang der *c*-Achse mit $\angle(\text{Li-P-Li}) = 96.7^\circ$ (**8a** · 2 CH₃CN) bzw. $\angle(\text{Li-P-Li}) = 180.0^\circ$ (**8b** · 2 CH₃CN) gefunden. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K.

Dieses Strukturmotiv wird in beiden Kristallstrukturen gefunden. Der Unterschied liegt nur in der Lage der Kation-überbrückenden CN[–]-Gruppen zueinander. Dadurch erhält man für das *trans*-Isomer (**8b** · 2 CH₃CN) mit $\angle(\text{Li-P-Li}) = 180.0^\circ$ einen wesentlich größeren Winkel als für das *cis*-Isomer (**8a** · 2 CH₃CN) mit $\angle(\text{Li-P-Li}) = 96.7^\circ$. Diese sich entlang der *c*-Achse ausbreitenden Ketten werden über schwache Wasserstoffbrückenbindungen, welche die Acetonitril-Moleküle zu den Fluorido-Liganden des Anions ausbilden, miteinander vernetzt. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind in **8b** · 2 CH₃CN mit $d(\text{C}_{\text{CH}_3\text{CN}}\text{-F}) = 3.24 - 3.31$ Å etwas stärker ausgeprägt als in **8a** · 2 CH₃CN mit

$d(\text{C}_{\text{CH}_3\text{CN}}\text{-F}) = 3.40 - 3.71 \text{ \AA}$). Zusammenfassend ist zu sagen, dass diese beiden Isomere die gleichen Strukturmerkmale aufweisen und eine sehr ähnliche Kristallstruktur ausbilden. Das Isomerenverhältnis der beiden Salze im Festkörper wurde auch mittels Pulverdiffraktometrie-Messungen (Abbildung 19) überprüft und mit den aus der Einkristallstrukturanalyse ermittelten theoretischen Diffraktogrammen verglichen.

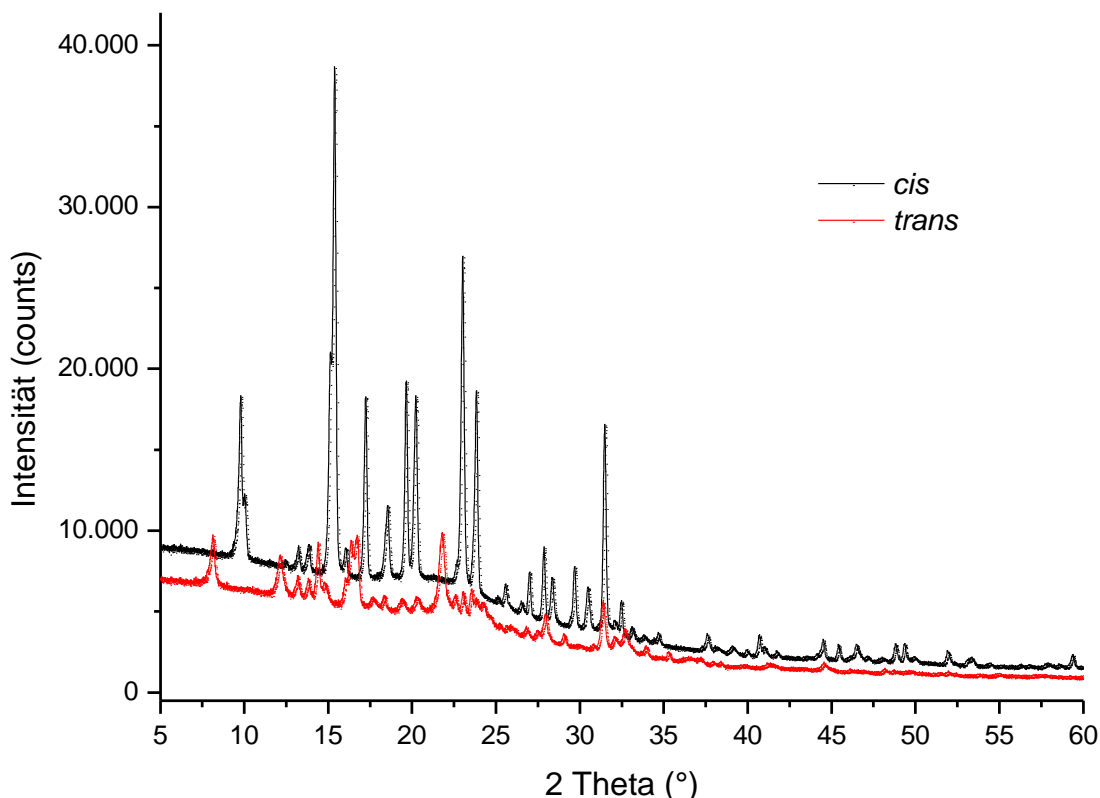


Abbildung 19. Pulverdiffraktogramm von **8a** · 2 CH₃CN (schwarz) und **8b** · 2 CH₃CN (rot), ohne Vergleichsdiagramme aus der Einkristalldiffraktometrie.

Die Pulvermessungen beider Proben haben ergeben, dass es sich im festen Zustand um phasenreine Substanzen handelt. Dieses ist sehr gut daran zu erkennen, dass die intensivsten Reflexe nicht in dem jeweiligen anderen Pulverdiagramm enthalten sind. Besonders deutlich wird dies bei den Reflexen des *cis*-Isomers (**8a** · 2 CH₃CN) im Bereich von 10 bis 17°. Jedoch stimmen die Lagen der Reflexe nicht mit den aus der Einkristallstrukturanalyse theoretisch ermittelten Mustern überein. Dies kann daran liegen, dass nach längerem Trocknen im Vakuum und Lagern in der Glovebox sowie durch das Mörsern des Pulvers vor der Messung Lösungsmittel abgegeben wurde. Auch die Elementaranalyse zeigte für die in der Glovebox längere Zeit gelagerten Salze zu niedrige Werte für alle gemessenen Elemente: C/H/N-Analyse ber. (gef.) in %: C 29.05 (23.13), H 2.44 (1.83), N 22.59 (18.28). Die Werte der Elementaranalyse stimmen nun eher mit **8a** · CH₃CN überein.

Li[*mer*-PF₃(CN)₃] · 2 CH₃CN (**13a** · 2 CH₃CN) kristallisiert als Acetonitril-Solvat in der tetragonalen Raumgruppe *I*₄/a mit acht Molekülen pro Elementarzelle in Form von farblosen Kristallen. Es treten zwei verschiedene Lithium-Zentren auf. Li1 ist von insgesamt sechs CN[−]-Gruppen sechs verschiedener [*mer*-PF₃(CN)₃][−]-Anionen umgeben (Abbildung 20).

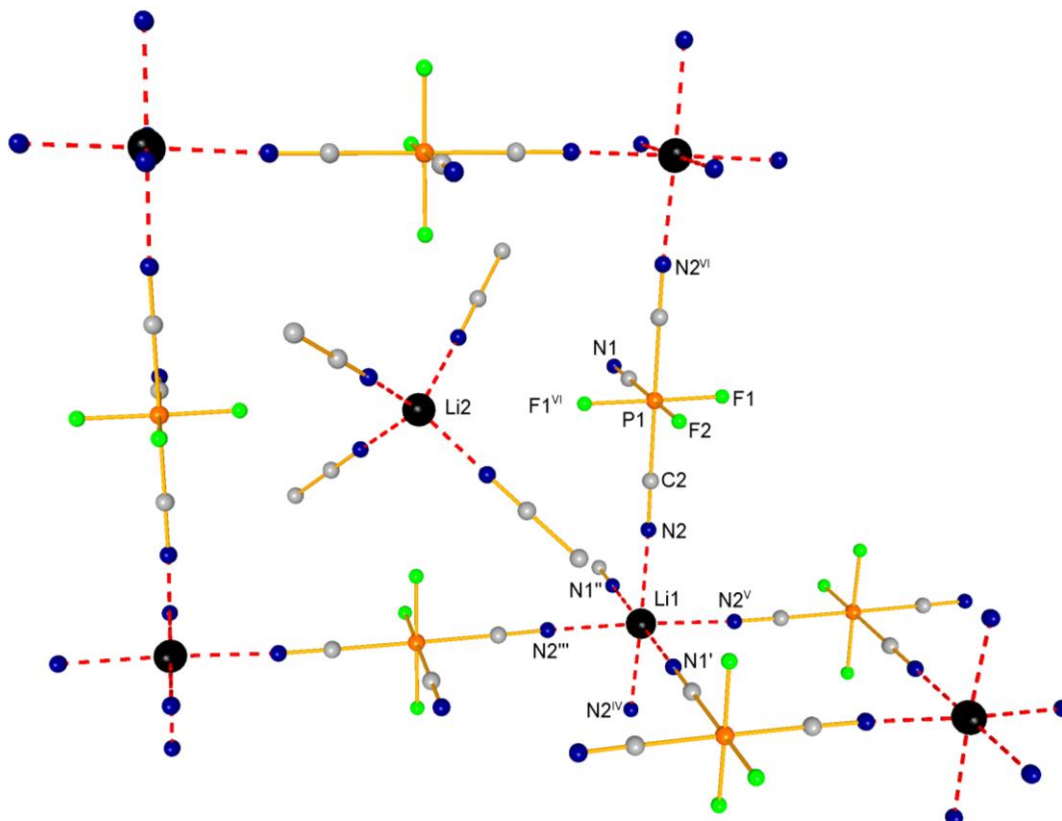


Abbildung 20. Ball-and-Stick-Darstellung der Kristallstruktur von **13a** · 2 CH₃CN mit den wichtigsten Strukturmotiven. Die H-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Mit Bindungswinkeln nahe 90° und 180° zeigt sich wie auch im Anion selbst eine verzerrt-oktaedrische Anordnung für Li1. Zwei der sechs Cyanid-Kontakte werden durch die CN[−]-Gruppen der Phosphate mit Fluorid- in *trans*-Stellung und vier mit Cyanid-Liganden in *trans*-Stellung ausgebildet, wobei die ersten beiden Kontakte mit $d(\text{Li}-\text{N}) = 2.211(2) \text{ \AA}$ wesentlich kürzer sind als die restlichen vier mit $d(\text{Li}-\text{N}) = 2.260(2) \text{ \AA}$. Die letztgenannten bilden 24-gliedrige Ringe als strukturelles Hauptmotiv aus. Dabei werden vier Li⁺-Kationen, durch die zueinander *trans*-ständigen Cyanid-Gruppen, von vier verschiedenen Anionen überbrückt. Diese Ringe bilden Schichten in der *ab*-Ebene aus. Die verbleibenden Cyanid-Kontakte vernetzen die Schichten untereinander, sodass sich ein 3D-Netzwerk aufbauen kann. Dabei können zwölf-gliedrige Ringe gefunden werden (Abbildung 20).

Innerhalb dieses Netzwerkes befinden sich größerer Lücken, da die Fluorido-Liganden nicht an dem Aufbau bzw. der Vernetzung des Gitters beteiligt sind. In diesen Lücken sitzen, um die Elektronenneutralität zu wahren, die Li^+ -Kationen Li2 . Die Koordinationssphäre dieser Lithium-Zentren wird durch jeweils vier Acetonitril-Moleküle abgesättigt, welche wiederum schwache Wasserstoffbrückenbindungen mit $d(\text{C}_{\text{CH}_3\text{CN}}\cdots\text{F}) = 3.68 - 3.82 \text{ \AA}$ zu den Fluorido-Liganden der Phosphat-Anionen ausbilden. Das $[\text{mer-PF}_3(\text{CN})_3]^-$ -Anion könnte mit zweiwertigen Metall-Kationen recht interessante Strukturen ausbilden, da somit die Kationen in den Hohlräumen ($\text{Li2} \cdot 4 \text{ CH}_3\text{CN}$) nicht vorhanden wären. In Abbildung 21 wurde zur besseren Übersichtlichkeit der Elementarzelle eine Polyederdarstellung gewählt.

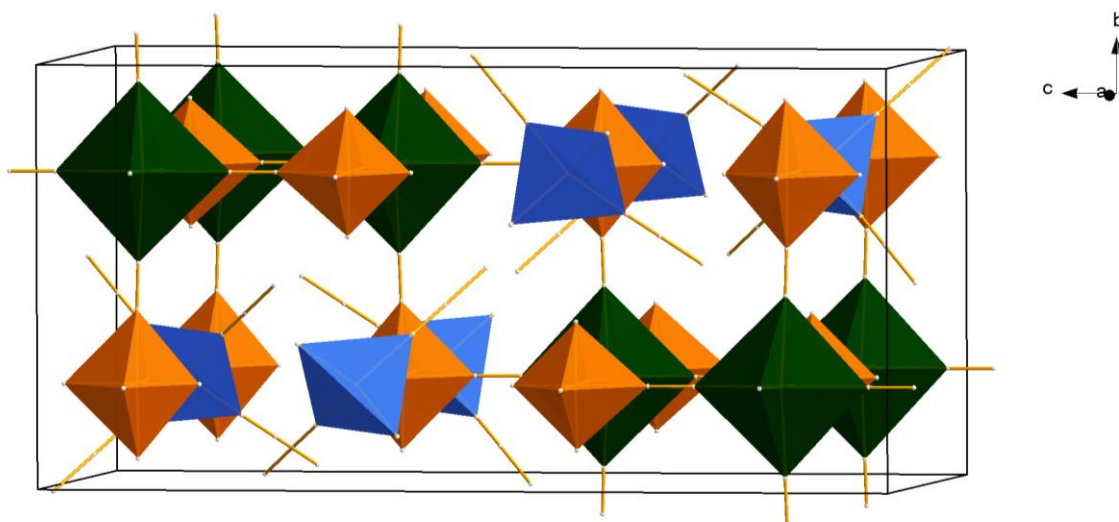


Abbildung 21. Polyeder-Darstellung der Elementarzelle von **13a** · 2 CH_3CN (dunkelgrün: Li1 -Zentren, blau: Li2 -Zentren, orange: $[\text{mer-PF}_3(\text{CN})_3]^-$ -Anionen).

Die dunkelgrünen Oktaeder zeigen die Li1 -Zentren mit den sechs CN^- -Kontakten, die von sechs $[\text{mer-PF}_3(\text{CN})_3]^-$ -Anionen (orange Oktaeder) umgeben sind. In den Hohlräumen befinden sich die Li2 -Zentren mit den vier Acetonitril-Molekülen (blaue Tetraeder).

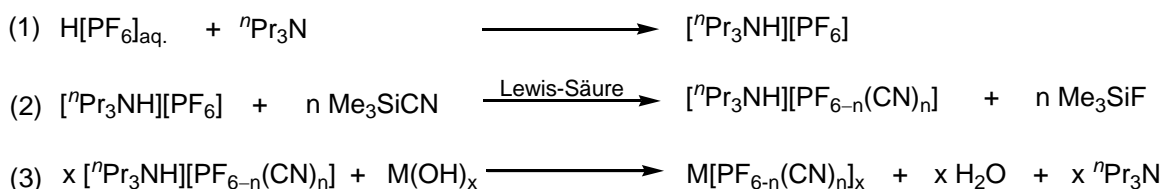
Das entsprechende Silber-Salz (**12a**), welches ausgehend von $\text{K}[\text{mer-PF}_3(\text{CN})_3]$ (**15a**) und AgNO_3 synthetisiert werden konnte, kristallisiert isostrukturell zu **13a** · 2 CH_3CN , jedoch waren die Kristalle stets sehr verwachsen und somit nicht hinreichend verfeinerbar.

3.6.8 Umsetzung von $[\text{Pr}_3\text{NH}][\text{PF}_6]$

Das Kation des eingesetzten Hexafluoridophosphates hat neben den Reaktionsbedingungen bezüglich Temperatur und Zeit und der verwendeten Lewis-Säure ebenfalls einen

erheblichen Einfluss auf die Substitutionsreaktion. Daher müssen bei der direkten Synthese eines beliebigen Cyanido(fluorido)phosphat-Salzes zunächst die optimalen Reaktionsbedingungen auf das entsprechende Edukt angepasst werden. Neben der Problematik der Metathese der $[^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_{6-n}(\text{CN})_n]$ - hin zu den Silber-Salzen, insbesondere für $n = 1$ und 2 , führte dies dazu, dass untersucht wurde, inwieweit sich die $[^n\text{Pr}_3\text{NH}][\text{PF}_{6-n}(\text{CN})_n]$ -Salze über die Katalysereaktion ausgehend von $[^n\text{Pr}_3\text{NH}][\text{PF}_6]$ herstellen lassen.

Ein großer Vorteil bei der Verwendung der $[^n\text{Pr}_3\text{NH}]$ -Salze liegt darin, dass der Kationenaustausch durch Zugabe einer entsprechenden Metallsalz-Base innerhalb eines Reaktionsschrittes möglich ist und nicht, wie bei den quartären Ammonium-Salzen, durch den Umweg über das Silbersalz. Als mögliche Basen könnten beispielsweise KOH, LiOH oder $\text{Zn}(\text{OH})_2$ eingesetzt werden (Schema 15, Gl. 3).



Schema 15. Synthese von $[^n\text{Pr}_3\text{NH}][\text{PF}_6]$, dessen Reaktion mit Me_3SiCN zu $[^n\text{Pr}_3\text{NH}][\text{PF}_{6-n}(\text{CN})_n]$ mit $n = 1 - 4$ und die anschließende Metathese durch Umsetzung mit einer Base mit $x = 1, 2$.

Als Nebenprodukte würden sich Wasser und Tri-*n*-propylamin bilden. Das entstehende $^n\text{Pr}_3\text{N}$ könnte man der Eduktsynthese von $[^n\text{Pr}_3\text{HN}][\text{PF}_6]$ zuführen, welches über eine Neutralisationsreaktion von $\text{H}[\text{PF}_6]$ und $^n\text{Pr}_3\text{N}$ zugänglich ist (Schema 15, Gl. 1). Zum einen ist der Kationenaustausch wesentlich schneller möglich und zum anderen könnten auf diese Weise hohe Kosten bei der Produktion und bei den Chemikalien umgangen werden. Insgesamt bietet diese Reaktionssequenz die Möglichkeit, zu nahezu jedem Cyanido(fluorido)phosphat-Salz zu gelangen.

Erste Testversuche zeigten, dass bereits bei Raumtemperatur nach 20 Stunden, ähnlich wie bei den Tetra-*n*-butylammonium-Salzen, das $[^n\text{Pr}_3\text{NH}][\text{PF}_5(\text{CN})]$ (**16**) auch ohne Zugabe einer Lewis-Säure zugänglich ist. Durch eine leichte Temperaturerhöhung auf 60°C konnte nach 6 Stunden Rühren zu 99 % (NMR-Ausbeute) das $[^n\text{Pr}_3\text{NH}][\text{PF}_4(\text{CN})_2]$ (**17**) erhalten werden, ebenfalls in Abwesenheit eines Katalysators. Unter Rückflusstemperatur ist es, anders als bei dem Tetra-*n*-alkylammonium-Salz, möglich nach etwa 50 Stunden Rühren zu $[^n\text{Pr}_3\text{NH}][\text{PF}_2(\text{CN})_4]$ (**18**) in 95 %iger Reinheit zu gelangen. Somit zeigte sich, dass die Substitutionsreaktion unter Verwendung eines Tri-*n*-alkylammonium-Salzes begünstigt ist, was wiederum bestätigt, dass das Kation einen großen Einfluss auf die Reaktion hat.

Aber auch hier hat die Zugabe einer Lewis-Säure zur Reaktionslösung einen positiven Effekt. Unter Verwendung von 5 mol% PCl_5 oder GaCl_3 konnte nach 22 Stunden Rühren bei Raumtemperatur das $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NH}][\text{PF}_3(\text{CN})_3]$ (**19**) erhalten werden. Das $[\text{PF}_2(\text{CN})_4]^-$ -Salz (**18**) war durch Zugabe von GaCl_3 unter Rückfluss nach etwa einem Tag zugänglich. Die Erhöhung der Menge an Trimethylsilylcyanid von zehn auf 30 Äquivalente führte dagegen dazu, dass in Anwesenheit von 8 mol% GaCl_3 nach 5 Stunden unter Rückfluss ein Produktgemisch bestehend aus 93 % $[\text{PF}_2(\text{CN})_4]^-$ (**18**) und 7 % $[\text{PF}(\text{CN})_5]^-$ -Salz detektiert wurde. Aus Zeitgründen wurde diese Reaktion jedoch nicht weiter untersucht, doch könnte dies ein möglicher Zugang zu den noch nicht vollständig charakterisierten Pentacyanido-(monofluorido)phosphat-Salzen ($[\text{PF}(\text{CN})_5]^-$) sein.

Die Isolierung der Produkte erfolgte ähnlich, wie bei den $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}]$ -Salzen. Allerdings musste eine kleine Änderung bei der Vernichtung der überschüssigen freien Cyanide vorgenommen werden, da die $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NH}]$ -Salze nicht sonderlich stabil gegenüber H_2O_2 , insbesondere bei erhöhter Temperatur, sind. Um dies zu bestätigen, wurde **18** ausgehend von **3** und $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NH}]\text{Cl}$ hergestellt. Das durch Metathese synthetisierte $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NH}][\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ (**18a**) wurde mit einer wässrigen H_2O_2 -Lösung versetzt und sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 80 °C gerührt. Bei Raumtemperatur konnte auch nach 18 h keine Veränderung im ^{19}F -NMR-Spektrum festgestellt werden. Bei 80 °C waren allerdings schon nach einer Stunde drei neue Signale (-28.1 ppm (dd, $^1J_{\text{PF}} = 796$ Hz); -21.2 ppm (d, $^1J_{\text{PF}} = 860$ Hz) und 0.6 ppm (dd, $^1J_{\text{PF}} = 624$ Hz)) im ^{19}F -NMR-Spektrum zu sehen. Die Resonanzen erinnern stark an die Signale, die in der wässrigen Phase bei der Aufarbeitung von **1** beobachtet wurden (Kapitel 3.2), jedoch treten sie nun in großer Menge auf, weshalb zu Beginn kaum Produkt isoliert werden konnte. Durch das Abdestillieren des überschüssigen Me_3SiCN und das anschließende Rühren in wässriger H_2O_2 -Lösung bei Raumtemperatur konnten jedoch gute Ausbeuten von 82 - 93 % für **16**, **17** und **19** realisiert werden. Die Ausnahme stellte lediglich **18** mit einer isolierten Ausbeute von 53 % dar. Mit in jedem Fall über 85 % wurden das $[\text{cis-PF}_4(\text{CN})_2]^-$, $[\text{mer-PF}_3(\text{CN})_3]^-$ und $[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]^-$ -Salz als Haupt-Isomere, laut ^{19}F - bzw. ^{31}P -NMR-Spektroskopie, vorgefunden. Sowohl bei den Schmelztemperaturen als auch bei den Wellenzahlen der CN^- -Valenzschwingungen im IR-Spektrum lässt sich für die $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NH}]$ -Salze der gleiche Trend erkennen, der bereits bei den $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}]$ -Salzen ausführlich diskutiert wurde (Tabelle 18).

Tabelle 18. Vergleich der Schmelztemperaturen von $[{}^n\text{Pr}_3\text{NH}][\text{PF}_{6-n}(\text{CN})_n]$ mit $n = 0 - 4$, sowie die über IR(ATR)-Spektroskopie experimentell ermittelten Werte der ν_{CN} in cm^{-1} .

| | $[\text{PF}_6]^-$ | $[\text{PF}_5(\text{CN})]^-$ (16) | $[\text{PF}_4(\text{CN})_2]^-$ (17) | $[\text{PF}_3(\text{CN})_3]^-$ (19) | $[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]^-$ (18a) |
|---------------------------|-------------------|--|--|--|---|
| Smp. ($^\circ\text{C}$) | 260 | 164 | -10 | -2 | 8 |
| ν_{CN} | - | 2212 | 2204 | 2199 | 2195 |
| ν_{CN} | - | - | - | 2208 | 2200 |

Die Lage der CN^- -Banden ist innerhalb des Substitutionsgrades aufgrund der geringen Anionen...Kationen-Wechselwirkungen in den Alkylammonium-Salzen nahezu identisch (Tabelle 16) und zeigt eine stetige Abnahme der Wellenzahl mit zunehmendem Cyanid-Gehalt. Bei den Verbindungen **17**, **18a** und **19** handelt es sich um Raumtemperatur-Ionische Flüssigkeiten (RTILs) gekennzeichnet durch einen Schmelzpunkt unterhalb von $25\text{ }^\circ\text{C}$.

3.7 Metathesereaktion von $[{}^n\text{Pr}_3\text{NH}][\text{PF}_{6-n}(\text{CN})_n]$ mit $n = 1 - 4$

Da nun ausgehend von $[{}^n\text{Pr}_3\text{NH}][\text{PF}_6]$ alle bisher zugänglichen Cyanido(fluorido)-phosphate synthetisiert und isoliert werden konnten, war es möglich die Alkalimetall-Salze durch Zugabe einer Base (KOH oder LiOH) darzustellen. Zunächst wurde, ausgehend von **16** und KOH, das noch fehlende $\text{K}[\text{PF}_5(\text{CN})]$ (**20**) synthetisiert. **20** war in 89 %iger Ausbeute zugänglich. Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle dieser Verbindung konnten durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels aus Ethanol erhalten werden. **20** ist, wie auch die anderen Kalium-Salze (**3a**, **8b** und **15a**), sehr gut in polaren Lösungsmitteln wie Wasser, Ethanol und DMSO löslich, in Dichlormethan, Benzol oder *n*-Hexan löst es sich dagegen kaum. Weiterhin wurden der Vollständigkeit halber die bereits über die direkte Syntheseroute zugänglichen Alkalimetall-Salze ausgehend von den Tri-*n*-propylammonium-cyanido(fluorido)phosphaten hergestellt. Für die Synthese der Lithium-Salze **8** und **13** wurde **17** bzw. **19** mit $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ umgesetzt. Nach einigen Minuten Rühren konnte ein stetig zunehmender Geruch an ${}^n\text{Pr}_3\text{N}$ wahrgenommen werden. Nach etwa zwei Stunden Reaktionszeit erfolgte die Aufarbeitung und Isolierung der Produkte. Dazu wurden die, nach dem Abdestillieren aller flüchtigen Bestandteile (H_2O , CH_2Cl_2 und ${}^n\text{Pr}_3\text{N}$), erhaltenen weißen Feststoffe mehrmals mit CH_2Cl_2 gewaschen. Abschließend wurden die Feststoffe aus einem Gemisch aus Benzol und CH_3CN umkristallisiert. Auf diese Weise wurden **8** \cdot 2 CH_3CN und **13** \cdot 2 CH_3CN in 82 - 85 %iger

Ausbeute erhalten. Die Synthese von **15** erfolgte analog zu der Darstellung von **20**. **15** wurde mit einer isolierten Ausbeute von 88 % und laut C/H/N-Analyse, IR- und Raman-Spektroskopie als reines Produkt erhalten.

Der Rezyklierung des als Nebenprodukt anfallenden $^{14}\text{Pr}_3\text{N}$ wurde aufgrund der kleinen Ansätze nicht nachgegangen. Jedoch sollte es sich aufgrund des hohen Siedepunktes mit 156 °C leicht von dem vorhandenen CH_2Cl_2 und H_2O über Destillation abtrennen lassen.

3.8 Vergleich von $\text{K}[\text{PF}_{6-n}(\text{CN})_n]$ mit $n = 1 - 4$

Im Rahmen dieser Arbeit konnten insgesamt vier neue Kaliumcyanido(fluorido)phosphate synthetisiert und vollständig charakterisiert werden (**3a**, **7b**, **15a** und **20**). Im Folgenden werden diese sowohl bezüglich ihrer Einkristallstrukturdaten als auch aus schwingungsspektroskopischer Sicht miteinander verglichen. Zusätzlich wird das kommerziell erhältliche $\text{K}[\text{PF}_6]$ in den Vergleich mit einbezogen, um diese Reihe zu ergänzen.

3.8.1 Strukturdiskussion und Vergleich der strukturellen Parameter von $\text{K}[\text{PF}_{6-n}(\text{CN})_n]$

Alle synthetisierten Kaliumsalze der Cyanido(fluorido)phosphate weisen in den Einkristallstrukturen sowohl Cyanid- als auch Fluorid-Kontakte auf, was in allen Fällen zu achtfach koordinierten K^+ -Kationen führt. $\text{K}[\text{PF}_5(\text{CN})]$ (**20**) und $\text{K}[\text{trans-PF}_4(\text{CN})_2]$ (**7b**) kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen pro Elementarzelle in Form von farblosen Kristallen. In **20** kommen die Verknüpfungen ($2 \cdot \text{NC}$ und $6 \cdot \text{F}$) des Kalium-Kations (Abbildung 22) durch sieben verschiedene Phosphat-Anionen zustande, da eines mit zwei *cis*-ständigen F-Atomen an dasselbe Metall-Zentrum koordiniert. Als wichtigstes Strukturmotiv lassen sich zunächst Vierringe erkennen, welche alternierend aus zwei K–F- bzw. zwei K–N-Einheiten bestehen. Diese über Kalium-Atome verbrückten Vierringe bilden Zick-Zack-Ketten entlang der Diagonalen der *b*- und *c*-Achse. Der transannulare $\text{K} \cdots \text{K}$ -Abstand beträgt für den K–N-Vierring 4.3256(9) Å, wohingegen der des K–F-Vierrings mit 4.9560(6) Å wesentlich länger ausfällt. Als zweites Strukturmotiv überbrücken *cis*-ständige Fluorido-Liganden zweier verschiedener Phosphat-Anionen zwei Kalium-Kationen, sodass sich acht-gliedrige Ringe ausbilden. Diese verlaufen orthogonal zu den vier-gliedrigen K–N-Ringen, wodurch ein 3D-Netzwerk aufgebaut wird.

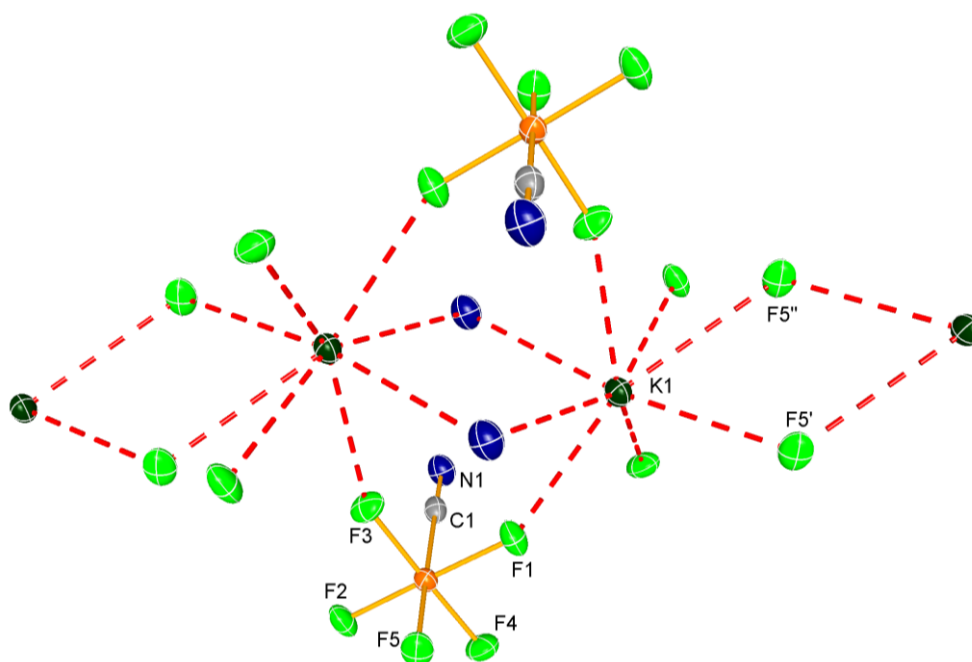


Abbildung 22. ORTEP-Darstellung von **20** mit der Koordinationsumgebung der K^+ -Kationen und den wichtigsten Strukturmotiven. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K.

Die Salze $K[mer\text{-}PF_3(CN)_3] \cdot 2 CH_3CN$ (**15a** $\cdot 2 CH_3CN$) und $K[cis\text{-}PF_2(CN)_4]$ (**3a**) kristallisieren in den orthorhombischen Raumgruppen *Pnma* bzw. *Pnna* mit vier Molekülen pro Elementarzelle in Form von farblosen Kristallen. **15a** $\cdot 2 CH_3CN$ ist das einzige Kalium-Salz der synthetisierten Cyanido(fluorido)phosphate, in dem Acetonitril als Solvat-Moleküle auftreten. Das K^+ -Zentrum ist von einem Fluor- und sieben Stickstoff-Atomen umgeben, wobei vier N-Kontakte durch die CH_3CN -Moleküle hervorgerufen werden. Die Acetonitril-Moleküle schirmen eine Seite des K^+ -Ions in der Weise ab, dass sich lediglich ein gefaltetes 2D-Netzwerk entlang der *ab*-Ebene ausbilden kann (Abbildung 23), die Schichten werden durch schwache mit $d(C_{CH_3CN} \cdots F) = 3.30 - 3.44 \text{ \AA}$ Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft. Die Phosphat-Anionen bilden nur mit vier der sechs Liganden Kontakte zu den K^+ -Zentren aus, da zwei *cis*-ständige Fluor-Atome an der Ausbildung der H-Brücken beteiligt sind. Das Strukturmotiv des 2D-Netzwerkes besteht aus zehn- bzw. zwölf-gliedrigen Ringen, bestehend aus je zwei Einheiten von $PF(CN)$ und K^+ -Kationen bzw. $P(CN)_2$ und K^+ -Kationen. Entlang der *a*-Achse verlaufen die Ringe alternierend, wohingegen entlang der *b*-Achse die Stränge aus nur zehn- bzw. zwölf-gliedrigen Ringen abwechselnd verlaufen. Bis auf die Kristallstruktur von **15a** $\cdot 2 CH_3CN$, die ein 2D-Netzwerk darstellt, bilden alle Kaliumsalze solvatreie 3D-Netzwerke ohne Interpenetration.

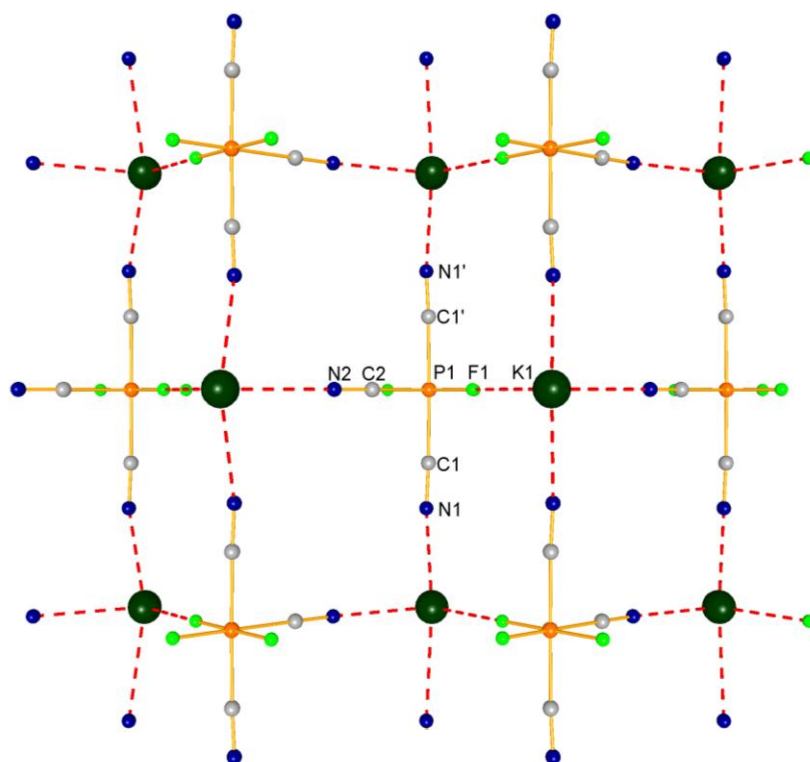


Abbildung 23. Ball-and-Stick-Darstellung des 2D-Netzwerkes von **15a** · 2 CH₃CN mit Blick entlang der *c*-Achse. Die Solvat-Moleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

In Tabelle 19 sind ausgewählte strukturelle Parameter der Kalium-Salze zusammengefasst worden. Die Daten des K[PF₆] wurden von Hagiwara *et al.* im Jahre 2000 publiziert.^[83] Im Gegensatz zum K[PF₆], welches von zwölf Fluorido-Liganden umgeben ist, beträgt die Koordinationszahl des Kalium-Kations bei allen synthetisierten Kaliumcyanido(fluorido)-phosphaten acht. Natürlich nimmt dabei die Anzahl der Stickstoff-Kontakte zu den Kalium-Zentren mit steigender CN[−]-Substitution stetig zu.

Tabelle 19. Ausgewählte mittlere Bindungslängen (Å) von K[PF_{6−n}(CN)_n] mit *n* = 0 - 4, sowie die Koordinationszahlen (KZ) der Kalium-Kationen.

| | [PF ₆] [−] | [PF ₅ (CN)] [−] (20) | [<i>trans</i> -PF ₄ (CN) ₂] [−] (7b) | [<i>mer</i> -PF ₃ (CN) ₃] [−] (15a · 2 CH ₃ CN) | [<i>cis</i> -PF ₄ (CN) ₂] [−] (3a) |
|--------------------|---------------------------------|--|---|--|---|
| P–F ^[a] | - | 1.602(1) | - | 1.5988(8) | 1.6032(6) |
| P–F ^[b] | 1.55(3) | 1.590(1) - 1.610(1) | 1.599(1) - 1.614(1) | 1.6050(8) - 1.6109(8) | - |
| P–C ^[a] | - | - | 1.832 (2) - 1.838(3) | 1.8416(9) | 1.848(1) |
| P–C ^[b] | - | 1.844(2) | - | 1.848(1) | 1.850(1) |
| C–N ^[a] | - | - | 1.142(3) - 1.144(4) | 1.142(1) | 1.142(2) |
| C–N ^[b] | - | 1.140(2) | - | 1.140(2) | 1.142(1) |
| K–N | - | 2.892(2) - 2.907(2) | 2.815(2) - 2.951(2) | 2.897(1) - 2.9325(9) ^[c] | 2.859(1) - 3.255(1) |
| K–F | 3.04(2) | 2.704(1) - 2.916(1) | 2.687(1) - 2.995(2) | 2.7552(8) | 2.7548(6) |
| KZ K | 12 | 8 (6·F, 2·NC) | 8 (5·F, 3·NC) | 8 (1·F, 3·NC, 4NCMe) | 8 (2·F, 6·NC) |

^[a] Mit einer CN-Gruppe in *trans*-Stellung. ^[b] Mit einem F-Atom in *trans*-Stellung. ^[c] Nur K–N Abstand mit Phosphat-Anionen berücksichtigt.

Die K–F-Abstände der CN[−]-haltigen Kalium-Salze sind mit einer Differenz von bis zu 0.35 Å wesentlich kürzer als im K[PF₆], wobei innerhalb der Reihe von K[PF_{6−n}(CN)_n] mit n = 1 - 4 weiterhin eine leichte Abnahme der mittleren K–F-Abstände festgestellt werden kann. Die K–N-Abstände nehmen dagegen mit zunehmendem CN[−]-Gehalt zu. Auffällig bei den Bindungslängen innerhalb des Anions ist, dass die P–C-Abstände stets zunehmen mit steigender Cyanid-Substitution. Die P–C-Abstände mit Fluorido-Liganden in *trans*-Stellung sind dabei etwas länger, als die mit Cyanid-Gruppen in *trans*-Stellung. Die P–F-Bindungen werden ebenfalls aufgeweitet, was besonders im Vergleich mit dem [PF₆][−]-Anion auffällt. Die C–N-Bindungslängen liegen mit 1.140(2) - 1.144(4) Å alle im Bereich der Summe der Kovalenzradien einer C–N-Dreifachbindung ($\Sigma r_{\text{cov}}(\text{CN}) = 1.14 \text{ Å}$)^[56] und unterscheiden sich untereinander kaum.

3.8.2 Vergleich der Schwingungsspektren von K[PF_{6−n}(CN)_n]

Am auffälligsten und am leichtesten zuzuordnen sind die CN[−]-Valenzschwingungen (ν_{CN}) der Cyanido(fluorido)phosphate. Im Allgemeinen sind die CN[−]-Schwingungen im Raman-Spektrum (Abbildung 24) sehr intensiv und im IR-Spektrum (Abbildung 26) nur schwach ausgeprägt. Die über Berechnungen theoretisch bestimmten Wellenzahlen der ν_{CN} stimmen sehr gut mit den experimentell ermittelten Werten überein (Tabelle 20).

Tabelle 20. Vergleich der theoretischen und experimentell bestimmten ν_{CN} in cm^{−1} der Kaliumcyanido(fluorido)phosphate.

| | K[PF ₅ (CN)] | K[<i>trans</i> -PF ₄ (CN) ₂] | K[<i>mer</i> -PF ₃ (CN) ₃] | K[<i>cis</i> -PF ₂ (CN) ₄] |
|-------------------------------------|-------------------------|--|--|--|
| | (20) | (7b) | (15a) | (3a) |
| $\nu_{\text{CN}1,\text{oop}}^{[a]}$ | - | 2242 | 2235 | 2229 |
| $\nu_{\text{CN}2,\text{ip}}^{[a]}$ | - | 2240 | 2234 | 2229 |
| $\nu_{\text{CN}3,\text{ip}}^{[a]}$ | 2235 | - | 2234 | 2224 |
| $\nu_{\text{CN}4,\text{oop}}^{[a]}$ | | - | 2226 | 2223 |
| $\nu_{\text{CN}}^{[b]}$ | 2231 | 2237 | 2227 | 2212 |
| $\nu_{\text{CN}}^{[b]}$ | - | - | 2216 | - |
| $\nu_{\text{CN}}^{[c]}$ | 2229 | 2233 | 2221 | 2214 |
| $\nu_{\text{CN}}^{[c]}$ | - | - | - | 2209(sh) |

^[a] Berechnet über B3LYP/6-31G(d) mit Korrekturfaktor 0.9614.^[81,82] ^[b] IR(ATR)-Spektroskopie.

^[c] Raman-Spektroskopie.

Insgesamt können je nach Anion bis zu vier verschiedene Schwingungsmodi für ν_{CN} auftreten. $\nu_{\text{CN}1}$ und $\nu_{\text{CN}2}$ sind die CN^- -Schwingungen mit Cyanid-Gruppen in *trans*-Stellung, wohingegen sich bei $\nu_{\text{CN}3}$ und $\nu_{\text{CN}4}$ Fluorido-Liganden in *trans*-Stellung befinden. Wie auch bei den anderen $[\text{PF}_{6-n}(\text{CN})_n]^-$ -Salzen ($n = 1 - 4$) beobachtet, kommt es mit zunehmendem CN^- -Gehalt zu einer leichten Verschiebung in Richtung niedrigerer Wellenzahlen. Auffällig ist, dass es im $[\text{trans-PF}_4(\text{CN})_2]^-$ -Anion scheinbar entgegen dem Trend zu einer Zunahme der Wellenzahl kommt. Durch die Zuordnung der Banden lässt sich jedoch erkennen, dass die Werte sowohl mit den theoretischen Ergebnissen als auch mit der Tendenz des Banden-Shifts übereinstimmen, da es sich hierbei um eine andere CN^- -Streckschwingungsmode als in **20** handelt.

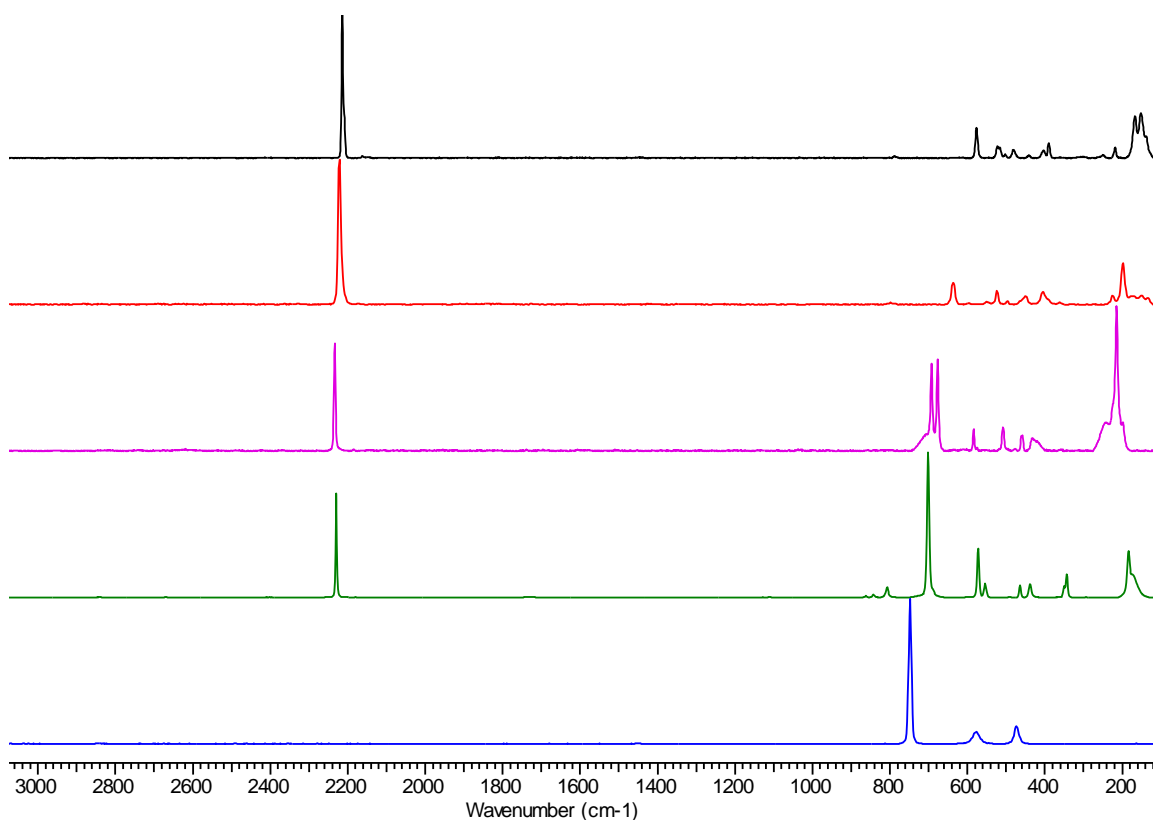


Abbildung 24. Übersicht der Raman-Spektren von $\text{K}[\text{PF}_6]$ (blau), **20** (grün), **7b** (violett), **15a** (rot) und **3a** (schwarz).

Neben den Cyanid-Valenzschwingungen lassen sich auch die ν_{PF} bzw. ν_{PC} Streckschwingungen und die δ_{FPF} , δ_{FPC} bzw. δ_{CPC} Deformationsschwingungen im Raman-Spektrum sehr gut beobachten. Durch die Cyanid-Substitution treten, insbesondere aufgrund der abnehmenden Symmetrie des Anions, mehrere Schwingungsmodi auf, wodurch die Anzahl der Banden im Spektrum von **20**, **7b**, **15a** und **3a** im Gegensatz zum

K[PF₆] zunimmt. Am auffälligsten ist die $\nu_{\text{PF},\text{ip}}$, in der alle zueinander *trans*-ständigen Fluorido-Liganden „in phase“ schwingen. Diese Schwingung tritt im Bereich von 700 cm⁻¹ im Raman-Spektrum auf und stellt neben den ν_{CN} eine der intensivsten Banden dar. Erkennbar ist, dass die Wellenzahlen ebenfalls mit zunehmendem CN⁻-Gehalt abnehmen, was mit den Ergebnissen der Berechnung übereinstimmt (Tabelle 21). Im Spektrum von **3a** verschwindet diese Schwingung allerdings, da die Fluorido-Liganden nur in *cis*-Stellung zueinander stehen. Die Wellenzahlen der verschiedenen Schwingungen nehmen etwa in folgender Reihenfolge ab: $\nu_{\text{CN}} \gg \nu_{\text{PF},\text{oop}} > \nu_{\text{PF},\text{ip}} > \delta_{\text{FPF},\text{oop}} > \delta_{\text{FPC},\text{ip}} \approx \delta_{\text{FPC},\text{oop}} > \delta_{\text{CPC}} > \delta_{\text{FPF},\text{ip}} > \nu_{\text{PC},\text{ip}} > \nu_{\text{PC},\text{oop}} > \delta_{\text{PCN}}$ (ip = in phase bzw. in plane und oop = out of phase bzw. out of plane).

Tabelle 21. Vergleich der experimentell bestimmten und berechneten ν_{PF} in cm⁻¹ der K[PF_{6-n}(CN)_n] mit n = 0 - 4.

| | K[PF ₆] | 20 | 7b | 15a | 3a |
|--|---------------------|-----------|-----------|------------|-----------|
| $\nu_{\text{PF}}^{[\text{a}]}$ | 747 | 702 | 693 | 638 | - |
| $\nu_{\text{PF},\text{ip}}^{[\text{b}]}$ | 691 | 660 | 651 | 617 | - |

^[a] Raman-Spektroskopie. ^[b] Berechnet über B3LYP/6-31G(d) und Korrekturfaktor 0.9614.^[81,82]

Die intensivste Bande bei höheren Wellenzahlen im IR-Spektrum (≈ 800 cm⁻¹) stellt laut Berechnungen eine Kombinationsschwingung des [PF₆]⁻-Anions dar. Zum einen kommt es zu einer Streckschwingung entlang der F–P–F-Achse zweier *trans*-ständiger Fluorido-Liganden, zum anderen führen die vier in der Ebene verbleibenden Liganden eine Deformationsschwingung aus der Ebene heraus aus (Abbildung 25, links).

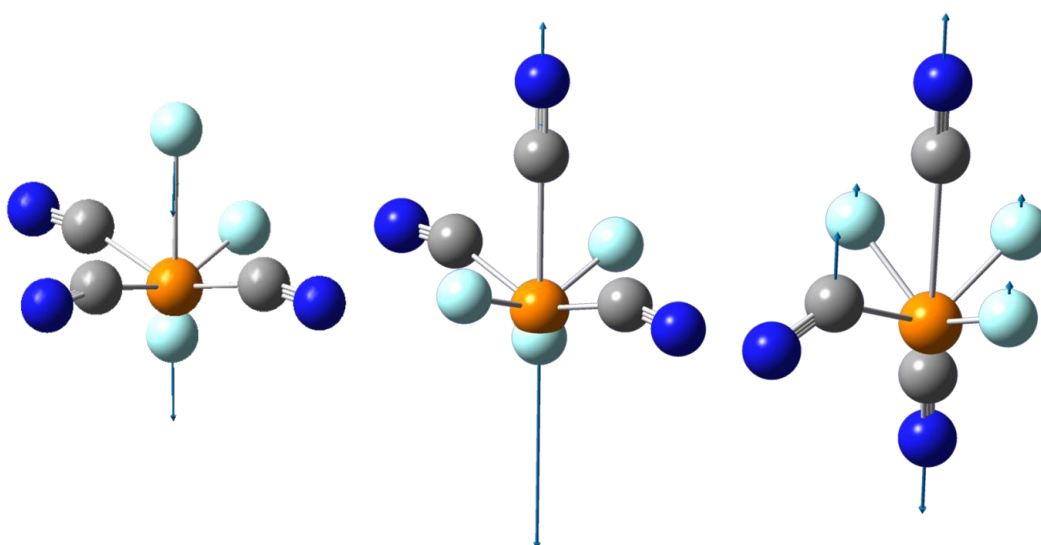


Abbildung 25. Darstellung der Kombinationsschwingung mit Streckschwingung entlang der F–P–F-Achse (links), der P–F–C-Achse (mitte) und der C–P–C-Achse (rechts) mit gleichzeitiger Deformationsschwingung der in der Ebene liegenden Liganden am Beispiel des [mer-PF₃(CN)₃]⁻-Anions bzw. entlang der P–C–N-Achse.

Bei den gemischten Cyanido(fluorido)phosphat-Anionen treten zusätzlich dazu in dem gleichen Bereich zwei ähnliche Schwingung auf, jedoch entlang der C–P–F-Achse und im Falle von *trans*-ständigen CN[−]-Liganden entlang der C–P–C-Achse. Dabei kommt es zusätzlich zur Deformationsschwingung entlang der P–C–N-Achse (Abbildung 25, mitte und rechts). Die Wellenzahlen dieser Kombinationsschwingungen ändern sich nach folgender Reihenfolge: $\nu_{\text{PF}} + \delta_{\text{FPF}} > \nu_{\text{PC}}/\nu_{\text{PF}} + \delta_{\text{FPC}} > \nu_{\text{PC}} + \delta_{\text{FPC}}$. Diese Schwingungsmodi lassen sich sehr gut im IR-Spektrum erkennen. Die sehr breite Bande im Spektrum von K[PF₆] (Abbildung 26, blau) spaltet sich durch die CN[−]-Substitution in zwei Banden auf, die teilweise noch Schultern aufweisen. Sowohl theoretisch als auch experimentell konnte eine Abnahme der Wellenzahlen mit zunehmendem CN[−]-Gehalt beobachtet werden (Tabelle 22). Bei der zweiten IR-aktiven Schwingung des [PF₆][−]-Anions handelt es sich um eine Deformationsschwingung der vier in der Ebene liegenden Liganden aus der Ebene heraus (Wagging-Schwingung bei 550 cm^{−1}), bei der es zusätzlich zu einer leichten Streckung der P–F-Bindung kommt. Im Bereich von 500 - 550 cm^{−1} treten für die gemischten Cyanido(fluorido)phosphate analoge Deformationsschwingungen auf, an denen jedoch auch CN[−]-Gruppen beteiligt sind, auf die genaue Zuordnung aller Banden wird an dieser Stelle jedoch verzichtet.

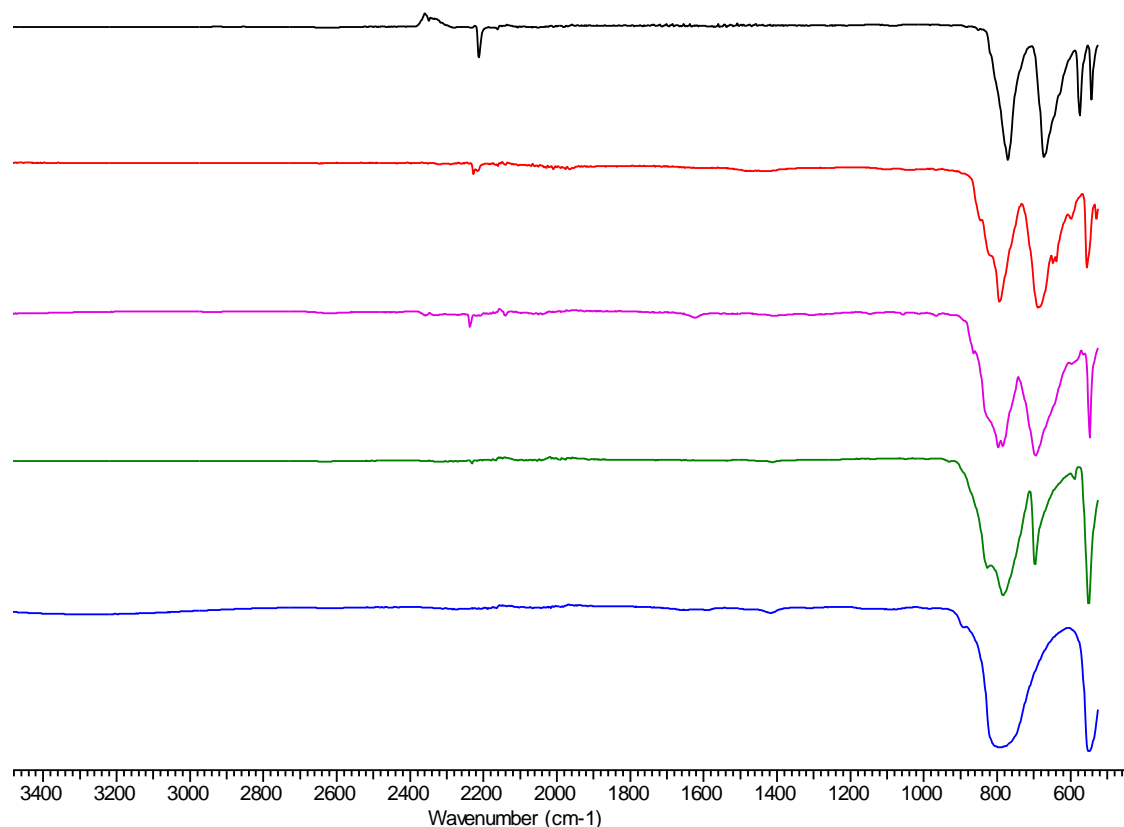


Abbildung 26. Übersicht der IR(ATR)-Spektren von K[PF₆] (blau), **20** (grün), **7b** (violett), **15a** (rot) und **1a** (schwarz.)

Des Weiteren sind in Tabelle 22 die Schmelz- und Zersetzungstemperaturen der Kalium-Salze (**1a**, **7b**, **15a**, **20**) aufgeführt. Auffällig ist, dass sowohl die Schmelz- als auch die Zersetzungstemperatur der gemischten Cyanido(fluorido)phosphat-Salze im Vergleich zu denen von $\text{K}[\text{PF}_6]$ mit einem Schmelzpunkt von $575\text{ °C}^{[84]}$ und einer Zersetzungstemperatur von $750\text{ °C}^{[85]}$ deutlich herabgesetzt sind. **20** besitzt mit 154 °C den niedrigsten Schmelzpunkt. Mit Ausnahme von **15a**, welches sich bereits bei 164 °C unter starker HCN -Entwicklung zersetzt, nimmt sowohl die Schmelz- als auch die Zersetzungstemperatur mit zunehmendem CN^- -Gehalt langsam zu. **7b** und **3a** schmelzen beide ab 230 °C . **3a** besitzt dagegen mit 250 °C die höchste Zersetzungstemperatur der synthetisierten gemischten Cyanido(fluorido)phosphat-Salze.

Tabelle 22. Vergleich ausgewählter berechneter und experimentell ermittelter IR-aktiver Schwingungen der $\text{K}[\text{PF}_{6-n}(\text{CN})_n]$ mit $n = 1 - 4$, sowie dessen Schmelz und Zersetzungstemperaturen in $^{\circ}\text{C}$.

| | 20 | 7b | 15a | 3a |
|---|-----------|-----------|------------|--------------------|
| $\nu_{\text{PF}}^{[a]}$ | 827 | 797 | 791br | 769 ^[c] |
| $\nu_{\text{PF}}^{[b]}$ | 862 | 853 | 844 | 781 ^[c] |
| $\nu_{\text{PC}} / \nu_{\text{PF}}^{[a]}$ | 785 | - | - | - |
| $\nu_{\text{PC}} / \nu_{\text{PF}}^{[b]}$ | 822 | - | 789 | 773 ^[d] |
| $\nu_{\text{PC}}^{[a]}$ | - | 696 | 683 | 667 |
| $\nu_{\text{PC}}^{[b]}$ | - | 707 | 682 | 662 |
| Smp. ($^{\circ}\text{C}$) | 154 | 230 | 164 | 230 |
| $T_{\text{Zers.}} (^{\circ}\text{C})$ | 221 | 238 | | 250 |

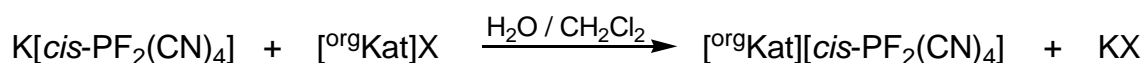
^[a] IR(ATR)-Spektroskopie, Kombinationsschwingung $\nu_{\text{PL}} / \delta_{\text{LPL}}$ (L = Ligand) mit ν_{PL} entlang der L–P–L-Achse (*trans*-ständige Liganden). ^[b] Berechnet über B3LYP/6-31G(d) und Korrekturfaktor 0.9614.^[81,82] ^[c] Fluor-Atome befinden sich in *cis*-Stellung $\nu_{\text{PF},\text{ip}}$. ^[d] Fluor-Atome befinden sich in *cis*-Stellung $\nu_{\text{PF},\text{oop}}$.

Der Trend der mit zunehmender CN^- -Substitution steigenden Schmelztemperaturen steht im Gegensatz zu den Beobachtungen bei den Tetra-*n*-butylammonium-Salzen, bei denen die Schmelzpunkte stets abnehmen. Die Ursache hierfür liegt an den steigenden CN^- -Koordinationskontakten und der damit einhergehenden steigenden Symmetrie innerhalb der gemischten Cyanido(fluorido)phosphate.

3.9 Folgechemie der Cyanido(fluorido)phosphate

3.9.1 Einsatz von Cyanido(fluorido)phosphaten in Ionischen Flüssigkeiten

Ein Ziel dieser Arbeit war es, neue Ionische Flüssigkeiten (ionic liquids, ILs) zu entwickeln. Diese sollten als mögliche Alternative zu den Tetracyanidoborat-haltigen ILs dienen. Eine allgemeine Syntheseroute von ILs stellt die Umsetzung ausgehend von dem Kalium-Salz und einem geeigneten Halogenid-haltigem Salz (Schema 16) dar. Eingesetzt werden Salze mit großen organischen Kationen, um möglichst geringe Anion...Kation-Wechselwirkungen zu gewährleisten.



Schema 16. Synthese Ionischer Flüssigkeiten ausgehend von $\text{K}[\text{PF}_2(\text{CN})_4]$ und Halogenid-haltigen Salzen mit organischen Kationen, mit $\text{X} = \text{Cl}$ oder Br .

Die beiden Edukte werden in Wasser oder einem Zwei-Phasen-Gemisch aus Wasser und CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur einige Stunden gerührt. Das entstehende Produkt ist sehr gut in der organischen Phase löslich, welche anschließend separiert und nochmals mit Wasser gewaschen wird. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und Trocknen des Produktes im Vakuum werden in nahezu quantitativer Ausbeute die entsprechenden ILs erhalten.

Synthetisiert wurden neben verschiedenen Imidazolium-Salzen (1-Ethyl-3-Methyl- (EMIm) (**21a1**), 1-Methyl- (HEIm) (**21a2**) und 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium (BMMIm) (**21a3**)), das 1-Butyl-1-Methyl-pyrrolidinium- (BMPyrr) (**22a**), 1-Butyl-1-Methylpiperidinium- (BMPip) (**23a**), Tetra-*n*-butylphosphonium- (**24a**) sowie das 1-Butyl-3-Methylpyridinium-*cis*-tetracyanido(difluorido)phosphat (BMPy) (**25a**).

Tabelle 23. Übersicht der Schmelz- und Zersetzungstemperaturen sowie der isolierten Ausbeuten verschiedener Ionischer Flüssigkeiten des $[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]^-$ -Anions.

| Kation | Smp. (°C) | T _{Zers.} (°C) | η (%) |
|---------------------------------|-----------|-------------------------|-------------------|
| BMPy | < -30 | 272 | 98 |
| EMIm | -30 | 201 | 95 |
| BMPip | -27 | 290 | 87 |
| BMPyrr | -17 | 275 | 98 |
| BMMIm | -3 | 283 | 95 |
| ⁿ Pr ₃ NH | 8 | 200 | 86 |
| HEIm | 17 | 263 | 50 |
| ⁿ Bu ₄ N | 64 | 316 | 60 ^[a] |
| ⁿ Bu ₄ P | 78 | 289 | 90 |

^[a] Direkte Synthese ausgehend von $[\text{ⁿBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ und Me_3SiCN im Autoklaven.

Mit Ausnahme des [${}^n\text{Bu}_4\text{N}$]- (**1a**) und [${}^n\text{Bu}_4\text{P}$]-Salzes (**24a**) handelt es sich bei allen synthetisierten ILs um Raumtemperatur-Ionische Flüssigkeiten (RTILs) (Tabelle 23). Mit Schmelzpunkten im Bereich von 17 bis $-30\text{ }^\circ\text{C}$ und Zersetzungstemperaturen oberhalb von $200\text{ }^\circ\text{C}$ weisen die Verbindungen ein weites Temperaturfenster auf, in dem sie flüssig vorliegen.

Das EMIm[*cis*-PF₂(CN)₄] (**21a1**) besitzt mit 21 mPas eine geringe Viskosität (vgl. 21 mPas EMIm[B(CN)₄]^[86]) und mit 4.3 V ein recht großes elektrochemisches Fenster (vgl. 4.4 V EMIm[B(CN)₄]^[87]). Mit diesen physikalischen Eigenschaften stellt **21a1** eine geeignete IL für elektrochemische Anwendungen wie z.B. als Elektrolyt in Farbstoff-Solarzellen oder Lithiumsekundärbatterien dar. Für weitere Untersuchungen wurde ein Muster dieser Substanz der Lonza Group Ltd. zur Verfügung gestellt. Unter anderem wurde von ihnen der Einsatz dieser IL als Elektrolyt in Farbstoff-Solarzellen untersucht und Photovoltaik-Messungen durchgeführt, dessen Ergebnisse in der Patentschrift^[80] nachgelesen werden können.

Des Weiteren wurden die EMIm-Salze der anderen Cyanido(fluorido)phosphate synthetisiert. Das EMIm[PF₅(CN)] (**26**) und EMIm[PF₄(CN)₂] (**27**) wurden analog zu den anderen Ionischen Flüssigkeiten über die Alkalimetall-Salze (**20** bzw. **8**) und EMImBr dargestellt. EMIm[PF₃(CN)₃] (**28**) ist über den direkten Syntheseweg ausgehend von EMIm[PF₆] und Me₃SiCN in Anwesenheit katalytischer Mengen an [Ph₃C][PF₆] bzw. PCl₅ in Ausbeuten von bis zu 93 % zugänglich. Sowohl die Schmelz- und Zersetzungstemperaturen als auch die Wellenzahlen der CN⁻-Valenzschwingungen der einzelnen Salze sind in Tabelle 24 gegenübergestellt.

Tabelle 24. Vergleich der Schmelz- und Zersetzungstemperaturen von EMIm[PF_{6-n}(CN)_n] mit $n = 0 - 4$, sowie die über IR(ATR)-Spektroskopie ermittelten Werte der ν_{CN} in cm^{-1} .

| | [PF ₆] ⁻ | [PF ₅ (CN)] ⁻ (26) | [PF ₄ (CN) ₂] ⁻ (27) | [PF ₃ (CN) ₃] ⁻ (28) | [<i>cis</i> -PF ₂ (CN) ₄] ⁻ (21a1) |
|-------------------------|---------------------------------|---|---|---|--|
| Smp. (°C) | 63 | -13 | -30 | -9 | -30 |
| T _{Zers.} (°C) | 315 | 326 | 276 | 232 | 201 |
| ν_{CN} | | | 2218 | 2202 | 2202 |
| ν_{CN} | | 2212 | 2204 | 2195 | 2195 |

Bei **27** und **28** handelt es sich um Gemische aus beiden Isomeren mit mindestens 80 % EMIm[*cis*-PF₄(CN)₂] (**27a**) bzw. EMIm[*mer*-PF₃(CN)₃] (**28a**), was über die Integrale im ¹⁹F-NMR-Spektren ermittelt wurde. Bei den EMIm-Salzen der Cyanido(fluorido)phosphate handelt es sich ausnahmslos um RTILs mit Schmelztemperaturen zwischen -9 bis $-30\text{ }^\circ\text{C}$. Auffällig ist, dass die Zersetzungstemperaturen von 326 bis $201\text{ }^\circ\text{C}$ mit

steigendem CN^- -Gehalt rapide abnehmen. Das über Cyclovoltammetrie ermittelte elektrochemische Fenster von **28** ist mit 4.1 V vergleichbar mit dem von **21a1** (vgl. 4.3 V). Auch dieses Salz wurde als möglicher Elektrolyt in Farbstoffsolarzellen getestet. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass **21a1**, wenn auch nur geringfügig, besser für diesen Einsatz geeignet ist.

Außerdem wurden **28** und **21a1** hinsichtlich ihrer Stabilität gegenüber Säuren bzw. Basen getestet und zusätzlich mit $\text{EMIm}[\text{PF}_6]$ verglichen. Dabei wurden eine Menge von 200 mg der Ionischen Flüssigkeit in ein NMR-Röhrchen gegeben und mit wässriger HCl - (2 mol L^{-1}) bzw. KOH -Lösung (2 mol L^{-1}) aufgefüllt. Die NMR-Röhrchen wurden auf 50°C erwärmt und insgesamt 24 Stunden temperiert. Anschließend wurden ^{31}P -NMR-Spektren gemessen. Im ^{31}P -NMR-Spektrum des $\text{EMIm}[\text{PF}_6]$ konnte nach der Behandlung mit HCl deutlich ein zusätzliches Signal bei 0 ppm beobachtet werden, wohingegen KOH keinen Einfluss auf das Salz hatte. Bei $\text{EMIm}[\text{PF}_3(\text{CN})_3]$ (**28**) konnte sowohl durch KOH als auch durch HCl ein Signal bei ebenfalls 0 ppm detektiert werden, wenngleich nur sehr schwach. Im Gegensatz dazu zeichnete sich $\text{EMIm}[\text{PF}_2(\text{CN})_4]$ (**21a1**) durch seine Stabilität gegenüber HCl aus. Im ^{31}P -NMR-Spektrum konnte nach der Behandlung mit KOH eine leichte Veränderung beobachtet werden. Die Ergebnisse zeigen, dass die Stabilität gegenüber Säuren mit steigendem CN^- -Gehalt zunimmt, gegenüber Basen jedoch abnimmt.

Abschließend wurden ausführlichere Tests bezüglich der thermischen Stabilität von **27**, **28** und **21a1** durchgeführt. Dafür wurde etwa 1 g EMIm -Salz in einen 50 mL Kolben gegeben. Die IL wurde mittels Ölbad auf 150°C erwärmt und die Temperatur zehn Stunden gehalten. Bei der Zersetzung entstehendes HCN wurde in eine 0.1 molare wässrige NaOH -Lösung geleitet und anschließend potentiometrisch mit einer wässrigen 0.01 molaren AgNO_3 -Lösung titriert. Die Ergebnisse der Titration sind in Tabelle 25 aufgeführt. In der zweiten Spalte der Tabelle sind die gemessenen, in der dritten die theoretisch maximal möglichen und in der letzten Spalte die prozentualen Mengen an Cyanid, bezogen auf die maximal mögliche Menge, zu finden.

Tabelle 25. Durch Titration ermittelte Menge an Cyanid nach zehn Stunden thermischer Behandlung von $\text{EMIm}[\text{PF}_{6-n}(\text{CN})_n]$ mit $n = 2 - 4$ bei 150°C .

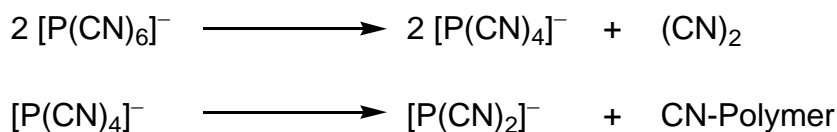
| | m_{CN} (mg) | $m_{\text{CN(max)}}$ (mg) | Gehalt $_{\text{CN}}$ (%) |
|-------------|----------------------|---------------------------|---------------------------|
| 27 | 9.0 | 230 | 3.9 |
| 28 | 1.2 | 324 | 0.4 |
| 21a1 | 17.5 | 399 | 4.4 |

Die Werte korrelieren nicht mit den ermittelten Zersetzungstemperaturen. Überraschenderweise wurde für **28** mit 0.4 % die geringste Zersetzung in Hinblick auf Cyanidentwicklung festgestellt. **21a1** zeigte bereits visuell die stärkste Zersetzung, da das leicht gelb-orange gefärbte niedrigviskose Öl sich nach etwa fünf Stunden schlagartig in einen dunkelbraunen hochviskosen Rückstand umwandelte. Der charakteristische HCN-Geruch war nach dem Öffnen des Kolbens deutlich wahrzunehmen. Im ^{31}P - und ^{19}F -NMR-Spektrum des Rückstandes konnte man die Bildung von $[\text{PF}_5(\text{CN})]^-$ und $[\text{PF}_6]^-$ -Salzen erkennen. Die Bildung des Hexafluoridophosphates könnte für eine Dismutation des Anions sprechen (Schema 17).



Schema 17. Mögliche Dismutationsreaktion der Cyanido(fluorido)phosphat-Anionen $[\text{PF}_{6-n}(\text{CN})_n]^-$ mit $n = 1 - 5$.

Ein solches Verhalten wurde bei den Cyanido(fluorido)boraten bereits beobachtet und diskutiert.^[9] Ab einer gewissen Temperatur (180 - 250°C) bilden sich aus den $\text{K}[\text{BF}_{4-n}(\text{CN})_n]$ -Salzen mit $n = 1 - 3$ über eine Dismutationsreaktion die symmetrischen Anionen $[\text{BF}_4]^-$ und $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$. Im Falle der Phosphate konnte allerdings kein Signal im ^{31}P -NMR-Spektrum gefunden werden, welches auf die Bildung des $[\text{P}(\text{CN})_6]^-$ -Anions hindeutet. Dies könnte jedoch daran liegen, dass dieses Anion thermisch nicht stabil ist und sich bei 200 °C bereits zersetzt hat. Die Zersetzung könnte über die Eliminierung von Dicyan verlaufen und letztendlich in CN- oder aber PCN-Polymeren enden (Schema 18). Eine nähere Untersuchung des thermischen Verhaltens der Cyanidophosphat-Anionen könnte diese Fragestellung klären.



Schema 18. Möglicher Verlauf der Zersetzung des $[\text{P}(\text{CN})_6]^-$ -Anions.

3.9.2 Mehrwertige Metallsalze des Tetracyanido(difluorido)phosphates

Neben der Synthese von Ionischen Flüssigkeiten wurde auch die Verwendung des $[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]^-$ -Anions für den Aufbau von Koordinationspolymeren untersucht. Die Kristallstruktur von $\text{Na}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ (**29a**) zeigt sehr gut, dass dieses Anion in der Lage ist Hohlraum-Strukturen auszubilden. **29a** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe

$P4_2/mcm$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle in Form farbloser Kristalle. Die Na^+ -Zentren koordinieren über vier Stickstoff-Atome der CN^- -Liganden und zwei Fluor-Atome an sechs verschiedene $[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]^-$ -Anionen (Abbildung 27, links). Die Phosphat-Anionen koordinieren über alle sechs Liganden an verschiedene Metall-Zentren, wodurch ein 3D-Netzwerk entsteht. Als wichtigstes Strukturmotiv werden zehn- und zwölf-gliedrige Ringe, bestehend aus zwei $\text{PF}(\text{CN})$ -Einheiten und zwei Na^+ -Kationen bzw. zwei $\text{P}(\text{CN})_2$ -Einheiten und zwei Na^+ -Kationen, ausgebildet. Diese Ringe verlaufen entlang der a -Achse alternierend, wohingegen sich entlang der c -Achse Stränge aus nur zehn- bzw. zwölf-gliedrigen Ringen abwechselnd ausbreiten. Dieses Strukturmotiv erinnert stark an das des 2D-Netzwerkes von $15\text{a} \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$.

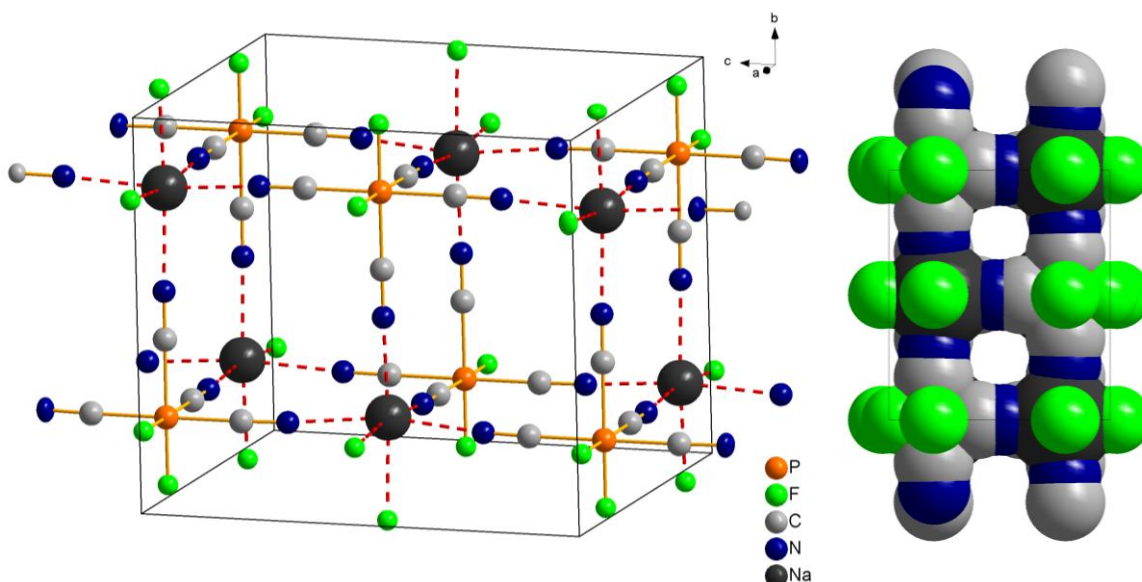
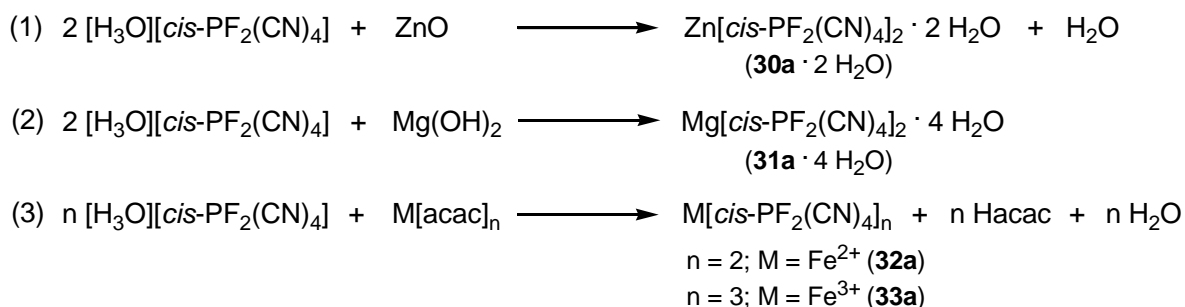


Abbildung 27. Ball-and-Stick-Darstellung der Elementarzelle von **29a** (links) und die Space-filling-Darstellung der Elementarzelle entlang der b -Achse von **29a** (rechts).

Die freien Hohlräume dieser Struktur lassen sich sehr gut in der raumfüllenden Darstellung der Elementarzelle (Abbildung 27, rechts) erkennen. Das Volumen der Poren, welches mittels des Programmes Platon/SQUEEZE^[88] bestimmt wurde, beträgt 253 \AA^3 und ist damit recht groß.



Schema 19. Neutralisationsreaktionen zur Synthese mehrwertiger Metallsalze des $[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]^-$ -Anions (acac = Acetylacetonat-Anion).

Im Folgenden wurde der Fokus bezüglich des Aufbaus von Koordinationspolymeren auf mehrwertige Metallkationen gelegt. Die Darstellung kann über verschiedene Syntheserouten erfolgen. Größtenteils wurden Neutralisationsreaktionen ausgehend vom Oxonium-*cis*-tetracyanido(difluorido)phosphat (**5a**) untersucht. Sowohl die Umsetzung mit Oxiden bzw. Hydroxiden (Schema 19, Gl. 1 - 2) als auch die Umsetzung mit verschiedenen Acetyl-acetonat-Salzen (Schema 19, Gl. 3) führte zum Erfolg.

Durchgeführt wurden die Reaktionen in einer wässrigen Lösung von **5a**, in die ein Überschuss von ZnO bzw. frisch gefälltes Mg(OH)₂ gegeben wurde. Der Abschluss der Reaktion wurde mittels pH-Messungen (pH ≈ 7) überprüft. Anschließend wurde das in Wasser unlösliche ZnO bzw. Mg(OH)₂ abgetrennt. Das Wasser wurde im Vakuum entfernt und das Produkt mehrere Stunden getrocknet. Anhand von C/H/N-Analysen und TGA-Messungen konnte gezeigt werden, dass es sich bei dem Zink-Salz um das Dihydrat (**30a** · 2 H₂O) und bei dem Magnesium-Salz um das Tetrahydrat (**31a** · 4 H₂O) handelt. Das Kristallwasser in **30a** · 2 H₂O wird stufenweise abgegeben (Abbildung 28).

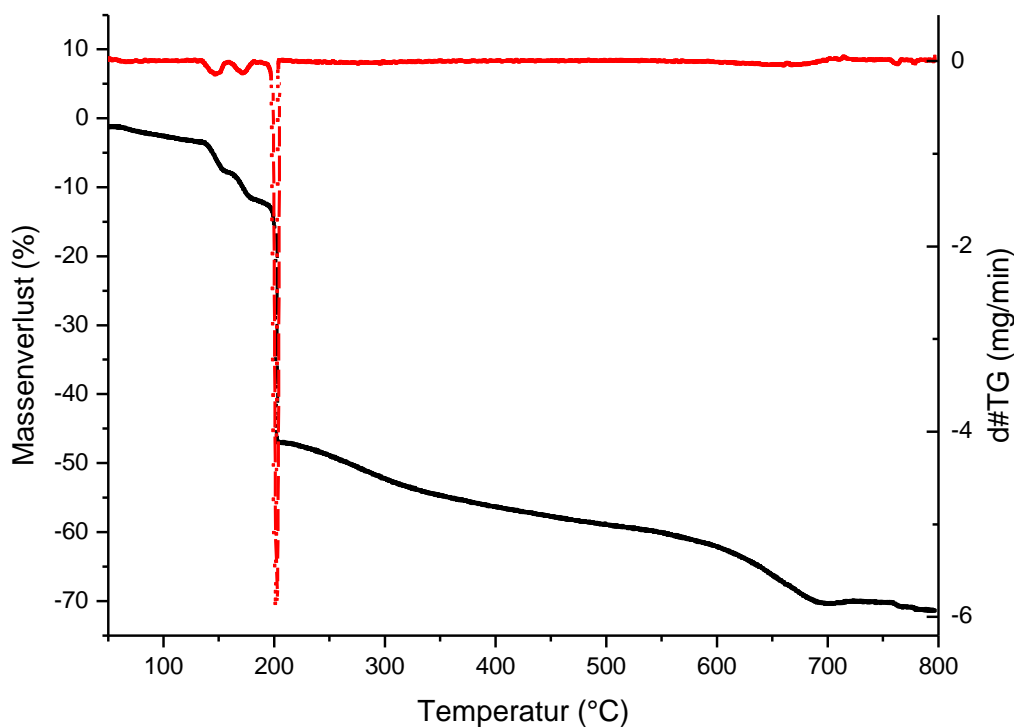


Abbildung 28. Ergebnisse der TGA-Messung von **30a** · 2 H₂O. Die schwarze Kurve beschreibt den Massenverlust (%) in Abhängigkeit von der Temperatur, die rote Kurve ist dessen 1. Ableitung nach der Zeit (mg/min).

Bei 150 °C wurde ein Massenverlust von 4.0 % und bei 174 °C ein weiterer Massenverlust von 4.2 % beobachtet, welches sehr gut mit den theoretischen Werten für jeweils ein Äquivalent Wasser übereinstimmt (4.0 bzw. 4.2 %). Anschließend findet bei 202 °C (Peak)

die Zersetzung von **30a** mit einem Massenverlust von 34.6 % statt. Die Zersetzung ist gekennzeichnet durch ein scharfes Signal im Bereich von 198 bis 208 °C.

Für **31a** · 4 H₂O wurde ein ähnlicher Kurvenverlauf erhalten. Es wurde bei 101 °C ein Massenverlust von 8.5 % und bei 212 °C ein zweiter Massenverlust von 10.1 % detektiert, welches für den stufenweisen Verlust von jeweils zwei Äquivalenten Wasser spricht. Die theoretischen Werte betragen 8.1 bzw. 8.9 %. Ab 267 °C (Peak) tritt die Zersetzung mit einem Massenverlust von 42.1 % in einem breiten Bereich von 230 bis 310 °C auf.

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **31a** konnten aus Wasser erhalten werden. Auf diese Weise kristallisiert das Mg-Salz als Hexahydrat (**31a** · 6 H₂O) in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*n* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle in Form farbloser Kristalle.

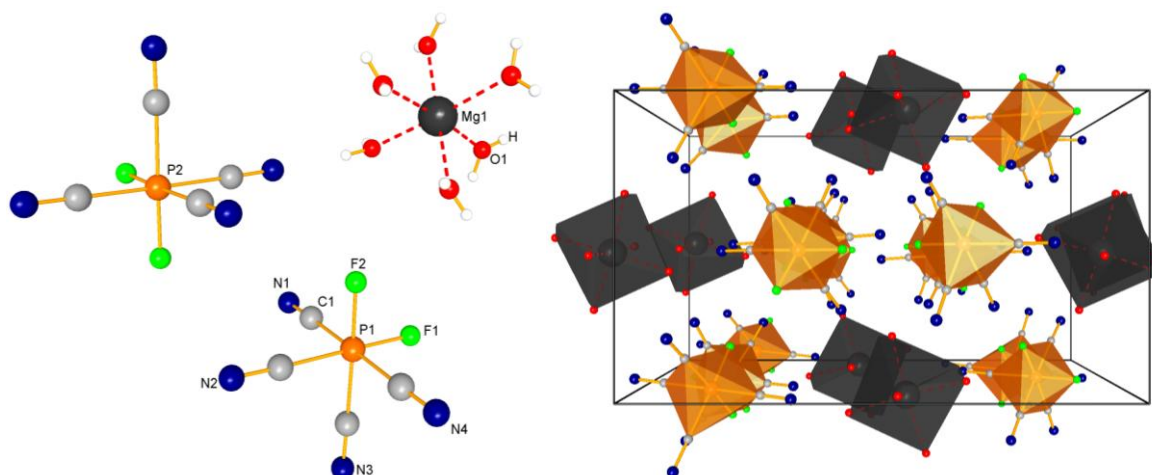
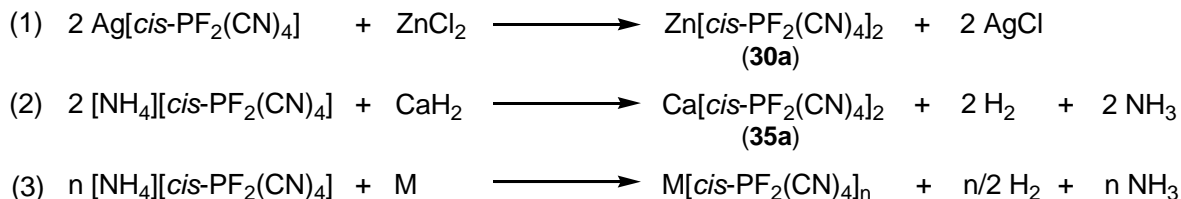


Abbildung 29. Ball-and-Stick-Darstellung der Molekülstruktur von **31a** · 6 H₂O (links). Darstellung der Elementarzelle mit Blick entlang der *a*-Achse (rechts) mit grauen Oktaedern, die die Mg²⁺-Kationen mit den sechs H₂O-Molekülen aufspannen und orangefarbenen Oktaedern der [*cis*-PF₂(CN)₄]⁻-Anionen.

Die Mg²⁺-Kationen koordinieren über die Sauerstoff-Atome an sechs Moleküle Wasser, wodurch die Anionen und Kationen getrennt voneinander vorliegen (Abbildung 29). Weiterhin wurden Neutralisationsreaktionen ausgehend von Acetylacetonat-Salzen durchgeführt (Schema 19, Gl. 3). Bei der Umsetzung von Fe(acac)₂ bzw. Fe(acac)₃ und **5a** in Wasser konnten die Eisen-Salze Fe[*cis*-PF₂(CN)₄]₂ (**32a**) und Fe[*cis*-PF₂(CN)₄]₃ (**33a**) synthetisiert werden. Kristalle von **32a** und **33a** konnten aus Acetonitril erhalten werden, wobei die Kristallqualität von **33a** mangelhaft war und der Datensatz nicht hinreichend verfeinert werden konnte. Auch die Konnektivität innerhalb der Struktur konnte bis heute nicht eindeutig bestimmt werden.

Aufgrund dessen, dass bisher nicht die freie Säure (H[*cis*-PF₂(CN)₄], s. Kapitel 3.3) erhalten werden konnte und somit immer Wasser in dem System vorhanden ist, wurden

eine andere Darstellungsrouten gewählt. Für die Synthese wasserfreier Metallsalze wurde der Umsetzung von Metallhalogeniden mit $\text{Ag}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ (**2a**) nachgegangen (Schema 20, Gl. 1). Aber auch die Umsetzung von $[\text{NH}_4][\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ (**34a**) oder **18a** mit Metallhydriden oder Metallpulvern wäre denkbar (Schema 20, Gl. 2 und 3).



Schema 20. Weitere Reaktionen zur Synthese mehrwertiger Metallsalze des $[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]^-$ -Anions mit $\text{M} = \text{Fe}, \text{Zn}, \text{Mg}$.

Wegen der sehr guten Löslichkeit von **2a** in Acetonitril wurde CH_3CN als Lösungsmittel während der Reaktion eingesetzt. Eine Lösung von ZnCl_2 in CH_3CN wird tropfenweise zu der Silbersalz-Lösung gegeben. Sofort fällt AgCl in Form eines weißen Niederschlags aus. Nach dem Filtrieren und Abdestillieren des Lösungsmittels konnte **30a** isoliert werden. Durch Umkristallisation aus einem Gemisch aus CH_3CN und Benzol konnte **30a** $\cdot 2 \text{ CH}_3\text{CN}$ isoliert werden, wohingegen durch Kristallisation aus THF **30a** $\cdot 4 \text{ THF}$ erhalten wurde.

Der Einsatz von weiteren Metallhalogeniden ist geplant, wurde bisher aber noch nicht durchgeführt. Zu nennen sind in diesem Zusammenhang CrCl_3 , CoCl_2 , CuCl_2 , FeCl_3 , PbCl_2 oder BiI_3 . Die Umsetzung in Schema 20, Gl. 2 führte, wie erwartet, zu $\text{Ca}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]_2$ (**35a**). Die Kristallisation erfolgte aus einem Gemisch aus CH_2Cl_2 und CH_3CN , wodurch drei verschiedene Lösungsmittel co-kristallisierten und **35a** $\cdot 2 \text{ H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ erhalten wurde. Die Struktur war zwar lösbar, konnte jedoch nicht hinreichend verfeinert werden. **35a** $\cdot 2 \text{ H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Cmca$ mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle in Form von farblosen Kristallen. Die Ca^{2+} -Kationen weisen insgesamt acht Kontakte auf, wovon zwei durch die einkristallisierten H_2O -Moleküle und sechs von verschiedenen $[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]^-$ -Anionen ausgebildet werden. Die Anionen koordinieren ausschließlich über die Stickstoff-Atome der CN^- -Gruppen an die Calcium-Zentren (Abbildung 30, links). Vier Phosphat-Anionen binden über die CN^- -Liganden mit Fluor-Atomen in *trans*-Stellung (P2) und zwei mit CN^- -Gruppen in *trans*-Stellung (P1). Alle vier Cyanid-Gruppen der Phosphat-Anionen P1 koordinieren an die Metall-Kationen. Im Gegensatz dazu werden in den P2-Anionen lediglich zwei *cis*-ständige CN^- -Liganden von Ca^{2+} -Ionen umgeben. Das wichtigste Strukturmotiv bilden verknüpfte zwölf-gliedrige Ringe,

bestehend aus zwei $\text{P}(\text{CN})_2$ (P1) und zwei Ca^{2+} -Kationen. Diese Ringe verlaufen sowohl entlang der a - als auch entlang der c -Achse und werden alternierend oberhalb bzw. unterhalb der Ringebene über $\text{P}(\text{CN})_2$ -Einheiten der P2-Anionen überbrückt. Somit bilden sich Schichten entlang der b -Achse aus, die abwechselnd aus dem 2D-Gerüst und den einkristallisierten CH_3CN - und CH_2Cl_2 -Molekülen bestehen.

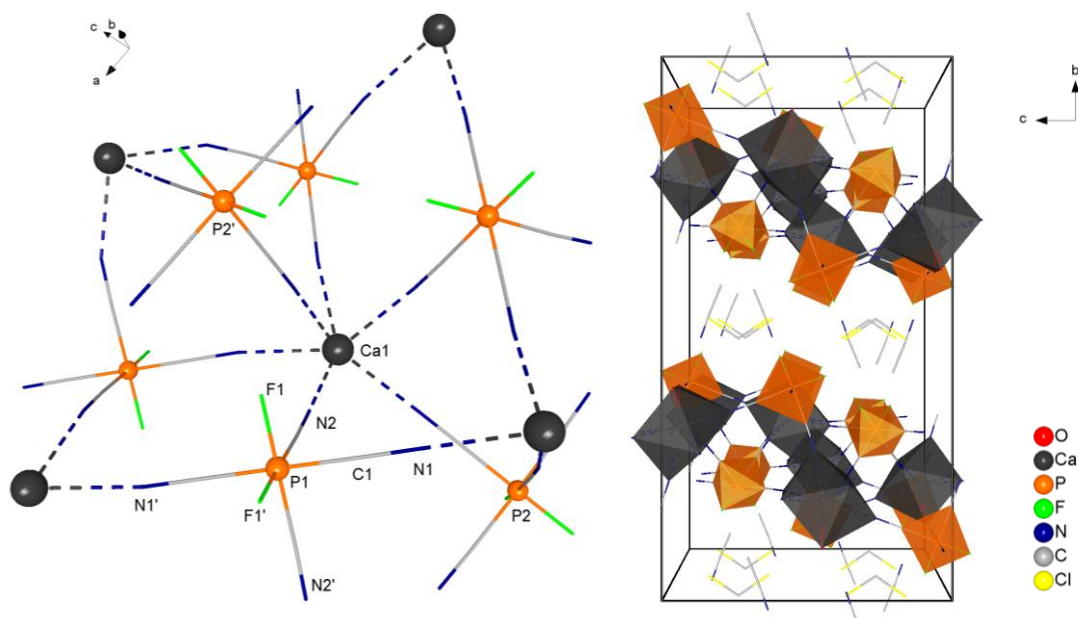


Abbildung 30. Darstellung der Festkörperstruktur von **35a** · 2 H_2O · CH_2Cl_2 · CH_3CN . Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die co-kristallisierten Lösungsmittel nicht dargestellt. Weiterhin wurden für die P- und Ca-Atome die Ball-and-Stick-Darstellung und für die Liganden der $[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]^-$ -Anionen die Wire-Darstellung gewählt (links). Polyeder-Darstellung der Elementarzelle mit Blick entlang der a -Achse (rechts). Orange: $[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]^-$ -Anionen und grau: Ca^{2+} -Kationen. Zur besseren Übersichtlichkeit wurde außerdem die Wire-Darstellung gewählt.

Zur besseren Übersichtlichkeit der Elementarzelle wurde die Polyederdarstellung des 2D-Netzwerkes in Abbildung 30 (rechts) gewählt. Die orangen Oktaeder repräsentieren die $[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]^-$ -Anionen, wohingegen die grauen Polyeder von den Ca^{2+} -Ionen und den acht Kontakten ($2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $4 \cdot \text{P1}$, $2 \cdot \text{P2}$) aufgespannt werden. Außerdem wurde zusätzlich aus Gründen der Übersichtlichkeit insbesondere für die co-kristallisierten Lösungsmittel die Wire-Darstellung benutzt. Das einkristallisierte Wasser gelangte vermutlich während des Kristallisationsansatzes durch einen nicht vollständig geschlossenen Hahn oder ungenügend getrocknetes Lösungsmittel in das System.

Bei einer erneuten Durchführung der Reaktion konnten ebenfalls aus einem Gemisch aus CH_2Cl_2 und CH_3CN Kristalle erhalten werden. Dabei kristallisierte **35** · 0.25 CH_3CN in der trigonalen Raumgruppe $R3m$. In Abbildung 31 ist die asymmetrische Einheit des Salzes dargestellt. Deutlich zu erkennen ist, dass die Calcium-Zentren mit Ausnahme von Ca1, welches zusätzlich an ein CH_3CN -Molekül koordiniert, ausschließlich von den Cyanid-

Gruppen der Phosphat-Anionen umgeben sind. Auf diese Weise bildet sich ein 3D-Gitter aus.

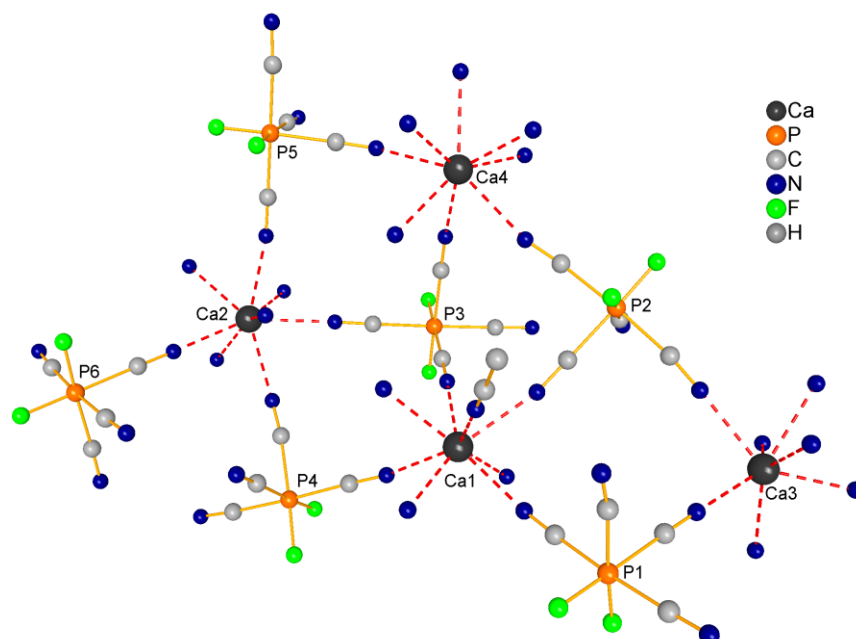


Abbildung 31. Ball-and-Stick-Darstellung der asymmetrischen Einheit der Kristallstruktur von **35** · 0.25 CH₃CN. H-Atome nicht dargestellt. Die kristallographischen Beiträge der stark fehlgeordneten Lösungsmittel-Moleküle in den Hohlräumen wurden mit Hilfe von Platon/SQUEEZE^[88] entfernt.

In den vorhandenen Hohlräumen befinden sich noch hohe Restelektronendichten, jedoch konnte nicht geklärt werden, ob es sich um dabei um CH₂Cl₂ oder CH₃CN handelt. Aufgrund der ungenügenden Kristallqualität und der erheblichen Restelektronendichte wird an dieser Stelle nicht näher auf die Kristallstruktur eingegangen.

3.9.3 Strukturdiskussion von Zn[PF₂(CN)₄]₂ (**30a** · 2 H₂O), (**30a** · 2 CH₃CN) und (**30a** · 4 THF)

Es konnten drei verschiedene Zn[PF₂(CN)₄]₂-Solvate synthetisiert werden. In Abhängigkeit der Syntheseroute bzw. der Kristallisationsmethode wurden für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **30a** · 2 H₂O, **30a** · 2 CH₃CN und **30a** · 4 THF erhalten, welche sich strukturell stark voneinander unterscheiden.

30a · 2 H₂O kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $P\bar{3}c$ mit zwölf Formeleinheiten pro Elementarzelle in Form von farblosen Kristallen. Insgesamt können drei verschiedene Zn²⁺-Kationen, die ausschließlich über die CN⁻-Liganden des [PF₂(CN)₄]⁻-Anions koordinieren, gefunden werden (Abbildung 32). Zn1 ist oktaedrisch von sechs Cyanid-Gruppen sechs verschiedener Anionen umgeben, wohingegen Zn2 und Zn3 an drei CN⁻-

Gruppen und drei Wassermoleküle koordinieren und sich lediglich in der Orientierung etwas unterscheiden. Die mittleren Zn–N-Abstände, die für Zn2 bzw. Zn3 ermittelt wurden, sind mit 2.17 Å wesentlich länger als die der Zn1-Zentren mit $d(\text{Zn1-N}) = 2.12$ bis 2.13 Å (Tabelle 26).

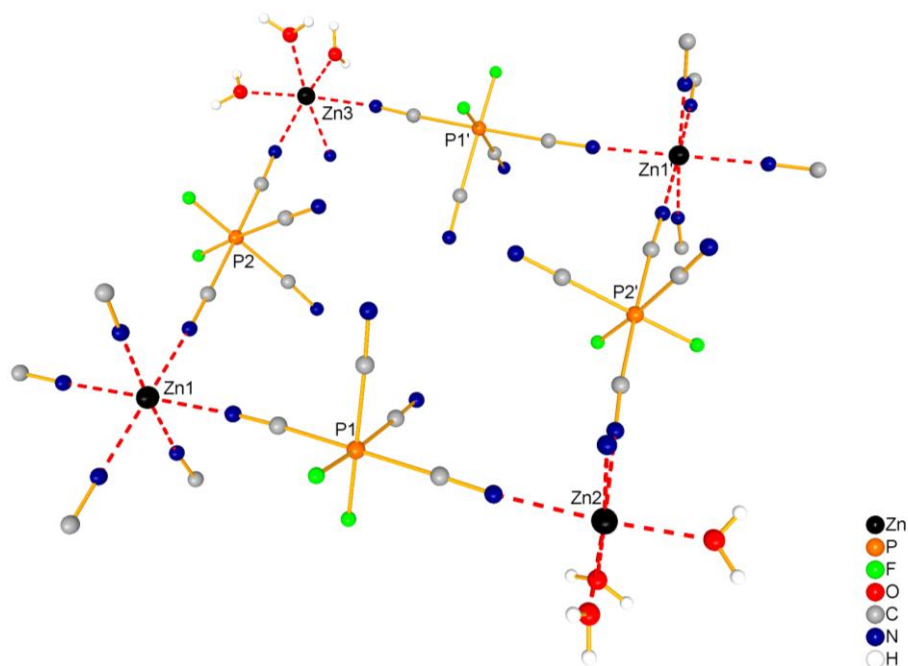


Abbildung 32. Ball-and-Stick-Darstellung des 24-gliedrigen Ringes als wichtigstes Strukturmotiv in $30\mathbf{a} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Interessanterweise koordinieren nur die beiden zueinander *trans*-ständigen CN^- -Gruppen an die Zink-Zentren, indem sie die Metall-Kationen überbrücken. Die restlichen vier ($2 \cdot \text{F}$ und $2 \cdot \text{CN}$) Liganden verbleiben ohne Kontakte. Daraus resultiert ein 24-gliedriger Ring, bestehend aus vier Zn^{2+} -Kationen ($2 \cdot \text{Zn1}$, Zn2 und Zn3) und vier Phosphat-Anionen, als wichtigstes Strukturmotiv. Diese Ringe bilden ein gefaltetes 2D-Netzwerk in der *ab*-Ebene. Auffällig ist, dass die P–C-Bindungen, die zu den beiden koordinierenden Liganden gehören, mit 1.851(4) - 1.862(4) Å im Vergleich zu den mit nichtkoordinierenden Liganden mit 1.840(4) - 1.853(4) Å länger sind.

$30\mathbf{a} \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle in Form farbloser Kristalle. Die Zn^{2+} -Zentren sind ebenfalls oktaedrisch von sechs CN^- -Gruppen umgeben, jedoch gehören zwei der CN^- -Gruppen zu dem einkristallisierten CH_3CN und nur vier zu verschiedenen $[\text{PF}_2(\text{CN})_4]^-$ -Anionen. Im Gegensatz zu $30\mathbf{a} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ werden die Zink-Zentren von zwei *cis*-ständigen CN^- -Gruppen überbrückt. Alle weiteren Liganden des Phosphat-Anions verbleiben auch hier ohne Kontakte (Abbildung 33).

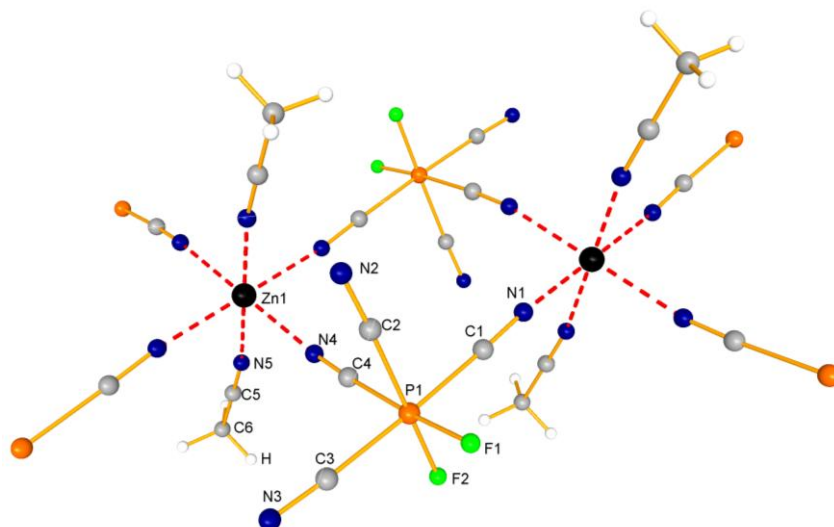


Abbildung 33. 12-Gliedriger Ring als strukturelles Hauptmotiv in **30a** · 2 CH₃CN.

Die F-Atome bilden lediglich schwache Wasserstoffbrücken-bindungen zu den benachbarten CH₃CN-Molekülen aus, mit C_{CH₃CN}...F-Abständen von 3.13 - 3.27 Å. Weiterhin ist erkennbar, dass wie bereits zuvor erwähnt, die P–C-Abstände unterschiedliche Längen aufweisen. Die zu den beiden koordinierenden Liganden gehörenden P–C-Bindungen sind mit 1.867(2) - 1.869(2) Å, im Vergleich zu den mit nicht koordinierenden Liganden mit 1.839(4) - 1.842(4) Å, wesentlich länger. Das strukturelle Hauptmotiv stellen zwölf-gliedrige Ringe dar, die Ketten entlang der *a*-Achse ausbilden. Das entsprechende Eisen(II)-Salz (**32a** · 2 CH₃CN) kristallisiert isostrukturell zu **30a** · 2 CH₃CN.

Bei der Kristallisation des Produktes der Umsetzung von Ag[PF₂(CN)₄] mit ZnCl₂ aus Tetrahydrofuran konnten für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **30a** · 4 THF erhalten werden (Abbildung 34).

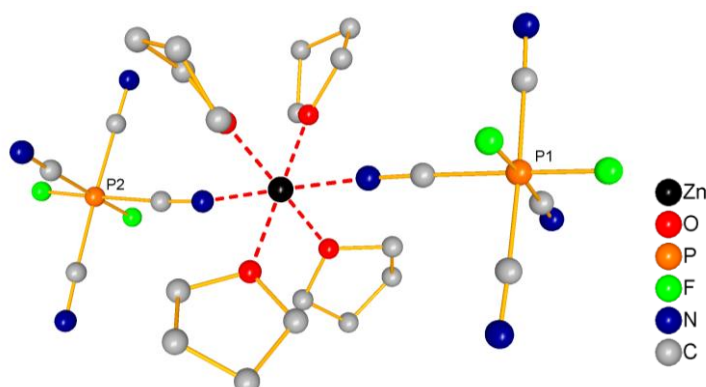


Abbildung 34. Ball-and-Stick-Darstellung der Molekülstruktur von **30a** · 4 THF, H-Atome wurden nicht dargestellt.

Dieses kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *Cc* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle in Form von farblosen Kristallen. Die Zn²⁺-Kationen werden nur von zwei

CN-Gruppen verschiedener Phosphat-Anionen umgeben. Für die Absättigung der Koordinationssphäre koordinieren vier THF-Moleküle über die Sauerstoff-Atome an die Zink-Zentren. Bis auf schwache Wasserstoffbrückenbindungen, die die Fluorido-Liganden zu den THF-Molekülen ausbilden ($d(\text{C}_{\text{THF}} \cdots \text{F}) = 3.20 - 3.54 \text{ \AA}$) werden keinerlei Kontakte beobachtet, sodass lediglich Ionenpaare in der unvernetzten Struktur gefunden werden können. In Tabelle 26 wurden ausgewählte Bindungslängen der drei zuvor diskutierten Zink-Salze gegenübergestellt. Die C–N-Abstände im Dihydrat (**30a** · 2 H₂O) sind wesentlich kürzer als die ermittelten Werte der anderen beiden Salze (**30a** · 2 CH₃CN, **30a** · 4 THF), in denen untereinander keinerlei Unterschiede beobachtet werden konnten.

Tabelle 26. Vergleich ausgewählter Bindungslängen in Å drei verschiedener Zn[*cis*-PF₂(CN)₄]₂-Salze (**30a**).

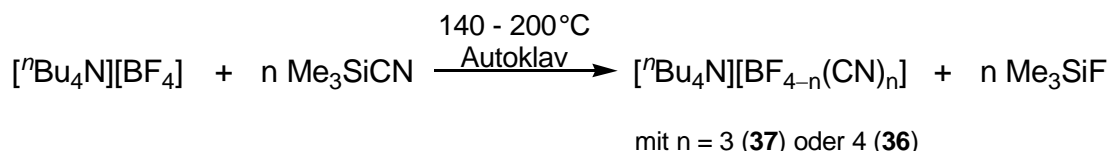
| | 30a · 2 H ₂ O | 30a · 2 CH ₃ CN | 30a · 4 THF |
|--------------------|--|--|---------------------|
| Zn–N | 2.121(3) - 2.125(3) 2.167(3) - 2.168(3) | 2.145(2) - 2.156(2) 2.104(2) CH ₃ CN | 2.116(3) - 2.129(3) |
| Zn–O | 2.033(3) - 2.034(3) | - | 2.082(9) - 2.096(2) |
| P–F | 1.578(3) - 1.594(2) | 1.587(1) - 1.593(1) | 1.579(2) - 1.596(2) |
| P–C ^[a] | 1.851(4) - 1.862(4) | 1.867(2) - 1.869(2) | 1.874(3) - 1.878(3) |
| P–C ^[b] | 1.840(4) - 1.853(4) | 1.839(2) - 1.842(2) | 1.832(5) - 1.850(4) |
| C–N ^[a] | 1.126(5) - 1.132(4) | 1.138(2) - 1.140(2) | 1.136(5) - 1.141(4) |
| C–N ^[b] | 1.136(4) - 1.141(4) | 1.141(3) - 1.144(3) | 1.136(5) - 1.143(5) |

^[a] C-Atom der CN[–]-Liganden die an die Zn-Kationen koordinieren. ^[b] C-Atom der CN[–]-Liganden die unkoordiniert vorliegen.

Im Raman-Spektrum sind für die drei Zink-Salze im Gegensatz zu den anderen synthetisierten Verbindungen des Tetracyanido(difluorido)phosphates mehrere CN[–]-Valenzschwingungsbanden zu erkennen, die durch die Verknüpfungen in der Kristallstruktur zustande kommen. Insgesamt lässt sich aber sagen, dass ein großer Banden-Shift hin zu höheren Wellenzahlen mit maximal $\nu_{\text{CN}} = 2309 \text{ cm}^{-1}$ für **30a** · 2 H₂O (vgl. mit **1a** $\nu_{\text{CNmax}} = 2217 \text{ cm}^{-1}$) für eine sehr starke Wechselwirkung mit den Zink-Kationen spricht. Die P–C-Bindungen der an die Zn-Zentren koordinierenden Cyanid-Gruppen sind in allen Salzen wesentlich länger als die der unkoordinierten CN[–]-Liganden. Den größten P–C-Abstand der koordinierenden CN[–]-Gruppen besitzt **30a** · 4 THF mit 1.87 - 1.88 Å, gefolgt von **30a** · 2 CH₃CN mit 1.87 Å und in **30a** · 2 H₂O wurde mit 1.85 - 1.86 Å der kürzeste P–C-Abstand gefunden. Umgekehrt proportional dazu verhalten sich die P–C-Bindungen der unkoordinierten CN[–]-Liganden, welche in der Reihe **30a** · 4 THF < **30a** · 2 CH₃CN < **30a** · 2 H₂O abnehmen.

3.10 Synthese von Cyanido(fluorido)boraten in Analogie zu den Phosphaten

Wie bereits eingangs erwähnt, gelang es ähnlich der Synthese von **1a**, das $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ mit Me_3SiCN im Autoklaven umzusetzen. Je nach Wahl der Reaktionsbedingungen konnte $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}(\text{CN})_4]$ (**36**) und $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ (**37**) dargestellt werden (Schema 21).^[49 - 51]



Schema 21. Synthese von $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_{4-n}(\text{CN})_n]$ mit $n = 3$ (**37**) oder 4 (**36**) ausgehend von $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ und Me_3SiCN im Autoklaven.

Diese Synthesen wurden ebenfalls hinsichtlich der Reaktionstemperatur und -zeit sowie der Stöchiometrie optimiert. Die optimierten Parameter der Synthese von **36** wurden mit einer Reaktionstemperatur im Bereich von 180 bis 200 °C, 15 bis 30 Stunden Reaktionszeit und sechs Äq. Me_3SiCN bestimmt. Die Aufarbeitung und Isolierung der Produkte erfolgte in Analogie zu der Darstellung von $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_{6-n}(\text{CN})_n]$ mit $n = 1$ (**10**), 2 (**11**), 3 (**9**) und 4 (**1a**). Die Ausbeute von **36** lag stets im Bereich von 70 bis 75 %.

$[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ (**37**) wurde auf diesem Weg unter etwas milderen Bedingungen erhalten. Die optimierten Parameter der Synthese von **37** sind in Tabelle 27 zusammengefasst worden. Eingesetzt wurde stets ein geringer Überschuss an Me_3SiCN (3.5 - 4.0 Äq.). Je weiter die Temperatur erniedrigt wurde, desto längere Reaktionszeiten wurden nötig. Bei einer Temperatur von 130 °C wurde auch nach 30 Stunden Reaktionszeit lediglich ein Produktgemisch bestehend aus $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_{4-n}(\text{CN})_n]$ mit $n = 2$ (**38**) und 3 (**37**) erhalten.

Tabelle 27. Reaktionsbedingungen der Darstellung von $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ (**37**) ausgehend von $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ und 3.5 bis 4 Äq Me_3SiCN sowie die isolierte Ausbeute von **37**.

| Zeit (h) | Temperatur (°C) | isolierte Ausbeute (%) |
|----------|-----------------|------------------------|
| 20 | 140 | 83 ^[a] / 76 |
| 13 | 150 | 74 |
| 10 | 170 | 74 |
| 5 | 190 | 61 |
| 1 | 200 | 60 |
| 0.25 | 210 | 58 ^[b] |

^[a] 83 % Ausbeute bei Up-Scaling der Reaktion erhalten (20facher Ansatz). ^[b] Produkt etwas unsauber aufgrund der beginnenden Zersetzung des $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}]^+$ -Kations.

In einem Temperaturfenster von 140 bis 210 °C wurde ausschließlich die Bildung von **37** beobachtet. Mit steigender Temperatur nimmt jedoch die isolierte Ausbeute an **37** von 76 bis hin zu 58 % ab. Das isolierte Produkt der Umsetzung bei 210 °C zeigte im ¹H-NMR-Spektrum bereits Anzeichen einer beginnenden Zersetzung des Kations, somit ist die Reaktionstemperatur dieser Umsetzung auf 200 °C limitiert. Gleiches gilt natürlich auch für die Darstellung von **36**.

Im Gegensatz zur Synthese der [B(CN)₄]-Salze ist es bei den [BF(CN)₃]-Salzen auch möglich gewesen, von unsymmetrischen Tetra-*n*-alkylammonium- und von dem Tetra-*n*-butyl-phosphoniumtetrafluoridoborat ([R₃R']₂[BF₄], R = Alk bzw. [ⁿBu₄P][BF₄]) auszugehen (Tabelle 28). Die Umsetzungen von [NH₄][BF₄], [Et₃NH][BF₄] und [Ph₄P][BF₄] führten jedoch nicht zum Erfolg, da entweder die Zersetzung des Kations beobachtet wurde oder sich Produktgemische bildeten. Im Falle der Darstellung des Tetracyanidoborat-Salzes gelang nur der Einsatz der symmetrischen Tetra-*n*-alkylammonium-Kationen ([Me₄N]⁺, [ⁿBu₄N]⁺ und [ⁿOct₄N]⁺). Die einzelnen Reaktionsparameter können in den Patentschriften nachgelesen werden und werden an dieser Stelle nicht weiter diskutiert.^[50, 51]

Tabelle 28. Reaktionsbedingungen der Synthese von [BF(CN)₃]-Salzen ausgehend von unterschiedlichen Tetrafluoridoborat-Salzen, sowie die isolierte Ausbeute an [Kat][BF(CN)₃].

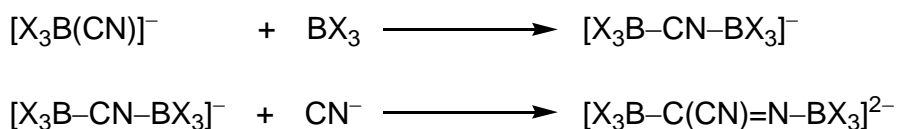
| Kation | Temperatur (°C) | Zeit (h) | isolierte Ausbeute (%) |
|---|-----------------|-----------|------------------------|
| [Me ₄ N] ⁺ | 150 | 13 | 82 |
| [Et ₃ MeN] ⁺ | 150 | 13 | 53 |
| [ⁿ Bu ₄ N] ⁺ | 140 – 210 | 20 - 0.25 | 83 – 58 |
| [ⁿ Oct ₄ N] ⁺ | 150 | 13 | 76 |
| [ⁿ Bu ₄ P] ⁺ | 160 und 200 | 20 | 79 und 64 |

Die Darstellung der Alkalimetall-Salze war, wie bereits in der Literatur^[7,9,50b] beschrieben, analog zu den Cyanido(fluorido)phosphaten (Schema 7) über die Silbersalz-Route möglich. Ausgehend von **36** wurde das Ag[B(CN)₄] (**39**) in 96 %iger Ausbeute isoliert, aus welchem wiederum K[B(CN)₄] (**40**) in 90 %iger Ausbeute zugänglich war.

3.10.1 Umsetzung von Trityliumtetrafluoridoborat mit Me₃SiCN

Aufgrund des sehr ähnlichen Reaktionsverhaltens zwischen den Boraten und Phosphaten lag es nahe, auch der Lewis-Säure katalysierten Umsetzung der Tetrafluoridoborat-Salze nachzugehen.

Zunächst wurde die Umsetzung von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BF}_4]$ mit Me_3SiCN untersucht. Wie erwartet konnte bereits bei Raumtemperatur, wenngleich auch erst nach etwas längeren Reaktionszeiten (20 h), ausschließlich das $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anion im ^{11}B -NMR detektiert werden. Nach nur zwei Stunden Reaktionszeit wurde allerdings das $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ -Salz als alleiniges Produkt im ^{11}B -NMR-Spektrum beobachtet. Ebenfalls konnte, wie bei den Cyanido(fluorido)phosphaten beschrieben, eine sehr zügige Schwarzfärbung der Reaktionslösung beobachtet werden, welches auf eine Oligomerisierung der Cyanido(fluorido)borate zurückzuführen ist. Die Oligomerisation wurde bereits von Willner *et al.*^[7,8] diskutiert und verläuft vermutlich nach folgender Reaktionssequenz (Schema 22). Es kann davon ausgegangen werden, dass der Reaktionsmechanismus der Lewis-Säure katalysierten Reaktion entsprechend, wie bei den Cyanido(fluorido)phosphaten diskutiert (Schema 11 bzw. Schema 13) wurde, abläuft. Dadurch befinden sich im System auch Lewis-saure dreibindige Bor-Spezies (BX_3 mit $\text{X} = \text{CN}$ oder F), die aufgrund des Elektronenmangels am Bor-Zentrum das basische Stickstoff-Atom eines bereits cyanidierten Borat-Anions angreifen können. Das dadurch positivierte C-Atom kann im Folgenden durch weitere Cyanid-Gruppen angegriffen werden. Durch Folgereaktionen bilden sich zunehmend schwarze unlöslichen $\text{B}(\text{F})\text{--CN}$ -Polymere, welche bereits 1967 von Bressler *et al.* beschrieben wurden.^[89] Gleiches wird, jedoch unter Bildung von $\text{P}(\text{F})\text{--CN}$ -Polymeren, vermutlich bei der Umsetzung von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{PF}_6]$ mit Me_3SiCN ablaufen.



Schema 22. Mögliche Reaktionssequenz für den Ablauf der Oligomerisation von Cyanido(fluorido)boraten.

Der Isolierung des Produktes der Umsetzung von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BF}_4]$ mit Me_3SiCN wurde nicht nachgegangen. Die Me_3SiCN -Addukte des $\text{BF}(\text{CN})_2$ und $\text{B}(\text{CN})_3$ sind bereits literaturbekannt und wurden durch die Umsetzung von $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ mit Me_3SiCN im Jahre 2003 von Willner *et al.* erhalten.^[8] Weiterhin ist es ihnen gelungen, das $\text{Me}_3\text{SiNC} \cdot \text{BF}(\text{CN})_2$ über die Röntgenkristallstrukturanalyse nachzuweisen (Abbildung 35).

Anhand Raman-spektroskopischer Untersuchungen und der Resultate der Einkristallstrukturanalyse kann davon ausgegangen werden, dass das eingesetzte Me_3SiCN über das C-Atom an das Bor-Zentrum koordiniert und somit als Trimethylsilylisocyanid vorliegt.

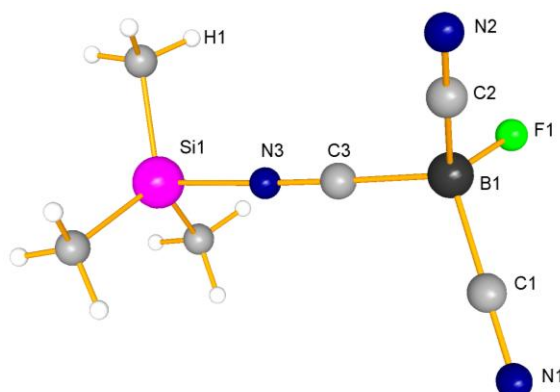


Abbildung 35. Ball-and-Stick-Darstellung von $\text{Me}_3\text{SiCN} \cdot \text{BF}(\text{CN})_2$.^[8]

Das $\text{Me}_3\text{SiNC} \cdot \text{B}(\text{CN})_3$ lässt sich durch Sublimation bei etwa 130 °C im Vakuum reinigen und wurde ebenfalls charakterisiert, wenngleich der absolute strukturelle Nachweis dieser Verbindung aussteht.

3.10.2 Einsatz verschiedener Lewis-Säuren als Katalysator

Da die Umsetzung des Tritylium-Salzes mit Me_3SiCN scheinbar analog zu den Phosphaten verläuft, lag es nahe, die katalytische Aktivität geringer Mengen an $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BF}_4]$ bzw. an Lewis-Säuren im Allgemeinen auf die Umsetzung von $[\text{tBu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ mit Trimethylsilylcyanid zu testen.^[90,91] $[\text{tBu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ wurde in Anwesenheit von etwa 5 mol% einer Lewis-Säure mit zehn Äq. Me_3SiCN bei Raumtemperatur und unter Argonatmosphäre gerührt. In regelmäßigen Abständen wurde ein ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung gemessen. Zum Vergleich wurde die Reaktion außerdem ohne Zugabe einer Lewis-Säure untersucht (Tabelle 29). Innerhalb einer Stunde bildete sich bei 25 °C nahezu ausschließlich das $[\text{tBu}_4\text{N}][\text{BF}_3(\text{CN})]$ (**41**). Mit steigender Reaktionszeit nahm der Anteil an **38** stetig zu, bis sich schließlich nach etwa einem Tag ein Gleichgewicht aus **38:41** von ungefähr 20:80 einstellt.

Tabelle 29. Produktverteilung der Umsetzung von $[\text{tBu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ mit zehn Äq. Me_3SiCN bei Raumtemperatur. Die Produktverteilung in % wurde anhand der Integrale in den ^{11}B -NMR-Spektren ermittelt.

| Reaktionszeit (h) | 1 | 6 | 23 | 47 | 100 |
|--|----|----|----|----|-----|
| $[\text{BF}_3(\text{CN})]^-$ (41) (%) | 99 | 93 | 80 | 79 | 82 |
| $[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$ (38) (%) | 1 | 7 | 20 | 21 | 18 |

In Tabelle 30 sind die Produktverteilungen, ermittelt anhand der Integrale im ^{11}B -NMR-Spektrum, aller durchgeführten Lewis-Säure katalysierten Reaktionen zusammenfassend dargestellt. Die Effektivität der Katalysatoren ist vergleichbar mit den Ergebnissen der

Cyanido(fluorido)phosphate und hängt stark von der eingesetzten Lewis-Säure ab. Unter Verwendung von NbCl_5 , FeCl_3 und SiCl_4 wurde nach nur drei Stunden bei Raumtemperatur ausschließlich **38** im ^{11}B - bzw. ^{19}F -NMR-Spektrum beobachtet. Der Einsatz von PCl_5 , TiCl_4 und GaCl_3 führte unter den gleichen Reaktionsbedingungen bereits zur Bildung von **37** mit einer NMR-Ausbeute von 100 %. Nur während der Umsetzung mit GaCl_3 konnte mit fortschreitender Reaktionszeit auch das Vorhandensein von **36** detektiert werden, jedoch nahm der Anteil an **36** nicht weiter zu. Nach etwa zwei Tagen Reaktionszeit stellte sich ein Gleichgewicht mit 7 % von **36** und 93 % von **37** ein. Die Aktivität der Lewis-Säuren in Bezug auf diese Reaktion nimmt also in folgender Reihe zu: $\text{CrCl}_3 \approx \text{MnCl}_2 < \text{NbCl}_5 \approx \text{FeCl}_3 \approx \text{SiCl}_4 < \text{PCl}_5 \approx \text{TiCl}_4 < \text{GaCl}_3$.

Tabelle 30. Produktverteilung der Umsetzung von $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ mit 5 mol% einer Lewis-Säure und zehn Äq. Me_3SiCN bei Raumtemperatur. Die Produktverteilung in % wurde anhand der Integrale in den ^{11}B -NMR-Spektren ermittelt.

| Lewis-Säure | Zeit (h) | $[\text{BF}_3(\text{CN})]^-$ (41) | $[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$ (38) | $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ (37) | $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ (36) |
|---------------------------|----------|--|--|--|---|
| - | 100 | 82 | 18 | - | - |
| CrCl_3 | 25 | - | 100 | - | - |
| MnCl_2 | 20 | - | 100 | - | - |
| NbCl_5 | 3 | - | 100 | - | - |
| FeCl_3 | 3 | - | 100 | - | - |
| SiCl_4 | 3 | - | 100 | - | - |
| $\text{P}(\text{CN})_3$ | 3 | - | 95 | 5 ^[a] | - |
| PCl_5 | 3 | - | - | 100 | - |
| TiCl_4 | 3 | - | - | 100 | - |
| $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ | 19 | - | - | 100 | - |
| GaCl_3 | 44 | - | - | 93 | 7 |

^[a] Summe aus Cyanido- und Isocyanidoborat mit 1% $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ und 4 % $[\text{BF}(\text{NC})(\text{CN})_2]^-$ -Salz.

Zeitgleich zu unseren Arbeiten wurde von Finze *et al.* eine, in Bezug auf die bisher publizierten Darstellungswege, effizientere Syntheseroute für $\text{M}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) veröffentlicht.^[10] Durch Zugabe von 10 mol% Me_3SiCl zu der Reaktionslösung gelang ihnen die Cyanidierung von $\text{M}[\text{BF}_4]$ mit neun Äq. Me_3SiCN bereits bei 100 °C nach sechs Stunden Reaktionszeit. Dabei gehen sie ebenfalls von einem katalytischen Ablauf der Reaktion aus. Als Intermediat konnten sie das $[\text{BF}(\text{NC})(\text{CN})_2]^-$ -Anion beobachten. Interessanterweise konnte dieses Zwischenprodukt auch bei der Umsetzung von $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ mit $\text{P}(\text{CN})_3$ und Me_3SiCN gefunden werden. Im ^{11}B -NMR-Spektrum (Abbildung 36, links) tritt neben den Resonanzen des $[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$ - (nicht abgebildet, $\delta = -7.3$ ppm, t, $^1J_{\text{BF}} = 42$ Hz) und des $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ -Anions ($\delta = -17.7$ ppm, d,

$^1J_{\text{BF}} = 45 \text{ Hz}$) zusätzlich ein Dublett bei -15.7 ppm mit einer 1J -heteronuklearen Kopplungskonstante von 40 Hz auf. Im ^{19}F -NMR-Spektrum (Abbildung 36, rechts) beträgt die Verschiebung des Intermediats -182.4 ppm und die der Cyanido(fluorido)borate -211.2 ppm für **37** bzw. -153.2 ppm für **38**. Alle Signale erscheinen im ^{19}F -NMR-Spektrum durch Kopplung mit dem Bor-Atom als Quartett. Die experimentell ermittelten Werte des $[\text{BF}(\text{NC})(\text{CN})_2]^-$ -Anions stimmen sehr gut mit den von Finze *et al.* veröffentlichten Daten mit $\delta(^{11}\text{B}) = -15.7 \text{ ppm}$, $\delta(^{19}\text{F}) = -183.5 \text{ ppm}$ und $^1J_{\text{BF}} = 40 \text{ Hz}$ überein. Der maximal beobachtete Anteil des Zwischenproduktes bezogen auf alle Borat-Spezies betrug bis zu 7% . In den NMR-Spektren der anderen Umsetzungen wurde das Intermediat nicht beobachtet, vermutlich war der Gehalt des $[\text{BF}(\text{NC})(\text{CN})_2]$ -Salzes in den übrigen Reaktionslösungen zu gering.

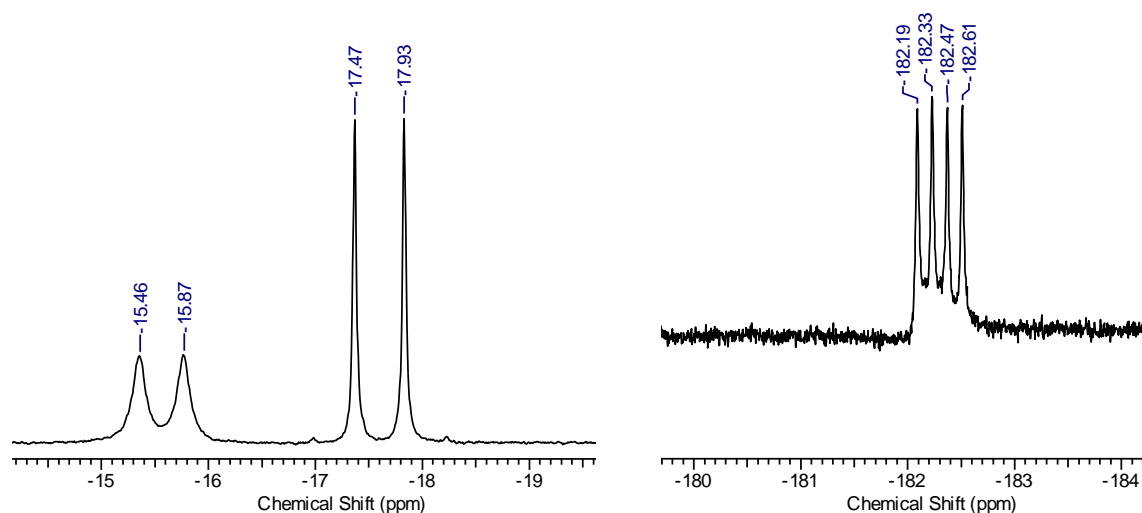


Abbildung 36. Ausschnitt des ^{11}B -NMR- (links) bzw. ^{19}F -NMR-Spektrums (rechts) der Reaktionslösung von $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ mit $5 \text{ mol\% P}(\text{CN})_3$ und zehn Äq. Me_3SiCN nach 48 h bei 25°C .

Da während der Umsetzung mit GaCl_3 bereits bei Raumtemperatur signifikante Mengen an $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}(\text{CN})_4]$ (**36**) detektiert werden konnten, wurde diese Lewis-Säure auch unter Rückflusstemperatur getestet. Dazu wurde die Reaktion analog zu den vorherigen Umsetzungen mit $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$, 5 mol\% GaCl_3 und zehn Äq. Me_3SiCN durchgeführt. Tatsächlich bildete sich auch noch drei Stunden ausschließlich **36**. Die Darstellung des Tetracyanidoborat-Salzes ist über diese Syntheseroute bisher nur mit einer katalytischen Menge an GaCl_3 möglich, die Einsatz von PCl_5 oder TiCl_4 führte unter gleichen Reaktionsbedingungen nicht zu dem gewünschten Produkt. Die isolierten Ausbeuten von **36**, **37**, **38** und **41** lagen stets im Bereich von 69 bis 90% .

3.10.3 Vergleich von $[^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_{4-n}(\text{CN})_n]$ (**36**, **37**, **38** und **41**)

Wie auch die Cyanido(fluorido)phosphate lassen sich die Borat-Anionen der allgemeinen Formel $[\text{BF}_{4-n}(\text{CN})_n]^-$ mit $n = 0 - 4$ sehr gut über ^{11}B - und ^{19}F -NMR-Spektroskopie unterscheiden. Diese Eigenschaft wurde auch bei der Verfolgung des Reaktionsverlaufes stets ausgenutzt. Die Borat-Anionen sind ausschließlich aus den NMR-aktiven Kernen ^{11}B , ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N und ^{19}F aufgebaut. Von allen synthetisierten Salzen wurden ^{11}B -, ^{13}C und ^{19}F -NMR-Spektren gemessen.

In Abbildung 37 sind die ^{11}B -NMR-Spektren der Cyanido(fluorido)borate mit von unten nach oben steigendem Cyanidierungsgrad aufgeführt. Die einzelnen Resonanzen treten im Bereich von -3 bis -38 ppm auf. Erkennbar ist die mit steigender CN^- -Substitution deutlich zunehmende Hochfeldverschiebung der Signale. Dieser Hochfeld-Shift tritt auch in den ^{31}P -NMR-Spektrum der Phosphate auf und ist auf die zunehmende Elektronendichte an dem zentralen B- bzw. P-Atom zurückzuführen. Das nicht in der Abbildung dargestellte Spektrum von $[^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ folgt, mit einer Verschiebung von -1.2 ppm, ebenfalls diesem Trend. Weiterhin lassen sich die einzelnen Bor-Spezies sehr gut anhand der Kopplungsmuster, welche durch die Bor-Fluor-Kopplung hervorgerufen werden, unterscheiden. Im ^{11}B -NMR-Spektrum des $[\text{BF}_3(\text{CN})]^-$ -Salzes wird durch Kopplung mit drei chemisch äquivalenten Fluorido-Liganden ein Quartett beobachtet.

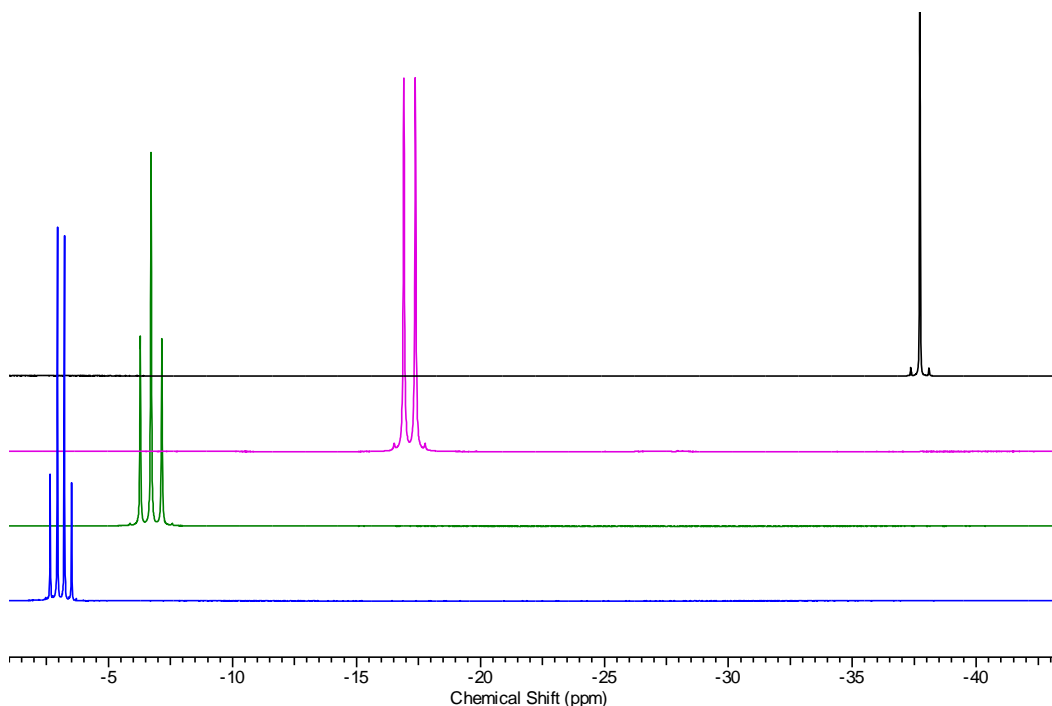


Abbildung 37. Übersicht der ^{11}B -NMR-Spektren von **41** (blau), **38** (grün), **37** (violett) und **36** (schwarz).

Mit sinkender Anzahl an Fluorido-Liganden nimmt die Multiplizität stetig ab beginnend bei einem Quartett für **41** über ein Triplett für **38** gefolgt von einem Dublett in **37** bis hin zu einem Singulett für das B-Atom in **36**. Ein näherer Blick auf die heteronukleare 1J -Kopplungskonstante offenbart, dass es mit steigender CN^- -Substitution zu einer Zunahme von $^1J_{\text{BF}}$ kommt (Tabelle 31.). Auch die B–C-Kopplung lässt sich anhand der ^{13}C -Satelliten im ^{11}B -NMR-Spektrum beobachten, diese nimmt jedoch mit steigendem CN^- -Gehalt langsam ab von 86 Hz für **41** hin zu 71 Hz für **36**.

Ein Vergleich der ^{19}F -NMR-Spektren (Abbildung 38) zeigt ebenfalls eine Hochfeldverschiebung der Signale mit zunehmendem CN^- -Gehalt. Dies gilt insbesondere für die Resonanzen der gemischten Cyanido(fluorido)borate, da das $[\text{BF}_4]^-$ -Anion etwas aus der Reihe fällt. Im Allgemeinen treten die Signale im Bereich von -137 bis -212 ppm auf, welche aufgrund der Kopplung mit dem ^{11}B -Kern ($I = 3/2$) als Quartett erscheinen. Zusätzlich tritt eine Kopplung mit dem ^{10}B -Kern ($I = 3$) auf, dieses Signal (Septett) ist jedoch aufgrund der geringeren natürlichen Häufigkeit des ^{10}B -Kerns wesentlich schwächer ausgeprägt. Bei vollständiger CN^- -Substitution wird im ^{19}F -NMR-Spektrum kein Signal mehr beobachtet. Da der ^{19}F -Kern eine natürliche Häufigkeit von 100 % besitzt, weisen die Messungen eine hohe Empfindlichkeit auf, wodurch sich die Reinheit der synthetisierten Tetracyanidoborat-Salze qualitativ gut mittels ^{19}F -NMR-Spektroskopie überprüfen lässt.

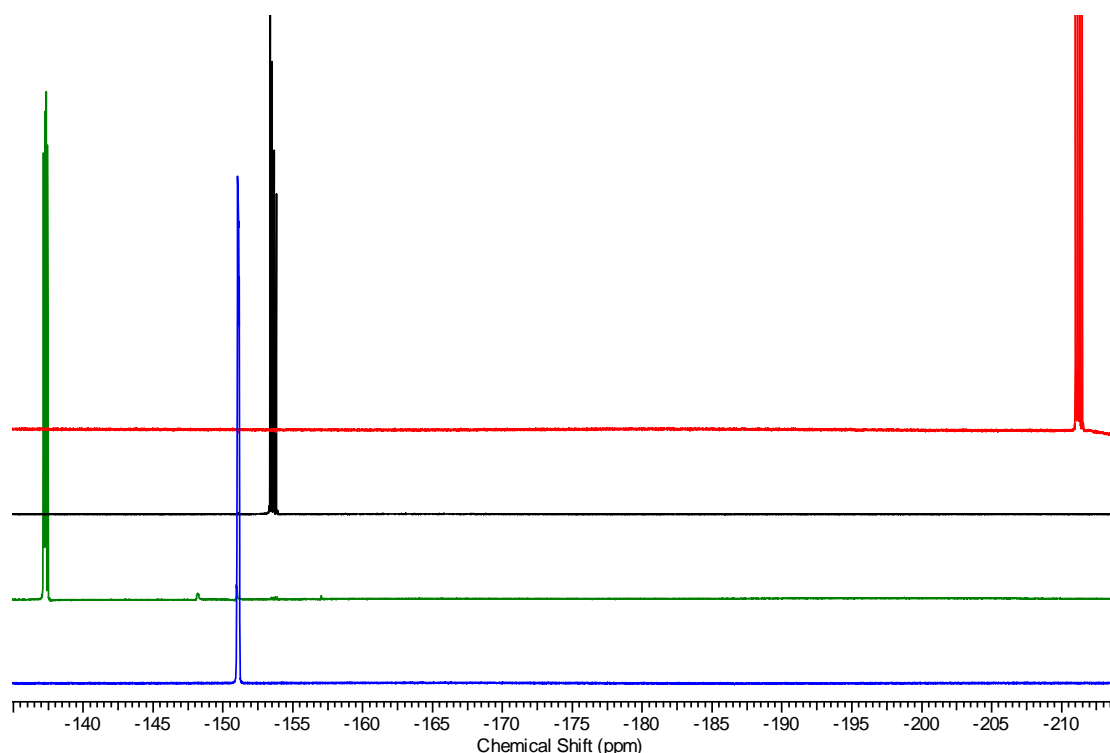


Abbildung 38. Übersicht der ^{19}F -NMR-Spektren von $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ (blau), **41** (grün), **38** (schwarz) und **37** (rot).

Weiterhin sind in den ^{13}C -NMR-Spektren von **38**, **37** und **36** die Resonanzen des Anions deutlich erkennbar. Das Signal der C-Atome der Cyanid-Gruppen im $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ -Anion spaltet durch Kopplung mit dem Fluorido-Liganden zu einem Duplett und durch das zentrale Bor-Atom zu einem Quartett auf (Abbildung 39, rechts). Die Kopplungskonstanten betragen $^1J_{\text{BC}} = 74 \text{ Hz}$ und $^2J_{\text{FC}} = 37 \text{ Hz}$. Im ^{13}C -NMR-Spektrum des Tetracyanidoborates (Abbildung 39, links) tritt durch Kopplung mit dem ^{11}B -Kern lediglich ein Quartett mit $^1J_{\text{BC}} = 71 \text{ Hz}$ auf. Zusätzlich kann jedoch auch die Kopplung mit dem ^{10}B -Kern mit geringer Intensität beobachtet werden. Dieses Signal spaltet zu einem Septett mit $^1J_{\text{BC}} = 23 \text{ Hz}$ auf. Die Signale des $[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$ - und $[\text{BF}_3(\text{CN})]^-$ -Anions waren im ^{13}C -NMR-Spektrum vergleichsweise schwach ausgeprägt, jedoch konnte wie erwartet für **38** ein Quartett von Triplets beobachtet werden. Die ermittelten Kopplungskonstanten betragen $^1J_{\text{BC}} = 81 \text{ Hz}$ und $^2J_{\text{FC}} = 50 \text{ Hz}$. Für **41** konnte das Quartett von Quartetts im ^{13}C -NMR-Spektrum nur erahnt werden, die ermittelten Kopplungskonstanten mit $^1J_{\text{BC}} = 86 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{BF}} = 28 \text{ Hz}$ und $^2J_{\text{CF}} = 78 \text{ Hz}$ stimmen aber sehr gut mit den NMR-Daten in der Literatur überein.^[8]

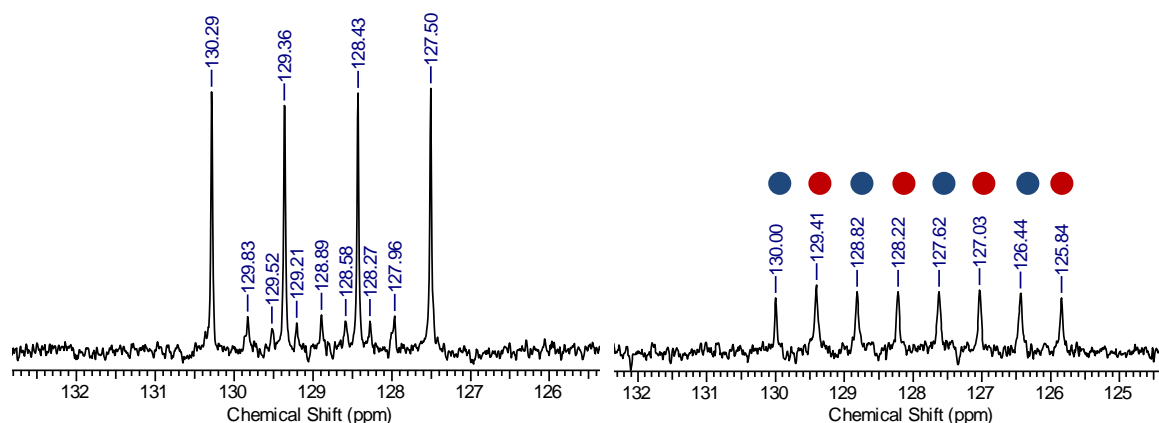


Abbildung 39. Ausschnitte der ^{13}C -NMR-Spektren von **36** (links) und **37** (rechts) in CD_3CN .

Alle experimentell ermittelten Verschiebungen und Kopplungskonstanten von $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{BF}_{4-\text{n}}(\text{CN})_{\text{n}}]$ mit $\text{n} = 1 - 4$ sind in Tabelle 31 gegenübergestellt. Neben des Hochfeld-Shifts der Signale in den ^{11}B - bzw. ^{19}F -NMR-Spektren lässt sich der gleiche Trend in den ^{13}C -NMR-Spektren erkennen. Hier verschiebt sich das Signal 131.5 ppm für das $[\text{BF}_3(\text{CN})]^-$ -Anion zu 122.5 ppm für das $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anion. Die $^1J_{\text{BF}}$ -Kopplung im $[\text{BF}_4]^-$ -Anion ist sehr gering (vgl. 0.2 - 4 Hz^[8]) und konnte daher nicht beobachtet werden. Im ^{11}B -NMR-Spektrum erscheint das Signal lediglich als verbreitertes Singulett. Mit steigendem Substitutionsgrad kommt es jedoch zu einer Vergrößerung der $^1J_{\text{BF}}$ bis hin zu 45 Hz für **37**. Die $^1J_{\text{BC}}$ nimmt dagegen mit steigendem Cyanid-Gehalt von 86 Hz für **41** hin

zu 71 Hz für **36** etwas ab. Gleiches gilt, wenn auch wesentlich stärker ausgeprägt, für die heteronukleare 2J -Kopplung, die von 78 Hz in **41** hin zu 37 Hz in **37** abnimmt. Generell stimmen die experimentell ermittelten Werte sehr gut mit den Literaturdaten^[8] überein.

Tabelle 31. Übersicht der ^{11}B -, ^{13}C und ^{19}F -NMR-Verschiebungen in ppm aller $[\text{BF}_{4-n}(\text{CN})_n]^-$ -Anionen inklusive der Kopplungskonstanten in Hz und der Signalaufspaltungen (M).

| | $\delta^{11}\text{B}$ | $M^{11}\text{B}$ | $\delta^{19}\text{F}$ | $M^{19}\text{F}$ | $\delta^{13}\text{C}$ | $M^{13}\text{C}$ | $^1J_{\text{BF}}$ | $^1J_{\text{BC}}$ | $^2J_{\text{CF}}$ |
|---|-----------------------|------------------|-----------------------|------------------|-----------------------|---|-------------------|--|-------------------|
| $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ | -1.2 | s | -151.6 | q | - | - | [a] | - | - |
| $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_3(\text{CN})]$ (41) | -3.6 | q | -131.5 | q | 131.5 | qq | 28 | 86 | 78 |
| $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_2(\text{CN})_2]$ (38) | -7.2 | t | -153.1 | q | 130.0 | qt | 42 | 81 | 50 |
| $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ (37) | -17.9 | d | -211.7 | q | 127.0 | dq | 45 | 74 | 37 |
| $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}(\text{CN})_4]$ (36) | -38.2 | s | - | - | 122.5 | q ^[b] sept ^[c] | - | 71 ^[b] 23 ^[c] | - |

[a] Nicht beobachtet. [b] Kopplung mit ^{11}B -Kern ($I = 3/2$). [c] Kopplung mit ^{10}B -Kern ($I = 3$).

Zum abschließenden Vergleich wurden in Tabelle 32 sowohl die Schmelztemperaturen als auch die Wellenzahlen der CN^- -Valenzschwingung der Cyanido(fluorido)borate gegenübergestellt. Der Schmelzpunkt nimmt durch die Substitution zunächst stark ab. $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ schmilzt bei 153 °C, **38** hingegen bereits bei 48 °C. Mit steigendem Cyanid-Gehalt und somit auch zunehmender Symmetrie nimmt die Schmelztemperatur aber bis 83 °C für **36** wieder langsam zu. Bei allen Cyanidoboraten handelt es sich im Gegensatz zu dem $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ somit um Ionische Flüssigkeiten.

Tabelle 32. Vergleich der Schmelztemperatur und der ν_{CN} in cm^{-1} für $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_{4-n}(\text{CN})_n]$ mit $n = 0 - 4$.

| | $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ | $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_3(\text{CN})]$ | $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_2(\text{CN})_2]$ | $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ | $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}(\text{CN})_4]$ |
|--------------------------------------|--------------------------------------|---|---|---|--|
| | | 41 | 38 | 37 | 36 |
| Smp. (°C) | 153 | k.A. | 48 | 62 | 83 |
| ν_{CN} ^[a] | - | 2206 | 2210 | 2214 | 2222 |
| ν_{CN} ^[b] | - | 2207 | 2211 | 2216 | 2222 |
| $\nu_{\text{CN,ip}}$ ^[c] | - | | 2230 | 2236 | 2245 |
| $\nu_{\text{CN,oop}}$ ^[c] | - | 2223 | 2229 | 2234 | 2241 |
| $\nu_{\text{CN,oop}}$ ^[c] | - | | | 2233 | 2241 |

[a] IR(ATR)-Spektroskopie. [b] Raman-Spektroskopie. [c] Berechnet über B3LYP/6-31G(d) Korrekturfaktor 0.9614.^[81,82]

Die CN^- -Streckschwingungen liegen mit 2206 - 2222 cm^{-1} im für ν_{CN} erwarteten Bereich^[59] von 2200 - 2260 cm^{-1} und die Wellenzahlen nehmen ebenfalls mit steigendem CN^- -Gehalt langsam zu. Die stetige Zunahme der Wellenzahlen stimmt auch mit den theoretisch ermittelten Werten der ν_{CN} überein. Für die gemischten Cyanido(fluorido)phosphate wurde dagegen ein entgegengesetzter Trend sowohl bei den Schmelztemperaturen als auch bei den Wellenzahlen von ν_{CN} beobachtet.

3.10.4 Direkte Synthese einiger Cyanidoborate

Wie bereits bei den Cyanido(fluorido)phosphaten beschrieben, wurde auch hier eine direkte Synthese ausgehend von verschiedenen Tetrafluoridoborat-Salzen mit Me_3SiCN in Anwesenheit einer Lewis-Säure untersucht. Eingesetzt wurden Alkalimetall- (Li^+ und K^+) und Imidazolium-Salze (EMIm und BMIm = 1-Butyl-3-Methylimidazolium). 2003 wurde die Umsetzung von $\text{Li}[\text{BF}_4]$ mit sieben Äq. Me_3SiCN unter Rückflussbedingungen^[8] von Willner *et al.* beschrieben. Nach vier Stunden gelangten sie auf diesem Weg zu dem $\text{Li}[\text{BF}_2(\text{CN})_2] \cdot 2 \text{Me}_3\text{SiCN}$ in etwa 60 %iger Ausbeute, welches sie auch nach einem Monat bei Raumtemperatur über die gleiche Umsetzung erhalten konnten. Innerhalb einer Woche Reaktionszeit unter Rückflusstemperatur ist es ihnen gelungen, einen weiteren Fluorido-Liganden gegen eine Cyanid-Gruppe zu substituieren, jedoch wurde die Bildung des Tetracyanidoborat-Anions dabei nicht beobachtet. Ähnlich verhielt es sich mit dem Kalium-Salz, wenngleich sie hierbei einen Monat unter Rückfluss rühren mussten, um das $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ isolieren zu können.

In Anwesenheit von etwa 5 mol% GaCl_3 kommt es bereits während der Zugabe des Trimethylsilylcyanids bei Raumtemperatur zu einer heftigen Reaktion der Alkalimetalltetrafluoridoborate, welches sich durch eine exotherme Reaktion und starke Gasentwicklung bemerkbar machte. Nach etwa einer Stunde unter Rückfluss befand sich kaum noch Flüssigkeit in dem Reaktionskolben. Der im Reaktionskolben befindliche dunkelgefärbte Feststoff wurde für insgesamt vier Stunden bei etwa 120 °C getempert und anschließend ein ^{11}B -NMR-Spektrum gemessen. Anhand der Integrale im ^{11}B -NMR-Spektrum konnte ein Produktgemisch ermittelt werden, welches zu 35 % aus $\text{Li}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ und 65% aus $\text{Li}[\text{B}(\text{CN})_4]$ (**42**) besteht. Dies zeigt, dass die Reaktion durch Zugabe einer Lewis-Säure stark beschleunigt werden kann und zum anderen eine vollständige Substitution möglich ist. Nach Zugabe von weiteren drei Äq. Me_3SiCN zum Reaktionsgemisch und weiteren zwölf Stunden Rühren unter Rückfluss konnte zu etwa 99 % **42** neben geringen Spuren von $\text{Li}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ im ^{11}B -NMR-Spektrum beobachtet werden. Die isolierte Ausbeute des Produktes betrug 63 %. Bei der analogen Umsetzung des Kalium-Salzes wurden ebenfalls relativ zügig (Tabelle 33) die ersten drei Fluorido-Liganden gegen Cyanid-Gruppen ausgetauscht. Reines $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ (**40**) war auf diesem Weg jedoch nicht zugänglich, da sich nach einigen Stunden ein Gleichgewicht aus $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$:**40** mit 93:7 einstellte.

Die Umsetzung des BMIm-Salzes zeigte nach nur zwei Stunden Rühren unter Rückfluss BMIm $[\text{B}(\text{CN})_4]$ (**43**) als alleiniges Produkt.

Tabelle 33. Produktverteilung der Umsetzung von $\text{K}[\text{BF}_4]$ mit zehn Äq. Me_3SiCN und 5 mol% GaCl_3 unter Rückflussbedingungen.

| Zeit (h) | 6 | 15 | 22 | 30 |
|--------------------------------------|----|----|----|----|
| $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ % | 96 | 93 | 93 | 93 |
| $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ % | 4 | 7 | 7 | 7 |

Die Aufarbeitung erfolge, indem zunächst überschüssiges Me_3SiCN und gebildetes Me_3SiF im Vakuum entfernt wurden. Anschließend wurde das zurückbleibende braune Öl in Wasser und H_2O_2 -Lösung suspendiert und eine Stunde bei 90°C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Produkt mittels Butylacetat aus der wässrigen Phase extrahiert. Durch abschließendes Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen des Produktes im Vakuum konnten 85 % von **43** isoliert werden.

Für die Synthese von $\text{EMIm}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ (**44**) wurde $\text{EMIm}[\text{BF}_4]$ mit Me_3SiCN in Anwesenheit katalytischer Mengen an $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BF}_4]$ bei Raumtemperatur umgesetzt. Die Abhängigkeit dieser Reaktion von der Katalysatormenge ist in Abbildung 40 dargestellt.

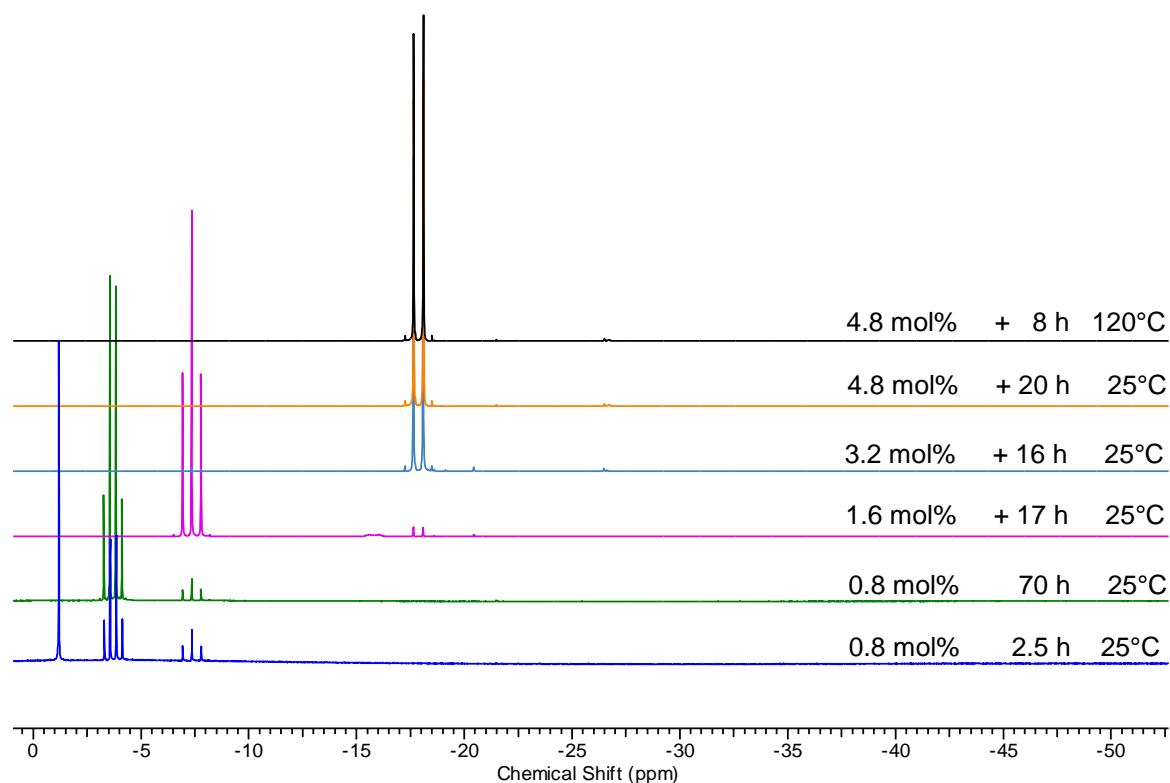


Abbildung 40. ^{11}B -NMR-Spektren in Abhängigkeit von der Menge an $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BF}_4]$ und Reaktionsbedingungen der Umsetzung von $\text{EMIm}[\text{BF}_4]$ mit zehn Äq. Me_3SiCN .

Durch Zugabe von lediglich 0.8 mol% $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BF}_4]$ wurde nach zweieinhalb Stunden bei Raumtemperatur ein Produktgemischen bestehend aus $\text{EMIm}[\text{BF}_{4-n}(\text{CN})_n]$ mit $n = 0 - 2$ erhalten. Nach insgesamt 70 Stunden Reaktionszeit hat sich zunehmend das $[\text{BF}_3(\text{CN})]$ -neben geringen Mengen an $[\text{BF}_2(\text{CN})_2]$ -Salz gebildet. Daraufhin wurden erneut 0.8 mol%

$[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BF}_4]$ hinzugegeben, sodass nun insgesamt 1.6 mol% in der Reaktionslösung vorhanden waren. Dies führte dazu, dass sich nach weiteren 17 Stunden Rühren bei Raumtemperatur ein weiterer Fluorido-Ligand gegen eine Cyanid-Gruppe austauschen ließ. Das Reaktionsgemisch wurde eine Woche lang bei Raumtemperatur gerührt, jedoch kam es zu keiner weiteren Umsetzung. Erst durch Zugabe von weiteren 1.6 mol% Tritylium-Salz war **44** bei Raumtemperatur als alleiniges Produkt zugänglich. Durch Erhöhung der Katalysatormenge bzw. der Reaktionstemperatur konnte jedoch keine weitere Substitution beobachtet werden. $\text{EMIm}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ (**44**) wurde über die Umsetzung von $\text{EMIm}[\text{BF}_4]$ mit zehn Äq. Me_3SiCN und 3.5 mol% $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BF}_4]$ nach 20 Stunden Rühren bei Raumtemperatur synthetisiert. Die isolierte Ausbeute an **44** betrug 85 %.

3.10.5 Umsetzung von $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NH}][\text{BF}_4]$ und anschließende Metathesereaktion

Auch der Lewis-Säure katalysierten Synthese der Cyanido(fluorido)borate der allgemeinen Formel $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NH}][\text{BF}_{4-n}(\text{CN})_n]$ mit $n = 1 - 4$ ausgehend von $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NH}][\text{BF}_4]$ und Me_3SiCN wurde nachgegangen. Wie bereits bei den Phosphaten erwähnt worden ist, ist somit der Kationenaustausch (vgl. Schema 15) im Gegensatz zu den Tetra-*n*-alkylammonium-Salzen wesentlich schneller möglich. Getestet wurde je eine Lewis-Säure unterschiedlicher Aktivität, genauer FeCl_3 , PCl_5 und GaCl_3 . Unter Verwendung von FeCl_3 konnte nach 23 Stunden bei Raumtemperatur ausschließlich $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NH}][\text{BF}_2(\text{CN})_2]$ (**45**) erhalten werden. Bei dem Einsatz von PCl_5 war $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NH}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ (**46**) unter den gleichen Reaktionsbedingungen zugänglich. Im Falle der Zugabe von katalytischen Mengen an GaCl_3 wurde, wie gewünscht, $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NH}][\text{B}(\text{CN})_4]$ (**47**) nach nur sechs Stunden Rühren unter Rückfluss gebildet. $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NH}][\text{BF}_3(\text{CN})]$ konnte auch ohne Katalysator über diese Reaktion nicht synthetisiert werden, da bereits nach zwei Stunden Rühren bei Raumtemperatur ein Produktgemisch aus $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NH}][\text{BF}_4]$, $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NH}][\text{BF}_3(\text{CN})]$ und **45** in einem ungefähren Verhältnis von 1:1:2 erhalten wurde. Die Aufarbeitung der $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NH}]$ -Salze erfolgte in Analogie zu der Synthese der Tetra-*n*-alkylammonium-Salze. Die isolierten Ausbeuten lagen im Bereich von 56 bis 78 %. Jedoch könnten die Ausbeuten durch ein Up-Scaling der Reaktion vermutlich gesteigert werden, da für $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NH}][\text{B}(\text{CN})_4]$ (**47**) mit 78% die höchste Ausbeute erzielt wurde, welches im Zusammenhang mit der Ansatzgröße steht. Bei allen synthetisierten Cyanido(fluorido)boraten (**45**), (**46**) und (**47**) handelt es sich um farblose bis leicht gelblich gefärbte Öle. Der Trend der steigenden Wellenzahlen für ν_{CN} mit zunehmendem CN^- -Gehalt konnte ebenfalls beobachtet werden.

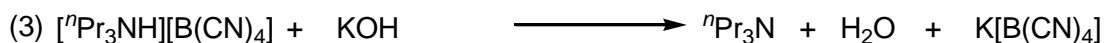
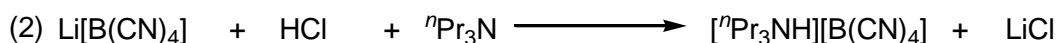
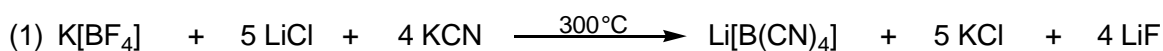
Generell konnten nahezu identische Werte im Vergleich zu den [$^n\text{Bu}_4\text{N}$]-Salzen gefunden werden mit 2210 cm^{-1} für **45**, 2214 cm^{-1} für **46** und 2224 cm^{-1} für **47** (vgl. Tabelle 32).

Weiterhin wurde der Kationenaustausch exemplarisch mit KOH und **47** durchgeführt. Dazu wurde zunächst das Tri-*n*-propylammonium-Salz in Dichlormethan gelöst und eine äquimolare Menge an wässriger KOH-Lösung hinzugegeben. Nach mindestens einer halben Stunde Rühren bei Raumtemperatur wurden allen flüchtigen Bestandteile (CH_2Cl_2 , H_2O und $^n\text{Pr}_3\text{N}$) vollständig im Vakuum entfernt. Der erhaltene leicht beige gefärbte Feststoff wurde mehrmals mit CH_2Cl_2 gewaschen und anschließend aus Wasser umkristallisiert. Nach dem abschließenden Trocknen des weißen Feststoffes im Vakuum konnte $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ (**40**) in 80 %iger Ausbeute erhalten werden. Die Valenzschwingung der Cyanid-Gruppen des Kalium-Salzes (**40**) tritt bei 2236 cm^{-1} auf. Anhand der Wellenzahl, die nun im Vergleich zu dem [$^n\text{Pr}_3\text{NH}$]-Salz (**47**) mit einer Differenz von etwa 12 cm^{-1} höher ausfällt, lässt sich eine zunehmende Anion...Kation-Wechselwirkung feststellen.

3.10.6 Vergleich verschiedener Synthesemethoden des $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$

Abschließend zu den Betrachtungen der Cyanidoborate wird ein Vergleich bezüglich der Vor- und Nachteile dreier verschiedener Darstellungsmethoden für $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ (**40**) vorgenommen. Zunächst wird auf die Sintermethode^[9] nach Willner *et al.* eingegangen und diese der Synthese im Autoklaven und der neu entwickelten Lewis-Säure katalysierten Umsetzung gegenübergestellt.

Bei der Synthese nach Willner *et al.* werden $\text{K}[\text{BF}_4]$, KCN und LiCl im Verhältnis von 1:9:9.5 zur Reaktion gebracht. Dazu wird das fein gemörserte Reaktionsgemisch im Muffelofen bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ aufgeschmolzen und eine Stunde getempert (Schema 23, Gl. 1). Nach dem Abkühlen wird das schwarze Rohprodukt zerkleinert und mittels wässriger H_2O_2 -Lösung die überschüssigen Cyanide entfernt. Das gewünschte Produkt liegt nach der Reaktion als Lithium-Salz (**42**) vor.

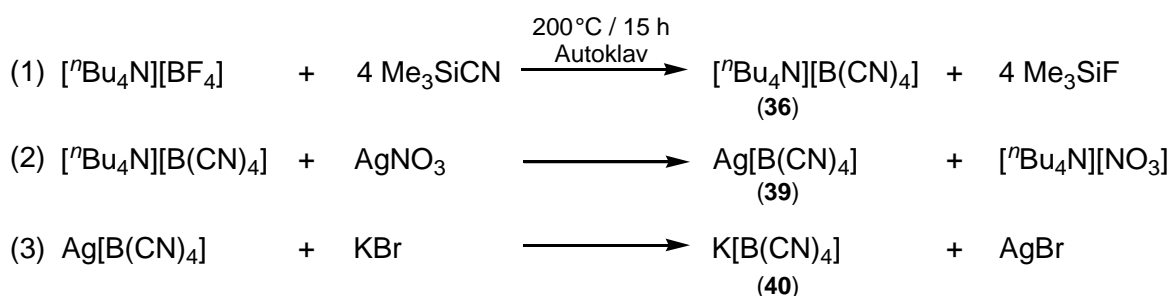


Schema 23. Synthese von $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ (**40**) über den Sinterprozess.

Um **42** von den anderen Salzen (KCl und LiF) abtrennen zu können, werden zunächst HCl und ${}^n\text{Pr}_3\text{N}$ hinzugegeben, dadurch wird **42** in das Tri-*n*-propylammonium-Salz (**47**) überführt (Schema 23, Gl. 2). **47** wird mehrmals mittels CH_2Cl_2 aus der wässrigen Phase extrahiert. Abschließend wird zu der organischen Phase eine wässrige KOH-Lösung gegeben, wodurch $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ (**40**) ausfällt (Schema 23, Gl. 3). **40** wird nach dem Abdekantieren des Lösungsmittels mit THF extrahiert. Zur Reinigung wird **40** aus Wasser umkristallisiert und in 60 %iger Ausbeute erhalten.

Die Vorteile dieser Reaktion liegen zum einen in der recht kurzen Reaktionszeit von nur einer Stunde und zum anderen an dem, im Vergleich zum Me_3SiCN sehr günstigen, KCN als Cyanidierungsmittel. Jedoch ist anzumerken, dass große Mengen an Lithiumchlorid benötigt werden, welche neben dem Kostenfaktor auch zu einer erheblichen Salzlast führen. Des Weiteren ist die Aufarbeitung des Rohproduktes durch das zweimalige Umsalzen recht zeitintensiv.

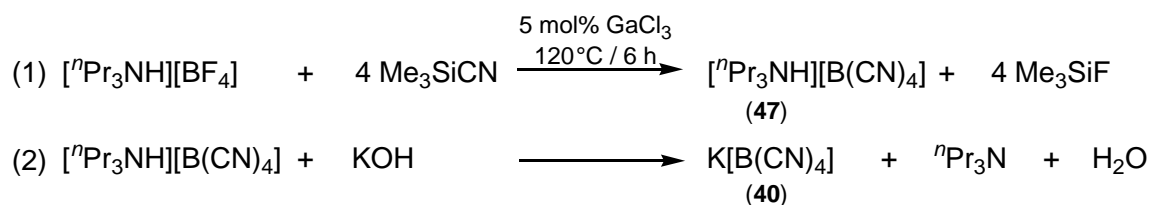
Als mögliche Alternative wurde zunächst die Umsetzung von $[{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ mit sechs Äq. Me_3SiCN im Autoklaven entwickelt. Nach 15 Stunden Reaktionszeit bei $200\text{ }^\circ\text{C}$ wird auf diesem Weg das $[{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}(\text{CN})_4]$ (**36**) in 75 %iger Ausbeute erhalten (Schema 24, Gl. 1).



Schema 24. Synthese von $[{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}(\text{CN})_4]$ (**36**) über die Umsetzung im Autoklaven und anschließende Metathesereaktion zur Darstellung von $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ (**40**).

Bei dieser Synthesemethode konnte die Reaktionstemperatur um $100\text{ }^\circ\text{C}$ gesenkt werden, außerdem entfallen die überstöchiometrischen Mengen an LiCl. Der eigentliche Nachteil dieser Reaktion liegt aber in der Synthese des Kalium-Salzes (**40**) ausgehend von **36**. Bisher ist es ausschließlich gelungen, **40** über die Silber-Salzroute zu erhalten. Zunächst wird **36** mit AgNO_3 in Methanol umgesetzt (Schema 24, Gl. 2). Das erhaltene $\text{Ag}[\text{B}(\text{CN})_4]$ (**39**) wird in CH_3CN gelöst und durch Zugabe von KBr wird AgBr ausgefällt (Schema 24, Gl. 3). **40** wird abschließend aus H_2O umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Über diese Syntheseroute können, bezogen auf die eingesetzte Menge an $[{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$, 65 % an **40** erhalten werden.

Eine weitere Alternative für die Synthese von **40** stellt die Lewis-Säure katalysierte Reaktion von $[\text{BF}_4]^-$ -Salzen mit Me_3SiCN dar. Dazu wird $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NH}][\text{BF}_4]$ mit zehn Äq. Me_3SiCN in Anwesenheit von 5 mol% GaCl_3 sechs Stunden unter Rückfluss gerührt (Schema 25, Gl. 1). Die Reaktionstemperatur konnte hierbei um weitere 80 °C gesenkt werden und im Vergleich zur Sintersynthese um insgesamt 180 °C. Die Reaktionszeit von sechs Stunden ist in Bezug auf die zügige Aufarbeitung gering.



Schema 25. Synthese von $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NH}][\text{B}(\text{CN})_4]$ (**47**) über die Lewis-Säure katalysierte Umsetzung und anschließende Metathesereaktion zur Darstellung von $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ (**40**).

Nach dem Vernichten der überschüssigen Cyanide mittels einer wässrigen H_2O_2 -Lösung lässt sich **47** mit CH_2Cl_2 extrahieren. Die isolierte Ausbeute an **47** beträgt 78 %. Abschließend wird der organischen Phase eine wässrige KOH-Lösung hinzugegeben (Schema 25, Gl 2). Nach dem Abdestillieren aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum kann **40** aus Wasser umkristallisiert werden. Die isolierte Ausbeute von **40**, bezogen auf die eingesetzte Menge von $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NH}][\text{BF}_4]$, beträgt 63 %.

In Tabelle 34 wurden die Reaktionsparameter sowie die eingesetzten Edukte und erhaltenen Produkte der drei erwähnten Synthesemethoden gegenübergestellt.

Tabelle 34. Übersicht der Reaktionsparameter sowie die eingesetzten Edukte und Ausbeuten verschiedener Darstellungswege von $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ (**38**).

| | Sintersynthese | Autoklavensynthese | Lewis-Säure Katalyse |
|--|--|--|---|
| Edukt | $\text{K}[\text{BF}_4]$ | $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ | $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NH}][\text{BF}_4]$ |
| Temperatur (°C) | 300 | 200 | 120 |
| Zeit (h) | 1 | 15 | 6 |
| Produkt (η in %) | $\text{Li}[\text{B}(\text{CN})_4]$ (k.A.) | $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}(\text{CN})_4]$ (75) | $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NH}][\text{B}(\text{CN})_4]$ (78) |
| Metatheseprodukte | $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NH}][\text{B}(\text{CN})_4]$ | $\text{Ag}[\text{B}(\text{CN})_4]$ | - |
| | $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ | $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ | $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ |
| Ausbeute $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ (%) | 60 | 65 | 63 |

Zusammenfassend ist zu sagen, dass die Ausbeute an $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ (**40**) der verschiedenen Darstellungswege sich mit 60 bis 65 % (bezogen auf das Tetrafluoridoborat-Salz) im ähnlichen Bereich bewegt. Eine stetige Verbesserung in Hinblick auf die Reaktionstemperatur ist jedoch deutlich zu erkennen, von 300 °C für die Sintersynthese bis hin zu 120 °C für die Lewis-Säure katalysierte Umsetzung. Die Reaktionszeit nimmt

jedoch aufgrund der geringeren Temperatur leicht zu. Die Erhöhung der Reaktionszeit kann jedoch durch die leichtere Aufreinigung des Produktes ausgeglichen werden. Für die Sintersynthese und Reaktion im Autoklaven werden kostenintensive Chemikalien wie LiCl bzw. AgNO₃ benötigt. Des Weiteren fallen dadurch große Mengen an Abfall an. Diese Nachteile können ebenfalls durch die Lewis-Säure katalysierte Reaktion umgangen werden. Das bei der Metathese entstehende ¹⁴⁷Pr₃N könnte rezykliert und der Synthese von [¹⁴⁷Pr₃NH][BF₄] zugeführt werden. [¹⁴⁷Pr₃NH][BF₄] lässt sich durch eine Neutralisationsreaktion ausgehend von H[BF₄] und ¹⁴⁷Pr₃N darstellen. Somit stellt diese Reaktion das Mittel der Wahl dar. Das entsprechende Lithium-Salz (**42**) war auch über die direkte Synthese in Anwesenheit von GaCl₃ zugänglich, jedoch waren hier Reaktionszeiten von etwa 17 Stunden unter Rückfluss nötig mit einer isolierten Ausbeute von ebenfalls 63 %.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der Arbeit war es, die Cyanido(fluorido)phosphat-Anionen der allgemeinen Formel $[\text{PF}_{6-n}(\text{CN})_n]^-$ mit $n = 1 - 6$ zu synthetisieren und erstmals vollständig zu charakterisieren. Weiterhin sollte das Potential dieser Anionen in Hinblick auf deren Einsatz in Ionischen Flüssigkeiten, aber auch als Baustein für Koordinationspolymere untersucht werden.

Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, Salze des $[\text{PF}_5(\text{CN})]^-$, $[\text{PF}_4(\text{CN})_2]^-$ und des $[\text{PF}_3(\text{CN})_3]^-$ -Anions über eine neuartige Lewis-Säure katalysierte Reaktion bereits bei Raumtemperatur in sehr guten Ausbeuten von 70 - 90 % zu isolieren und anschließend vollständig zu charakterisieren. Auch wurde versucht, den dabei ablaufenden Katalysezyklus aufzuklären, wenngleich dieser noch nicht zweifelsfrei bewiesen werden konnte.

In diesem Zusammenhang wurde eine Vielzahl von verschiedenen Lewis-Säuren eingesetzt und deren Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit bzw. das erhaltene Isomerenverhältnis untersucht. Die dabei erhaltenen Ergebnisse wurden zusätzlich mit den Erkenntnissen der DFT-Rechnungen verglichen.

Im Falle des $[\text{PF}_4(\text{CN})_2]^-$ -Anions ist es gelungen, je nach Wahl der Reaktionsführung nahezu ausschließlich das *cis*- oder aber das *trans*-Isomer zu erhalten. Weiterhin konnte das bisher unbekannte $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ bei 200 °C im Autoklaven in 60 %iger Ausbeute erhalten werden. Ausgehend vom $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ wurde ein umfangreicher Kationenaustausch untersucht. Synthetisiert werden konnten das Silber- und die Alkalimetallsalze (Li^+ , K^+ und Na^+) sowie die Säure $[\text{H}_3\text{O}][\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$. Auch wurden eine Vielzahl neuer Ionischer Flüssigkeiten ausgehend von den gemischten Cyanido(fluorido)phosphaten hergestellt. Bei den 1-Ethyl-3-Methylimidazolium-Salzen (EMIm) handelt es sich ausnahmslos um Raumtemperatur-Ionische Flüssigkeiten (RTILs). Von allen erwähnten Anionen wurden die Kalium- bzw. Lithium-Salze synthetisiert und über Röntgenkristallographie charakterisiert. Zusätzlich wurden einige zweiwertige Metallsalze (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} und Fe^{2+}) des $[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]^-$ -Anions dargestellt und deren Kristallstruktur ausgiebig diskutiert. Dabei konnten auch einige interessante Netzwerke erhalten werden, jedoch ist hier noch ein großer Spielraum in Hinblick auf die Gegenionen vorhanden. Außerdem wurde bisher nur das $[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]^-$ -Anion als Präkursor näher untersucht.

Abschließend ist anzumerken, dass auch das bisher gänzlich unbekannte Pentacyanido-(monofluorido)phosphat-Anion erstmals NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden

konnte. Jedoch ist der vollständige Liganden-Austausch noch nicht gelungen, weshalb das $[\text{PF}(\text{CN})_5]$ -Salz bisher nur im Produktgemisch erhalten wurde.

In Hinblick auf eine vollständige Substitution und somit Synthese von reinen $[\text{PF}(\text{CN})_5]$ -Salzen wäre eine Durchführung der Kombination von Lewis-Säure katalysierter Reaktion mit der Reaktion im Autoklaven sehr interessant. Als vielversprechend hat sich die mehrmalige Umsetzung des dabei isolierten Produktes erwiesen. Auf diesem Wege konnte das Produkt zunehmend mit $[\text{PF}(\text{CN})_5]$ -Salz angereichert werden. Bisher beträgt das maximal erhaltene Verhältnis aus $[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]:[\text{PF}(\text{CN})_5]$ nach drei Zyklen ungefähr 77:23.

Die quantenchemischen Berechnungen zeigten, dass die Synthese ausgehend vom $[\text{trans-PF}_2(\text{CN})_4]^-$ bevorzugt ist, sodass es sinnvoll wäre zunächst gezielt dieses Isomer zu synthetisieren und dann weiter zu substituieren.

Auch der Umsetzung von $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NH}][\text{PF}_{6-n}(\text{CN})_n]$ mit $n = 1 - 4$ mit einem großen Überschuss an Me_3SiCN in Anwesenheit von GaCl_3 kann in diesem Zusammenhang nachgegangen werden. Während dieser Umsetzung konnten bereits nach wenigen Stunden unter Rückfluss Spuren von $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NH}][\text{PF}(\text{CN})_5]$ beobachtet werden.

Das Hexacyanidophosphat-Anion ist als einzige Phosphat-Spezies dieser Gruppe bis heute noch unbekannt. Interessant wäre, wie in der Arbeit bereits angemerkt, eine nähere Untersuchung des thermischen Verhaltens der gemischten Cyanido(fluorido)phosphate. Möglicherweise tritt hierbei, ähnlich zu den Cyanido(fluorido)boraten, eine Dismutation hin zu den symmetrischen Anionen $[\text{PF}_6]^-$ und $[\text{P}(\text{CN})_6]^-$ auf. Jedoch wird vermutet, dass $[\text{P}(\text{CN})_6]^-$ thermisch in $[\text{P}(\text{CN})_4]^-$ und Dicyan zerfällt, wobei sich ein weiterer Zerfall von $[\text{P}(\text{CN})_4]^-$ in $[\text{P}(\text{CN})_2]^-$ und CN-Polymere anschließt.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden zwei alternative Syntheserouten für das bereits bekannte und vielseitig angewendete Tetracyanidoborat-Anion vorgestellt. Insbesondere die Darstellung über die Lewis-Säure katalysierte Reaktion stellt einen recht milden Zugang dar und könnte die bis heute noch verwendete Sintersynthese in naher Zukunft ablösen.

Nicht nur das $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anion war über diese Reaktion zugänglich, sondern alle Bor-Spezies der allgemeinen Formel $[\text{BF}_{4-n}(\text{CN})_n]^-$ mit $n = 1 - 4$ konnten in guten Ausbeuten mit bis zu 90 % isoliert werden.

5 Anhang

5.1 Arbeitstechnik

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

Die verwendeten Lösungsmittel wurden über den Chemikalienhandel erhalten und wenn nötig nach literaturbekannten Methoden gereinigt und getrocknet (Tabelle 35).^[92] Dichlormethan CH_2Cl_2 wurde analog zu einer Literaturvorschrift^[93] gereinigt und erst über P_4O_{10} , dann über CaH_2 getrocknet und frisch destilliert. Tetrahydrofuran (THF), Benzol (C_6H_6) und Toluol (C_7H_8) wurden über Na/Benzophenon getrocknet und frisch destilliert, *n*-Hexan wurde über Na/Benzophenon/Tetraglyme getrocknet und frisch destilliert. Ausgangsverbindungen wurden entweder über den Chemikalienhandel erhalten oder nach literaturbekannten Vorschriften synthetisiert.

Tabelle 35. Eingesetzte Chemikalien, deren Herkunft und Reinigung.

| Substanz | Herkunft | Reinigung |
|--|----------------|--|
| AgNO ₃ | Fluka | - |
| AlCl ₃ | Fluka | sublimiert ^[94] |
| CrCl ₃ | MVL GmbH | getrocknet mit SOCl ₂ |
| BCl ₃ · Hexan 1 M | Alfa Aesar | - |
| B(C ₆ F ₅) ₃ | - | synthetisiert ^[70, 95] |
| BMMImBr | abcr | - |
| BMPipBr | abcr | - |
| BMPyBr | abcr | - |
| BMPyrrBr | abcr | - |
| 1-Bromethan | Alfa Aesar | destilliert |
| [ⁿ Bu ₄ N][BF ₄] | - | synthetisiert ^[7,50,96] |
| [ⁿ Bu ₄ N]Br | Merck | - |
| [ⁿ Bu ₄ N]Cl | Merck | - |
| [ⁿ Bu ₄ N][PF ₆] | - | synthetisiert ^[53,55,97] |
| [ⁿ Bu ₄ P]Br | Fluka | - |
| CF ₃ SO ₃ H | Merck | destilliert |
| Dowex HCR-W2 | Merck | - |
| EMIm[BF ₄] | - | synthetisiert ^[98,99] |
| EMImBr | - | synthetisiert ^[100] |
| EMIm[PF ₆] | - | synthetisiert ^[101] |
| FeCl ₂ wasserfrei | Riedel-de Haën | - |
| FeCl ₃ | Fluka | sublimiert |
| Fe(acac) ₂ | - | synthetisiert ^[102] |
| Fe(acac) ₃ | - | synthetisiert ^[103] |
| GaCl ₃ | abcr | sublimiert |
| H[BF ₄] _{aq} 25%ig | Merck | - |
| H[PF ₆] _{aq} 65%ig | Sigma-Aldrich | - |
| K[BF ₄] | abcr | - |
| KBr | Merck | - |
| KO ^t Bu | Merck | - |
| KOH | Grüssing GmbH | - |
| K[PF ₆] | abcr | - |
| Li[BF ₄] | abcr | - |
| LiBr | Fluka | - |
| Li[PF ₆] | Sigma-Aldrich | umkristallisiert |
| LiOH · H ₂ O | Sigma-Aldrich | - |
| Me ₃ SiCN | abcr | destilliert |
| 1-Methylimidazol | Merck | destilliert |
| MgCl ₂ | Merck | - |
| Mg(OH) ₂ | - | synthetisiert ^[104] |
| Na ₂ SO ₄ wasserfrei | Riedel-de Haën | - |
| NbCl ₅ | Sigma-Aldrich | destilliert |
| NH ₃ 25%ig | chemsolute | - |
| PCl ₅ | Fluka | sublimiert |
| [Ph ₃ C][BF ₄] | Fluka | - |
| Ph ₃ CCl | Merck | sublimiert |
| [Ph ₃ C][PF ₆] | - | synthetisiert ^[105] |
| ⁿ Pr ₃ N | Merck | - |
| SbF ₃ | Merck | - |
| SbF ₅ | Acros | - |
| SiCl ₄ | Riedel-de Haën | destilliert |
| [Me ₃ SiFMe ₃ Si][B(C ₆ F ₅) ₄] | - | synthetisiert ^[70] |
| TiCl ₄ | Fluka | destilliert |
| Triethylamin hydrochlorid | Sigma-Aldrich | - |
| ZnO | Fluka | - |
| ZnCl ₂ | Sigma-Aldrich | - |
| d ₆ -DMSO | Sigma-Aldrich | destilliert; über CaH ₂ |
| CD ₂ Cl ₂ | Sigma-Aldrich | destilliert; über P ₄ O ₁₀ |
| CD ₃ CN | Sigma-Aldrich | destilliert; über CaH ₂ |

5.2 Analysenmethoden

Einkristallstrukturanalyse

Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden in Kel-F-Öl (Riedel-de Haën) oder Fomblin YR-1800 (Alfa Aesar) bei Raumtemperatur selektiert. Alle Proben wurden während der Messung auf 173(2) K gekühlt. Einzige Ausnahme stellen die Kristalle von **11a** dar, welche in einem Inertgasstrom bei etwa -180°C unter Verwendung einer Tieftemperaturapparatur, ausgestattet mit einem modifizierten Enraf-Nonius FR 558-S Tieftemperaturcontroller, selektiert wurden. Die Daten wurden auf einem Bruker-Nonius Apex X8 CCD Diffraktometer oder einem Bruker Apex Kappa-II Diffraktometer mit monochromatischer (Graphit) Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) aufgenommen. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden (*SHELXS-97*)^[106] gelöst und durch *full-matrix least squares* Prozeduren (*SHELXL-97*)^[107] verfeinert. Semiempirische Absorptionskorrekturen wurden angewendet (SADABS).^[108] Alle Nicht-Wasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoff-Atome wurden rechnerisch eingefügt mit Ausnahme von Verbindung **5** · H₂O, in der das überbrückende Wasserstoff-Atom H₂O...H...OH₂ lokalisiert und ohne Einschränkung verfeinert wurde. Gleiches gilt für die Wasserstoff-Atome des einkristallisierten Wassers in **31a** · 6 H₂O. In den Verbindungen **1a**, **8a** · 2 CH₃CN, **8b** · 2 CH₃CN, **13a** · 2 CH₃CN und [Ph₄P][*mer*-PF₃(CN)₃] wurde aufgrund von Fehlordnungen für die Verfeinerung ein Split-Modell verwendet, in der die Summe der Besetzung auf 1 festgesetzt wurde.

Pulverdiffraktometrie

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

NMR-Spektroskopie

¹H-, ¹¹B-, ¹³C{¹H}-, ¹⁹F-, ²⁹Si-INEPT- und ³¹P-NMR-Spektren wurden auf einem Bruker AVANCE 250 Spektrometer, auf einem Bruker AVANCE 300 Spektrometer oder auf einem Bruker AVANCE 500 Spektrometer aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden

intern auf die verwendeten deuterierten Lösungsmittel oder protischen Verunreinigungen kalibriert. ^{13}C -NMR: d_6 -DMSO: 39.5 ppm, CD_2Cl_2 : 54.0 ppm, CD_3CN : 1.3 ppm, CDCl_3 : 77.0 ppm, C_6D_6 : 128.0 ppm; ^1H -NMR: d_5 -DMSO: 2.5 ppm, CDHCl_2 : 5.32 ppm, CD_2HCN : 1.93 ppm, CHCl_3 : 7.26 ppm, $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$: 7.15 ppm.

IR-Spektroskopie

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

Raman-Spektroskopie

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

Elementaranalyse

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

Schmelzpunkte/DSC

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert (EZ-Melt, Stanford Research Systems). Heizrate 20 K/min (Klärpunkte werden angegeben). DSC: 823e von Mettler-Toledo (Heizrate 10 K/min oder 5 K/min) wurde verwendet.

TGA-Messungen

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

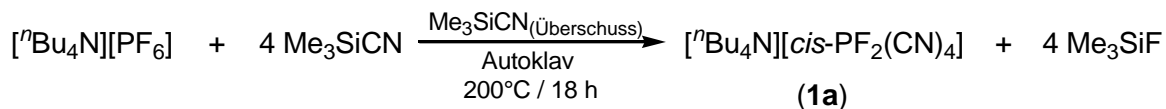
Massenspektrometrie

Verwendet wurde ein Finnigan MAT 95-XP von Thermo Electron (ESI-TOF).

5.3 Darstellung der Verbindungen

5.3.1 Darstellung von Tetra-*n*-butylammonium-*cis*-tetracyanido(difluorido)phosphat (**1a**)

Methode A

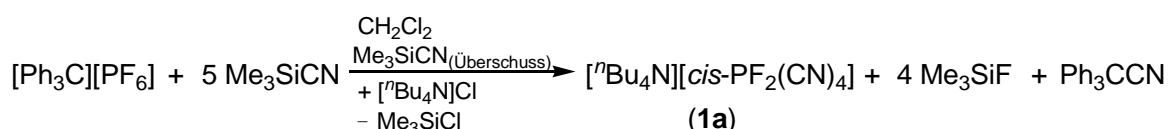


$[\textit{n}\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ (9.52 g, 24.57 mmol) und Me_3SiCN (22 g, 222 mmol) werden unter Argonatmosphäre in einen Tefloneinsatz eines Stahlautoklavens gefüllt. Der fest verschraubte Autoklave wird mit Hilfe eines Muffelofens innerhalb von 30 min auf 200 °C erwärmt und die Temperatur für 18 h gehalten. Nach dem Abkühlen des Autoklavens auf Raumtemperatur wird das darin befindliche schwarze ölige Reaktionsgemisch in Wasser (dest., 50 mL) und wässrige H_2O_2 -Lösung (20 mL, 200 mmol, 30 wt%) gegeben. Nach 3 h Rühren bei 80 °C wird die Suspension zunächst auf Raumtemperatur abgekühlt, filtriert und mehrmals mit Wasser gewaschen. Das Produkt wird mit Acetonitril (150 mL) aus dem zurückbleibenden Feststoff extrahiert. Nach dem Filtrieren wird das CH_3CN im Vakuum abdestilliert. Nach anschließendem Trocknen im Vakuum wird das bräunliche Rohprodukt aus Ethanol bei etwa –50 °C umkristallisiert, woraufhin 5.93 g (58 %, 14.27 mmol) von $[\textit{n}\text{Bu}_4\text{N}][\textit{cis}\text{-PF}_2(\text{CN})_4]$ (**1a**) als leicht beigegefärbter kristalliner Feststoff erhalten werden.

Smp.: 66 °C. **T_{Zers.}:** 316 °C. **C/H/N-Analyse** % ber. (gef.) $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{F}_2\text{N}_5\text{P}$ 415.50 g mol⁻¹: C 57.81 (57.27); H 8.73 (8.45); N 16.85 (16.27). **MS** (ESI-TOF) ber. (gef.): Kation 242.28423 (242.2849), Anion 172.98341 (172.98339). **¹H-NMR** (300 K, CD_3CN , 300.13 MHz): δ = 0.96 (t, 12H, CH_3), 1.34 (m, 8H, $\text{CH}_3\text{--CH}_2$), 1.59 (m, 8H, $\text{NCH}_2\text{--CH}_2$), 3.07 (m, 8H, NCH_2). **¹³C{¹H}-NMR** (300 K, CD_3CN , 75.47 MHz): δ = 13.8 (4C, s, CH_3), 20.3 (m, 4C, $\text{CH}_2\text{--CH}_3$), 24.3 (s, 4C, $\text{NCH}_2\text{--CH}_2$), 59.3 (m, 4C, NCH_2), 125.3 (dt, 2C, $[\textit{cis}\text{-PF}_2(\text{CN})_4]$, $^1J_{\text{CP}}$ = 220 Hz, $^2J_{\text{CF}}$ = 67 Hz), 128.1 (dt, 2C, $[\textit{cis}\text{-PF}_2(\text{CN})_4]$, $^1J_{\text{CP}}$ = 144 Hz, $^2J_{\text{CF}}$ = 39 Hz). **¹⁹F-NMR** (300 K, CD_3CN , 282.40 MHz): δ = –6.1 (d, 2F, $[\textit{cis}\text{-PF}_2(\text{CN})_4]$, $^1J_{\text{FP}}$ = 729 Hz, $^2J_{\text{FC}}$ = 39 Hz, $^2J_{\text{FC}}$ = 67 Hz). **³¹P-NMR** (300 K, CD_3CN , 121.49 MHz): δ = –269.2 (t, 1P, $[\textit{cis}\text{-PF}_2(\text{CN})_4]$, $^1J_{\text{PF}}$ = 729 Hz, $^1J_{\text{PC}}$ = 144 Hz, $^1J_{\text{PC}}$ = 220 Hz). **IR** (25 °C, ATR, 32 scans, cm⁻¹): 541 (s), 569 (s), 673 (s), 743 (m), 764 (s), 774 (s), 792 (s), 884 (m), 1007 (w), 1027 (w), 1065 (w), 1107 (w), 1149 (w), 1380 (m), 1469 (m), 1483 (m), 1680 (w), 2193 (m), 2202 (m), 2878 (m), 2938 (w), 2966 (m). **Raman** (25 °C, 65 mW, 4 scans, cm⁻¹): 219 (6), 255 (10), 393 (3), 402 (2), 436 (1), 473 (4), 514 (1), 524 (2), 574 (10), 800 (1), 880 (2), 914 (6), 1005 (1), 1040 (2),

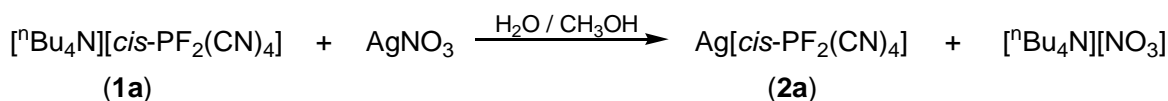
1056 (4), 1112 (1), 1136 (3), 1155 (2), 1328 (4), 1454 (5), 1463 (4), 2197 (4), 2205 (10), 2216 (2), 2880 (2), 2942 (3), 2980 (1). Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **1a** wurden durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels aus Acetonitril erhalten.

Methode B



Me₃SiCN (1.42 g, 14 mmol) wird tropfenweise zu einer Lösung von [Ph₃C][PF₆] (556 mg, 1.43 mmol) in CH₂Cl₂ (3 mL) gegeben. Die resultierende braune Lösung wird 90 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktion mit einer CH₂Cl₂-Lösung von [nBu₄N]Cl (397 mg, 1.43 mmol, 3 mL) gequentscht. Nach weiteren 10 min Rühren werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Das zurückbleibende braune Öl wird in wässriger H₂O₂-Lösung (2 ml, 20 mmol, 30 wt%) aufgenommen und für 1 h bei 70 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Suspension filtriert und der Feststoff mehrmals mit Wasser gewaschen. Abschließend wird das Produkt insgesamt siebenmal mit warmem *n*-Hexan (je 5 ml) gewaschen und bei 50 °C im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute an **1a** beträgt 101 mg (17 %, 0.24 mmol).

5.3.2 Darstellung von Silber-cis-tetracyanido(difluorido)phosphat (**2a**)

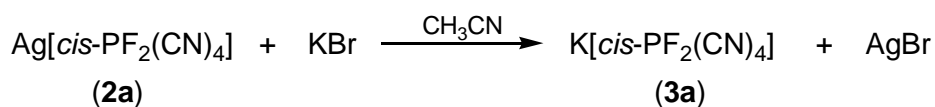


Zu einer Lösung von **1a** (5.93 g, 14.27 mmol) in MeOH (70 mL) wird unter Rühren eine wässrige Lösung (dest., 50 mL) von AgNO₃ (2.45 g, 14.41 mmol) bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gegeben. Sofort fällt Ag[cis-PF₂(CN)₄] (**2a**) in Form eines weißen Niederschlages aus. Nach 30 min wird der entstandene Feststoff abfiltriert und mehrmals mit Wasser/Methanol (1:1) gewaschen. Das Produkt wird im Vakuum bei 70 °C getrocknet, um 3.54 g (87 %, 12.47 mmol) von **2a** in Form eines weißen Pulvers zu erhalten.

Smp.: 184 °C (Zers.). **C/H/N-Analyse** % ber. (gef.) C₄N₄AgF₂P 280.91 g mol⁻¹: C 17.10 (17.06); H 0.00 (0.29); N 19.94 (19.37). **¹⁹F-NMR** (300 K, CD₃CN, 282.40 MHz): δ = -6.1 (d, 2F, [cis-PF₂(CN)₄], ¹J_{PF} = 731 Hz, ²J_{CF} = 38 Hz, ²J_{CF} = 66 Hz). **³¹P-NMR**

(300 K, CD₃CN, 121.49 MHz): $\delta = -269.2$ (t, 1P, [*cis*-PF₂(CN)₄], $^1J_{\text{PF}} = 729$ Hz, $^1J_{\text{CP}} = 144$ Hz, $^1J_{\text{CP}} = 220$ Hz). **IR** (25 °C, ATR, 32 scans, cm⁻¹): 538 (s), 575 (s), 665 (s), 696 (s), 802 (s), 2219 (m), 2235 (w). **Raman** (25 °C, 6 mW, 4 scans, cm⁻¹): 210 (1), 221 (1), 256 (1), 402 (1), 427 (2), 450 (1), 490 (1), 506 (1), 512 (2), 523 (2), 577 (3), 817 (1), 2219 (9), 2233 (10). Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **2a** wurden durch Dampfdiffusion aus Et₂O / CH₃CN erhalten.

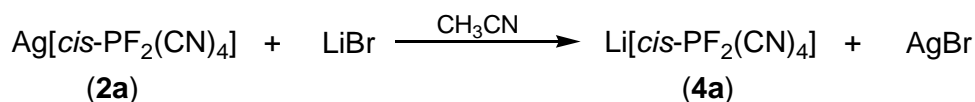
5.3.3 Darstellung von Kalium-*cis*-tetracyanido(difluorido)phosphat (**3a**)



Zu einer Lösung von **2a** (3.00 g, 10.67 mmol) in CH₃CN (80 mL) wird eine wässrige Lösung (dest., 5 mL) von KBr (1.28 g, 10.77 mmol) tropfenweise unter Lichtausschluss hinzugegeben. Sofort fällt entstehendes AgBr aus. Nach 30 min Rühren wird der entstandene Feststoff abfiltriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der zurückbleibende Feststoff getrocknet. Nachdem der weiße Feststoff in Wasser suspendiert und anschließend filtriert wurde, wird das Filtrat aufkonzentriert. K[*cis*-PF₂(CN)₄] (**3a**) wird durch fraktionierte Kristallisation in Form von farblosen Kristallen erhalten. Nach dem Abtrennen der Mutterlauge wird das Produkt im Vakuum getrocknet und somit 2.02 g (89 %, 9.50 mmol) von **3a** erhalten.

Smp.: 229 °C. **T_{Zers.}:** 250 °C. **C/H/N-Analyse** % ber. (gef.) C₄F₂KN₄P 212.14 g mol⁻¹: C 22.65 (22.46); H 0.00 (0.00); N 26.41 (25.99). **¹³C{¹H}-NMR** (300 K, d₆-DMSO, 75.47 MHz): $\delta = 125.7$ (dt, 2C, [*cis*-PF₂(CN)₄], $^1J_{\text{CP}} = 218$ Hz, $^2J_{\text{CF}} = 65$ Hz), 128.1 (dt, 2C, [*cis*-PF₂(CN)₄], $^1J_{\text{CP}} = 143$ Hz, $^2J_{\text{CF}} = 38$ Hz). **¹⁹F-NMR** (300 K, d₆-DMSO, 282.40 MHz): $\delta = -5.8$ (d, 2F, [*cis*-PF₂(CN)₄], $^1J_{\text{FP}} = 729$ Hz, $^2J_{\text{FC}} = 39$ Hz, $^2J_{\text{FC}} = 65$ Hz). **³¹P-NMR** (300 K, d₆-DMSO, 121.49 MHz): $\delta = -268.9$ (t, 1P, [*cis*-PF₂(CN)₄], $^1J_{\text{PF}} = 730$ Hz, $^1J_{\text{PC}} = 147$ Hz, $^1J_{\text{PC}} = 218$ Hz). **IR** (25 °C, ATR, 32 scans, cm⁻¹): 544 (m), 574 (m), 671 (s), 771 (s), 2212 (w). **Raman** (25 °C, 6 mW, 4 scans, cm⁻¹): 218 (1), 250 (1), 390 (1), 403 (1), 440 (1), 481 (1), 502 (1), 516 (1), 522 (1), 577 (2), 789 (1), 2214 (10). Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **3a** wurden aus einer gesättigten Methanol-Lösung erhalten.

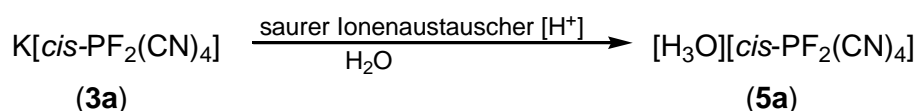
5.3.4 Darstellung von Lithium-cis-tetracyanido(difluorido)phosphat (**4a**)



Zu einer Lösung von **2a** (0.50 g, 1.77 mmol) in CH₃CN (10 mL) wird unter Rühren eine wässrige Lösung (dest., 2 mL) von LiBr (0.15 g, 1.77 mmol) tropfenweise unter Lichtausschluss hinzugegeben. Nach 30 min Rühren wird entstandenes AgBr abfiltriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der zurückbleibende Feststoff getrocknet. Nachdem der weiße Feststoff in Wasser suspendiert und anschließend filtriert wurde, wird das Wasser im Vakuum abdestilliert und das Produkt getrocknet, um 0.28 g (89 %, 1.58 mmol) von Li[*cis*-PF₂(CN)₄] (**4a**) zu erhalten.

Smp.: 334 °C (Zers.). **C/H/N-Analyse** % ber. (gef.) C₄N₄LiPF₂ 179.98 g mol⁻¹: C 26.69 (26.78); H 0.00 (0.14); N 31.13 (30.97). **¹³C{¹H}-NMR** (300 K, CD₃CN, 75.47 MHz): δ = 125.8 (dt, 2C, [*cis*-PF₂(CN)₄], ¹J_{CP} = 220 Hz, ²J_{CF} = 66 Hz), 128.4 (dt, 2C, [*cis*-PF₂(CN)₄], ¹J_{CP} = 144 Hz, ²J_{CF} = 38 Hz). **¹⁹F-NMR** (300 K, CD₃CN, 282.40 MHz): δ = -6.1 (d, 2F, [*cis*-PF₂(CN)₄], ¹J_{FP} = 730 Hz, ²J_{FC} = 38 Hz, ²J_{FC} = 65 Hz). **³¹P-NMR** (300 K, CD₃CN, 121.49 MHz): δ = -263.7 (t, 1P, [*cis*-PF₂(CN)₄], ¹J_{PF} = 730 Hz, ¹J_{PC} = 144 Hz, ¹J_{PC} = 220 Hz). **IR** (25 °C, ATR, 32 scans, cm⁻¹): 544 (m), 581 (m), 665 (s), 809 (s), 2226 (w). **RAMAN** (25 °C, 12 mW, 4 scans, cm⁻¹): 213 (1), 232 (3), 245 (1), 330 (1), 400 (1), 477 (1), 514 (2), 525 (3), 578 (4), 818 (1), 2228 (8), 2236 (10), 2243 (6). Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **4a** wurden im Exsikkator (CaCl₂) durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels aus THF erhalten.

5.3.5 Darstellung von Oxonium-cis-tetracyanido(difluorido)phosphat (**5a**)

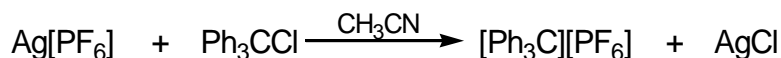


20 mL des sauren Ionenaustauschers Dowex HCR-W2 werden in eine Säule gefüllt. Vor der Verwendung des Ionenaustauschers wird dieser mit einer wässrigen HCl-Lösung (5 wt%) behandelt und danach solange mit dest. Wasser gewaschen, bis keine Chlorid-Ionen im Eluat nachweisbar sind. **3a** (1.00 g, 4.7 mmol) wird in Wasser (dest., 10 mL) gelöst und auf die Säule gegeben. Die Lösung wird langsam durch die Austauschersäule laufen gelassen und solange mit Wasser gespült bis der pH-Wert des Eluates etwa 6 beträgt. Das Wasser wird im Vakuum entfernt und der zurückbleibende Feststoff mehrere

Stunden im Vakuum getrocknet, somit werden 0.84 g (93 %, 4.37 mmol) von $[\text{H}_3\text{O}][\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ (**5a**) erhalten.

Smp.: 117 °C (Zers.). **C/H/N-Analyse** % ber. (gef.) $\text{C}_4\text{H}_3\text{F}_2\text{N}_4\text{OP}$ 192.06 g mol⁻¹: C 25.01 (25.24); H 1.57 (1.51); N 29.17 (27.47). **¹H-NMR** (300 K, CD₃CN, 300.13 MHz): δ = 10.1 (br, 3H, H_3O). **¹⁹F-NMR** (300 K, CD₃CN, 282.40 MHz): δ = -6.1 (d, 2F, $[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$, $^1J_{\text{FP}}$ = 730 Hz, $^2J_{\text{FC}}$ = 37 Hz, $^2J_{\text{FC}}$ = 65 Hz). **³¹P-NMR** (300 K, CD₃CN, 121.49 MHz): δ = -269.2 (t, 1P, $[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$, $^1J_{\text{PF}}$ = 730 Hz, $^1J_{\text{PC}}$ = 143 Hz, $^1J_{\text{PC}}$ = 215 Hz). **IR** (25 °C, ATR, 32 scans, in cm⁻¹): 536 (s), 564 (s), 645 (s), 794 (s), 1033 (m), 1723 (m), 2218 (w), 2229 (w), 3107 (m). **Raman** (25 °C, 12 mW, 3 scans, in cm⁻¹): 215 (1), 262 (1), 389 (1), 401 (1), 429 (1), 484 (1), 512 (1), 520 (1), 567 (2), 828 (1), 2216 (4), 2226 (10). Geeignete Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse wurden im Exsikkator (CaCl₂) durch langsames Abdampfen einer wässrigen Lösung erhalten. **5a** kristallisiert dabei als H₂O-Solvat $[\text{H}_5\text{O}_2][\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ (**5a** · H₂O).

5.3.6 Darstellung von Trityliumhexafluoridophosphat ($[\text{Ph}_3\text{C}][\text{PF}_6]$)

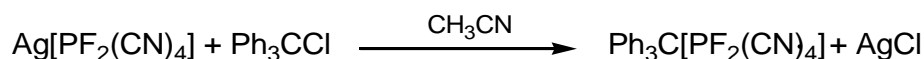


Zu einer Lösung von Ph₃CCl (16.54 g, 59.33 mmol) in CH₃CN (50 mL) wird unter Rühren und Lichtausschluss tropfenweise eine Lösung von Ag[PF₆] (15.00 g, 59.33 mmol) in CH₃CN (100 mL) hinzugegeben. Während der Zugabe färbt sich die Reaktionslösung kräftig orange und ein weißer Niederschlag fällt aus. Nach weiteren 30 min Rühren wird das entstandene AgCl abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wird in CH₂Cl₂ (60 mL) ausgenommen und von den nicht löslichen Bestandteilen abgetrennt. Daraufhin wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der orange Feststoff dreimal mit warmem *n*-Hexan gewaschen. Nach dem Trocknen des Produktes im Vakuum werden 20.51 g (52.82 mmol, 89 %) von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{PF}_6]$ als oranges Pulver erhalten.

Smp.: 195 °C (Zers.) **C/H/N-Analyse** % ber. (gef.) $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{F}_6\text{P}$ 388.29 g mol⁻¹: C 58.77 (58.86); H 3.89 (3.92); N 0.00 (0.11). **¹H-NMR** (300 K, CD₃CN, 300.13 MHz): δ = 7.73 (d, 6H, *o*-CH), 7.89 (t, 6H, *m*-CH), 8.30, (t, 3H, *p*-CH). **¹³C{¹H}-NMR** (300 K, CD₂Cl₂, 75.47 MHz): δ = 131.1 (s, 6C, *m*-CH), 140.5 (s, 3C, *i*-CH), 143.3 (s, 6C, *o*-CH), 144.2 (s, 3C, *p*-CH), 211.4 (s, 1C, Ph₃C). **¹⁹F-NMR** (300 K, CD₃CN, 282.40 MHz): δ = -72.8 (d, 6F, PF₆, $^1J_{\text{FP}}$ = 707 Hz). **³¹P-NMR** (300 K, CD₃CN, 121.49 MHz): δ = -144.6

(sept, 1P, PF_6 , $^1J_{PF} = 707$ Hz). **IR** (25 °C, ATR, 16 scans, cm^{-1}): 554 (s), 567 (m), 608 (s), 623 (s), 635 (m), 660 (s), 698 (s), 766 (s), 808 (s), 824 (s), 878 (w), 916 (w), 949 (w), 980 (m), 995 (m), 1053 (w), 1090 (w), 1101 (w), 1132 (w), 1165 (m), 1186 (m), 1294 (s), 1354 (s), 1408 (w), 1448 (s), 1479 (m), 1508 (w), 1578 (s). **Raman** (25 °C, 6 mW, 5 scans, cm^{-1}): 234 (1), 289 (6), 406 (3), 430 (1), 470 (1), 610 (1), 623 (3), 710 (1), 841 (1), 917 (2), 950 (1), 999 (2), 1026 (2), 1171 (2), 1185 (3), 1292 (1), 1354 (2), 1485 (1), 1563 (1), 1581 (10), 1597 (7), 1620 (1), 3072 (1). Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von $[Ph_3C][PF_6]$ wurden aus einer gesättigten Acetonitril-Lösung erhalten.

5.3.7 Darstellung von Tritylium-cis-tetracyanido(difluorido)phosphat (**6a**)

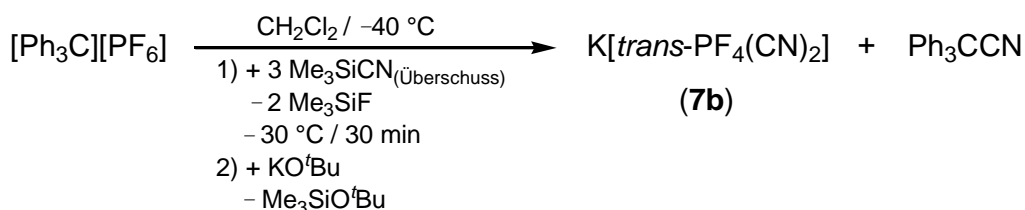


$Ag[cis-PF_2(CN)_4]$ (**2a**) (623 mg, 2.22 mmol) gelöst in CH_3CN (5 mL), wird zu einer Acetonitril-Lösung von Ph_3CCl (618 mg, 2.22 mmol, 10 mL) getropft und anschließend für 16 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Niederschlag für 2 h im Vakuum getrocknet. Das Produkt wird dreimal mit CH_2Cl_2 (5 mL) extrahiert und filtiert. Das Lösungsmittel wird erneut im Vakuum abdestilliert und der Niederschlag für 2 h im Vakuum getrocknet. Das Produkt wird dreimal mit *n*-Hexan (8 mL) gewaschen. Das Produkt wird in wenig CH_3CN gelöst und über Nacht bei -40 °C gelagert. Mittels einer Spritze wird die orange Lösung entnommen und in einen weiteren Kolben überführt. Im Anschluss wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Feststoff für 1 h im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 486 mg, wobei das Produkt noch mit etwa 11 % Ph_3CCl (ermittelt anhand 1H -NMR-Spektren) verunreinigt ist.

T_{Zers.}: 62 °C. **C/H/N-Analyse** % ber. (gef.) $C_{23}H_{15}F_2N_4P$ 416.36 g mol⁻¹: C 66.35 (65.47); H 3.63 (3.77); N 13.46 (11.59). **1H -NMR** (300 K, CD_3CN , 300.13 MHz): δ = 7.77 (m, 6H, *o*-CH), 7.91 (m, 6H, *m*-CH), 8.32 (m, 3H, *p*-CH). **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (300 K, CD_3CN , 75.47 MHz): δ = 127.2 (dt, 2C, $[cis-PF_2(CN)_4]$, $^1J_{CP} = 218$ Hz, $^2J_{CF} = 66$ Hz), 129.7 (dt, 2C, $PF_2(CN)_4$, $^1J_{CP} = 143$ Hz, $^2J_{CF} = 38$ Hz), 131.3 (s, 6C, *m*-CH), 141.2 (s, 3C, *i*-CH), 144.2 (d, 6C, *o*-CH), 148.4 (s, 3C, *p*-CH), 212.6 (s, 1C, Ph_3C). **^{19}F -NMR** (300 K, THF-*d*₈, 282.40 MHz): δ = -6.0 (d, 2F, $[cis-PF_2(CN)_4]$, $^1J_{PF} = 731$ Hz). **^{31}P -NMR** (300 K, THF-*d*₈, 121.49 MHz): δ = -269.1 (t, 1P, $[cis-PF_2(CN)_4]$, $^1J_{PF} = 731$ Hz). **IR** (25 °C, ATR, 32 scans, cm^{-1}): 540 (s), 569 (s), 608 (s), 621 (s), 642 (s), 667 (s), 700 (s), 758 (s), 787 (s), 806 (m), 843 (m), 893 (w), 916 (w), 980 (s), 995 (s), 1101 (s), 1184 (s), 1230 (s), 1294 (s), 1354 (s),

1406 (w), 1448 (s), 1481 (m), 1580 (s), 2193 (w), 2201 (w), 3034 (w), 3063 (w), 3090 (w). **Raman** (25 °C, 12 mW, 20 scans, cm⁻¹): 131 (4), 194 (1), 234 (1), 282 (10), 322 (1), 402 (5), 464 (2), 568 (1), 606 (1), 620 (4), 707 (2), 767 (1), 838 (1), 916 (2), 996 (3), 1023 (2), 1165 (1), 1184 (3), 1293 (1), 1312 (1), 1355 (3), 1482 (1), 1580 (4), 1595 (3), 1619 (1), 2201 (1). Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **6a** könnten aus einer gesättigten Acetonitril-Lösung erhalten werden.

5.3.8 Darstellung von Kalium-trans-dicyanido(tetrafluorido)phosphat (**7b**)

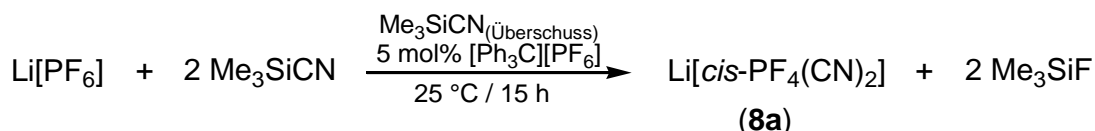


[Ph₃C][PF₆] (482 mg, 1.24 mmol) wird in CH₂Cl₂ (5 mL) gelöst und auf -40 °C gekühlt, bevor Me₃SiCN (1.23 g, 12.4 mmol) langsam mittels einer Spritze hinzuge tropft wird. Die entstehende farblose Lösung wird bei -30 °C für 30 min gerührt. Daraufhin wird KO^tBu (144 mg, 1.28 mmol), gelöst in THF (4 mL), hinzuge tropft. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum abdestilliert. Der verbleibende weiße Feststoff wird dreimal mit Benzol (je 8 mL) gewaschen. Dann wird der Rückstand in Wasser suspendiert und von den nicht löslichen Bestandteilen abgetrennt. Das Filtrat wird im Vakuum getrocknet. Abschließend wird der Feststoff in CH₃CN suspendiert, filtriert und im Vakuum bei 50 °C getrocknet, um 182 mg (74 %, 0.92 mmol) von K[PF₄(CN)₂] (**7**) zu erhalten. Nach ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Messungen besteht das Produkt zu 7 % aus K[*cis*-PF₄(CN)₂] (**7a**) und zu 93 % aus K[*trans*-PF₄(CN)₂] (**7b**).

Smp.: 230 °C. **T_{Zers.}:** 238 °C. **C/H/N-Analyse** % ber. (gef.) C₂F₄KN₂P 198.10 g mol⁻¹: C 12.13 (12.48); N 14.14 (13.20). **¹³C{¹H}-NMR** (300 K, d₆-DMSO, 75.47 MHz): δ = 124.3 (dquin, 2C, [trans-PF₄(CN)₂], ¹J_{CP} = 320 Hz, ²J_{CF} = 71 Hz). **¹⁹F-NMR** (300 K, d₆-DMSO, 282.40 MHz): δ = -52.5 (dt, 2F, [cis-PF₄(CN)₂], ¹J_{FP} = 767 Hz), -40.4 (dt, 2F, [cis-PF₄(CN)₂], ¹J_{FP} = 713 Hz), -30.4 (d, 2F, [trans-PF₄(CN)₂], ¹J_{FP} = 740 Hz). **³¹P-NMR** (300 K, d₆-DMSO, 121.49 MHz): δ = -168.9 (quin, 1P, [trans-PF₄(CN)₂], ¹J_{PF} = 740 Hz), -183.3 (quin, 1P, [cis-PF₄(CN)₂], ¹J_{PF} = 767 Hz). **IR** (25 °C, ATR, 64 scans, cm⁻¹): 548 (s), 598 (m), 696 (s), 785 (s), 797 (s), 864 (m), 2237 (w). **Raman** (25 °C, 3 mW, 5 scans, cm⁻¹): 200 (2), 214 (10), 241 (2),

244 (2), 430 (1), 461 (1), 508 (2), 584 (2), 677 (6), 693 (6), 2233 (7). Geeignete Kristalle von **7b** für die Einkristallstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten Acetonitril-Lösung erhalten.

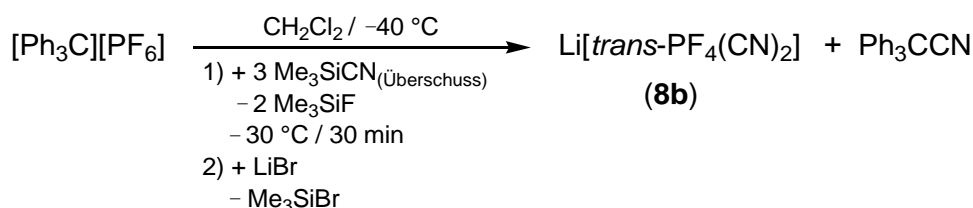
5.3.9 Darstellung von Lithium-cis-dicyanido(tetrafluorido)phosphat (**8a** · 2 CH₃CN)



Li[PF₆] (0.363 g, 2.38 mmol), [Ph₃C][PF₆] (5 mol%, 47 mg, 0.12 mmol) und Me₃SiCN (2.38 g, 24 mmol) werden für 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das überschüssige Me₃SiCN und entstandenes Me₃SiF im Vakuum entfernt. Der übrigbleibende weiße Feststoff wird in CH₃CN (1 ml) aufgenommen und durch tropfenweise Zugabe von Benzol (10 ml) ausgefällt. Nach dem Filtrieren und Trocknen des Produktes im Vakuum werden 496 mg (84 %, 2.00 mmol) **8** · 2 CH₃CN erhalten. Laut ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Messungen ist das Produkt ein Gemisch aus Li[*cis*-PF₄(CN)₂] (**8a**) und Li[*trans*-PF₄(CN)₂] (**8b**) mit einem Verhältnis von 96:4.

C/H/N-Analyse % ber. (gef.) C₆H₆F₄LiN₄P 248.05 g mol⁻¹: C 29.05 (29.09); H 2.44 (2.27); N 22.59 (21.68). **¹H-NMR** (300 K, d₆-DMSO, 300.13 MHz): δ = 2.04 (s, 6H, CH₃CN). **¹³C{¹H}-NMR** (300 K, d₆-DMSO, 75.47 MHz): δ = 1.2 (s, 2C, CH₃CN), 118.1 (s, 2C, CH₃CN), 127.7 (dddt, 2C, [*cis*-PF₄(CN)₂], ¹J_{CP} = 247 Hz, ²J_{CF} = 53 Hz, ²J_{CF} = 41 Hz, ²J_{CF} = 37 Hz). **¹⁹F-NMR** (300 K, D₂O, 282.40 MHz): δ = -53.7 (dt, 2F, [*cis*-PF₄(CN)₂], ¹J_{FP} = 765 Hz, ²J_{FF} = 45 Hz), -40.4 (dt, 2F, [*cis*-PF₄(CN)₂], ¹J_{FP} = 713 Hz, ²J_{FF} = 45 Hz), -30.8 (d, 4F, [*trans*-PF₄(CN)₂], ¹J_{FP} = 740 Hz). **³¹P-NMR** (300 K, d₆-DMSO, 121.50 MHz): δ = -183.1 (tt, 1P, [*cis*-PF₄(CN)₂], ¹J_{PF} = 765 Hz, ¹J_{PF} = 713 Hz). **IR** (25 °C, ATR, 32 scans, cm⁻¹): 550 (s), 567 (s), 656 (s), 719 (m), 791 (s), 814 (s), 935 (w), 1038 (w), 1375 (w), 1415 (w), 2237 (w), 2283 (m), 2312 (w), 2951 (w). **Raman** (25 °C, 3 mW, 4 scans, cm⁻¹): 367 (1), 387 (2), 514 (1), 549 (1), 563 (1), 658 (3), 830 (1), 932 (3), 1373 (3), 2235 (9), 2282 (8), 2312 (2), 2948 (10). Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **8a** · 2 CH₃CN wurden aus einer gesättigten Acetonitril-Lösung erhalten.

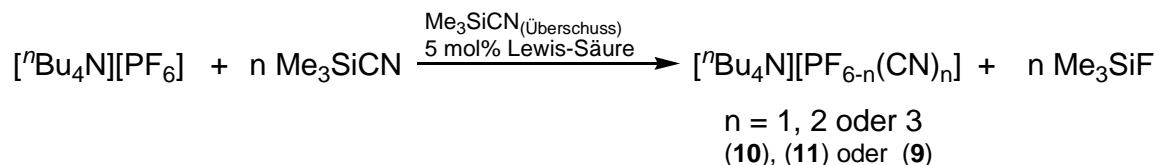
5.3.10 Darstellung von Lithium-trans-dicyanido(tetrafluorido)phosphat (**8b** · 2 CH₃CN)



Eine Lösung von [Ph₃C][PF₆] (945 mg, 2.43 mmol) in CH₂Cl₂ (8 mL) wird auf –40 °C gekühlt. Me₃SiCN (2.38 g, 24 mmol) wird mit einer Spritze tropfenweise hinzugegeben. Die resultierende farblose Lösung wird 30 min bei –30 °C gerührt. Dann wird eine Lösung von LiBr (211 mg, 2.43 mmol) in Et₂O (5 mL) zum Quenchen der Reaktion hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Der zurückbleibende weiße Feststoff wird dreimal mit Benzol (je 8 mL) gewaschen und anschließend in CH₃CN (1 mL) aufgenommen. Das Produkt wird durch tropfenweise Zugabe von Benzol (10 mL) ausgefällt und abfiltriert. Nach dem Trocknen im Vakuum erhält man 471 mg (78 %, 1.90 mmol) von **8** · 2 CH₃CN. Laut ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Messungen ist das Produkt ein Gemisch aus Li[*cis*-PF₄(CN)₂] (**8a**) und Li[*trans*-PF₄(CN)₂] (**8b**) mit einem Verhältnis von 7:93.

TGA/DSC (5 K min^{–1}): Δm = –33.3 % (–2 CH₃CN, 120 – 150 °C), Δm = –48.8 % (Zers., 260 °C). **C/H/N-Analyse** % ber. (gef) C₆H₆F₄LiN₄P 248.05 g mol^{–1}: C 29.05 (28.31); H 2.44 (2.34); N 22.59 (21.81). **¹³C{¹H}-NMR** (300 K, D₂O, 75.47 MHz): δ = 0.3 (s, 2C, CH₃CN), 118.7 (s, 2C, CH₃CN), 123.6 (dq₂, 2C, [*trans*-PF₄(CN)₂], ¹J_{CP} = 320 Hz, ²J_{CF} = 71 Hz). **¹⁹F-NMR** (300 K, D₂O, 282.40 MHz): δ = –53.7 (dt, 2F, [*cis*-PF₄(CN)₂], ¹J_{FP} = 767 Hz), –40.5 (dt, 2F, [*cis*-PF₄(CN)₂], ¹J_{FP} = 716 Hz), –30.8 (d, 4F, [*trans*-PF₄(CN)₂], ¹J_{FP} = 740 Hz, ²J_{FC} = 71 Hz). **³¹P-NMR** (300 K, D₂O, 121.49 MHz): δ = –170.9 (quin, 1P, [*trans*-PF₄(CN)₂], ¹J_{PF} = 740 Hz, ¹J_{PC} = 320 Hz). **IR** (25 °C, ATR, 32 scans, cm^{–1}): 550 (m), 600 (w), 700 (s), 721 (s), 766 (m), 787 (m), 843 (s), 935 (w), 1036 (w), 1373 (w), 1427 (w), 2281 (m), 2308 (w), 2947 (w), 3009 (w). **Raman** (25 °C, 23 mW, 4 scans, cm^{–1}): 207 (1), 219 (6), 387 (4), 506 (1), 692 (5), 930 (2), 1367 (2), 2246 (10), 2279 (4), 2307 (2), 2944 (8), 3006 (1). Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **8b** · 2 CH₃CN wurden aus einer gesättigten Acetonitril-Lösung erhalten.

5.3.11 Allgemeine Synthesevorschrift für die Tetra-*n*-butylammoniumcyanido(fluorido)-phosphate (**9**), (**10**) und (**11**)



Ein Äquivalent [${}^n\text{Bu}_4\text{N}$][PF₆] wird mit etwa 5 mol% einer Lewis-Säure in einen Schlenk- kolben gefüllt. Durch Zugabe von zehn Äquivalenten Me₃SiCN bildet sich, in Abhängigkeit von der Löslichkeit des Katalysators, eine Lösung oder Suspension. Insbesondere bei der Synthese des [${}^n\text{Bu}_4\text{N}$][PF₃(CN)₃] (**9**) kommt es relativ schnell zur Braunfärbung der Reaktionslösung. Die Reaktionslösung wird, wie in den folgenden Beispielen näher beschrieben, mehrere Stunden bei Raumtemperatur oder unter Rückfluss gerührt. Für die anschließende Aufarbeitung wird zunächst das restliche Me₃SiCN und entstandenes Me₃SiF im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird daraufhin in eine wässrige H₂O₂-Lösung gegeben und mehrere Stunden auf etwa 80 °C erwärmt, um die noch vorhandenen freien Cyanide zu zersetzen. Die nach dem Abkühlen gebildete Suspension wird filtriert und mehrmals mit Wasser gewaschen. Der Rückstand wird in CH₂Cl₂ aufgenommen mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und erneut filtriert. Das Lösungsmittel wird zunächst am Rotationsverdampfer abdestilliert und das Produkt anschließend im Vakuum (3·10⁻³ mbar) getrocknet. Bei den drei Verbindungen ([${}^n\text{Bu}_4\text{N}$][PF₃(CN)₃] (**9**), [${}^n\text{Bu}_4\text{N}$][PF₅(CN)] (**10**) und [${}^n\text{Bu}_4\text{N}$][PF₄(CN)₂] (**11**)) handelt es sich um weiße Feststoffe.

5.3.12 Darstellung von Tetra-*n*-butylammoniumtricyanido(trifluorido)phosphat (**9**)

Methode A – mit PCl₅ als Lewis-Säure

[${}^n\text{Bu}_4\text{N}$][PF₆] (1.00 g, 2.59 mmol), PCl₅ (5 mol%, 31 mg, 0.15 mmol) und Me₃SiCN (2.6 g, 25.6 mmol) werden bei Raumtemperatur für 19 h gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch, wie in der allgemeinen Synthesevorschrift beschrieben, aufgearbeitet, wobei 1.00 g (95 %, 2.45 mmol) von **9** in Form eines leicht gelblichen Pulver erhalten wird. Laut ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektroskopie handelt es sich bei dem Produkt um ein Isomerengemisch mit 78 % von [${}^n\text{Bu}_4\text{N}$][*mer*-PF₃(CN)₃] (**9a**) und 22 % von [${}^n\text{Bu}_4\text{N}$][*fac*-PF₃(CN)₃] (**9b**).

Smp.: 71 °C. **T_{Zers.}:** 316 °C. **C/H/N-Analyse** % ber. (gef.) C₁₉H₃₆F₃N₄P 408.48 g mol⁻¹: C 55.87 (55.65); H 8.88 (9.05); N 13.72 (13.60). **¹H-NMR** (300 K,

d_6 -DMSO, 300.13 MHz): δ = 0.94 (t, 12H, CH_3), 1.31 (m, 8H, CH_3-CH_2), 1.57 (m, 8H, NCH_2-CH_2), 3.16 (m, 8H, NCH_2). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (300 K, d_6 -DMSO, 75.47 MHz): δ = 13.4 (4C, s, CH_3), 19.2 (m, 4C, CH_2-CH_3), 23.0 (s, 4C, NCH_2-CH_2), 57.5 (m, 4C, NCH_2). ^{19}F -NMR (300 K, d_6 -DMSO, 282.40 MHz): δ = -40.5 (d, 3F, [*fac*- $PF_3(CN)_3$], $^1J_{FP}$ = 742 Hz), -39.9 (dd, 2F, [*mer*- $PF_3(CN)_3$], $^2J_{FF}$ = 35 Hz, $^1J_{PF}$ = 681 Hz), -8.7 (dt, 1F, [*mer*- $PF_3(CN)_3$], $^2J_{FF}$ = 35 Hz, $^1J_{FP}$ = 780 Hz). ^{31}P -NMR (300 K, d_6 -DMSO, 121.49 MHz): δ = -219.3 (q, 1P, [*fac*- $PF_3(CN)_3$], $^1J_{PF}$ = 739 Hz), -211.3 (dt, 1P, [*mer*- $PF_3(CN)_3$], $^1J_{PF}$ = 681 Hz, $^1J_{FP}$ = 780 Hz). IR (25 °C, ATR, 32 scans, cm^{-1}): 529 (m), 551 (s), 595 (m), 644 (m), 687 (s), 740 (m), 785 (s), 814 (m), 834 (s), 846 (m), 878 (m), 1006 (w), 1030 (w), 1068 (w), 1108 (w), 1152 (w), 1284 (w), 1348 (w), 1382 (m), 1463 (m), 1485 (m), 2197 (w), 2209 (w), 2879 (m), 2938 (m), 2967 (m). Raman (25 °C, 3 mW, 4 scans, cm^{-1}): 178 (2), 202 (4), 235 (1), 264 (2), 373 (1), 407 (1), 465 (1), 538 (1), 562 (1), 604 (1), 653 (4), 799 (1), 885 (2), 918 (2), 1015 (1), 1063 (2), 1117 (1), 1141 (1), 1159 (1), 1328 (2), 1458 (3), 1468 (3), 1489 (1), 2205 (3), 2215 (10), 2755 (1), 2886 (7), 2934 (6), 2951 (8), 2983 (5).

Methode B – mit $[Ph_3C][PF_6]$ als Lewis-Säure

$[^nBu_4N][PF_6]$ (283 mg, 0.73 mmol), $[Ph_3C][PF_6]$ (2 mol%, 5.7 mg, 0.015 mmol) und Me_3SiCN (725 mg, 7.3 mmol) werden bei Raumtemperatur für 2 h gerührt. Daraufhin wird das Reaktionsgemisch aufgearbeitet. Abschließend wird das Produkt dreimal mit Et_2O (je 5 mL) gewaschen und im Vakuum bei 50 °C getrocknet. Die Ausbeute an **9** beträgt 248 mg (83 %, 0.61 mmol). Nach ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Messungen besteht das Produkt zu 93 % aus **9a** und zu 7 % aus **9b**.

Methode C – mit $B(C_6F_5)_3$ als Lewis-Säure

$[^nBu_4N][PF_6]$ (0.34 g, 0.88 mmol), $B(C_6F_5)_3$ (1 mol%, 9 mg, 0.02 mmol) und Me_3SiCN (873 mg, 8.8 mmol) werden bei Raumtemperatur für 80 h gerührt. Nach der Aufarbeitung werden 334 mg (93 %, 0.82 mmol) von **9** erhalten. Das Produkt ist ein Gemisch aus beiden Isomeren mit einem Verhältnis von **9a:9b** mit 95:5.

Methode D – mit BCl_3 als Lewis-Säure

$[^nBu_4N][PF_6]$ (1.02 g, 2.64 mmol), 5 mol% 1M $BCl_3 \cdot n$ -Hexan (0.14 mL, 0.14 mmol) und Me_3SiCN (2.6 g, 26.4 mmol) werden bei Raumtemperatur für 68 h gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch, wie in der allgemeinen Synthesevorschrift beschrieben,

aufgearbeitet, wobei 943 mg (88 %, 2.31 mmol) von **9** in Form eines leicht gelblichen Pulver erhalten werden.

Methode E – mit TiCl₄ als Lewis-Säure

[ⁿBu₄N][PF₆] (1.01 g, 2.61 mmol), TiCl₄ (7 mol%, 35 mg, 0.18 mmol) und Me₃SiCN (2.59 g, 26.1 mmol) werden bei Raumtemperatur für 6 h gerührt. Abschließend wird das Reaktionsgemisch aufgearbeitet, um 923 mg (87 %, 2.26 mmol) von **9** zu erhalten.

Tabelle 36: Übersicht der Reaktionsparameter für die Synthese von [ⁿBu₄N][PF₃(CN)₃] (**9**) ausgehend von [ⁿBu₄N][PF₆], Me₃SiCN (zehn Äq.) und einer Lewis-Säure.

| Lewis-Säure | T (°C) | Zeit (h) | η (%) | Anteil von 9a (%) | Anteil von 9b (%) | NMR-Ausbeute (%) ^[a] |
|---|-----------|-------------|----------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------------|
| 5 mol% PCl ₅ | 25 | 19 | 95 | 79 | 21 | 99 |
| 2 mol% [Ph ₃ C][PF ₆] | 25 | 2 | 83 | 93 | 7 | 99 |
| 1 mol% B(C ₆ F ₅) ₃ | 25 | 80 | 93 | 95 | 5 | 99 |
| 5 mol% 1 M BCl ₃ · <i>n</i> -Hexan | 25 | 68 | 85 | 70 | 30 | 97 |
| 7 mol% TiCl ₄ | 25 | 6 | 87 | 86 | 14 | 99 |
| 5 mol% GaCl ₃ | 25 | 2 | [b] | 70 | 30 | 97 |
| 12 mol% SbF ₅ | 25 | 1 | [b] | 82 | 18 | 97 |
| 5 mol% NbCl ₅ | 120 | 6 | [b] | 54 | 46 | 98 |
| 5 mol% P(CN) ₃ | 120 | 5 | [b] | 48 | 52 | 99 |

[a] Die NMR-Ausbeute entspricht dem Anteil an **9** in Bezug auf alle vorhandenen Phosphor-Spezies, der über ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektren bestimmt wurde. [b] Nicht isoliert.

Methode F – ausgehend von [Ph₃C][PF₆]

Zu einer Lösung von [Ph₃C][PF₆] (1.90 g, 4.89 mmol) in CH₃CN (60 mL) wird Me₃SiCN (4.9 g, 49 mmol) tropfenweise hinzugegeben. Die leicht gelbliche Lösung wird für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wird die Reaktion durch Zugabe von [ⁿBu₄N]Cl (1.36 g, 4.89 mmol) gelöst in CH₂Cl₂ (10 mL) gequench und für weitere 10 min gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand in wässriger H₂O₂-Lösung (5 mL, 50 mmol, 30 wt%) und Wasser (dest., 10 mL) aufgenommen. Die Suspension wird bei 70 °C für 4 h gerührt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert. Der Feststoff wird sechsmal mit warmen *n*-Hexan (10 mL) gewaschen. Der Rückstand wird in CH₂Cl₂ aufgenommen, über Na₂SO₄ getrocknet und filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der erhaltene Feststoff bei 50 °C weiterhin im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute an **9** beträgt 1.38 g (69 %, 3.37 mmol). NMR-, IR- und Raman-Daten stimmen mit denen aus Methode A überein.

5.3.13 Darstellung von Tetra-*n*-butylammoniummonocyanido(pentafluorido)phosphat (**10**)

Methode A - ohne Lewis-Säure

[ⁿBu₄N][PF₆] (446 mg, 1.15 mmol) und Me₃SiCN (1.14 g, 11.5 mmol) werden für 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Abschließend wird das Reaktionsgemisch, wie in der allgemeinen Versuchsanleitung beschrieben, aufgearbeitet. Nach dem Trocknen im Vakuum werden 418 mg (92 %, 1.06 mmol) von [ⁿBu₄N][PF₅(CN)] (**10**) als weißer Feststoff erhalten.

Smp.: 166 °C. **T_{Zers.}:** 319 °C. **C/H/N-Analyse** % ber. (gef.) C₁₇H₃₆F₅N₂P 384.45 g mol⁻¹: C 51.76 (51.56); H 9.20 (9.16); N 7.10 (7.10). **¹H-NMR** (300 K, d₆-DMSO, 300.13 MHz): δ = 0.94 (t, 12H, CH₃), 1.31 (m, 8H, CH₃-CH₂), 1.57 (m, 8H., NCH₂-CH₂), 3.16 (m, 8H, NCH₂). **¹³C{¹H}-NMR** (300 K, d₆-DMSO, 75.47 MHz): δ = 13.4 (s, 4C, CH₃), 19.2 (m, 4C, CH₂-CH₃), 23.0 (s, 4C, NCH₂-CH₂), 57.5 (m, 4C, NCH₂). **¹⁹F-NMR** (300 K, d₆-DMSO, 282.40 MHz): δ = -75.1 (dquin, 1F, [PF₅(CN)]), ¹J_{FP} = 762 Hz, ²J_{FF} = 56 Hz), -47.1 (dd, 4F, [PF₅(CN)]), ¹J_{FP} = 740 Hz, ²J_{FF} = 56 Hz). **³¹P-NMR** (300 K, d₆-DMSO, 121.49 MHz): δ = -158.4 (dquin, 1P, PF₅(CN), ¹J_{PF} = 740 Hz, ¹J_{PF} = 762 Hz). **IR** (25 °C, ATR, 32 scans, cm⁻¹): 552 (s), 557 (s), 586 (w), 652 (w), 692 (m), 737 (m), 812 (s), 827 (s), 883 (w), 926 (w), 1034 (w), 1066 (w), 1111 (w), 1167 (w), 1242 (w), 1321 (w), 1348 (w), 1385 (w), 1473 (m), 2212 (w), 2879 (m), 2937 (m), 2966 (m). **Raman** (25 °C, 6 mW, 4 scans, cm⁻¹): 270 (3), 353 (1), 437 (2), 561 (1), 578 (1), 607 (1), 889 (2), 913 (2), 934 (1), 1040 (1), 1044 (1), 1066 (2), 1075 (2), 1118 (3), 1161 (1), 1329 (2), 1366 (1), 1458 (4), 1469 (3), 2222 (3), 2753 (1), 2883 (8), 2945 (10), 2981 (6).

Methode B - mit AgCN als Lewis-Säure

[ⁿBu₄N][PF₆] (1.10 g, 2.84 mmol), AgCN (6 mol%, 23 mg, 0.17 mmol) und Me₃SiCN (3.6 mL, 2.8 g, 28 mmol) werden bei Raumtemperatur für 21 h gerührt. Nach der Aufarbeitung und Trocknung des Produktes im Vakuum werden 1.03 g (92 %, 2.60 mmol) von **10** in Form eines weißen Pulvers erhalten.

Methode C - mit SbF₃ als Lewis-Säure

[ⁿBu₄N][PF₆] (993 mg, 2.56 mmol), SbF₃ (5 mol%, 25 mg, 0.14 mmol) und Me₃SiCN (3.2 mL, 2.5 g, 25 mmol) werden bei Raumtemperatur für 120 h gerührt. Nach anschließender Aufarbeitung des Reaktionsgemisches werden 923 mg (91 %, 2.34 mmol) an **10** erhalten.

Tabelle 37: Übersicht der Reaktionsparameter für die Synthese von [ⁿBu₄N][PF₅(CN)] (**10**) ausgehend von [ⁿBu₄N][PF₆], Me₃SiCN (zehn Äq.) und einer Lewis-Säure.

| Lewis-Säure | T (°C) | t (h) | η (%) | NMR-Ausbeute (%) ^[a] |
|--------------------------|--------|-------|-------|---------------------------------|
| ohne | 25 | 20 | 92 | 99 |
| 6 mol% AgCN | 25 | 21 | 92 | 99 |
| 5 mol% SbF ₃ | 25 | 120 | 91 | > 99 |
| 5 mol% CrCl ₃ | 25 | 54 | [b] | > 99 |
| 5 mol% MnCl ₂ | 25 | 120 | [b] | > 99 |

[a] Die NMR-Ausbeute entspricht dem Anteil an **10** in Bezug auf alle vorhandenen Phosphor-Spezies, der über ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektren bestimmt wurde. [b] Nicht isoliert.

5.3.14 Darstellung von Tetra-*n*-butylammoniumdicyanido(tetrafluorido)phosphat (**11**)

Methode A – mit [(CH₃)₃SiFSi(CH₃)₃][B(C₆F₅)₄] als Lewis-Säure

[ⁿBu₄N][PF₆] (216 mg, 0.56 mmol), [(CH₃)₃SiFSi(CH₃)₃][B(C₆F₅)₄] (1 mol%, 5 mg, 5.9 μmol) und Me₃SiCN (0.7 mL, 556 mg, 5.6 mmol) werden bei Raumtemperatur 22 h gerührt. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Me₃SiCN und entstandenen Me₃SiF im Vakuum wird der zurückbleibende Feststoff zweimal mit *n*-Hexan (je 5 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum werden 213 mg (94 %, 0.53 mmol) von **11** erhalten. Nach ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Messungen handelt es sich bei dem Produkt zu 91 % um [ⁿBu₄N][*cis*-PF₄(CN)₂] (**11a**) und 9 % um [ⁿBu₄N][*trans*-PF₄(CN)₂] (**11b**).

Smp.: 95 °C. **T_{Zers.}:** 305 °C. **C/H/N-Analyse** % ber. (gef.) C₁₈H₃₆F₄N₃P 401.47 g mol⁻¹: C 53.85 (53.83); H 9.04 (9.38); N 10.47 (10.56). **¹H-NMR** (300 K, CD₃CN, 300.13 MHz): δ = 0.97 (t, 12H, CH₃), 1.35 (m, 8H, CH₃–CH₂), 1.60 (m, 8H, NCH₂–CH₂), 3.08 (m, 8H, NCH₂). **¹³C{¹H}-NMR** (300 K, CD₂Cl₂, 75.47 MHz): δ = 13.8 (s, 4C, CH₃), 20.1 (s, 4C, CH₃–CH₂), 24.3 (s, 4C, NCH₂–CH₂), 59.4 (s, 4C, NCH₂). **¹⁹F-NMR** (300 K, CD₃CN, 282.40 MHz): δ = –54.3 (dt, 2F, [*cis*-PF₄(CN)₂], ¹J_{FP} = 764 Hz, ²J_{FF} = 43 Hz), –41.3 (dt, 2F, [*cis*-PF₄(CN)₂], ¹J_{FP} = 710 Hz, ²J_{FF} = 43 Hz), –31.5 (d, 4F, [*trans*-PF₄(CN)₂], ¹J_{FP} = 739 Hz). **³¹P-NMR** (300 K, CD₃CN, 121.49 MHz): δ = –183.1 (tt, 1P, [*cis*-PF₄(CN)₂], ¹J_{PF} = 767 Hz, ¹J_{PF} = 713 Hz), –170.1 (quin, 1P, [*trans*-PF₄(CN)₂], ¹J_{PF} = 740 Hz). **IR** (25 °C, ATR, 32 scans, cm⁻¹): 550 (s), 559 (s), 650 (m), 716 (s), 737 (m), 785 (s), 812 (s), 827 (s), 881 (w), 926 (w), 984 (w), 1036 (w), 1066 (w), 1111 (w), 1171 (w), 1242 (w), 1319 (w), 1348 (w), 1359 (w), 1383 (w), 1473 (m), 2204 (m), 2877 (m), 2937 (m), 2964 (m). **Raman** (25 °C, 6 mW, 8 scans, cm⁻¹): 257 (1), 413 (1), 438 (1), 647 (1), 876 (1), 899 (1), 922 (1), 1053 (1), 1106 (1), 1317 (1), 1446 (2), 2205 (5),

2873 (8), 2935 (10), 2970 (7). Für die Röntgenkristall-strukturanalyse geeignete Kristalle von **11a** konnten aus einer gesättigten Ethanol-Lösung erhalten werden.

Methode B – mit NbCl₅ als Lewis-Säure

[ⁿBu₄N][PF₆] (996 mg, 2.57 mmol), NbCl₅ (5 mol%, 35 mg, 0.13 mmol) und Me₃SiCN (3.2 mL, 2.5 g, 25 mmol) werden bei Raumtemperatur für 2 h gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch, wie in der allgemeinen Versuchsbeschreibung beschrieben, aufgearbeitet, wobei 923 mg (89 %, 2.30 mmol) von **11** in Form eines weißen Pulvers erhalten werden. Nach ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Messungen handelt es sich bei dem Produkt zu 80 % um **11a** und zu 20 % um **11b**.

Methode C – mit P(CN)₃ als Lewis-Säure

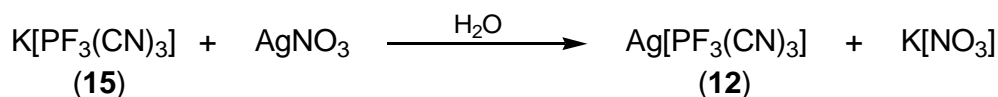
[ⁿBu₄N][PF₆] (1.10 g, 2.83 mmol), P(CN)₃ (5 mol%, 16 mg, 0.15 mmol) und Me₃SiCN (3.6 mL, 2.81 g, 28 mmol) werden bei Raumtemperatur für 140 h gerührt. Nach anschließender Aufarbeitung werden 1.03 g (91 %, 2.57 mmol) an **11** isoliert. Nach ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Messungen handelt es sich bei dem Produkt zu 80 % um **11a** und zu 20 % um **11b**.

Tabelle 38. Übersicht der Reaktionsparameter für die Synthese von [ⁿBu₄N][PF₄(CN)₂] (**11**) ausgehend von [ⁿBu₄N][PF₆], Me₃SiCN (zehn Äq.) und einer Lewis-Säure.

| Lewis-Säure | T (°C) | t (h) | η (%) | Anteil von 11a (%) | Anteil von 11b (%) | NMR-Ausbeute (%) ^[a] |
|--|-----------|----------|----------|-----------------------|-----------------------|------------------------------------|
| [(CH ₃) ₃ SiFSi(CH ₃) ₃] ⁺ | 25 | 22 | 91 | 91 | 9 | > 99 |
| NbCl ₅ | 25 | 2 | 89 | 80 | 20 | 99 |
| P(CN) ₃ | 25 | 140 | 91 | 80 | 20 | > 99 |
| SiCl ₄ | 25 | 135 | [b] | 93 | 7 | 100 |
| FeCl ₃ | 120 | 28 | [b] | 79 | 21 | 98 |

[a] Die NMR-Ausbeute entspricht dem Anteil an **11** in Bezug auf alle vorhandenen Phosphor-Spezies, der über ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektren bestimmt wurde. [b] Nicht isoliert.

5.3.15 Darstellung von Silbertricyanido(trifluorido)phosphat (**12**)



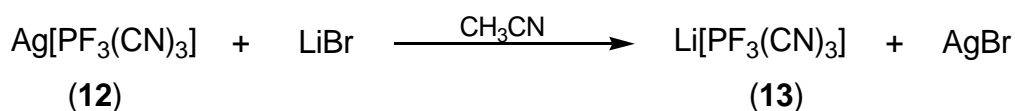
Zu einer Lösung von K[PF₃(CN)₃] (**15**) (858 mg, 4.18 mmol) in Wasser (dest., 15 mL) wird unter Rühren tropfenweise eine wässrige AgNO₃-Lösung (730 mg, 4.30 mmol, 10 mL dest., Wasser) hinzugegeben. Sofort fällt ein weißer Niederschlag aus. Man lässt die Reaktionslösung weitere 30 min rühren. Daraufhin wird der entstandene Niederschlag abfiltriert und dreimal mit Wasser (je 15 ml) gewaschen. Nach längerem Trocknen im

Vakuum bei 60 °C werden 703 mg (2.57 mmol, 63 %) von $\text{Ag}[\text{PF}_3(\text{CN})_3]$ (**12**) erhalten. Das Produkt ist laut ^{19}F - und ^{31}P -NMR ein Gemisch aus beiden Isomeren mit 97 % $\text{Ag}[\text{mer-PF}_3(\text{CN})_3]$ (**12a**) und 3 % $\text{Ag}[\text{fac-PF}_3(\text{CN})_3]$ (**12b**).

Smp.: 227 °C (Zers.). **C/H/N-Analyse** % ber. (gef.) $\text{C}_3\text{AgPF}_3\text{N}_3$ 273.89 g mol^{-1} : C 13.16 (13.15); N 15.34 (14.68). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (300 K, CD_3CN , 62.90 MHz): $\delta = 126.1$ (ddt, $[\text{mer-PF}_3(\text{CN})_3]$, 2C, $^2J_{\text{CF}} = 53$ Hz, $^2J_{\text{CF}} = 80$ Hz, $^1J_{\text{CP}} = 260$ Hz), 129.8 (ddt, $[\text{mer-PF}_3(\text{CN})_3]$, 1C, $^2J_{\text{CF}} = 19$ Hz, $^2J_{\text{CF}} = 35$ Hz, $^1J_{\text{CP}} = 180$ Hz). ^{19}F -NMR (300 K, CD_3CN , 282.40 MHz): $\delta = -10.0$ (dt, 1F, $[\text{mer-PF}_3(\text{CN})_3]$, $^1J_{\text{FP}} = 779$ Hz), $^2J_{\text{FF}} = 34$ Hz), -40.01 (dd, 2F, $[\text{mer-PF}_3(\text{CN})_3]$, $^1J_{\text{FP}} = 680$ Hz), $^2J_{\text{FF}} = 34$ Hz), -41.7 (d, 3F, $[\text{fac-PF}_3(\text{CN})_3]$, $^1J_{\text{FP}} = 741$ Hz). ^{31}P -NMR (300 K, CD_3CN , 121.49 MHz): $\delta = -210.6$ (dt, 1P, $[\text{mer-PF}_3(\text{CN})_3]$, $^1J_{\text{PF}} = 682$ Hz, $^1J_{\text{PF}} = 780$ Hz, $^1J_{\text{PC}} = 260$ Hz, $^1J_{\text{PC}} = 179$ Hz), 225.1 (q, 1P, $[\text{fac-PF}_3(\text{CN})_3]$, $^1J_{\text{PF}} = 740$ Hz). **IR** (25 °C, ATR, 32 scans, cm^{-1}): 550 (s), 657 (s), 682 (s), 800 (s), 854 (m), 2234 (w), 2249 (w). **Raman** (25 °C, 12 mW, 5 scans, cm^{-1}): 217 (3), 233 (1), 372 (1), 398 (1), 434 (1), 480 (2), 501 (1), 525 (3), 548 (1), 658 (6), 791 (1), 2238 (10), 2249 (7).

5.3.16 Darstellung von Lithiumtricyanido(trifluorido)phosphat (**13**)

Methode A

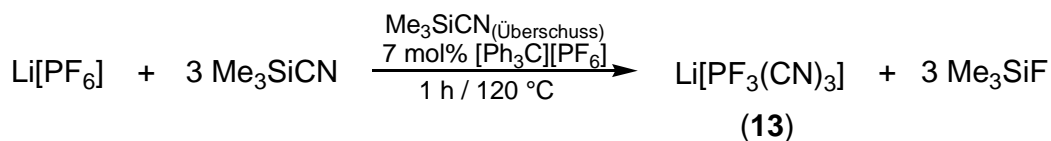


Zu einer Lösung von **12** (0.316 g, 1.15 mmol) in CH_3CN (10 mL) wird unter Rühren tropfenweise eine wässrige LiBr-Lösung (0.103 g, 1.15 mmol, dest., 10 mL) gegeben. Sofort fällt ein gelblicher Niederschlag aus. Nach 30 min Rühren wird das entstandene AgBr abfiltriert. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wird in H_2O (dest., 10 mL) gelöst und filtriert. Nach längerem Trocknen des Produktes im Vakuum und Rekristallisation aus CH_3CN / Benzol werden 263 mg (89 %, 1.03 mmol) von $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CN})_3] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (**13** · 2 CH_3CN) erhalten. Das Produkt ist laut ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Messungen ein Gemisch aus 94 % $\text{Li}[\text{mer-PF}_3(\text{CN})_3]$ (**13a**) und 6 % $\text{Li}[\text{fac-PF}_3(\text{CN})_3]$ (**13b**).

C/H/N-Analyse % ber. (gef.) $\text{C}_7\text{H}_6\text{F}_3\text{LiN}_3\text{P}$ 255.07 g mol^{-1} : C 32.96 (33.06); H 2.37 (2.57); N 27.46 (26.97). ^1H -NMR (300 K, D_2O , 250.13 MHz): $\delta = 2.07$ (s, 6H,

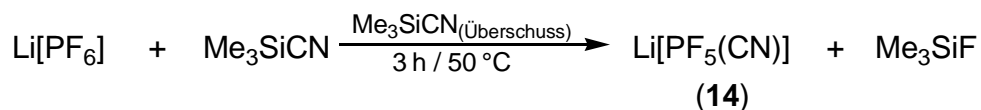
CH₃CN). ¹³C{¹H}-NMR (300 K, CD₃CN, 62.89 MHz): δ = 126.5 (ddt, 2C, [mer-PF₃(CN)₃], ¹J_{CP} = 261 Hz, ²J_{CF} = 80 Hz, ²J_{CF} = 53 Hz), 129.6 (ddt, 1C, [mer-PF₃(CN)₃], ¹J_{CP} = 180 Hz, ²J_{CF} = 34 Hz, ²J_{CF} = 19 Hz). ¹⁹F-NMR (300 K, CD₃CN, 282.40 MHz): δ = -41.7 (d, 3F, [fac-PF₃(CN)₃], ¹J_{FP} = 740 Hz), -40.0 (dd, 2F, [mer-PF₃(CN)₃], ¹J_{FP} = 680 Hz, ²J_{FF} = 34 Hz), -9.99 (dt, 1F, [mer-PF₃(CN)₃], ¹J_{FP} = 779 Hz, ²J_{FF} = 34 Hz). ³¹P-NMR (300 K, D₂O, 121.50 MHz): δ = -210.4 (dt, 1P, [mer-PF₃(CN)₃], ¹J_{PF} = 783 Hz, ¹J_{PF} = 687 Hz, ¹J_{PC} = 260 Hz). IR (25 °C, ATR, 32 scans, cm⁻¹): 528 (m), 557 (m), 656 (s), 681 (s), 700 (s), 798 (s), 852 (s), 933 (w), 1038 (w), 1373 (w) 1412 (w), 1443 (w), 2247 (w), 2280 (w), 2308 (w), 2949 (w), 3012 (w). Raman (25 °C, 12 mW, 5 scans, cm⁻¹): 215 (4), 232 (1), 387 (1), 507 (1), 528 (1), 554 (1), 655 (3), 805 (1), 932 (1), 1371 (1), 2244 (10), 2279 (2), 2309 (1), 2948 (4). Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **13a** · 2 CH₃CN wurden durch Dampfdiffusion aus Benzol / CH₃CN erhalten.

Methode B



Li[PF₆] (608 mg, 4.00 mmol), [Ph₃C][PF₆] (7 mol%, 109 mg, 0.28 mmol) und Me₃SiCN (3.97 g, 40.0 mmol) werden eine Stunde unter Rückflusstemperatur gerührt. Anschließend werden überschüssiges Me₃SiCN und gebildetes Me₃SiF im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in CH₃CN (1 mL) gelöst und durch langsame Zugabe von Benzol (10 mL) wieder ausgefällt. Nach dem Filtrieren und Trocknen des Produktes im Vakuum werden 840 mg (82 %, 3.28 mmol) von Li[PF₃(CN)₃] · 2 CH₃CN (**13** · 2 CH₃CN) erhalten. Laut ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektroskopie handelt es sich bei dem Produkt zu 91 % um das mer-Isomer (**13a**) und zu 9 % um das fac-Isomer (**13b**).

5.3.17 Darstellung von Lithiummonocyanido(pentafluorido)phosphat (**14**)

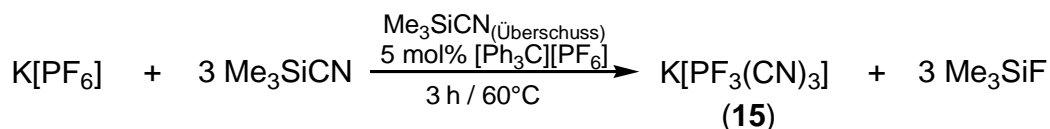


Li[PF₆] (1.00 g, 6.58 mmol) und Me₃SiCN (6.55 g, 66 mmol) werden bei 50 °C für 3 h gerührt. Daraufhin wird das überschüssige Me₃SiCN und entstandenes Me₃SiF im Vakuum

entfernt. Nach dem Trocknen des zurückgebliebenen Feststoffs bei 120 °C im Vakuum werden 952 mg (91 %, 5.99 mmol) von Li[PF₅(CN)] (**14**) erhalten.

C/H/N-Analyse: % ber. (gef.) CF₅LiNP 158.92 g mol⁻¹: C 7.56 (7.51); H 0.00 (0.27); N 8.81 (8.34). **¹³C-NMR** (300 K, d₆-DMSO, 75.47 MHz): δ = 127.6 (dquin, 1C, PF₅(CN), ¹J_{CP} = 324 Hz, ²J_{CF} = 78 Hz). **¹⁹F-NMR** (300 K, d₆-DMSO, 282.40 MHz): δ = -75.1 (dquin, 1F, PF₅(CN), ¹J_{FP} = 765 Hz, ²J_{FF} = 57 Hz), -40.4 (dd, 4F, PF₅(CN), ¹J_{FP} = 737 Hz, ²J_{FF} = 57 Hz). **³¹P-NMR** (300 K, d₆-DMSO, 121.49 MHz): δ = -157.8 (dquin, 1P, PF₅(CN), ¹J_{PP} = 763 Hz, ¹J_{PF} = 737 Hz). Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **14** · 3 THF konnten aus einer gesättigten THF-Lösung erhalten werden.

5.3.18 Darstellung von Kaliumtricyanido(trifluorido)phosphat (**15**)

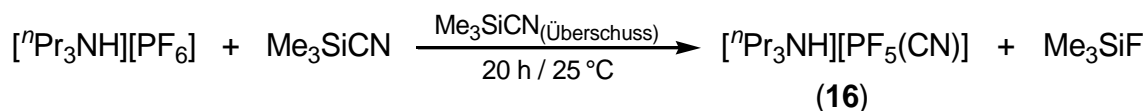


K[PF₆] (2.0 g, 10.87 mmol), [Ph₃C][PF₆] (5 mol%, 0.21 g, 0.54 mmol) und Me₃SiCN (8.63 g, 87 mmol) werden bei 60 °C für 3 h gerührt. Danach werden überschüssiges Me₃SiCN und Me₃SiF im Vakuum entfernt und der verbleibende bräunliche Rückstand in Wasser (dest., 20 mL) und wässriger H₂O₂-Lösung (8 mL, 80 mmol, 30 wt%) aufgenommen. Die Suspension wird bei 70 °C für 1 h gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum eingedunstet und getrocknet. Daraufhin wird das Rohprodukt dreimal mit Benzol gewaschen und in CH₃CN suspendiert. Nach anschließendem Filtrieren und Trocknen im Vakuum werden 1.81 g (81 %, 8.82 mmol) von K[PF₃(CN)₃] (**15**) erhalten. Das Produkt besteht laut ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Messungen aus 89 % K[*mer*-PF₃(CN)₃] (**15a**) und 11 % K[*fac*-PF₃(CN)₃] (**15b**).

Smp.: 164 °C (Zers.). **C/H/N-Analyse** % ber. (gef.) C₃F₃KN₃P 205.12 g mol⁻¹: C 17.57 (17.34); N 20.49 (20.96). **¹³C-NMR** (300 K, D₂O, 62.86 MHz): δ = 124.9 (ddt, 2C, [*mer*-PF₃(CN)₃], ¹J_{CP} = 262 Hz, ²J_{CF} = 80 Hz, ²J_{CF} = 54 Hz), 127.9 (ddt, 1C, [*mer*-PF₃(CN)₃], ¹J_{CP} = 183 Hz, ²J_{CF} = 36 Hz, ²J_{CF} = 19 Hz). **¹⁹F-NMR** (300 K, D₂O, 282.40 MHz): δ = -40.6 (d, 3F, [*fac*-PF₃(CN)₃], ¹J_{FP} = 748 Hz), -39.6 (dd, 2F, [*mer*-PF₃(CN)₃], ¹J_{FP} = 681 Hz, ²J_{FF} = 35 Hz), -8.8 (dt, 1F, [*mer*-PF₃(CN)₃], ¹J_{FP} = 782 Hz, ²J_{FF} = 35 Hz). **³¹P-NMR** (300 K, D₂O, 121.49 MHz): δ = -210.7 (dt, 1P, [*mer*-PF₃(CN)₃], ¹J_{PP} = 683 Hz, ¹J_{PF} = 780 Hz), -224.8 (q, 1P, [*fac*-PF₃(CN)₃], ¹J_{PF} = 744 Hz). **IR** (25 °C,

ATR, 32 scans, cm^{-1}): 528 (m), 555 (s), 600 (w), 638 (s), 648 (s), 687 (s), 793 (s), 845 (m), 2216 (w), 2227 (w). **Raman** (25 °C, 12 mW, 5 scans, cm^{-1}): 185 (2), 205 (10), 232 (1), 397 (1), 413 (2), 456 (1), 503 (1), 531 (3), 553 (1), 558 (1), 644 (8), 2212 (3), 2226 (9). Geeignete Kristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse von **15a** wurden aus einer gesättigten Acetonitril-Lösung erhalten.

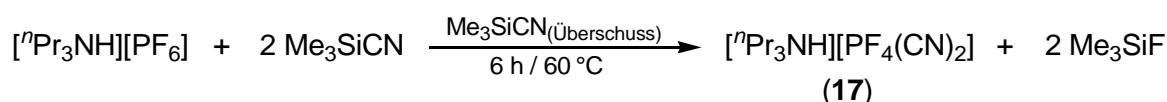
5.3.19 Darstellung von Tri-*n*-propylammoniummonocyanido(pentafluorido)phosphat (**16**)



$[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NH}][\text{PF}_6]$ (1.65 g, 5.70 mmol) und Me_3SiCN (5.65 g, 57 mmol) werden bei Raumtemperatur für 20 h gerührt. Daraufhin werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum abdestilliert. Der zurückbleibende weiße Feststoff wird in Wasser (20 mL) und wässriger H_2O_2 -Lösung (7 mL, 30 wt%) suspendiert und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wird das Produkt mittels CH_2Cl_2 zweimal extrahiert (je 40 mL). Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und filtriert. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der erhaltene weiße Feststoff wird mehrere Stunden bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute an **16** beträgt 1.57 g (93 %, 5.30 mmol).

Smp.: 164 °C. **T_{Zers.}:** 210 °C. **C/H/N Analyse** % ber. (gef.) $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{F}_5\text{N}_2\text{P}$ 296.26 g mol^{-1} : C 40.54 (40.31); H 7.48 (7.66); N 9.46 (9.90). **$^1\text{H-NMR}$** (300 K, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): δ = 1.02 (t, 9H, CH_3), 1.75 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 3.04 (m, 6H, NCH_2), 6.85 (br, 1H, NH). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (300 K, CD_2Cl_2 , 75.47 MHz): δ = 11.1 (3C, s, CH_3), 17.9 (s, 3C, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 55.9 (s, 3C, NCH_2), 127.7 (dquin, 1C, $\text{PF}_5(\text{CN})$), $^1J_{\text{CP}} = 321 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{CF}} = 78 \text{ Hz}$). **$^{19}\text{F-NMR}$** (300 K, CD_2Cl_2 , 282.40 MHz): δ = -78.1 (dquin, 1F, $^1J_{\text{FP}} = 764 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{FF}} = 57 \text{ Hz}$), -48.4 (dd, 4F, $^1J_{\text{FP}} = 742 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{FF}} = 57 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{FC}} = 78 \text{ Hz}$). **$^{31}\text{P-NMR}$** (300 K, CD_2Cl_2 , 121.49 MHz): δ = -157.8 (dquin, 1P, $^1J_{\text{PF}} = 742 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{PP}} = 765 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{PC}} = 321 \text{ Hz}$). **IR** (25 °C, ATR, 64 scans, cm^{-1}): 552 (s), 694 (m), 754 (s), 810 (s), 984 (w), 1043 (w), 1093 (w), 1242 (w), 1263 (w), 1385 (w), 1412 (w), 1462 (w), 1475 (w), 2212 (w), 2885 (w), 2945 (w), 2978 (w), 3115 (w), 3228 (w). **Raman** (25 °C, 12 mW, 5 scans, cm^{-1}): 308 (5), 347 (2), 430 (2), 553 (1), 654 (1), 694 (5), 822 (2), 877 (1), 919 (2), 1039 (5), 1091 (1), 1110 (1), 1154 (1), 1314 (1), 1332 (2), 1453 (5), 1464 (4), 2214 (4), 2746 (1), 2886 (10), 2913 (5), 2946 (10), 2983 (9).

5.3.20 Darstellung von Tri-*n*-propylammoniumdicyanido(tetrafluorido)phosphat (**17**)

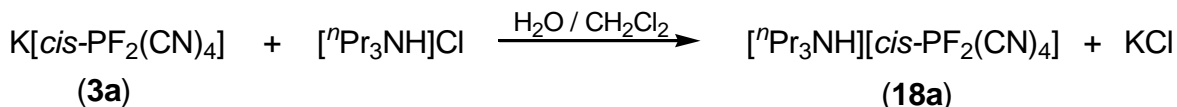


$[{}^n\text{Pr}_3\text{NH}][\text{PF}_6]$ (1.84 g, 6.36 mmol) und Me_3SiCN (6.3 g, 64 mmol) werden bei 60°C für 6 h gerührt. Nach dem Abdestillieren aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird das zurückbleibende hellgelbe Öl in Wasser (20 mL) und wässriger H_2O_2 -Lösung (8 mL, 30 wt%) aufgenommen und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Das Produkt wird zweimal mittels CH_2Cl_2 (je 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet und filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen des Produktes im Vakuum werden 1.66 g (86 %, 5.47 mmol) von $[{}^n\text{Pr}_3\text{NH}][\text{PF}_4(\text{CN})_2]$ (**17**) als farbloses Öl erhalten. ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Messungen zeigen ein Produktgemisch bestehend aus 87 % von $[{}^n\text{Pr}_3\text{NH}][\text{cis-PF}_4(\text{CN})_2]$ (**17a**) und 13 % von $[{}^n\text{Pr}_3\text{NH}][\text{trans-PF}_4(\text{CN})_2]$ (**17b**).

Smp.: -10°C . **T_{Zers.}:** 210°C . **C/H/N-Analyse** % ber. (gef.) $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{F}_4\text{N}_3\text{P}$ 303.28 g mol $^{-1}$: C 43.56 (43.35); H 7.31 (7.21); N 13.86 (13.89). **^1H -NMR** (300 K, CD_3CN , 300.13 MHz): δ = 0.96 (t, 9H, CH_3), 1.68 (m, 6H., $\text{CH}_2\text{--CH}_3$), 3.02 (m, 6H, NCH_2), 6.61 (br, 1H, NH). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (300 K, CD_2Cl_2 , 75.67 MHz): δ = 11.1 (s, 3C, CH_3), 18.0 (s, 3C, $\text{CH}_2\text{--CH}_3$), 55.8 (s, 3C, NCH_2), 128.9 (dddt, 2C, $[\text{cis-PF}_4(\text{CN})_2]$, $^1J_{\text{CP}} = 248 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{CF}} = 53 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{CF}} = 41 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{CF}} = 37 \text{ Hz}$). **^{19}F -NMR** (300 K, CD_3CN , 282.40 MHz): δ = -54.2 (dt, 2F, $[\text{cis-PF}_4(\text{CN})_2]$, $^1J_{\text{FP}} = 766 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{FF}} = 44 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{FC}} = 42 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{FC}} = 37 \text{ Hz}$), -41.1 (dt, 2F, $[\text{cis-PF}_4(\text{CN})_2]$, $^1J_{\text{FP}} = 714 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{FF}} = 44 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{FC}} = 53 \text{ Hz}$), -31.3 (d, 4F, $[\text{trans-PF}_4(\text{CN})_2]$, $^1J_{\text{FP}} = 740 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{FC}} = 71 \text{ Hz}$). **^{31}P -NMR** (300 K, CD_3CN , 121.49 MHz): δ = -170.8 (quin, 1P, $[\text{trans-PF}_4(\text{CN})_2]$, $^1J_{\text{PF}} = 740 \text{ Hz}$), -183.3 (tt, 1P, $[\text{cis-PF}_4(\text{CN})_2]$, $^1J_{\text{PF}} = 765 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{PF}} = 714 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{PC}} = 250 \text{ Hz}$). **IR** (25°C , ATR, 32 scans, cm^{-1}): 548 (s), 561 (s), 652 (m), 708 (s), 754 (s), 787 (s), 814 (s), 984 (w), 1041 (w), 1093 (w), 1169 (w), 1242 (w), 1269 (w), 1389 (w), 1429 (w), 1462 (w), 1473 (m), 2204 (w), 2808 (w), 2885 (w), 2945 (w), 2978 (w), 3082 (w).

5.3.21 Darstellung von Tri-*n*-propylammoniumtetracyanido(difluorido)phosphat (**18**)

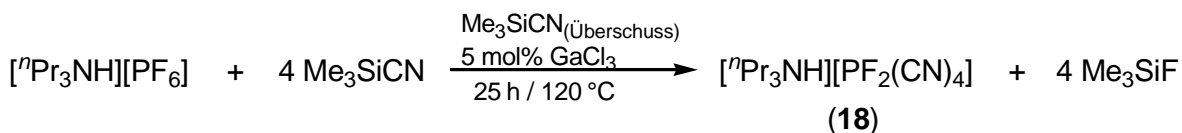
Methode A



Eine wässrige Lösung von $[{}^n\text{Pr}_3\text{NH}]\text{Cl}$ (0.22 g, 1.24 mmol, dest., 5 mL) wird zu der wässrigen Lösung von $\text{K}[cis\text{-PF}_2(\text{CN})_4]$ (**3a**) (0.27 g, 1.25 mmol, dest., 5 mL) gegeben. Die Reaktionslösung wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Produkt zweimal mit CH_2Cl_2 (je 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet und filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen des Produktes im Vakuum bei 60 °C werden 0.34 g (86 %, 1.07 mmol) von $[{}^n\text{Pr}_3\text{NH}][cis\text{-PF}_2(\text{CN})_4]$ (**18a**) erhalten.

Smp.: 8 °C. **T_{Zers.}:** 200 °C. **C/H/N-Analyse** % ber. (gef.) $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{F}_2\text{N}_5\text{P}$ 317.32 g mol⁻¹: C 49.21 (48.99); H 6.99 (6.94); N 22.07 (20.75). **¹H-NMR** (300 K, CD_3CN , 300.13 MHz): δ = 1.05 (t, 9H, CH_3), 1.76 (m, 6H., $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 3.05 (m, 6H, NCH_2), 6.88 (br, 1H, NH). **¹³C-NMR** (300 K, CD_3CN , 75.47 MHz): δ = 11.1 (3C, s, CH_3), 18.0 (s, 3C, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 56.0 (s, 3C, NCH_2), 126.7 (dt, 2C, $[cis\text{-PF}_2(\text{CN})_4]$, $^1J_{\text{CP}}$ = 218 Hz, $^2J_{\text{CF}}$ = 66 Hz), 129.1 (dt, 2C, $[cis\text{-PF}_2(\text{CN})_4]$, $^1J_{\text{CP}}$ = 145 Hz, $^2J_{\text{CF}}$ = 38 Hz). **¹⁹F-NMR** (300 K, CD_3CN , 282.40 MHz): δ = -6.1 (d, 2F, $[cis\text{-PF}_2(\text{CN})_4]$, $^1J_{\text{FP}}$ = 740 Hz, $^2J_{\text{FC}}$ = 38 Hz, $^2J_{\text{FC}}$ = 66 Hz). **³¹P-NMR** (300 K, CD_3CN , 121.49 MHz): δ = -267.6 (t, 1P, $[cis\text{-PF}_2(\text{CN})_4]$, $^1J_{\text{PF}}$ = 739 Hz, $^1J_{\text{PC}}$ = 146 Hz, $^1J_{\text{PC}}$ = 218 Hz). **IR** (25 °C, ATR, 32 scans, cm⁻¹): 542 (s), 571 (s), 667 (s), 779 (s), 797 (s), 982 (w), 1041 (w), 1092 (w), 1240 (w), 1259 (w), 1387 (w), 1462 (m), 1473 (m), 2195 (m), 2200 (m), 2885 (w), 2943 (w), 2976 (m), 3111 (w).

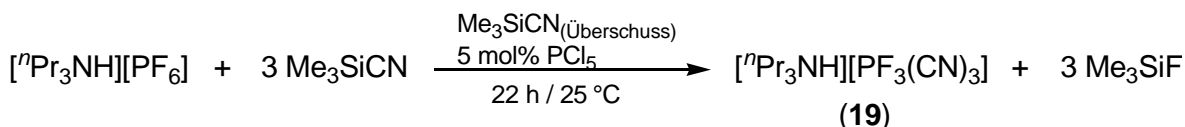
Methode B



$[{}^n\text{Pr}_3\text{NH}][\text{PF}_6]$ (0.96 g, 3.32 mmol), GaCl_3 (5 mol%, 29 mg, 0.17 mmol) und Me_3SiCN (3.27 g, 33 mmol) werden bei 120 °C für 25 h gerührt. Nach dem Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile wird das verbleibende bräunliche Öl in Wasser (dest., 10 mL) und wässriger H_2O_2 -Lösung (3 mL, 30 mmol, 30 wt%) ausgenommen. Dieses Gemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Abschließend wird das Produkt zweimal mittels CH_2Cl_2 extrahiert und nochmal mit H_2O gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen

werden über wasserfreiem Na₂SO₄ getrocknet und filtriert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und Trocknen des Produktes im Vakuum werden 0.56 g (53 %, 1.76 mmol) von [ⁿPr₃NH][PF₂(CN)₄] (**18**) als oranges Öl erhalten. Das Produkt besteht laut ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Messungen aus 98 % (18a) und 2 % [ⁿPr₃NH][*trans*-PF₂(CN)₄] (**18b**)

5.3.22 Darstellung von Tri-*n*-propylammoniumtricyanido(trifluorido)phosphat (**19**)

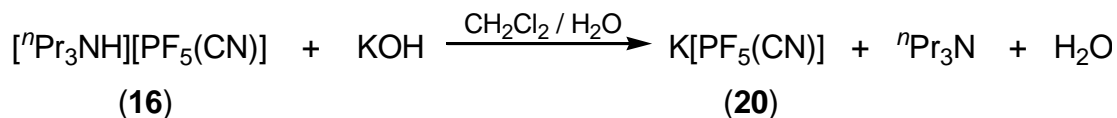


[ⁿPr₃NH][PF₆] (2.42 g, 8.37 mmol), PCl₅ (5 mol%, 87 mg, 0.42 mmol) und Me₃SiCN (8.33 g, 84 mmol) werden unter Raumtemperatur für 22 gerührt. Die Reaktionslösung färbt sich schnell bräunlich. Nach dem Entfernen des überschüssigen Me₃SiCN und gebildeten Me₃SiF wird das verbleibende braune Öl in Wasser (20 mL) und wässriger H₂O₂-Lösung (7 mL, 30 wt%) gegeben. Die resultierende Suspension wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Das Produkt wird zweimal mit CH₂Cl₂ (je 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über wasserfreiem Na₂SO₄ getrocknet und filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen des Produktes im Vakuum werden 2.13 g (82 %, 6.86 mmol) von [ⁿPr₃NH][PF₃(CN)₃] (**19**) als gelbes Öl erhalten. ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Messungen zeigen ein Produktgemisch bestehend aus 95 % von [ⁿPr₃NH][*mer*-PF₃(CN)₃] (**19a**) und 5 % von [ⁿPr₃NH][*fac*-PF₃(CN)₃] (**19b**).

Smp.: -2 °C **T_{Zers.}:** 210 °C. **C/H/N-Analyse** % ber. (gef.) C₁₂H₂₂F₃N₄P 310.30 g mol⁻¹: C 46.45 (46.22); H 7.15 (7.12); N 18.06 (17.37). **¹H-NMR** (300 K, CD₂Cl₂, 250.13 MHz): δ = 1.06 (t, 9H, CH₃), 1.78 (m, 6H, CH₂-CH₃), 3.07 (m, 6H, NCH₂), 6.80 (br, 1H, NH). **¹³C{¹H}-NMR** (300 K, CD₂Cl₂, 62.90 MHz): δ = 11.0 (s, 3C, CH₃), 17.9 (s, 3C, CH₂-CH₃), 55.9 (s, 3C, NCH₂), 125.6 (ddt, 2C, [*mer*-PF₃(CN)₃], ¹J_{CP} = 260 Hz, ²J_{CF} = 80 Hz, ²J_{CF} = 53 Hz), 129.2 (ddt, 1C, [*mer*-PF₃(CN)₃], ¹J_{CP} = 180 Hz, ²J_{CF} = 35 Hz, ²J_{CF} = 19 Hz). **¹⁹F-NMR** (300 K, CDCl₃, 282.40 MHz): δ = -41.6 (d, 3F, [*fac*-PF₃(CN)₃], ¹J_{FP} = 751 Hz, ²J_{FC} = 42 Hz), -39.7 (dd, 2F, [*mer*-PF₃(CN)₃], ¹J_{FP} = 690 Hz, ²J_{FF} = 35 Hz), -10.0 (dt, 1F, [*mer*-PF₃(CN)₃], ¹J_{FP} = 788 Hz, ²J_{FF} = 35 Hz). **³¹P-NMR** (300 K, CD₂Cl₂, 101.25 MHz): δ = -224.2 (q, 1P, [*fac*-PF₃(CN)₃], ¹J_{PF} = 750 Hz), -209.9 (dt, 1P, [*mer*-PF₃(CN)₃], ¹J_{PF} = 687 Hz, ¹J_{PF} = 783 Hz, ¹J_{PC} = 260 Hz, ¹J_{PC} = 180 Hz). **IR** (25 °C, ATR, 32 scans, cm⁻¹): 552 (s), 596 (m), 640 (m), 683 (s), 754 (m), 793 (s), 829 (s), 982 (w), 1041 (w), 1093 (w), 1171 (w), 1240 (w),

1389 (w), 1427 (w), 1462 (w), 1473 (m), 2199 (w), 2208 (w), 2806 (w), 2885 (w), 2945 (w), 2976 (w), 3093 (w).

5.3.23 Darstellung von Kaliummonocyanido(pentafluorido)phosphat (**20**)



[ⁿPr₃HN][PF₆] (1.12 g, 3.78 mmol) wird in CH₂Cl₂ (15 mL) gelöst und eine wässrige Lösung von KOH (0.21 g, dest., 5 mL) hinzugegeben. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur werden das Wasser und CH₂Cl₂ am Rotationsverdampfer entfernt. Der erhaltene weiße Feststoff wird mit CH₂Cl₂ gewaschen (dreimal je 10 mL). Anschließend wird das Produkt in CH₃CN (10 mL) aufgenommen und von den nicht löslichen Bestandteilen abfiltriert. Nach dem Trocknen des Produktes im Vakuum werden 642 mg (89 %, 3.36 mmol) von **20** erhalten.

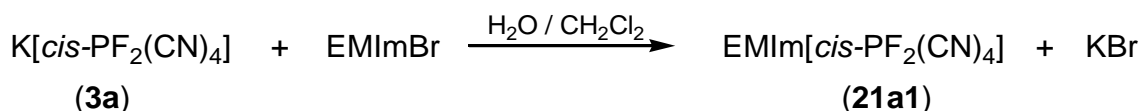
Smp.: 154 °C. **T_{Zers.}:** 221 °C. **C/H/N-Analyse** ber. % (gef.) CKF₅NP 191.08 g mol⁻¹: C 6.29 (6.41); H 0 (0); N 7.33 (6.50). **¹³C{¹H}-NMR** (300 K, CD₃CN, 75.47 MHz): δ = 127.3 (dquin, 1C, PF₅(CN), ¹J_{CP} = 328 Hz, ²J_{CF} = 76 Hz). **¹⁹F-NMR** (300 K, CD₃CN, 282.40 MHz): δ = -77.6 (dquin, 1F, PF₅(CN), ¹J_{FP} = 756 Hz, ²J_{FF} = 53 Hz), -48.9 (dd, 4F, PF₅(CN), ¹J_{FP} = 737 Hz, ²J_{FF} = 53 Hz, ²J_{FC} = 78 Hz). **³¹P-NMR** (300 K, CD₃CN, 121.49 MHz): δ = -158.4 (dquin, 1P, PF₅(CN), ¹J_{PF} = 756 Hz, ¹J_{PP} = 737 Hz, ¹J_{PC} = 322 Hz). **IR** (25 °C, ATR, 32 scans, in cm⁻¹): 552 (s), 588 (w), 696 (s), 785 (s), 827 (s), 2231 (w). **Raman** (25 °C, 23 mW, 3scans, in cm⁻¹): 184 (3), 343 (2), 349 (1), 438 (1), 464 (1), 554 (1), 572 (3), 702 (10), 807 (1), 2229 (7). Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **20** konnten aus einer gesättigten Ethanol-Lösung erhalten werden.

5.3.24 Allgemeine Synthesevorschrift Ionischer Flüssigkeiten mit dem cis-Tetracyanido-(difluorido)phosphat-Anion (**21a1**), (**21a2**), (**21a3**), (**22a**), (**23a**), (**24a**) und (**25a**)

K[*cis*-PF₂(CN)₄] (**3a**) wird in Wasser (dest., 30 mL) gelöst. Eine wässrige Lösung mit äquimolarer Menge des korrespondierenden Halogenid-Salzes (dest., 20 mL) wird zu der Kalium-Salz Lösung gegeben. Die Reaktionslösung wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Produkt zweimal mit CH₂Cl₂ (je 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über wasserfreiem Na₂SO₄ getrocknet und filtriert.

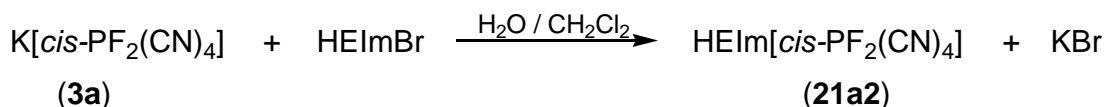
Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen des Produktes im Vakuum bei 60 °C werden die Titelverbindungen (**21a1**), (**21a2**), (**21a3**), (**22a**), (**23a**), (**24a**) und (**25a**) erhalten.

5.3.25 Darstellung von 1-Ethyl-3-Methylimidazolium-cis-tetracyanido(difluorido)-phosphat (**21a1**)



Ausbeute: 95 % (1.95 g, 6.86 mmol). **Smp.:** –30 °C. **T_{Zers.}:** 201 °C. **C/H/N-Analyse** % ber. (gef.) C₁₀H₁₁F₂N₆P 284.21 g mol^{–1}: C 42.26 (42.12); H 3.90 (4.09); N 29.57 (28.96). **¹H-NMR** (300 K, CD₃CN, 250.13 MHz): δ = 1.46 (t, 3H, CH₃), 3.82 (s, 3H, NCH₃), 4.16 (q, 2H, NCH₂), 7.32 (m, 1H, EtNCH), 7.37 (m, 1H, MeNCH), 8.39 (s, 1H, NCHN). **¹³C{¹H}-NMR** (300 K, CD₃CN, 62.90 MHz): δ = 15.5 (s, 1C, NCH₂–CH₃), 36.6 (s, 1C, NCH₃), 45.4 (s, 1C, NCH₂), 122.7 (s, 1C, EtNCH), 124.2 (s, 1C, MeNCH), 127.3 (dt, 2C, [cis-PF₂(CN)₄], ¹J_{PF} = 218 Hz, ²J_{CF} = 66 Hz), 129.8 (dt, 2C, [cis-PF₂(CN)₄], ¹J_{CP} = 144 Hz, ²J_{CF} = 38 Hz), 137.3 (br, 1C, NCHN). **¹⁹F-NMR** (300 K, CD₃CN, 282.40 MHz): δ = –6.1 (d, 2F, [cis-PF₂(CN)₄], ¹J_{FP} = 731 Hz, ²J_{FC} = 38 Hz, ²J_{FC} = 66 Hz). **³¹P-NMR** (300 K, CD₃CN, 101.25 MHz): δ = –269.1 (t, 1P, [cis-PF₂(CN)₄], ¹J_{PF} = 731 Hz, ¹J_{PC} = 144 Hz, ¹J_{PC} = 218 Hz). **IR** (25 °C, ATR, 32 scans, cm^{–1}): 542 (s), 569 (s), 621 (s), 646 (s), 667 (s), 702 (w), 765 (s), 777 (s), 959 (w), 1032 (w), 1088 (w), 1109 (w), 1165 (s), 1336 (w), 1358 (w), 1390 (w), 1429 (w), 1452 (w), 1470 (w), 1574 (w), 2195 (m), 2202 (m), 2947 (w), 2966 (w), 2991 (w), 3120 (w), 3157 (w).

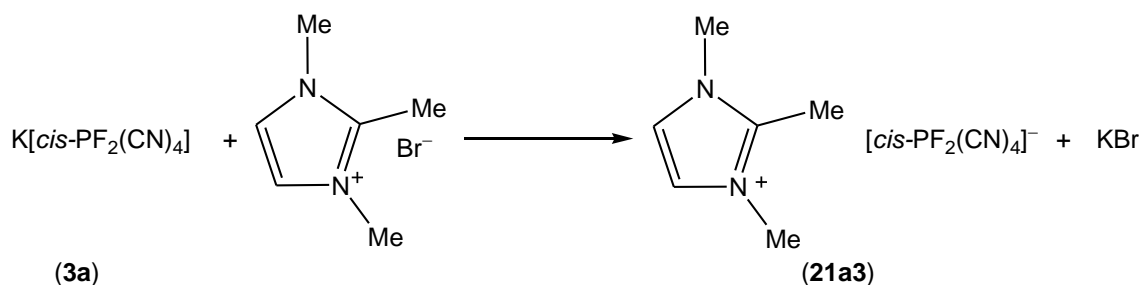
5.3.26 Darstellung von 1-Methylimidazolium-cis-tetracyanido(difluorido)phosphat (**21a2**)



Ausbeute: 50 % (0.20 g, 0.74 mmol). **Smp.:** 17 °C. **T_{Zers.}:** 264 °C. **C/H/N-Analyse** % ber. (gef.) C₉H₉F₂N₆P 270.18 g mol^{–1}: C 40.01 (39.84); H 3.36 (3.49); N 31.11 (30.88). **¹H-NMR** (300 K, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): δ = 1.60 (t, 3H, CH₃), 4.25 (q, 2H, CH₃–CH₂), 7.44 (m, 1H, CH–NH), 7.50 (m, 1H, EtN–CH), 8.79 (s, 1H, NCHN), 11.65 (br, 1H, NH). **¹³C{¹H}-NMR** (300 K, CD₂Cl₂, 75.47 MHz): δ = 15.6 (s, 1C, CH₃), 45.7 (s, 1C, CH₂),

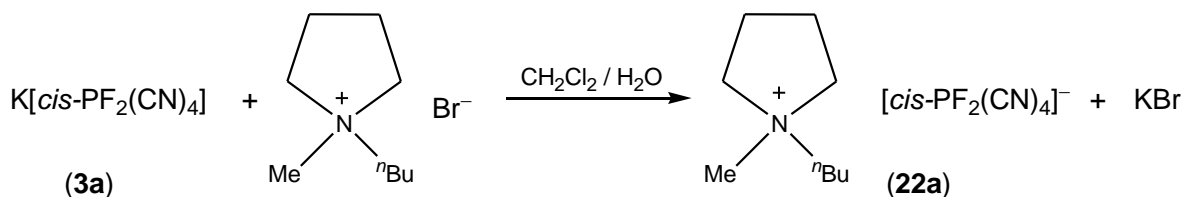
121.2 (s, 1C, HN-CH), 122.7 (s, 1C, EtN-CH), 127.2 (dt, 2C, [*cis*-PF₂(CN)₄], ¹J_{CP} = 218 Hz, ²J_{CF} = 66 Hz), 129.74 (dt, 2C, [*cis*-PF₂(CN)₄], ¹J_{CP} = 143 Hz, ²J_{CF} = 38 Hz), 135.40 (s, 1C, NCHN). **¹⁹F-NMR** (300 K, CD₂Cl₂, 282.40 MHz): δ = -6.1 (d, 2F, [*cis*-PF₂(CN)₄], ¹J_{FC} = 732 Hz, ²J_{FC} = 38 Hz, ²J_{FC} = 66 Hz). **³¹P-NMR** (300 K, CD₂Cl₂, 121.49 MHz): δ = -263.70 (t, 1P, [*cis*-PF₂(CN)₄], ¹J_{PF} = 731 Hz, ¹J_{PC} = 144 Hz, ¹J_{PC} = 220 Hz). **IR** (25 °C, ATR, 32 scans, cm⁻¹): 542 (s), 571 (s), 619 (s), 665 (s), 777 (s), 966 (w), 1018 (w), 1084 (m), 1107(w), 1153 (w), 1242 (w), 1394 (m), 1307 (w), 1390 (w), 1408 (w), 1448 (w), 1468 (w), 1549 (m), 1578 (m), 1639 (w), 2197 (m), 2202 (m), 2885 (w), 2991 (w), 3115 (m), 3159 (m).

5.3.27 Darstellung von 1-Butyl-2,3-Methylimidazolium-*cis*-tetracyanido(difluorido)-phosphat (**21a3**)



Ausbeute: 95 % (0.32 g, 0.97 mmol). **Smp.:** -3 °C. **T_{Zers.}:** 282 °C. **C/H/N-Analyse** % ber. (gef.) C₁₃H₁₂F₂N₆P 326.28 g mol⁻¹: C 47.85 (47.90); H 5.25 (5.28); N 25.76 (25.32). **¹H-NMR** (300 K, CD₃CN, 300.13 MHz): δ = 0.95 (t, 3H, CH₃-CH₂), 1.36 (m, 2H, CH₃-CH₂), 1.75 (m, 2H, NCH₂-CH₂), 2.50 (s, 3H, CH₃-C), 3.70 (s, 3H, NCH₃), 4.03 (m, 2H, NCH₂), 7.23 (d, 1H, CH₂-NCH), 7.25 (d, 1H, CHN-CH₃). **¹³C{¹H}-NMR** (300 K, CD₃CN, 75.47 MHz): δ = 10.0 (s, 1C, CH₃-CH₂), 13.7 (s, 1C, CH₃-C), 20.1 (s, 1C, CH₃-CH₂), 32.2 (s, 1C, NCH₂-CH₂), 35.7 (s, 1C, NCH₃), 49.0 (s, 1C, NCH₂), 121.7 (s, 1C, CH₂-NCH₂), 123.2 (s, 1C, CH₃-NCH₂), 127.1 (dt, 2C, [*cis*-PF₂(CN)₄], ¹J_{CP} = 218 Hz, ²J_{CF} = 66 Hz), 129.7 (dt, 2C, [*cis*-PF₂(CN)₄], ¹J_{CP} = 143 Hz, ²J_{CF} = 38 Hz), 145.3 (s, 1C, CH₃-C). **¹⁹F-NMR** (300 K, CD₃CN, 282.40 MHz): δ = -6.1 (d, 2F, [*cis*-PF₂(CN)₄], ¹J_{FP} = 730 Hz, ²J_{FC} = 38 Hz, ²J_{FC} = 66 Hz). **³¹P-NMR** (300 K, CD₃CN, 121.49 MHz): δ = -262.5 (t, 1P, [*cis*-PF₂(CN)₄], ¹J_{PF} = 730 Hz, ¹J_{PC} = 144 Hz, ¹J_{PC} = 218 Hz). **IR** (25 °C, ATR, 32 scans, cm⁻¹): 542 (m), 570 (m), 666 (s), 741 (s), 777 (s), 795 (s), 948 (w), 1039 (w), 1077 (w), 1106 (w), 1136 (w), 1183 (w), 1239 (w), 1249 (w), 1269 (w), 1300 (w), 1342 (w), 1385 (w), 1421 (w), 1464 (w), 1517 (w), 1538 (w), 1590 (w), 1678 (w), 2194 (m), 2001 (m), 2878 (w), 2938 (w), 2965 (w), 3152 (w), 3186 (w).

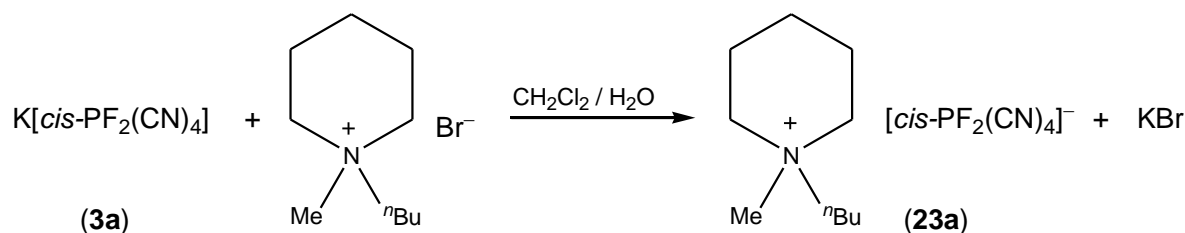
5.3.28 Darstellung von 1-Butyl-1-Methylpyrrolidinium-cis-tetracyanido(difluorido)-phosphat (**22a**)



Ausbeute: 98 % (0.30 g, 0.94 mmol). **T_{glas}:** –44 °C. **Smp.:** –17 °C. **T_{Zers.}:** 299 °C.

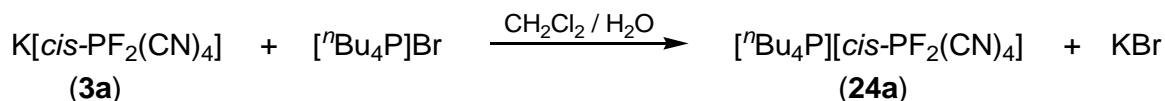
C/H/N-Analyse % ber. (gef.) $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{F}_2\text{N}_5\text{P}$ 315.30 g mol^{–1}: C 49.52 (49.34); H 6.39 (6.29); N 21.53 (21.21). **¹H-NMR** (300 K, CD₃CN, 300.13 MHz): δ = 1.00 (t, 3H, CH₃–CH₂), 1.41 (m, 2H, CH₃–CH₂), 1.75 (m, 2H, NCH₂–CH₂), 2.18 (m, 4H, NCH₂–CH₂), 2.96 (s, 3H, NCH₃), 3.24–3.42 (m, 2H, NCH₂), 3.42 (m, 4H, NCH₂). **¹³C{¹H}-NMR** (300 K, CD₃CN, 75.47 MHz): δ = 13.8 (s, 1C, CH₃), 20.4 (s, 1C, CH₃–CH₂), 22.3 (s, 2C, NCH₂–CH₂), 26.2 (s, 1C, NCH₂–CH₂), 49.3 (m, 1C, NCH₃), 65.0 (m, 1C, NCH₂), 65.3 (m, 2C, NCH₂), 127.2 (dt, 2C, [cis-PF₂(CN)₄], ¹J_{CP} = 218 Hz, ²J_{CF} = 66 Hz), 128.1 (dt, 2C, [cis-PF₂(CN)₄], ¹J_{CP} = 143 Hz, ²J_{CF} = 38 Hz). **¹⁹F-NMR** (300 K, CD₃CN, 282.40 MHz): δ = –6.08 (d, 2F, [cis-PF₂(CN)₄], ¹J_{FP} = 730 Hz, ²J_{FC} = 38 Hz, ²J_{FC} = 66 Hz). **³¹P-NMR** (300 K, CD₃CN, 121.49 MHz): δ = –269.2 (t, 1P, ¹J_{PF} = 730 Hz, ¹J_{PC} = 143 Hz, ¹J_{PC} = 217 Hz). **IR** (25 °C, ATR, 32 scans, cm^{–1}): 542 (m), 567 (m), 666 (s), 766 (s), 776 (s), 794 (s), 901 (w), 920 (w), 952 (w), 1051 (w), 1097 (w), 1117 (w), 1158 (w), 1202 (w), 1253 (w), 1323 (w), 1386 (w), 1467 (w), 1482 (w), 1505 (m), 1595 (w), 1634 (w), 1678 (w), 2194 (m), 2201 (m), 2878 (w), 2938 (w), 2966 (w), 3074 (w).

5.3.29 Darstellung von 1-Butyl-1-Methylpiperidinium-cis-tetracyanido(difluorido)-phosphat (23a)



Ausbeute: 87 % (0.30 g, 0.90 mmol). **Smp.:** -27°C . **T_{Zers.}:** 299°C . **C/H/N-Analyse** % ber. (gef.) $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{F}_2\text{N}_5\text{P}$ $329.33 \text{ g mol}^{-1}$: C 51.06 (51.01); H 6.73 (6.66); N 21.27 (21.03). **$^1\text{H-NMR}$** (300 K, CD_3CN , 300.13 MHz): $\delta = 1.01$ (t, 3H, $\text{CH}_3\text{--CH}_2$), 1.41 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{--CH}_2$), 1.69 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{--CH}_2$, $\text{NCH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2$), 1.87 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{--CH}_2$), 2.96 (s, 3H, NCH_3), 3.27 (m, 6H, NCH_2). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (300 K, CD_3CN , 75.47 MHz): $\delta = 13.8$ (s, 1C, CH_3), 20.3 (s, 1C, $\text{CH}_3\text{--CH}_2$), 20.5 (s, 2C, $\text{NCH}_2\text{--CH}_2$), 21.6 (s, 1C, $\text{NCH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2$), 24.2 (s, 1C, $\text{NCH}_2\text{--CH}_2$), 48.7 (m, 1C, NCH_3), 62.0 (m, 2C, NCH_2), 64.4 (m, 1C, NCH_2), 127.2 (dt, 2C, $[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$, $^1J_{\text{CP}} = 218 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{CF}} = 66 \text{ Hz}$), 128.1 (dt, 2C, $[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$, $^1J_{\text{CP}} = 143 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{CF}} = 38 \text{ Hz}$). **$^{19}\text{F-NMR}$** (300 K, CD_3CN , 282.40 MHz): $\delta = -6.1$ (d, 2F, $[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$, $^1J_{\text{FP}} = 730 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{FC}} = 38 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{FC}} = 66 \text{ Hz}$). **$^{31}\text{P-NMR}$** (300 K, CD_3CN , 121.49 MHz): $\delta = -269.2$ (t, 1P, $[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$, $^1J_{\text{PF}} = 730 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{PC}} = 143 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{PC}} = 217 \text{ Hz}$). **IR** (25°C , ATR, 32 scans, cm^{-1}): 542 (m), 570 (m), 668 (s), 765 (s), 777 (s), 794 (s), 891 (w), 928 (w), 964 (w), 1003 (w), 1030 (w), 1061 (w), 1121 (w), 1261 (w), 1304 (w), 1349 (w), 1385 (w), 1404 (w), 1430 (w), 1464 (m), 1675 (w), 2194 (m), 2201 (m), 2879 (w), 2939 (w), 2968 (w).

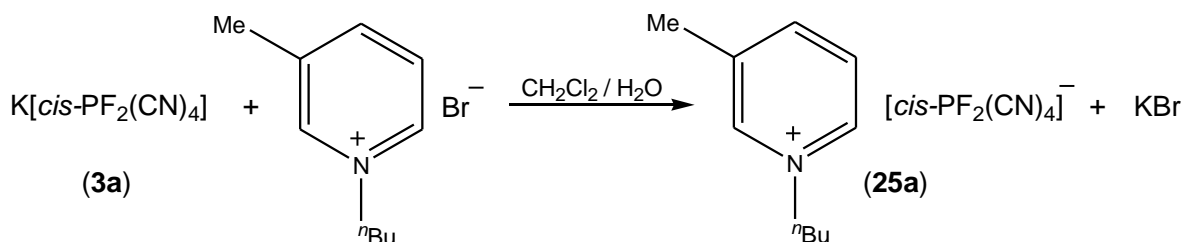
5.3.30 Darstellung von Tetra-n-butylphosphonium-cis-tetracyanido(difluorido)phosphat (24a)



Ausbeute: 90 % (0.39 g, 0.90 mmol). **Smp.:** 78°C . **T_{Zers.}:** 289°C . **C/H/N-Analyse** % ber. (gef.) $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{F}_2\text{N}_4\text{P}$ $432.47 \text{ g mol}^{-1}$: C 55.54 (55.89); H 8.39 (8.36); N 12.96 (12.64). **$^1\text{H-NMR}$** (300 K, CD_3CN , 300.13 MHz): $\delta = 0.95$ (t, 12H, CH_3), 1.48 (m, 16H, $\text{CH}_2\text{--CH}_2$), 2.05 (m, 8H, PCH_2). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (300 K, CD_3CN , 75.47 MHz): $\delta = 13.6$ (s, 4C, CH_3), 19.0 (d, 4C, PCH_2 , $^1J_{\text{CP}} = 48 \text{ Hz}$), 23.9 (d, 4C, $\text{CH}_3\text{--CH}_2$, $^3J_{\text{CP}} = 5 \text{ Hz}$), 24.6 (d, 4C, $\text{PCH}_2\text{--CH}_2$, $^2J_{\text{CP}} = 15 \text{ Hz}$). **$^{19}\text{F-NMR}$** (300 K, CD_3CN , 282.40 MHz): $\delta = -6.0$ (d, 2F,

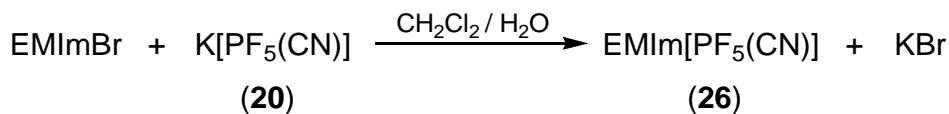
[*cis*-PF₂(CN)₄], ¹J_{FP} = 731 Hz, ²J_{FC} = 37 Hz, ²J_{FC} = 66 Hz). ³¹P-NMR (300 K, CD₃CN, 121.49 MHz): δ = 33.7 (s, 1P, Bu₄P), -269.1 (t, 1P, [*cis*-PF₂(CN)₄], ¹J_{PF} = 731 Hz, ¹J_{PC} = 144 Hz, ¹J_{PC} = 218 Hz). IR (25 °C, ATR, 32 scans, cm⁻¹): 542 (m), 570 (m), 672 (s), 718 (m), 776 (s), 794 (s), 866 (w), 908 (m), 920 (w), 969 (w), 1005 (w), 1051 (w), 1082 (w), 1099 (m), 1189 (w), 1206 (w), 1223 (w), 1236 (w), 1283 (w), 1314 (w), 1349 (w), 1383 (w), 1407 (w), 1451 (w), 1465 (m), 2193 (w), 2201 (w), 2876 (m), 2935 (m), 2963 (m).

5.3.31 Darstellung von 1-Butyl-3-Methylpyridinium-*cis*-tetracyanido(difluorido)phosphat (25a)



Ausbeute: 98 % (0.31 g, 0.96 mmol). **Smp.:** < 30 °C. **T_{Zers.}:** 272 °C. **C/H/N-Analyse** % ber. (gef.) C₁₄H₁₆F₂N₅P 323.28 g mol⁻¹: C 52.01 (51.99); H 4.99 (4.99); N 21.66 (21.35). ¹H-NMR (300 K, d₆-DMSO, 300.13 MHz): δ = 0.92 (t, 3H, CH₃-CH₂), 1.30 (m, 2H, CH₃-CH₂), 1.90 (m, 2H, NCH₂-CH₂), 2.50 (s, 3H, CH₃-C), 4.54 (t, 2H, NCH₂), 8.03 (m, 1H, NCH-CH), 8.41 (d, 1H, NCH-CH-CH), 8.90 (d, 1H, NCH-CH), 8.98 (s, 1H, NCH-C). ¹³C-NMR (300 K, CD₃CN, 75.47 MHz): δ = 14.3 (s, 1C, CH₃), 19.2 (s, 1C, CH₃-CH₂), 20.5 (s, 1C, CH₃-C), 34.3 (s, 1C, NCH₂-CH₂), 63.1 (s, 1C, NCH₂), 127.7 (dt, 2C, [*cis*-PF₂(CN)₄], ¹J_{CP} = 218 Hz, ²J_{CF} = 65 Hz), 129.2 (s, 1C, NCH-CH), 130.3 (dt, 2C, [*cis*-PF₂(CN)₄], ¹J_{CP} = 143 Hz, ²J_{CF} = 38 Hz), 141.6 (s, 1C, CH₃-C), 143.1 (t, 1C, NCH-CH), 145.5 (t, 1C, NCH-C), 147.7 (s, 1C, NCH-CH-CH). ¹⁹F-NMR (300 K, CD₃CN, 282.40 MHz): δ = -6.1 (d, 2F, [*cis*-PF₂(CN)₄], ¹J_{FP} = 730 Hz, ²J_{FC} = 38 Hz, ²J_{FC} = 65 Hz). ³¹P-NMR (300 K, CD₃CN, 121.49 MHz): δ = -269.13 (t, 1P, [*cis*-PF₂(CN)₄], ¹J_{PF} = 730 Hz, ¹J_{PC} = 144 Hz, ¹J_{PC} = 216 Hz). IR (25 °C, ATR, 32 scans, cm⁻¹): 542 (m), 567 (m), 666 (s), 766 (s), 776 (s), 794 (s), 901 (w), 920 (w), 952 (w), 1051 (w), 1097 (w), 1117 (w), 1158 (w), 1202 (w), 1253 (w), 1323 (w), 1386 (w), 1467 (w), 1482 (w), 1505 (m), 1595 (w), 1634 (w), 1678 (w), 2194 (m), 2201 (m), 2878 (w), 2938 (w), 2966 (w), 3074 (w).

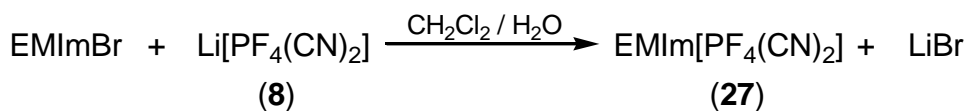
5.3.32 Darstellung von 1-Ethyl-3-Methylimidazoliummonocyanido(pentafluorido)-phosphat (**26**)



Die Synthese von **26** erfolgt analog der in Kapitel 5.3.24 beschriebenen allgemeinen Synthesevorschrift Ionischer Flüssigkeiten ausgehend von $\text{K}[\text{PF}_5(\text{CN})]$ (**20**) und EMImBr.

Ausbeute: 94 % (1.07 g, 4.07 mmol). **Smp.:** –13. **T_{Zers.}:** 326 °C. **C/H/N-Analyse** % ber. (gef.) $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{F}_5\text{N}_3\text{P}$ 263.15 g mol^{–1}: C 31.95 (32.20); H 4.21 (4.22); N 15.97 (15.58). **¹H-NMR** (300 K, CD_3CN , 300.13 MHz): δ = 1.46 (t, 3H, CH_3), 3.82 (s, 3H, NCH_3), 4.17 (q, 2H, NCH_2), 7.32 (m, 1H, EtNCH), 7.37 (m, 1H, MeNCH), 8.39 (s, 1H, NCHN). **¹³C{¹H}-NMR** (300 K, CD_3CN , 75.47 MHz): δ = 15.5 (s, 1C, $\text{NCH}_2\text{--CH}_3$), 36.9 (s, 1C, NCH_3), 45.9 (s, 1C, NCH_2), 123.1 (s, 1C, EtNCH), 124.7 (s, 1C, MeNCH), 127.5 (dquin, 1C, $[\text{PF}_5\text{CN}]$ $^1J_{\text{CP}}$ = 327 Hz, $^2J_{\text{CF}}$ = 77 Hz), 136.6 (br, 1C, NCHN). **¹⁹F-NMR** (300 K, CD_3CN , 282.40 MHz): δ = –77.5 (dquin, 1F, $[\text{PF}_5(\text{CN})]$), $^1J_{\text{FP}}$ = 758 Hz, $^2J_{\text{FF}}$ = 54 Hz), –48.8 (dd, 4F, $[\text{PF}_5(\text{CN})]$), $^1J_{\text{FP}}$ = 738 Hz, $^2J_{\text{FF}}$ = 54 Hz, $^2J_{\text{FC}}$ = 77 Hz). **³¹P-NMR** (300 K, CD_3CN , 121.49 MHz): δ = –158.3 (dquin, 1P, $[\text{PF}_5(\text{CN})]$), $^1J_{\text{PF}}$ = 756 Hz, $^1J_{\text{PF}}$ = 739 Hz, $^1J_{\text{PC}}$ = 328 Hz). **IR** (25 °C, ATR, 64 scans, cm^{–1}): 552 (s), 598 (w), 621 (m), 646 (m), 692 (s), 744 (s), 802 (s), 960 (w), 1034 (w), 1090 (w), 1111 (w), 1167 (s), 1336 (w), 1358 (w), 1392 (w), 1429 (w), 1454 (w), 1470 (w), 1574 (m), 2212 (w), 2991 (w), 3124 (w), 3172 (w).

5.3.33 Darstellung von 1-Ethyl-3-Methylimidazoliumdicyanido(tetrafluorido)phosphat (**27**)

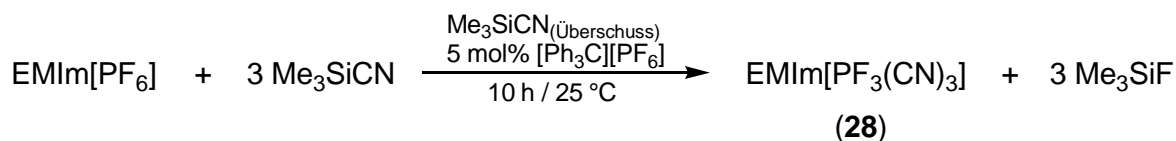


Die Synthese von **27** erfolgt analog der in Kapitel 5.3.24 beschriebenen allgemeinen Synthesevorschrift Ionischer Flüssigkeiten ausgehend von $\text{Li}[\text{PF}_4(\text{CN})_2]$ (**8**), synthetisiert nach Kapitel 5.3.9 und EMImBr.

Ausbeute: 95 % (3.10 g, 11.47 mmol). **Smp.:** –30 °C. **T_{Zers.}:** 276 °C. **C/H/N-Analyse** % ber. (gef.) $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{F}_4\text{N}_4\text{P}$ 270.17 g mol^{–1}: C 35.57 (35.61); H 4.10 (3.97); N 20.74 (20.59). **¹H-NMR** (300 K, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): δ = 1.45 (t, 3H, CH_3), 3.86 (s, 3H, NCH_3), 4.16 (q, 2H, NCH_2), 7.23 (m, 1H, EtNCH), 7.26 (m, 1H, MeNCH), 8.27 (s, 1H,

NCHN). **¹³C{¹H}-NMR** (300 K, CD₃CN, 75.47 MHz): δ = 15.0 (s, 1C, NCH₂–CH₃), 36.6 (s, 1C, NCH₃), 46.7 (s, 1C, NCH₂), 122.5 (s, 1C, EtNCH), 124.1 (s, 1C, MeNCH), 124.9 (dquin, 2C, [trans-PF₄(CN)₂], ¹J_{CP} = 318 Hz, ²J_{CF} = 70 Hz), 128.1 (dddt, 2C, [cis-PF₄(CN)₂], ¹J_{CP} = 248 Hz, ²J_{CF} = 37 Hz, ²J_{CF} = 41 Hz, ²J_{CF} = 53 Hz), 135.0 (br, 1C, NCHN). **¹⁹F-NMR** (300 K, CD₃CN, 282.40 MHz): δ = –54.2 (dt, 2F, [cis-PF₄(CN)₂], ¹J_{FP} = 766 Hz, ²J_{FF} = 45 Hz, ²J_{FC} = 41 Hz, ²J_{FC} = 37 Hz), –41.2 (dt, 2F, [cis-PF₄(CN)₂], ¹J_{FP} = 713 Hz, ²J_{FF} = 45 Hz, ²J_{FC} = 53 Hz), –31.3 (d, 4F, [trans-PF₄(CN)₂], ¹J_{FP} = 735 Hz, ²J_{FC} = 71 Hz). **³¹P-NMR** (300 K, CD₂Cl₂, 101.25 MHz): δ = –183.0 (tt, 1P, [cis-PF₄(CN)₂], ¹J_{PF} = 713 Hz, ¹J_{PF} = 766 Hz, ¹J_{PC} = 247 Hz), –170.8 (q, 1P, [trans-PF₄(CN)₂], ¹J_{PF} = 740 Hz, ¹J_{PC} = 317 Hz). **IR** (25 °C, ATR, 32 scans, cm^{–1}): 550 (s), 561 (s), 598 (w), 621 (s), 646 (s), 710 (s), 744 (s), 783 (s), 810 (s), 960 (w), 1032 (w), 1090 (w), 1111 (w), 1167 (s), 1337 (w), 1392 (w), 1429 (w), 1454 (w), 1470 (w), 1574 (w), 2204 (w), 2218 (w), 2991 (w), 3124 (w), 3169 (w).

5.3.34 Darstellung von 1-Ethyl-3-Methylimidazoliumtricyanido(trifluorido)phosphat (28)



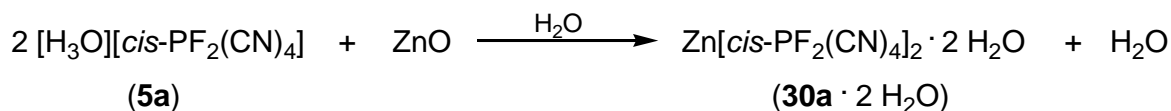
EMIm[PF₆] (297 mg, 1.16 mmol), [Ph₃C][PF₆] (3.0 mol%, 14 mg) und Me₃SiCN (1.15 g, 11.6 mmol) werden 10 h bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der verbleibende bräunliche ölige Rückstand wird in Wasser (5 mL) und wässriger H₂O₂-Lösung (2 mL, 20 mmol, 30 wt%) aufgenommen. Die resultierende Suspension wird bei 70 °C für 1 h gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Produkt mit Butylacetat (20 mL) extrahiert. Dazu wird die wässrige Lösung mit dem Butylacetat kräftig geschüttelt und das Zwei-Phasen-System in Zentrifugengläser überführt. Nach dem Zentrifugieren (2000 U/min, 2 min) wird die überstehende organische-Phase abgenommen und am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das verbleibende gelbliche Öl wird dreimal mit Diethylether (5 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum werden 233 mg (75 %, 0.84 mmol) von EMIm[PF₃(CN)₃] erhalten. Das Produkt besteht laut ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Messungen aus beiden Isomeren mit 88 % EMIm[mer-PF₃(CN)₃] (**28a**) und 12 % EMIm[fac-PF₃(CN)₃] (**28b**).

T_{glas}: –36 °C. **Smp.**: –9 °C. **T_{zers}**: 229 °C. **C/H/N-Analyse** % ber.(gef.) C₉H₁₁F₃N₅P 277.19 g mol^{–1}: C 39.00 (39.23); H 4.00 (4.15); N 25.27 (24.99). **¹H-NMR**

(300 K, CD₃CN, 300.13 MHz): δ = 1.46 (t, 3H, CH₃), 3.82 (s, 3H, N-CH₃), 4.17 (q, 2H, N-CH₂), 7.32 (m, 1H, Et-N-CH), 7.37 (m, 1H, Me-N-CH), 8.39 (s, 1H, N-CH-N). **¹³C-NMR** (300 K, CD₃CN, 75.47 MHz): δ = 15.5 (s, 1C, CH₃), 36.9 (s, 1C, N-CH₃), 45.9 (s, 1C, N-CH₂), 123.1 (s, 1C, Et-N-CH), 124.7 (s, 1C, MeNCH), 126.0 (ddt, 2C, [mer-PF₃(CN)₃], ²J_{CF} = 53 Hz, ²J_{CF} = 80 Hz, ¹J_{CP} = 260 Hz), 129.3 (ddt, 1C, [mer-PF₃(CN)₃], ²J_{CF} = 19 Hz, ²J_{CF} = 36 Hz, ¹J_{CP} = 179 Hz), 136.6 (s, 1C, N-CH-N). **¹⁹F-NMR** (300 K, CD₃CN, 282.40 MHz): δ = -41.6 (d, 3F, [fac-PF₃(CN)₃], ¹J_{FP} = 743 Hz), -40.1 (dd, 1F, [mer-PF₃(CN)₃], ¹J_{FP} = 680 Hz), -9.9 (dt, 2F, [mer-PF₃(CN)₃], ¹J_{FP} = 780 Hz). **³¹P-NMR** (300 K, CD₃CN, 121.49 MHz): δ = -210.4 (dt, 1P, [mer-PF₃(CN)₃], ¹J_{PF} = 683 Hz, ¹J_{PF} = 780 Hz, ¹J_{PC} = 260 Hz, ¹J_{PC} = 180 Hz), -225.0 (q, 1P, [fac-PF₃(CN)₃], ¹J_{PF} = 744 Hz). **IR** (25 °C, ATR, 32 scans, cm⁻¹): 542 (s), 569 (s), 621 (s), 646 (s), 667 (s), 702 (w), 765 (s), 777 (s), 959 (w), 1032 (w), 1088 (w), 1109 (w), 1165 (s), 1336 (w), 1358 (w), 1390 (w), 1429 (w), 1452 (w), 1470 (w), 1574 (w), 2195 (m), 2202 (m), 2947 (w), 2966 (w), 2991 (w), 3120 (w), 3157 (w).

5.3.35 Darstellung von Zink-bis(cis-tetracyanido(difluorido)phosphat) (**30a**)

Methode A

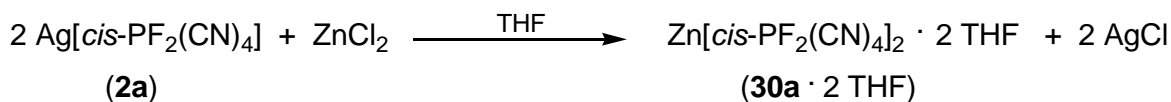


ZnO (0.16 g, 2 mmol) wird in kleinen Portionen zu 10 mL einer wässrigen Lösung von **5a** (0.17 g, 0.89 mmol) gegeben bis der pH-Wert der Lösung etwa 7 erreicht. Die resultierende Suspension wird filtriert und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Nach dem Trocknen im Vakuum bei 60 °C werden 0.19 g (95 %, 0.42 mmol) von **30a** · 2 H₂O als weißes Pulver erhalten.

TGA/DSC (5 K/min): Δm = -4.0 % (-H₂O, 138 - 150 °C); Δm = -4.2 % (-H₂O, 164 - 174 °C); Δm = -34.6 % (Zers., 198 - 208 °C). **C/H/N-Analyse** % ber. (gef.) C₈H₄F₄N₈O₂P₂Zn 447.50 g mol⁻¹: C 21.47 (21.05); H 0.90 (0.74); N 25.04 (23.52). **¹⁹F-NMR** (300 K, CD₃CN, 282.40 MHz): δ = -6.1 (d, 2F, [cis-PF₂(CN)₄]). **³¹P-NMR** (300 K, CD₃CN, 121.49 MHz): δ = -269.7 (t, 1P, [cis-PF₂(CN)₄]). **IR** (25 °C, ATR, 32 scans, cm⁻¹): 542 (m), 573 (m), 652 (m), 808 (m), 1632 (w), 2139 (w), 2212 (w), 2343 (w), 3416 (m). **Raman** (25 °C, 12 mW, 4 scans, cm⁻¹): 197 (1), 231 (2), 239 (2), 248 (2), 371 (3), 394 (2), 408 (1), 472 (1), 490 (1), 516 (3), 522 (3), 571 (4), 805 (1),

855 (2), 1032 (2), 1102 (1), 2115 (9), 2197 (6), 2206 (6), 2215 (1), 2241 (10), 2249 (7), 2257 (1), 2309 (9). Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **30** · 2 H₂O konnten aus einer gesättigten Acetonitril-Lösung erhalten werden.

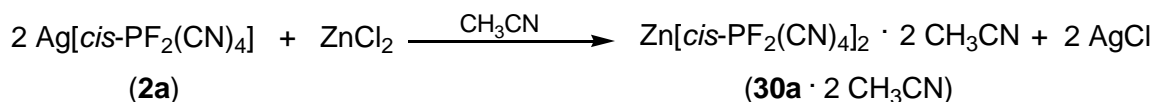
Methode B



Ag[*cis*-PF₂(CN)₄] (**2a**) (164 mg, 0.58 mmol) gelöst in CH₃CN (2 mL), wird langsam zu einer Lösung von ZnCl₂ (398 mg, 0.29 mmol) in THF (5 mL) zugetropft. Die Lösung wird für 16 h gerührt, wobei sofort AgCl ausfällt. Das ausgefallene AgCl wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Nach dem Trocknen des Produktes im Vakuum (2 Tage) werden 103 mg von **30a** · 2 THF (64 %, 0.19 mmol) erhalten.

T_{Zers.}: 144 °C. **C/H/N-Analyse** % ber. (gef.) C₁₆H₁₆F₄N₈O₂P₂Zn 555.68 g mol⁻¹: C 34.58 (35.11); H 2.90 (3.23); N 20.17 (18.14). **¹⁹F-NMR** (300 K, d₈-THF, 282.40 MHz): δ = -7.1 (d, 2F, [*cis*-PF₂(CN)₄], ¹J_{PF} = 749 Hz). **³¹P-NMR** (300 K, d₈-THF, 121.49 MHz): δ = -265.6 (t, 1P, [*cis*-PF₂(CN)₄], ¹J_{PF} = 748 Hz). **IR** (25 °C, ATR, 32 scans, cm⁻¹): 538 (s), 571 (s), 646 (s), 798 (s), 1047 (w), 1462 (w), 1651 (w), 2202 (w), 2218 (w), 2235 (w), 3398 (w). **Raman** (25 °C, 17 mW, 10 scans, cm⁻¹): 161 (4), 260 (2), 402 (3), 426 (3), 447 (2), 490 (4), 509 (5), 521 (5), 576 (5), 925 (3), 2199 (9), 2219 (8), 2234 (10), 2242 (8), 2255 (4), 2904 (2), 2945 (2), 2960 (2), 2996 (3). Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **30a** · 4 THF konnten aus einem Gemisch aus THF und Benzol erhalten werden.

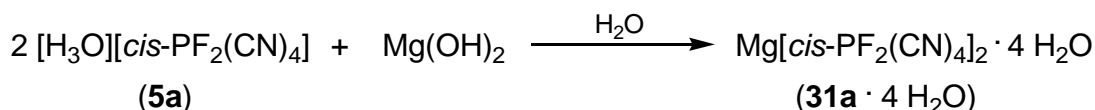
Methode C



Ag[*cis*-PF₂(CN)₄] (**2a**) (164 mg, 0.58 mmol) gelöst in CH₃CN (2 mL), wird langsam zu einer Suspension von ZnCl₂ (398 mg, 0.29 mmol) in CH₃CN (5 mL) gegeben. Die Lösung wird für 16 h gerührt. Anschließend wird das ausfallende AgCl abfiltriert. Über Nacht wird das Filtrat im Kühlschrank gelagert und die überstehende klare Lösung mit einer Spritze in einen Kolben überführt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der zurückbleibende weiße Feststoff getrocknet. Es werden 96 mg (67 %, 0.19 mmol) von **30a** · 2 CH₃CN erhalten.

T_{Zers.}: 154 °C. **C/H/N-Analyse** % ber. (gef.) C₁₂H₆F₄N₁₀P₂Zn 493.57 g mol⁻¹: C 29.20 (21.85); H 1.23 (0.59); N 28.38 (21.25). **IR** (25 °C, ATR, 32 scans, cm⁻¹): 540 (s), 571 (s), 660 (s), 802 (s), 941 (w), 1041 (w), 1375 (w), 1416 (w), 1634 (w), 2197 (w), 2206 (w), 2293 (w), 2320 (w), 2945 (w), 3007 (w), 3421 (w). **Raman** (25 °C, 17 mW, 10 scans, cm⁻¹): 142 (2), 181 (1), 246 (1), 408 (1), 415 (1), 521 (1), 576 (1), 945 (1), 1377 (2), 2201 (4), 2210 (2), 2244 (4), 2253 (2), 2297 (4), 2324 (3), 2947 (3). Für die Röntgenkristall-strukturanalyse geeignete Einkristalle von **30a** · 2 CH₃CN konnten aus einem Gemisch aus CH₃CN und Benzol erhalten werden.

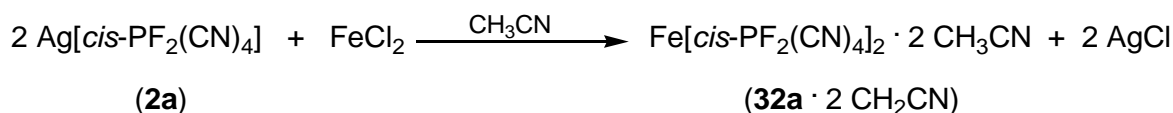
5.3.36 Darstellung von Magnesium-bis(cis-tetracyanido(difluorido)phosphat) (**31a**)



Frisch gefälltes Mg(OH)₂ wird portionsweise in eine wässrige Lösung (10 mL) von [H₃O][cis-PF₂(CN)₄] (**5a**) (0.11 g, 0.58 mmol) gegeben bis der pH-Wert der Lösung etwa 7 erreicht. Die resultierende Suspension wird filtriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer aufkonzentriert. Nach dem Trocknen des Produktes im Vakuum werden 0.12 g (94 %, 0.27 mmol) von Mg[cis-PF₂(CN)₄]₂ · 4 H₂O (**31a** · 4 H₂O) in Form eines weißen Pulvers erhalten.

TGA/DSC (5 K/min): Δm = -8.5 % (-2 H₂O, 98 - 104 °C); Δm = -10.1 % (-2 H₂O, 206 - 212 °C); Δm = -42 % (Zersetzung, 230 - 310 °C). **C/H/N-Analyse** % ber. (gef.) C₈H₈F₄MgN₈O₄P₂ 442.45 g mol⁻¹: C 21.72 (21.56); H 1.82 (1.54); N 25.33 (24.12). **¹⁹F-NMR** (300 K, CD₃CN, 282.40 MHz): δ = -6.1 (d, 2F, [cis-PF₂(CN)₄], ¹J_{PF} = 730 Hz). **³¹P-NMR** (300 K, CD₃CN, 121.49 MHz): δ = -269.2 (t, 1P, [cis-PF₂(CN)₄], ¹J_{PF} = 730 Hz). **IR** (25 °C, ATR, 32 scans, cm⁻¹): 537 (s), 567 (s), 668 (s), 800 (s), 1629 (m), 2212 (w), 2226 (w), 3373 (m). **Raman** (25 °C, 23 mW, 4 scans, cm⁻¹): 214 (1), 392 (1), 405 (1), 432 (1), 476 (1), 506 (1), 518 (1), 566 (2), 2214 (10), 2222 (6). Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **31a** · 6 H₂O konnten aus einer gesättigten wässrigen Lösung erhalten werden.

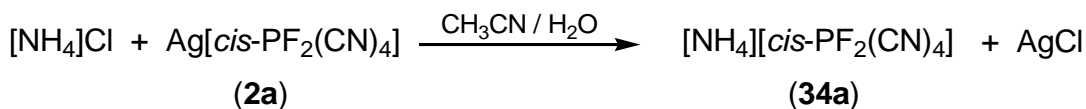
5.3.37 Darstellung von Eisen-bis(cis-tetracyanido(difluorido)phosphat) (**32a**)



Ag[cis-PF₂(CN)₄] (**2a**) (168 mg, 0.60 mmol) gelöst in CH₃CN (3 mL), wird langsam zu einer Suspension von FeCl₂ (38 mg, 0.30 mmol) in CH₃CN (3 mL) gegeben. Die Lösung wird für 16 h gerührt. Anschließend wird die Suspension aufkonzentriert und das ausgefallene AgCl abfiltriert. Über Nacht wird das Filtrat im Kühlschrank gelagert und die überstehende klare Lösung mit einer Spritze in einen Kolben überführt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der zurückbleibende weiße Feststoff getrocknet. Es werden 83 mg (58 %, 0.17 mmol) von **32a** · 2 CH₃CN erhalten.

T_{Zers.}: 273 °C. **C/H/N-Analyse** % ber. (gef.) C₁₂H₆F₄FeN₁₀P₂ 484.03 g mol⁻¹: C 29.78 (26.93); H 1.25 (0.94); N 28.94 (26.40). **¹⁹F-NMR** (300 K, CD₃CN, 282.40 MHz): δ = -2.16 (d, 2F, [cis-PF₂(CN)₄], ¹J_{PF} = 730 Hz). **³¹P-NMR** (300 K, CD₃CN, 121.49 MHz): δ = -247.46 (t, 1P, [PF₂(CN)₄], ¹J_{PF} = 730 Hz). **IR** (25 °C, ATR, 32 scans, cm⁻¹): 540 (s), 571 (s), 662 (s), 798 (s), 941 (w), 1041 (w), 1373 (w), 1414 (w), 1649 (w), 2197 (w), 2206 (w), 2291 (w), 2318 (w), 3361 (w). **Raman** (17 mW, 25 °C, 10 scans, cm⁻¹): 142 (2), 178 (2), 232 (2), 240 (2), 400 (1), 410 (1), 416 (1), 495 (1), 521 (2), 527 (1), 576 (2), 946 (1), 1377 (1), 2201 (1), 2210 (3), 2238 (7), 2247 (10), 2294 (3), 2323 (1), 2946 (3). Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **32a** · 2 CH₃CN konnten aus einem Gemisch von CH₃CN und Benzol erhalten werden.

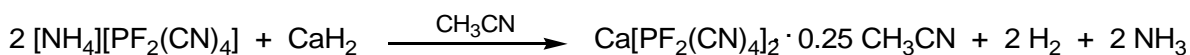
5.3.38 Darstellung von Ammonium-cis-tetracyanido(difluorido)phosphat (**34a**)



Eine wässrige Lösung von [NH₄]Cl (189 mg, 3.53 mmol, dest., 10 mL) wird zu einer Acetonitril-Lösung von Ag[cis-PF₂(CN)₄] (**2a**) (0.90 g, 3.20 mmol, 3 mL) gegeben. Die Reaktionslösung wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird der entstandene Niederschlag abfiltriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Feststoff getrocknet. Abschließend wird das Produkt nochmals in CH₃CN gelöst und von den nicht löslichen Bestandteilen abgetrennt. Nach dem Trocknen des Produktes im Vakuum werden 0.50 g (82 %, 2.62 mmol) von **34a** erhalten.

Smp.: 244 °C. **C/H/N-Analyse** % ber. (gef.) C₄H₄F₂N₅P 191.08 g mol⁻¹: C 25.14 (25.49); H 2.11 (1.99); N 36.65 (36.20). **¹H-NMR** (300 K, CD₃CN, 121.49 MHz): δ = 5.84 (s, 4H, NH₄). **¹³C{¹H}-NMR** (300 K, CD₃CN, 75.47 MHz): 127.1 (dt, 2C, [*cis*-PF₂(CN)₄], ¹J_{CP} = 218 Hz, ²J_{CF} = 66 Hz), 129.7 (dt, 2C, [*cis*-PF₂(CN)₄], ¹J_{CP} = 143 Hz, ²J_{CF} = 39 Hz). **¹⁹F-NMR** (300 K, d₈-THF, 282.40 MHz): δ = -6.1 (d, 2F, [*cis*-PF₂(CN)₄], ¹J_{PF} = 731 Hz). **³¹P-NMR** (300 K, d₈-THF, 121.49 MHz): δ = -269.2 (t, 1P, PF₂(CN)₄, ¹J_{PF} = 731 Hz). **IR** (25 °C, ATR, 32 scans, cm⁻¹): 542 (s), 575 (s), 667 (s), 775 (s), 1410 (s), 2208 (w), 2218 (w), 3284 (w). **Raman** (25 °C, 17 mW, 10 scans, cm⁻¹): 149 (8), 477 (2), 512 (2), 574 (3), 2208 (10), 2216 (8). Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **34a** konnten aus einer gesättigten Acetonitril-Lösung erhalten werden.

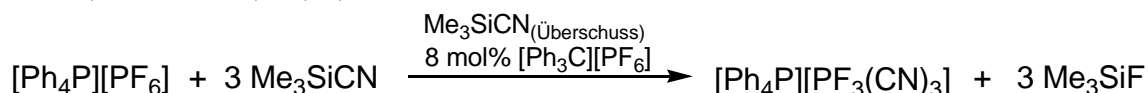
5.3.39 Darstellung von Calcium-bis(*cis*-tetracyanido(difluorido)phosphat) (**35**)



[NH₄][*cis*-PF₂(CN)₄] (**34a**) (495 g (2.59 mmol) gelöst in CH₃CN (5 mL), wird zu einer Suspension von CaH₂ (0.82 mg, 1.94 mmol) in CH₃CN (5 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das überschüssige CaH₂ abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Nach dem Trocknen des Produktes im Vakuum werden 441 mg von **35a** · x CH₃CN erhalten.

T_{Zers.}: 132 °C. **C/H/N-Analyse** % ber. (gef.): C 25.75 (25.70); H 0.19 (0.45); N 29.26 (27.96). **¹³C-NMR** (300 K, CD₃CN, 75.47 MHz): 127.1 (dt, 2C, [*cis*-PF₂(CN)₄], ¹J_{CP} = 218 Hz, ²J_{CF} = 66 Hz), 129.7 (dt, 2C, [*cis*-PF₂(CN)₄], ¹J_{CP} = 143, ²J_{CF} = 39). **¹⁹F-NMR** (300 K, THF-d₈, 282.40 MHz): δ = -6.0 (d, 2F, [*cis*-PF₂(CN)₄], ¹J_{PF} = 731 Hz). **³¹P-NMR** (300 K, THF-d₈, 121.49 MHz): δ = -269.1 (t, 1P, [*cis*-PF₂(CN)₄], ¹J_{PF} = 731 Hz). **IR** (25 °C, ATR, 32 scans, cm⁻¹): 542 (m), 573 (s), 665 (s), 795 (s), 1192 (w), 1634 (w), 2206 (w), 2220 (w), 3674 (w). **Raman** (25 °C, 17 mW, 20 scans, cm⁻¹): 172 (2), 304 (2), 330 (1), 486 (1), 511 (1), 577 (2), 743 (2), 803 (4), 1232 (1), 1310 (1), 1582 (2), 1595 (1), 2216 (4), 2232 (10), 3609 (1). Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **35a** · 2 H₂O · 2 CH₂Cl₂ · CH₃CN und **35a** · 0.25 CH₂Cl₂ · x Lsm. konnten aus einem Gemisch aus CH₂Cl₂ und CH₃CN erhalten werden.

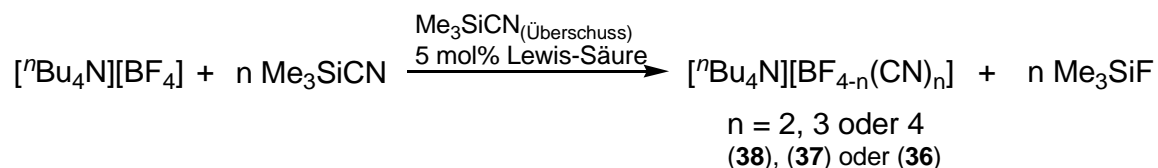
5.3.40 Darstellung von Tetraphenylphosphoniumtricyanidotrifluoridophosphat
([Ph₄P][PF₃(CN)₃])



[Ph₄P][PF₆] (1.01 g, 2.09 mmol), [Ph₃C][PF₆] (8 mol%, 65 mg, 0.17 mmol) und Me₃SiCN (2.08 g, 21.0 mmol) werden bei Raumtemperatur für 4 h gerührt. Nach dem Entfernen des überschüssigen Me₃SiCN und gebildeten Me₃SiF im Vakuum wird der verbleibende braune Feststoff in Wasser (dest., 15 mL) und wässriger H₂O₂-Lösung (5 mL, 50 mmol, 30 wt%) bei 60 °C für 4 h gerührt. Anschließend wird die Suspension filtriert und der erhaltene Feststoff dreimal mit Benzol (je 10 mL) gewaschen. Der weiße Feststoff wird in CH₂Cl₂ auf-genommen, filtriert und über wasserfreiem Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen des Feststoffes im Vakuum werden 951 mg (90 %, 1.88 mmol) von [Ph₄P]PF₃(CN)₃ erhalten.

Smp: 213 °C. **T_{Zers.}:** 317 °C. **C/H/N-Analyse** % ber. (gef.) C₂₇H₂₀F₃N₃P₂ 505.41 g mol⁻¹: C 64.16 (64.14); H 3.99 (3.80); N 8.31 (8.32). **¹H-NMR** (300 K, CD₃CN, 300.13 MHz): δ = 7.68 (m, 8C, *o*-CH), 7.73 (m, 8C, *m*-CH), 7.94 (m, 4C, *p*-CH). **¹³C{¹H}-NMR** (300 K, CD₃CN, 62.90 MHz): δ = 118.9 (d, 4C, *i*-C, ¹J_{CP} = 90 Hz), 126.1 (ddt, 2C, [*mer*-PF₃(CN)₃], ²J_{CF} = 53 Hz, ²J_{CF} = 80 Hz, ¹J_{CP} = 260 Hz), 129.8 (ddt, [*mer*-PF₃(CN)₃], 1C, ²J_{CF} = 19 Hz, ²J_{CF} = 35 Hz, ¹J_{CP} = 180 Hz), 131.3 (d, 8C, *m*-CH, ³J_{CP} = 13 Hz), 135.7 (d, 8C, *o*-CH, ²J_{CP} = 11 Hz), 136.4 (d, 4C, *p*-CH, ⁴J_{CP} = 4 Hz). **¹⁹F-NMR** (300 K, CD₃CN, 282.40 MHz): δ = -9.8 (dt, 1F, [*mer*-PF₃(CN)₃], ¹J_{PF} = 779 Hz), ²J_{FF} = 34 Hz), -40.1 (dd, 2F, [*mer*-PF₃(CN)₃], ¹J_{PF} = 680 Hz), ²J_{FF} = 34 Hz), -41.7 (d, 3F, [*fac*-PF₃(CN)₃], ¹J_{PF} = 741 Hz). **³¹P-NMR** (300 K, CD₃CN, 121.49 MHz): δ = 23.0 (s, 1P, Ph₄P, ¹J_{CP} = 88 Hz, ³J_{PC} = 12 Hz), -210.6 (dt, 1P, [*mer*-PF₃(CN)₃], ¹J_{PF} = 681 Hz, ¹J_{PF} = 778 Hz, ¹J_{PC} = 261 Hz, ¹J_{PC} = 176 Hz), -225.3 (q, 1P, [*fac*-PF₃(CN)₃], ¹J_{PF} = 742 Hz). **IR** (25 °C, ATR, 64 scans, in cm⁻¹): 550 (m), 563 (w), 596 (w), 615 (m), 633 (m), 685 (s), 723 (s), 752 (m), 793 (s), 822 (m), 845 (w), 997 (w), 1028 (w), 1072 (w), 1109 (s), 1165 (w), 1188 (w), 1298 (w), 1315 (w), 1340 (w), 1392 (w), 1439 (m), 1485 (w), 1589 (w), 21945 (w), 2206 (w), 3064 (w). **Raman** (25 °C, 12 mW, 8 scans, cm⁻¹): 194 (2), 251 (3), 291 (1), 525 (1), 614 (2), 632 (1), 680 (2), 1001 (10), 1025 (4), 1099 (2), 1109 (1), 1164 (1), 1578 (1), 1589 (4), 2196 (1), 2205 (2), 3048 (1), 3062 (4), 3077 (1), 3091 (1). Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von [Ph₄P][*mer*-PF₃(CN)₃] konnten aus einer gesättigten Acetonitril-Lösung erhalten werden.

5.3.41 Allgemeine Synthesevorschrift für die Tetra-*n*-butylammoniumcyanido(fluorido)-borate (36), (37) und (38)



Ein Äquivalent $[{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ wird mit etwa 5 mol% einer Lewis-Säure in einen Schlenkkolben gefüllt. Durch Zugabe von zehn Äquivalenten Me_3SiCN bildet sich, in Abhängigkeit von der Löslichkeit des Katalysators, eine Lösung oder Suspension. Insbesondere bei der Synthese des $[{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ (37) und $[{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}(\text{CN})_4]$ (36) kommt es relativ schnell zur Braunfärbung der Reaktionslösung. Die Reaktionslösung wird, wie in den folgenden Beispielen näher beschrieben, mehrere Stunden bei Raumtemperatur oder unter Rückfluss gerührt. Für die anschließende Aufarbeitung wird zunächst das restliche Me_3SiCN und entstandenes Me_3SiF im Vakuum abdestilliert. Der ölige Rückstand wird daraufhin in eine wässrige H_2O_2 -Lösung gegeben und mehrere Stunden auf etwa 80 °C erwärmt, um die noch vorhandenen freien Cyanide zu zersetzen. Die nach dem Abkühlen gebildete Suspension wird filtriert und mehrmals mit Wasser gewaschen. Der Rückstand wird in CH_2Cl_2 aufgenommen, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und erneut filtriert. Das Lösungsmittel wird zunächst am Rotationsverdampfer abdestilliert und das Produkt anschließend im Vakuum ($3 \cdot 10^{-3}$ mbar) getrocknet. Bei den drei Verbindungen ($[{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}(\text{CN})_4]$ (36), $[{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ (37) und $[{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_2(\text{CN})_2]$ (38)) handelt es sich um weiße Feststoffe.

5.3.42 Darstellung von Tetra-*n*-butylammoniumtetracyanidoborat (36)

$[{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ (497 mg, 1.51 mmol), GaCl_3 (5 mol%, 13 mg, 0.07 mmol) und Me_3SiCN (1.50 g, 15.1 mmol) werden für 3 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch, wie in der allgemeinen Synthesevorschrift beschrieben, aufgearbeitet, wobei 425 g (79 %, 1.19 mmol) von 36 in Form eines leicht gelblichen Pulver erhalten werden.

Smp.: 83 °C. **C/H/N-Analyse** % ber. (gef.) $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{BN}_5$ 357.34 g mol⁻¹: C 67.22 (66.43); H 10.15 (9.96); N 19.60 (19.00). **¹H-NMR** (300 K, CDCl_3 , 300.13 MHz): δ = 1.03 (t, 12H, CH_3), 1.44 (m, 8H, $\text{CH}_3\text{--CH}_2$), 1.62 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{--CH}_2\text{N}$), 3.12 (m, 8H, NCH_2). **¹¹B-NMR** (300 K, CDCl_3 , 96.29 MHz): δ = -38.2 (s, 1B, $[\text{B}(\text{CN})_4]$, $^1J_{\text{BF}}$ = 71 Hz). **¹³C{¹H}-NMR** (300 K, CDCl_3 , 75.47 MHz): δ = 13.5 (s, 4C, CH_3), 19.5 (m, 4C,

CH₂–CH₃), 23.6 (s, 4C, NCH₂–CH₂), 58.7 (m, 4C, NCH₂), 122.5 (q + sept, 4C, [B(CN)₄], ¹J_{CB} = 71 Hz, ¹J_{CB} = 23 Hz). **IR** (25 °C, ATR, 32 scans, cm⁻¹): 534 (w), 735 (m), 802 (w), 885 (m), 932 (s), 966 (m), 991 (m), 1036 (m), 1061 (w), 1111 (w), 1169 (w), 1244 (w), 1323 (w), 1360 (w), 1381 (m), 1456 (w), 1473 (s), 2222 (w), 2877 (m), 2935 (m), 2964 (m). **Raman** (25 °C, 6 mW, 5 scans, cm⁻¹): 258 (1), 486 (1), 521 (1), 597 (1), 884 (1), 906 (1), 930 (1), 1035 (1), 1058 (1), 1110 (2), 1132 (1), 1171 (1), 1309 (1), 1324 (1), 1449 (2), 1462 (1), 1485 (1), 2222 (10), 2739 (1), 2871 (3), 2877 (3), 2897 (2), 2900 (2), 2918 (3), 2938 (4), 2968 (2), 2984 (2), 3009 (1).

5.3.43 Darstellung von Tetra-*n*-butylammoniumtricyanido(monofluorido)borat (**37**)

Methode A – mit [Ph₃C][BF₄] als Lewis-Säure

[ⁿBu₄N][BF₄] (1.19 g, 3.6 mmol), [Ph₃C][BF₄] (3.6 mol%, 44 mg) und Me₃SiCN (3.55 g, 36 mmol) werden für 19 h bei Raumtemperatur gerührt. Der nach der Aufreinigung erhaltene Feststoff wird anschließend dreimal mit Et₂O (je 5 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum werden 1.06 g (84 %, 3.03 mmol) **37** erhalten.

Smp.: 62 °C. **C/H/N-Analyse** % ber. (gef.) C₁₉H₃₆BFN₄ 350.33 g mol⁻¹: C 65.14 (65.49); H 10.36 (10.51); N 15.99 (16.29). **¹H-NMR** (300 K, CD₃CN, 300.13 MHz): δ = 0.97 (t, 12H, CH₃), 1.35 (m, 8H, CH₃–CH₂), 1.61 (m, 8H, CH₂–CH₂N), 3.09 (m, 8H, NCH₂). **¹³C{¹H} NMR** (300 K, CD₃CN, 75.47 MHz): δ = 13.9 (s, 4C, CH₃), 20.4 (m, 4C, CH₂–CH₃), 24.4 (s, 4C, NCH₂–CH₂), 59.4 (m, 4C, NCH₂), 127.9 (dq, 3C, [BF(CN)₃], ¹J_{CB} = 75 Hz, ²J_{CF} = 37 Hz). **¹¹B-NMR** (300 K, CD₃CN, 96.29 MHz): -17.9 (d, 1B, [BF(CN)₃], ¹J_{BF} = 45 Hz, ²J_{BC} = 74 Hz). **¹⁹F-NMR** (300 K, CD₃CN, 282.40 MHz): δ = -211.7 (q, 1F, [BF(CN)₃], ¹J_{BF} = 45 Hz). **IR** (25 °C, ATR, 32 scans, cm⁻¹): 536 (w), 737 (m), 802 (w), 903 (s), 937 (m), 959 (m), 989 (w), 1039 (s), 1080 (w), 1111 (w), 1171 (w), 1323 (w), 1362 (w), 1381 (w), 1473 (m), 2214 (w), 2875 (m), 2935 (m), 2964 (m). **Raman** (25 °C, 6 mW, 5 scans, cm⁻¹): 220 (2), 258 (5), 297 (1), 447 (1), 485 (1), 505 (1), 533 (1), 591 (2), 880 (1), 906 (4), 925 (1), 1032 (1), 1054 (2), 1109 (4), 1170 (1), 1323 (4), 1348 (1), 1448 (4), 1483 (1), 2216 (10), 2736 (1), 2876 (7), 2898 (4), 2938 (8), 2967 (5).

Methode B – mit PCl₅ als Lewis-Säure

[ⁿBu₄N][BF₄] (607 mg, 1.84 mmol), PCl₅ (30 mg, 7 mol%) und Me₃SiCN (1.56 g, 15.7 mmol) werden für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die isolierte Ausbeute an **37** beträgt 680 mg (90 %, 1.66 mmol).

Tabelle 39: Übersicht der Reaktionsparameter für die Synthese von [ⁿBu₄N][BF(CN)₃] (**37**) ausgehend von [ⁿBu₄N][BF₄], Me₃SiCN (zehn Äq.) und einer Lewis-Säure.

| Lewis-Säure | T (°C) | t (h) | η (%) | NMR-Ausbeute (%) ^[a] |
|--|--------|-------|-------|---------------------------------|
| 4 mol% [Ph ₃ C][BF ₄] | 25 | 19 | 84 | 100 |
| 7 mol% PCl ₅ | 25 | 3 | 90 | 100 |
| 5 mol% GaCl ₃ | 25 | 3 | [b] | 99 |
| 5 mol% TiCl ₄ | 25 | 3 | [b] | 100 |
| 5 mol% SiCl ₄ | 25 | 3 | [b] | 100 |

^[a] Die NMR-Ausbeute entspricht dem Anteil an **37** in Bezug auf alle vorhandenen Bor-Spezies, der über ¹¹B-NMR-Spektroskopie bestimmt wurde. ^[b] Nicht isoliert.

5.3.44 Darstellung von Tetra-*n*-butylammoniumdicyanido(difluorido)borat (**38**)

Methode A – mit FeCl₃ als Lewis-Säure

[ⁿBu₄N][BF₄] (491 mg, 1.49 mmol), FeCl₃ (7 mol%, 20 mg, 0.12 mmol) und Me₃SiCN (1.58 g, 1.59 mmol) werden für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch, wie in der allgemeinen Synthesevorschrift beschrieben, aufgearbeitet, wobei 400 mg (69 %, 1.17 mmol) von **38** in Form eines weißen Pulvers erhalten werden.

Smp.: 48 °C. **C/H/N-Analyse** % ber. (gef.) C₁₈H₃₆BF₂N₃ 343.31 g mol⁻¹: C 62.97 (62.58); H 10.57 (10.65); N 12.24 (12.35). **¹H-NMR** (300 K, CDCl₃, 300.13 MHz): δ = 0.99 (t, 12H, CH₃), 1.41 (m, 8H, CH₃-CH₂), 1.61 (m, 8H, CH₂-CH₂N), 3.13 (m, 8H, NCH₂). **¹¹B-NMR** (300 K, CDCl₃, 96.29 MHz): δ = -7.2 (t, 1B, [BF₂(CN)₂], ¹J_{BF} = 42 Hz, ²J_{BC} = 81 Hz). **¹³C{¹H}-NMR** (300 K, CDCl₃, 75.47 MHz): δ = 13.3 (s, 4C, CH₃), 19.4 (m, 4C, CH₂-CH₃), 23.6 (s, 4C, NCH₂-CH₂), 58.6 (m, 4C, NCH₂), 130.0 (qt, 2C, [BF₂(CN)₂], ¹J_{CB} = 81 Hz, ²J_{CF} = 50 Hz). **¹⁹F-NMR** (300 K, CDCl₃, 282.40 MHz): δ = -153.1 (q, 2F, [BF₂(CN)₂], ¹J_{BF} = 42 Hz). **IR** (25 °C, ATR, 32 scans, cm⁻¹): 550 (w), 621 (w), 633 (w), 737 (m), 798 (w), 839 (w), 879 (s), 916 (m), 939 (m), 945 (m), 1007 (s), 1049 (s), 1074 (s), 1107 (m), 1171 (w), 1242 (w), 1321 (w), 1360 (w), 1383 (w), 1473 (m), 2210 (w), 2877 (m), 2937 (m), 2964 (m). **Raman** (25 °C, 6 mW, 5 scans, cm⁻¹): 175 (2), 260 (4), 393 (1), 486 (1), 632 (2), 877 (2), 900 (2), 1031 (1), 1056 (2), 1064 (2), 1109 (4), 1129 (2), 1322 (3), 1363 (1), 1448 (5), 1463 (3), 2211 (8), 2745 (1), 2879 (8), 2897 (5), 2925 (8), 2939 (10), 2972 (6).

Tabelle 40: Übersicht der Reaktionsparameter für die Synthese von $[^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_2(\text{CN})_2]$ (**38**) ausgehend von $[^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$, Me_3SiCN (zehn Äq.) und einer Lewis-Säure.

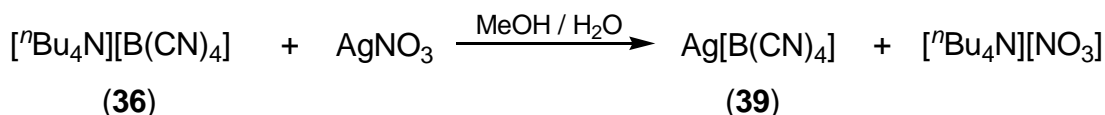
| Lewis-Säure | T (°C) | t (h) | η (%) | NMR-Ausbeute (%) ^[a] |
|------------------------|--------|-------|------------|---------------------------------|
| 7 mol% FeCl_3 | 25 | 3 | 69 | 100 |
| 5 mol% MnCl_2 | 25 | 20 | [b] | 100 |
| 5 mol% CrCl_3 | 25 | 3 | [b] | 100 |
| 5 mol% NbCl_5 | 25 | 3 | [b] | 100 |

^[a] Die NMR-Ausbeute entspricht dem Anteil an **38** in Bezug auf alle vorhandenen Bor-Spezies, der über ^{11}B -NMR-Spektroskopie bestimmt wurde. ^[b] Nicht isoliert.

Methode B – ohne Lewis-Säure

$[^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ (948 mg, 2.88 mmol) und Me_3SiCN (657 mg, 6.62 mmol) werden 13 h unter Rückfluss gerührt. Nach abschließendem Aufarbeiten und Trocknen des Produktes werden 790 mg (80 %, 2.30 mmol) von **38** erhalten.

5.3.45 Darstellung von Silbertetracyanidoborat (**39**)

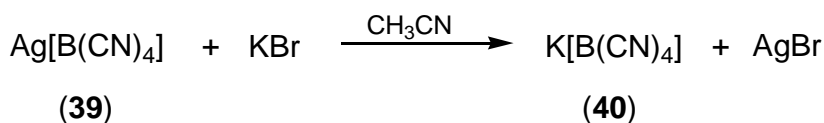


$[^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}(\text{CN})_4]$ (**36**) (467 mg, 1.31 mmol) wird in Methanol (8 mL) gelöst und unter Rühren zu einer wässrigen Silbernitrat-Lösung (241 mg, 1.42 mmol, dest., 10 mL) gegeben. Nach 10 min Rühren wird der entstandene Niederschlag abfiltriert und mehrmals mit Wasser gewaschen. Der verbleibende weiße Feststoff wird bei 100 °C mehrere Stunden im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute an $\text{Ag}[\text{B}(\text{CN})_4]$ (**39**) beträgt 276 mg (96 %, 1.24 mmol).

C/H/N-Analyse % ber. (gef.) C_4AgBN_4 222.75 g mol⁻¹: C 21.57 (22.16); N 25.15 (24.27). **^{11}B -NMR** (300 K, CD_3CN , 96.29 MHz): $\delta = -38.6$ (s, 1B, $[\text{B}(\text{CN})_4]$, $^1J_{\text{BC}} = 71$ Hz). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (300 K, CD_3CN , 75.47 MHz): $\delta = 123.2$ (q, 4C, $[\text{B}(\text{CN})_4]$, $^1J_{\text{CB}} = 71$ Hz). **IR** (25 °C, ATR, 32 scans, cm⁻¹): 829 (w), 943 (s), 981 (m), 1011 (w), 1030 (w), 2257 (w).

5.3.46 Darstellung von Kaliumtetracyanidoborat (**40**)

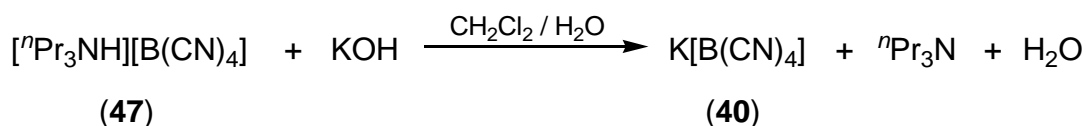
Methode A



Zu einer Lösung von **39** (276 mg, 1.24 mmol) in CH₃CN (5 mL) wird eine wässrige Lösung von KBr (148 mg, 1.24 mmol, dest., 1 mL) tropfenweise unter Lichtausschluss hinzugegeben. Sofort fällt entstehendes AgBr aus. Nach 10 min Rühren wird der entstandene Feststoff abfiltriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der zurückbleibende Feststoff getrocknet. Nachdem der weiße Feststoff in Wasser suspendiert und anschließend filtriert wurde, wird das Filtrat aufkonzentriert. K[B(CN)₄] (**40**) wird abschließend aus Wasser umkristallisiert. Nach dem Abtrennen der Mutterlauge wird das Produkt im Vakuum getrocknet und somit 172 mg (90 %, 1.12 mmol) von **3a** erhalten.

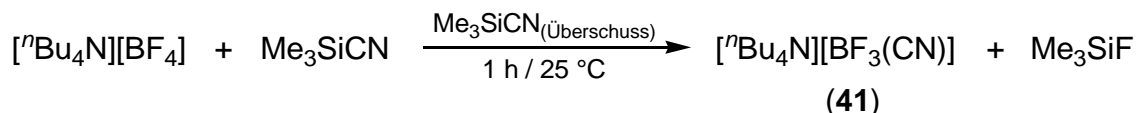
C/H/N-Analyse % ber. (gef.) C₄N₄BK 153.98 g mol⁻¹: C 31.20 (31.17), N 36.39 (36.26). **¹¹B-NMR** (300 K, D₂O, 96.29 MHz): δ = -38.2 (s, 1B, [B(CN)₄]). **¹³C{¹H}-NMR** (300 K, D₂O, 75.47 MHz): δ = 123.20 (q, 4C, [B(CN)₄], ¹J_{CB} = 71 Hz). **IR** (25 °C, ATR, 64 scans, cm⁻¹): 831 (w), 851 (s), 937 (s), 974 (m), 1001 (m), 2233 (w). **Raman** (25 °C, 6 mW, 5 scans, cm⁻¹): 174 (1), 497 (1), 528 (1), 946 (1), 2236 (10).

Methode B



[ⁿPr₃NH][B(CN)₄] (**47**) (2.0 g, 7.72 mmol) gelöst in CH₂Cl₂ (20 mL), wird zu einer wässrigen Lösung von KOH (433 mg, 7.72 mmol, dest., 4 mL) gegeben. Nach 30 min Rühren werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der leicht beige gefärbte Feststoff wird zweimal mit CH₂Cl₂ (je 15 mL) gewaschen. Abschließend wird das Produkt aus Wasser umkristallisiert und getrocknet. Die Ausbeute an K[B(CN)₄] (**40**) beträgt 952 mg (80 %, 6.18 mmol).

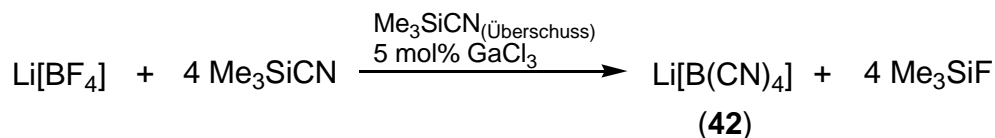
5.3.47 Darstellung von Tetra-*n*-butylammoniummonocyanido(trifluorido)borat (**41**)



$[{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ (1.01 g, 3.07 mmol) und Me_3SiCN (3.05 g, 30.7 mmol) werden 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in H_2O (10 mL) und wässriger H_2O_2 -Lösung (3 mL, 30 mmol, 30 wt%) suspendiert. Die Suspension wird 3 h bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird der Feststoff abgetrennt und mehrmals mit Wasser gewaschen. Der Rückstand wird in CH_2Cl_2 aufgenommen mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und erneut filtriert. Das Lösungsmittel wird zunächst am Rotationsverdampfer abdestilliert und das Produkt anschließend im Vakuum getrocknet, um 0.94 g (91 %, 2.79 mmol) von $[{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_3(\text{CN})]$ (**41**) zu erhalten.

C/H/N-Analyse % ber. (gef.) $\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{BF}_3\text{N}_2$ 336.29 g mol⁻¹: C 60.72 (60.51); H 10.79 (10.84); N 8.33 (8.17). **¹H-NMR** (300 K, CDCl_3 , 300.13 MHz): δ = 0.98 (t, 12H, CH_3), 1.40 (m, 8H, $\text{CH}_3\text{--CH}_2$), 1.60 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{--CH}_2\text{N}$), 3.12 (m, 8H, NCH_2). **¹¹B-NMR** (300 K, CDCl_3 , 96.29 MHz): δ = -3.6 (q, 1B, $[\text{BF}_3(\text{CN})]$, $^1J_{\text{BF}}$ = 28 Hz). **¹³C{¹H}-NMR** (300 K, CDCl_3 , 75.47 MHz): δ = 13.3 (s, 4C, CH_3), 19.4 (m, 4C, $\text{CH}_2\text{--CH}_3$), 23.6 (s, 4C, $\text{NCH}_2\text{--CH}_2$), 58.6 (m, 4C, NCH_2), 131.5 (qq, 1C, $[\text{BF}_3(\text{CN})]$, $^1J_{\text{CB}}$ = 86 Hz, $^2J_{\text{CF}}$ = 78 Hz). **¹⁹F-NMR** (300 K, CDCl_3 , 282.40 MHz): δ = -137.0 (q, 3F, $\text{BF}_3(\text{CN})$, $^1J_{\text{BF}}$ = 28 Hz). **IR** (25 °C, ATR, 32 scans, cm⁻¹): 532 (w), 681 (s), 739 (m), 798 (m), 849 (w), 881 (m), 899 (m), 953 (s), 989 (s), 1057 (s), 1105 (m), 1261 (w), 1383 (w), 1473 (m), 2206 (w), 2877 (w), 2937 (w), 2964 (m). **Raman** (25 °C, 12 mW, 5 scans, cm⁻¹): 177 (2), 260 (3), 425 (1), 681 (3), 879 (2), 905 (3), 925 (1), 1033 (1), 1036 (1), 1057 (2), 1066 (2), 1110 (3), 1133 (2), 1150 (1), 1322 (2), 1450 (4), 1482 (1), 2207 (3), 2744 (1), 2748 (1), 2878 (10), 2920 (8), 2940 (10), 2966 (6).

5.3.48 Darstellung von Lithiumtetracyanidoborat (**42**)

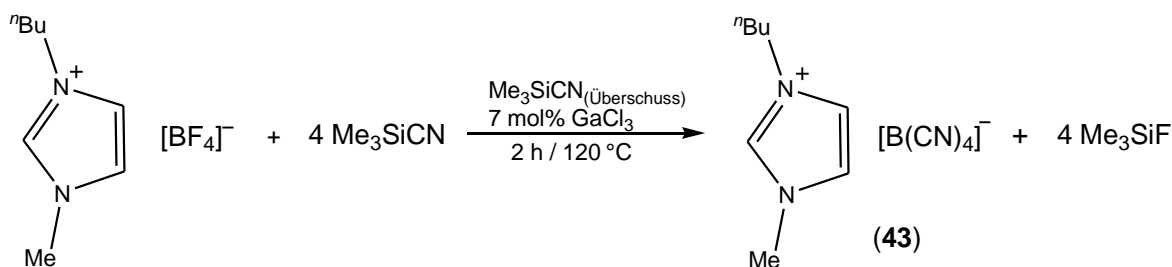


$\text{Li}[\text{BF}_4]$ (5.0 g, 53 mmol) und GaCl_3 (5 mol%, 470 mg, 2.67 mmol) werden in einen Schlenkkolben gefüllt. Daraufhin wird langsam Me_3SiCN (50 mL, 375 mmol) über eine

Spritze hinzugegeben. Während der Zugabe wird die Reaktionslösung warm und eine intensive Gasentwicklung ist zu beobachten. Nach der vollständigen Zugabe wird das Reaktionsgemisch für 4 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wird erneut Me₃SiCN (20 mL, 160 mmol) hinzugegeben und weitere 13 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden das überschüssige Me₃SiCN und gebildetes Me₃SiF im Vakuum entfernt. Der verbleibende braune Feststoff wird in H₂O (50 mL) und wässriger H₂O₂-Lösung (10 mL, 100 mmol, 30 wt%) aufgenommen und bei 70 °C für 2 h gerührt. Daraufhin werden die flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Das Produkt wird mit CH₃CN mittels einer Soxhlet-Apparatur aus dem zurückbleibenden Feststoff mehrere Stunden extrahiert. Nach dem Entfernen des CH₃CN wird das Produkt aus THF umkristallisiert. Die Ausbeute an Li[B(CN)₄] (**42**) beträgt 4.1 g (63 %, 33.6 mmol).

C/H/N-Analyse % ber. (gef.) C₄N₄BLi 121.82 g mol⁻¹: C 39.44 (38.97); H 0.00 (0.17); N 45.99 (45.15). **¹B-NMR** (300 K, D₂O, 96.29 MHz): δ = -38.2 (s, 1B, [B(CN)₄], ¹J_{BC} = 71 Hz). **¹³C{¹H}-NMR** (300 K, D₂O, 62.90 MHz): δ = 122.8 (q + sep, 4C, B(CN)₄, ¹J_{BC} = 72 Hz, ¹J_{BC} = 24 Hz). **IR** (25 °C, ATR, 32 scans, cm⁻¹): 856 (m), 947 (s), 986 (m), 2262 (w). **Raman** (25 °C, 12 mW, 5 scans, cm⁻¹): 193 (6), 201 (2), 523 (1), 526 (1), 950 (1), 988 (1), 2263 (10).

5.3.49 Darstellung von 1-Butyl-3-Methylimidazoliumtetracyanidoborat (**43**)

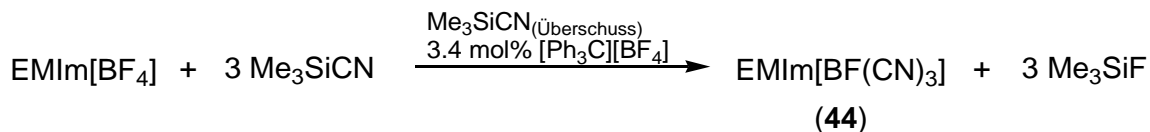


1-Butyl-3-Methylimidazoliumtetrafluoridoborat (1.05 g, 4.65 mmol), GaCl₃ (7 mol%, 60 mg, 0.34 mmol) und Me₃SiCN (4.6 g, 46 mmol) werden unter Rückfluss für 2 h gerührt. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und das verbleibende braue Öl in wässriger H₂O₂-Lösung (7 mL, 70 mmol, 30 w%) suspendiert. Diese Suspension wird bei 90 °C für 1 h gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird Butylacetat (50 mL) zu der wässrigen Lösung gegeben und mehrere Minuten kräftig gerührt. Das Zwei-Phasen-System wird in Zentrifugengläser überführt und zentrifugiert (2000 U/min, 2 min). Die überstehende Lösung wird entnommen und das Butylacetat im

Vakuum entfernt. Nach dem Trocknen für mehrere Stunden bei 100 °C im Vakuum wird 1.00 g (85 %, 3.95 mmol) [BMIm][B(CN)₄] (**43**) erhalten.

C/H/N-Analyse % ber. (gef.) C₁₂H₁₅BN₆ 254.10 g mol⁻¹: C 56.72 (56.58); H 5.95 (6.33); N 33.07 (32.74). **¹H-NMR** (300 K, CD₃CN, 250.13 MHz): δ = 0.97 (t, 3H, CH₂-CH₃), 1.37 (m, 2H, CH₂-CH₃), 1.87 (m, 2H, CH₂-CH₂), 3.94 (s, 3H, NCH₃), 4.17 (t, 2H, NCH₂), 7.33 (s, 1H, BuNCH), 7.34 (s, 1H, MeNCH), 8.44 (s, 1H, NCHN). **¹¹B-NMR** (300 K, CDCl₃, 80.25 MHz): -38.4 (s, 1B, [B(CN)₄], ¹J_{BF} = 71 Hz). **¹³C{¹H}-NMR** (300 K, CD₃CN, 62.90 MHz): δ = 13.07 (s, 1C, CH₃), 19.15 (s, 1C, CH₂-CH₃), 31.56 (s, 1C, CH₂-CH₂), 36.39 (s, 1C, NCH₃), 49.94 (s, 1C, NCH₂), 122.3 (q + sept, 4C, [B(CN)₄], ¹J_{BC} = 71 Hz, ¹J_{BC} = 24 Hz), 122.5 (s, 1C, BuNCH), 123.7 (s, 1C, MeNCH), 135.0 (s, 1C, NCHN). **IR** (25 °C, ATR, 32 scans, cm⁻¹): 623 (s), 650 (m), 746 (m), 841 (m), 930 (s), 964 (m), 976 (m), 1109 (m), 1165 (s), 1242 (m), 1338 (w), 1369 (w), 1383 (w), 1429 (w), 1464 (m), 1572 (m), 1726 (m), 2222 (w), 2877 (w), 2937 (w), 2964 (w), 3099 (w), 3118 (w), 3153 (w).

5.3.50 Darstellung von 1-Ethyl-3-Methylimidazoliumtricyanido(monofluorido)borat (**44**)

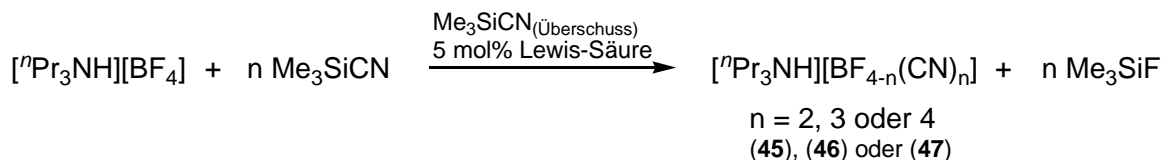


EMIm[BF₄] (739 mg, 3.73 mmol), [Ph₃C][BF₄] (3.4 mol%, 43 mg, 0.13 mmol) and Me₃SiCN (3.67 g, 37 mmol) werden für 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile im Vakuum und dem Suspendieren des brauen Öls in wässriger H₂O₂-Lösung (4 mL, 40 mmol, 30 wt%) wird das Gemisch bei 70 °C für 1 h gerührt. Anschließend wird Butylacetat (20 mL) zu der wässrigen Phase gegeben und einige Minuten kräftig gerührt. Das Zwei-Phasen-System wird in Zentrifugengläser überführt und zentrifugiert (2000 U/min, 2 min). Die überstehende Lösung wird entnommen und das Butylacetat im Vakuum entfernt. Nach dem Trocknen für mehrere Stunden bei 70 °C im Vakuum werden 694 mg (85 %, 3.17 mmol) [EMIm][BF(CN)₃] (**44**) erhalten.

C/H/N-Analyse % ber. (gef.) C₉H₁₁BFN₅ 219.03 g mol⁻¹: C 49.35 (48.84); H 5.06 (5.03); N 37.97 (37.27). **¹H-NMR** (300 K, CD₃CN, 300.13 MHz): δ = 1.46 (t, 3H, CH₃), 3.82 (s, 3H, NCH₃), 4.16 (q, 2H, CH₂), 7.32 (m, 1H, EtNCH), 7.38 (m, 1H, MeNCH), 8.40 (s, 1H, NCHN). **¹¹B-NMR** (300 K, CD₃CN, 96.29 MHz): δ = -17.9 (d, 1B, [BF(CN)₃]). **¹⁹F-NMR** (300 K, CD₃CN, 282.40 MHz): δ = -211.6 (q, 1F, [BF(CN)₃]). **IR** (25 °C, ATR,

32 scans, cm^{-1}): 596 (w), 621 (s), 646 (m), 702 (w), 746 (m), 837 (m), 899 (s), 939 (s), 957 (m), 1045 (s), 1167 (s), 1336 (w), 1390 (w), 1429 (w), 1452 (w), 1468 (w), 1572 (m), 2214 (w), 2991 (w), 3120 (w), 3157 (w).

5.3.51 Allgemeine Synthesevorschrift für die Tri-*n*-propylammoniumcyanido(fluorido)-borate (45), (46) und (47)



Ein Äquivalent $[{}^n\text{Pr}_3\text{NH}][\text{BF}_4]$ wird mit etwa 5 mol% einer Lewis-Säure in einen Schlenkkolben gefüllt. Daraufhin werden zehn Äquivalente Me_3SiCN mittels einer Spritze hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird, wie in den folgenden Beispielen näher beschrieben, mehrere Stunden bei Raumtemperatur oder unter Rückfluss gerührt. Für die anschließende Aufarbeitung wird zunächst das restliche Me_3SiCN und entstandenes Me_3SiF im Vakuum abdestilliert. Der ölige Rückstand wird daraufhin in eine wässrige H_2O_2 -Lösung gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wird zweimal mit CH_2Cl_2 extrahiert und nochmals mit Wasser gewaschen. Abschließend werden die vereinigten organischen Phasen über wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet und filtriert. Das CH_2Cl_2 wird im Vakuum abdestilliert und die verbleibenden farblos bis leicht gelb gefärbten Öle von $[{}^n\text{Pr}_3\text{NH}][\text{BF}_2(\text{CN})_2]$ (45), $[{}^n\text{Pr}_3\text{NH}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ (46) oder $[{}^n\text{Pr}_3\text{NH}][\text{B}(\text{CN})_4]$ (47) für mehrere Stunden getrocknet.

5.3.52 Darstellung von Tri-*n*-propylammoniumdicyanido(difluorido)borat (45)

$[{}^n\text{Pr}_3\text{NH}][\text{BF}_4]$ (0.57 g, 2.47 mmol), FeCl_3 (5 mol%, 23 mg, 0.14 mmol) und Me_3SiCN (2.48 g, 25 mmol) werden für 23 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach anschließender Aufarbeitung und Trocknung des Produktes im Vakuum werden 363 mg (60 %, 1.48 mmol) von $[{}^n\text{Pr}_3\text{NH}][\text{BF}_2(\text{CN})_2]$ (45) als farbloses Öl erhalten.

Smp.: 7 °C. **C/H/N-Analyse** % ber. (gef.) $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{BF}_2\text{N}_3$ 245.12 g mol^{-1} : C 53.90 (53.23); H 9.05 (9.11); N 17.14 (16.64). **$^1\text{H-NMR}$** (300 K, CDCl_3 , 300.13 MHz): $\delta = 1.01$ (t, 9H, CH_3), 1.73 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 3.06 (m, 6H, NCH_2), 7.39 (br, 1H, NH). **$^{11}\text{B-NMR}$** (300 K, CD_2Cl_2 , 96.29 MHz): $\delta = -7.3$ (t, 1B, $[\text{BF}_2(\text{CN})_2]$, $^1J_{\text{BF}} = 41$ Hz). **$^{19}\text{F-NMR}$** (300 K, CD_2Cl_2 , 282.40 MHz): -154.1 (q, 2F, $[\text{BF}_2(\text{CN})_2]$, $^1J_{\text{BF}} = 41$ Hz). **IR** (25 °C, ATR,

32 scans, cm^{-1}): 552 (w), 631 (w), 754 (m), 868 (s), 939 (m), 1009 (s), 1053 (s), 1088 (s), 1387 (w), 1462 (m), 1473 (m), 2210 (w), 2806 (w), 2885 (w), 2943 (w), 2976 (m), 3061 (w).

5.3.53 Darstellung von Tri-*n*-propylammoniumtricyanido(monofluorido)borat (**46**)

$[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NH}][\text{BF}_4]$ (500 mg, 2.16 mmol), PCl_5 (8 mol%, 41 mg, 0.20 mmol) und Me_3SiCN (2.18 g, 22 mmol) werden für 23 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach abschließender Aufarbeitung und Trocknung des Produktes im Vakuum werden 304 mg (56 %, 1.21 mmol) von $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NH}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ (**46**) als gelbliches Öl erhalten.

C/H/N-Analyse % ber. (gef.) $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{BFN}_4$ 252.14 g mol^{-1} : C 57.16 (57.00); H 8.79 (8.40); N 22.22 (21.93). **$^1\text{H-NMR}$** (300 K, CDCl_3 , 300.13 MHz): δ = 1.01 (t, 9H, CH_3), 1.73 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{--CH}_3$), 3.01 (m, 6H, NCH_2), 7.25 (br, 1H, NH). **$^{11}\text{B-NMR}$** (300 K, CD_2Cl_2 , 96.29 MHz): δ = -17.7 (d, 1B, $[\text{BF}(\text{CN})_3]$, $^1J_{\text{BF}}$ = 44 Hz). **$^{19}\text{F-NMR}$** (300 K, CD_2Cl_2 , 282.40 MHz): -212.3 (q, 1F, $[\text{BF}(\text{CN})_3]$, $^1J_{\text{BF}}$ = 44 Hz). **IR** (25 °C, ATR, 32 scans, cm^{-1}): 754 (m), 822 (w), 895 (s), 939 (m), 959 (m), 984 (m), 1049 (s), 1387 (w), 1460 (m), 1473 (m), 2214 (w), 2885 (w), 2943 (w), 2976 (m), 3074 (w).

5.3.54 Darstellung von Tri-*n*-propylammoniumtetracyanidoborat (**47**)

$[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NH}][\text{BF}_4]$ (3.31 g, 14.3 mmol), GaCl_3 (5 mol%, 138 mg, 0.78 mmol) und Me_3SiCN (15.0 g, 151 mmol) werden für 6 h unter Rückfluss gerührt. Nach abschließender Aufarbeitung und Trocknung des Produktes im Vakuum werden 2.91 g (78 %, 11.2 mmol) von $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NH}][\text{B}(\text{CN})_4]$ (**47**) als orange gefärbtes Öl erhalten.

C/H/N-Analyse % ber. (gef.) $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{BN}_5$ 259.16 g mol^{-1} : C 60.25 (59.56); H 8.56 (8.47); N 27.02 (25.86). **$^1\text{H-NMR}$** (300 K, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): δ = 1.01 (t, 9H, CH_3), 1.71 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{--CH}_3$), 3.00 (m, 6H, NCH_2), 6.67 (br, 1H, NH). **$^{11}\text{B-NMR}$** (300 K, CD_2Cl_2 , 96.29 MHz): δ = -38.3 (s, 1B, $[\text{B}(\text{CN})_4]$). **IR** (25 °C, ATR, 32 scans, cm^{-1}): 754 (m), 845 (w), 930 (s), 966 (m), 980 (m), 1041 (w), 1093 (w), 1387 (w), 1460 (m), 1473 (m), 2224 (w), 2883 (w), 2943 (w), 2976 (m), 3088 (w).

5.4 Daten zu den Röntgenstrukturanalysen

Tabelle 41. Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **1a**, **2a** und **3a**.

| | 1a | 2a | 3a |
|--|--|---|--|
| Chem. Formel | C ₁₆ H ₃₆ N[<i>cis</i> -PF ₂ (CN) ₄] | Ag[<i>cis</i> -PF ₂ (CN) ₄] | K[<i>cis</i> -PF ₂ (CN) ₄] |
| M [g mol ⁻¹] | 415.51 | 280.92 | 212.15 |
| Farbe | farblos | farblos | farblos |
| Kristallsystem | triklin | orthorhombisch | orthorhombisch |
| Raumgruppe | <i>P</i> $\bar{1}$ | <i>Pbcm</i> | <i>Pnna</i> |
| <i>a</i> [Å] | 10.1912(3) | 5.4744(3) | 7.6421(3) |
| <i>b</i> [Å] | 10.3144(3) | 17.5157(8) | 12.2095(4) |
| <i>c</i> [Å] | 13.2570(4) | 8.2195(4) | 8.6669(3) |
| α [°] | 81.434(2) | 90 | 90 |
| β [°] | 74.892(2) | 90 | 90 |
| γ [°] | 64.851(1) | 90 | 90 |
| <i>V</i> [Å ³] | 1216.66(6) | 788.15(7) | 808.68(5) |
| <i>Z</i> | 2 | 4 | 4 |
| $\rho_{\text{calc.}}$ [g cm ⁻³] | 1.134 | 2.367 | 1.743 |
| μ [mm ⁻¹] | 0.142 | 2.739 | 0.835 |
| $\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å] | 0.71073 | 0.71073 | 0.71073 |
| <i>T</i> [K] | 173 | 173 | 173 |
| gesammelte Reflexe | 31600 | 9787 | 5961 |
| unabhängige Reflexe | 6425 | 1127 | 1182 |
| Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ | 4099 | 770 | 1073 |
| <i>R</i> _{int.} | 0.0331 | 0.0917 | 0.0202 |
| <i>F</i> (000) | 448 | 528 | 416 |
| <i>R</i> ₁ ($R [F^2 > 2\sigma(F^2)]$) | 0.0526 | 0.0379 | 0.0193 |
| <i>wR</i> ₂ (F^2) | 0.1206 | 0.0499 | 0.0488 |
| GooF | 1.006 | 1.042 | 1.091 |
| Parameter | 355 | 64 | 56 |
| CCDC # | 1061110 | 1061109 | 1061107 |

Tabelle 42. Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **4a**, **5a** · H₂O, **[Ph₃C][PF₆]** und **6a**.

| | 4a | 5a · H ₂ O | [Ph₃C][PF₆] | 6a |
|--|---|---|---|--|
| Chem. Formel | Li[<i>cis</i> -PF ₂ (CN) ₄] | [H ₅ O ₂][<i>cis</i> -PF ₂ (CN) ₄] | C ₁₉ H ₁₅ PF ₆ | [Ph ₃ C][<i>cis</i> -PF ₂ (CN) ₄] |
| M [g mol ⁻¹] | 179.99 | 210.09 | 388.28 | 416.36 |
| Farbe | farblos | farblos | orange | gelb |
| Kristallsystem | orthorhombisch | triklin | monoklin | orthorhombisch |
| Raumgruppe | <i>Pbcm</i> | <i>P</i> $\bar{1}$ | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> | <i>Pna</i> 2 ₁ |
| <i>a</i> [Å] | 5.6884(4) | 8.2546(6) | 9.8773(5) | 15.3613(6) |
| <i>b</i> [Å] | 17.834(1) | 9.8618(7) | 8.6783(4) | 13.7499(5) |
| <i>c</i> [Å] | 7.6606(5) | 12.585(1) | 19.2866(9) | 9.7678(4) |
| α [°] | 90 | 90.773(5) | 90 | 90 |
| β [°] | 90 | 96.288(5) | 90.452(3) | 90 |
| γ [°] | 90 | 111.791(4) | 90 | 90 |
| <i>V</i> [Å ³] | 777.14(9) | 943.9(1) | 1653.2(1) | 2063.1(2) |
| <i>Z</i> | 4 | 4 | 4 | 4 |
| $\rho_{\text{calc.}}$ [g cm ⁻³] | 1.538 | 1.478 | 1.560 | 1.340 |
| μ [mm ⁻¹] | 0.329 | 0.299 | 0.229 | 0.168 |
| $\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å] | 0.71073 | 0.71073 | 0.71073 | 0.71073 |
| <i>T</i> [K] | 173 | 173 | 173 | 173 |
| gesammelte Reflexe | 7053 | 10346 | 22836 | 34301 |
| unabhängige Reflexe | 1319 | 2938 | 4818 | 7284 |
| Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ | 976 | 1577 | 2980 | 6032 |
| <i>R</i> _{int.} | 0.0445 | 0.0863 | 0.0573 | 0.056 |
| <i>F</i> (000) | 352 | 424 | 792 | 856 |
| <i>R</i> ₁ ($R [F^2 > 2\sigma(F^2)]$) | 0.0357 | 0.0531 | 0.0484 | 0.0399 |
| <i>wR</i> ₂ (F^2) | 0.0768 | 0.1156 | 0.1138 | 0.0902 |
| GooF | 1.033 | 0.977 | 1.009 | 1.033 |
| Parameter | 64 | 275 | 235 | 271 |
| CCDC # | 1061106 | 1061108 | - | - |

Tabelle 43. Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **7b**, **8a** · 2 CH₃CN und **8b** · 2 CH₃CN.

| | 7b | 8a · 2 CH ₃ CN | 8b · 2 CH ₃ CN |
|--|--|---|---|
| Chem. Formel | K[<i>trans</i> -PF ₄ (CN) ₂] | Li[<i>cis</i> -PF ₄ (CN) ₂]·2CH ₃ CN | Li[<i>trans</i> -PF ₄ (CN) ₂]·2CH ₃ CN |
| M [g mol ⁻¹] | 198.11 | 248.06 | 248.06 |
| Farbe | farblos | farblos | farblos |
| Kristallsystem | triklin | monoklin | monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> $\bar{1}$ | <i>C</i> 2/ <i>c</i> | <i>C</i> 2/ <i>c</i> |
| <i>a</i> [Å] | 6.0360(7) | 11.484(1) | 14.0673(9) |
| <i>b</i> [Å] | 6.1977(8) | 13.812(1) | 6.0462(4) |
| <i>c</i> [Å] | 9.209(1) | 7.5072(6) | 15.616(1) |
| α [°] | 96.987(9) | 90 | 90 |
| β [°] | 94.393(8) | 100.582(5) | 116.77 |
| γ [°] | 108.351(8) | 90 | 90 |
| <i>V</i> [Å ³] | 322.13(7) | 1170.5(2) | 1185.9(1) |
| <i>Z</i> | 2 | 4 | 4 |
| ρ_{calc} [g cm ⁻³] | 2.042 | 1.408 | 1.389 |
| μ [mm ⁻¹] | 1.073 | 0.263 | 0.260 |
| $\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å] | 0.71073 | 0.71073 | 0.71073 |
| <i>T</i> [K] | 173 | 173 | 173 |
| gesammelte Reflexe | 9084 | 6588 | 6818 |
| unabhängige Reflexe | 1972 | 1453 | 1663 |
| Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ | 1424 | 1100 | 1031 |
| <i>R</i> _{int.} | 0.0632 | 0.0302 | 0.0437 |
| <i>F</i> (000) | 192 | 496 | 496 |
| <i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]) | 0.0384 | 0.0364 | 0.0356 |
| <i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²) | 0.0758 | 0.0955 | 0.0758 |
| GooF | 1.025 | 1.031 | 0.826 |
| Parameter | 94 | 76 | 91 |
| CCDC # | - | - | - |

Tabelle 44. Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **11a**, **13a** · 2 CH₃CN und **14** · 3 THF.

| | 11a | 13a · 2 CH ₃ CN | 14 · 3 THF |
|--|--|--|----------------------------------|
| Chem. Formel | C ₁₆ H ₃₆ N[<i>cis</i> -PF ₄ (CN) ₂] | Li[<i>mer</i> -PF ₃ (CN) ₃] · 2 CH ₃ CN | Li[PF ₅ (CN)] · 3 THF |
| M [g mol ⁻¹] | 401.47 | 255.08 | 372.22 |
| Farbe | farblos | farblos | farblos |
| Kristallsystem | monoklin | tetragonal | monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> | <i>I</i> 4 ₁ / <i>a</i> | <i>P</i> 2/ <i>c</i> |
| <i>a</i> [Å] | 8.7437(6) | 10.5014(3) | 8.7454(3) |
| <i>b</i> [Å] | 17.578(2) | 10.5014(3) | 10.5913(4) |
| <i>c</i> [Å] | 15.302(1) | 21.4700(6) | 20.6671(8) |
| α [°] | 90 | 90 | 90 |
| β [°] | 101.725(4) | 90 | 99.425(2) |
| γ [°] | 90 | 90 | 90 |
| <i>V</i> [Å ³] | 2302.8(3) | 2367.7(2) | 1888.4(1) |
| <i>Z</i> | 4 | 8 | 4 |
| $\rho_{\text{calc.}}$ [g cm ⁻³] | 1.158 | 1.431 | 1.320 |
| μ [mm ⁻¹] | 0.157 | 0.253 | - |
| $\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å] | 0.71073 | 0.71073 | 0.71073 |
| <i>T</i> [K] | 173 | 173 | 173 |
| gesammelte Reflexe | 25967 | 22451 | - |
| unabhängige Reflexe | 5106 | 2144 | - |
| Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ | 2876 | 1518 | - |
| <i>R</i> _{int.} | 0.065 | 0.0413 | - |
| <i>F</i> (000) | 864 | 1024 | - |
| <i>R</i> ₁ ($R [F^2 > 2\sigma(F^2)]$) | 0.057 | 0.0373 | - |
| <i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²) | 0.156 | 0.1163 | - |
| GooF | 1.012 | 1.030 | - |
| Parameter | 242 | 81 | - |
| CCDC # | - | - | - |

Tabelle 45. Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **15a** · 2 CH₃CN. **20** und **29a**.

| | 15a · 2 CH ₃ CN | 20 | 29a |
|--|---|-------------------------|---|
| Chem. Formel | K[<i>mer</i> -PF ₃ (CN) ₃] · 2 CH ₃ CN | K[PF ₅ (CN)] | Na[<i>cis</i> -PF ₂ (CN) ₄] |
| M [g mol ⁻¹] | 287.24 | 191.09 | 196.04 |
| Farbe | Farblos | farblos | farblos |
| Kristallsystem | orthorhombisch | triklin | tetragonal |
| Raumgruppe | <i>Pnma</i> | <i>P</i> $\bar{1}$ | <i>P4</i> ₂ / <i>mcm</i> |
| <i>a</i> [Å] | 7.5380 (2) | 5.8063(2) | 9.3954(5) |
| <i>b</i> [Å] | 11.3183 (2) | 6.3537(2) | 9.3954(5) |
| <i>c</i> [Å] | 14.6159 (3) | 7.6149(2) | 10.7809(8) |
| α [°] | 90 | 100.819(2) | 90 |
| β [°] | 90 | 98.388(2) | 90 |
| γ [°] | 90 | 94.739(2) | 90 |
| <i>V</i> [Å ³] | 1246.99 (5) | 271.23(2) | 951.6(1) |
| <i>Z</i> | 4 | 2 | 4 |
| ρ_{calc} [g cm ⁻³] | 1.530 | 2.340 | 1.368 |
| μ [mm ⁻¹] | 0.576 | 1.289 | 0.317 |
| $\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å] | 0.71073 | 0.71073 | 0.71073 |
| <i>T</i> [K] | 173 | 173 | 173 |
| gesammelte Reflexe | 21113 | 7792 | 11563 |
| unabhängige Reflexe | 2347 | 1542 | 976 |
| Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ | 2150 | 1183 | 722 |
| <i>R</i> _{int.} | 0.0184 | 0.0307 | 0.0651 |
| <i>F</i> (000) | 576 | 184 | 384 |
| <i>R</i> ₁ ($R [F^2 > 2\sigma(F^2)]$) | 0.0238 | 0.0322 | 0.0293 |
| <i>wR</i> ₂ (F^2) | 0.0721 | 0.0598 | 0.0741 |
| GooF | 1.074 | 1.052 | 1.068 |
| Parameter | 89 | 82 | 39 |
| CCDC # | - | - | - |

Tabelle 46. Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **30a** · 2 H₂O und **30a** · 2 CH₃CN.

| | 30a · 2 H ₂ O | 30a · 2 CH ₃ CN |
|--|---|---|
| Chem. Formel | Zn[<i>cis</i> -PF ₂ (CN) ₄] ₂ · 2 H ₂ O | Zn[<i>cis</i> -PF ₂ (CN) ₄] ₂ · 2 CH ₃ CN |
| M [g mol ⁻¹] | 447.50 | 493.58 |
| Farbe | farblos | farblos |
| Kristallsystem | trigonal | triklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> $\bar{3}c1$ | <i>P</i> $\bar{1}$ |
| <i>a</i> [Å] | 13.8189(8) | 7.0037(4) |
| <i>b</i> [Å] | 13.8189(8) | 8.90071(5) |
| <i>c</i> [Å] | 36.785(2) | 9.0071(5) |
| α [°] | 90 | 92.578(4) |
| β [°] | 90 | 111.051(3) |
| γ [°] | 120 | 97.881(4) |
| <i>V</i> [Å ³] | 6083.4(5) | 516.46(6) |
| <i>Z</i> | 12 | 1 |
| ρ_{calc} [g cm ⁻³] | 1.466 | 1.587 |
| μ [mm ⁻¹] | 1.421 | 1.399 |
| $\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å] | 0.71073 | 0.71073 |
| <i>T</i> [K] | 173 | 173 |
| gesammelte Reflexe | 106970 | 3695 |
| unabhängige Reflexe | 5936 | 3695 |
| Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ | 2851 | 2726 |
| <i>R</i> _{int.} | 0.1287 | 0.0475 |
| <i>F</i> (000) | 2640 | 244 |
| <i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]) | 0.0402 | 0.0380 |
| <i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²) | 0.1052 | 0.0839 |
| GooF | 1.008 | 1.028 |
| Parameter | 242 | 135 |
| CCDC # | - | - |

Tabelle 47. Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **30a** · 4 THF und **31a** · 6 H₂O.

| | 30a · 4 THF | 31a · 6 H ₂ O |
|--|--|---|
| Chem. Formel | Zn[<i>cis</i> -PF ₂ (CN) ₄] ₂ · 4 THF | Mg[<i>cis</i> -PF ₂ (CN) ₄] ₂ · 6 H ₂ O |
| M [g mol ⁻¹] | 699.88 | 478.51 |
| Farbe | farblos | farblos |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin |
| Raumgruppe | <i>Cc</i> | <i>P2₁/n</i> |
| <i>a</i> [Å] | 17.6206(3) | 13.7639(5) |
| <i>b</i> [Å] | 9.7900(2) | 9.6003(3) |
| <i>c</i> [Å] | 19.3417(4) | 16.2949(5) |
| α [°] | 90 | 90 |
| β [°] | 99.482(1) | 90.057(1) |
| γ [°] | 90 | 90 |
| <i>V</i> [Å ³] | 3291.0(1) | 2153.2(1) |
| <i>Z</i> | 4 | 4 |
| ρ_{calc} [g cm ⁻³] | 1.413 | 1.476 |
| μ [mm ⁻¹] | 0.908 | 0.305 |
| $\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å] | 0.71073 | 0.71073 |
| <i>T</i> [K] | 173 | 173 |
| gesammelte Reflexe | 27018 | 34912 |
| unabhängige Reflexe | 8509 | 6860 |
| Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ | 7164 | 4825 |
| <i>R</i> _{int.} | 0.0357 | 0.0443 |
| <i>F</i> (000) | 1440 | 968 |
| <i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]) | 0.0387 | 0.0423 |
| <i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²) | 0.0678 | 0.1184 |
| GooF | 1.094 | 1.015 |
| Parameter | 431 | 321 |
| CCDC # | - | - |

Tabelle 48. Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **32a** · 2 CH₃CN, **34a** und [Ph₄P][*mer*-PF₃(CN)₃].

| | 32a · 2 CH ₃ CN | 34a | [Ph ₄ P][<i>mer</i> -PF ₃ (CN) ₃] |
|--|--|---|--|
| Chem. Formel | Fe[PF ₂ (CN) ₄] ₂ · 2 CH ₃ CN | [NH ₄][<i>cis</i> -PF ₂ (CN) ₄] | [Ph ₄ P][<i>mer</i> -PF ₃ (CN) ₃] |
| M [g mol ⁻¹] | 484.06 | 191.09 | 505.40 |
| Farbe | farblos | farblos | farblos |
| Kristallsystem | triklin | orthorhombisch | tetragonal |
| Raumgruppe | <i>P</i> $\bar{1}$ | <i>Pnna</i> | <i>P4/n</i> |
| <i>a</i> [Å] | 7.0037(5) | 8.0282(9) | 13.1960(4) |
| <i>b</i> [Å] | 8.8970(6) | 12.3741(14) | 13.1960(4) |
| <i>c</i> [Å] | 9.0024(6) | 8.6616(8) | 7.1867(2) |
| α [°] | 92.487(5) | 90 | 90 |
| β [°] | 111.178(4) | 90 | 90 |
| γ [°] | 98.039(5) | 90 | 90 |
| <i>V</i> [Å ³] | 515.24(6) | 860.5(2) | 1251.45(6) |
| <i>Z</i> | 1 | 4 | 2 |
| $\rho_{\text{calc.}}$ [g cm ⁻³] | 1.560 | 1.475 | 1.341 |
| μ [mm ⁻¹] | 0.942 | 0.307 | 0.22 |
| $\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å] | 0.71073 | 0.71073 | 0.71073 |
| <i>T</i> [K] | 173 | 173 | 173 |
| gesammelte Reflexe | 10560 | 7249 | 21210 |
| unabhängige Reflexe | 2461 | 1254 | 2262 |
| Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>) | 1543 | 849 | 1646 |
| <i>R</i> _{int.} | 0.0729 | 0.0587 | 0.0555 |
| <i>F</i> (000) | 240 | 384 | 520 |
| <i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]) | 0.0459 | 0.0387 | 0.0370 |
| <i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²) | 0.1055 | 0.0968 | 0.0961 |
| GooF | 0.995 | 1.021 | 1.010 |
| Parameter | 134 | 64 | 93 |
| CCDC # | - | - | - |

Tabelle 49. Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **35a** · 0.25 CH₃CN · x Lsm. und **35a** · 2 H₂O · 2 CH₂Cl₂ · CH₃CN.

| | 35a · 0.25 CH ₃ CN · x Lsm. | 35 · 2 H ₂ O · 2 CH ₂ Cl ₂ · CH ₃ CN |
|---|---|--|
| Chem. Formel | Ca[<i>cis</i> -PF ₂ (CN) ₄] ₂ · 0.25 CH ₃ CN · x Lsm. | Ca[<i>cis</i> -PF ₂ (CN) ₄] ₂ · 2 H ₂ O · 2 CH ₂ Cl ₂ · CH ₃ CN |
| M [g mol ⁻¹] | - | 633.11 |
| Farbe | farblos | farblos |
| Kristallsystem | trigonal | orthorhombisch |
| Raumgruppe | <i>R3m</i> | <i>Cmca</i> |
| <i>a</i> [Å] | 25.8934(9) | 14.487(2) |
| <i>b</i> [Å] | 25.893(9) | 25.310(4) |
| <i>c</i> [Å] | 35.180(2) | 13.386(2) |
| α [°] | 90 | 90 |
| β [°] | 120 | 90 |
| γ [°] | 90 | 90 |
| <i>V</i> [Å ³] | 20427(2) | 4908(2) |
| <i>Z</i> | 36 | 8 |
| $\rho_{\text{calc.}}$ [g cm ⁻³] | 1.288 | 1.484 |
| μ [mm ⁻¹] | - | - |
| $\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å] | 0.71073 | 0.71073 |
| <i>T</i> [K] | 173 | 173 |
| gesammelte | - | - |
| Reflexe | - | - |
| unabhängige | - | - |
| Reflexe | - | - |
| Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>) | - | - |
| <i>R</i> _{int.} | - | - |
| <i>F</i> (000) | - | - |
| <i>R</i> ₁ (<i>R</i> [F ²] > 2σ(F ²)) | - | - |
| <i>wR</i> ₂ (F ²) | - | - |
| GooF | - | - |
| Parameter | - | - |
| CCDC # | - | - |

5.5 Ausgewählte Atomabstände und Winkel der Verbindungen

Schema 26. Nummerierungsschema von **1a** für die bevorzugte Lage (A 70%, B 30% bei Anion; A 89 %, B 11 % bei Kation).

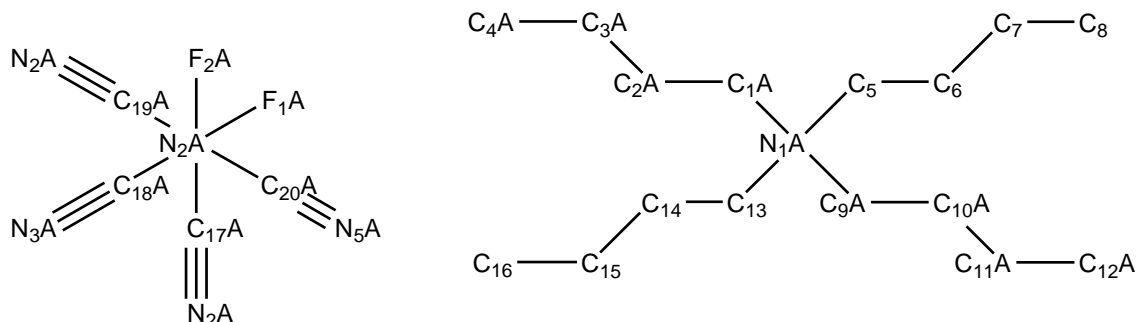


Tabelle 50. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **1a**.

| | | | |
|---------------------|------------|-----------------------|------------|
| P1A—F1A | 1.591(2) | C5—C6 | 1.513(2) |
| P1A—F2A | 1.603(2) | C6—C7 | 1.514(2) |
| P1A—C17A | 1.854(8) | C7—C8 | 1.516(3) |
| P1A—C18A | 1.857(11) | C9A—C10A | 1.515(3) |
| P1A—C19A | 1.834(5) | C10A—C11A | 1.527(3) |
| P1A—C20A | 1.830(4) | C11A—C12A | 1.490(4) |
| N1A—C1A | 1.830(4) | C13—C14 | 1.516(2) |
| N1A—C5 | 1.512(7) | C14—C15 | 1.511(2) |
| N1A—C9A | 1.522(3) | C15—C16 | 1.516(3) |
| N1A—C13 | 1.530(5) | C17A—N2A | 1.177(13) |
| C1A—C2A | 1.508(2) | C18A—N3A | 1.16(2) |
| C2A—C3A | 1.499(3) | C19A—N4A | 1.129(6) |
| C3A—C4A | 1.485(3) | C20A—N5A | 1.152(5) |
| F1A—P1A—F2A | 90.86(13) | C20A—P1A—C18A | 90.4(3) |
| F1A—P1A—C17A | 90.9(2) | C5—N1A—C1A | 111.2(4) |
| F1A—P1A—C18A | 179.7(3) | C5—N1A—C9A | 112.5(3) |
| F1A—P1A—C19A | 90.23(19) | C5—N1A—C13 | 106.7(2) |
| F1A—P1A—C20A | 89.44(15) | C5—C6—C7 | 110.42(14) |
| F2A—P1A—C17A | 178.2(3) | C6—C7—C8 | 112.46(15) |
| F2A—P1A—C18A | 88.9(3) | C9A—N1A—C1A | 106.0(2) |
| F2A—P1A—C20A | 90.68(15) | C9A—C10A—C11A | 110.51(18) |
| F2A—P1A—C19A | 90.68(17) | C9A—N1A—C13 | 110.3(4) |
| N1A—C5—C6 | 115.93(18) | C10A—C9A—N1A | 115.91(18) |
| N2A—C17A—P1A | 177.6(9) | C12A—C11A—C10A | 114.5(2) |
| N3A—C18A—P1A | 172.5(12) | C14—C15—C16 | 111.60(16) |
| N4A—C19A—P1A | 177.2(4) | C15—C14—C13 | 111.11(13) |
| N5A—C20A—P1A | 176.0(4) | C17A—P1A—C18A | 89.3(4) |
| C1A—N1A—C13 | 110.2(3) | C19A—P1A—C17A | 89.9(4) |
| C2A—C1A—N1A | 115.89(16) | C20A—P1A—C17A | 88.8(4) |
| C3A—C2A—C1A | 110.71(17) | C20A—P1A—C19A | 178.6(2) |
| C4A—C3A—C2A | 114.8(2) | | |

Symmetriecode: (i) $-x+1, -y, -z+1$.

Schema 27. Nummerierungsschema von **2a**.

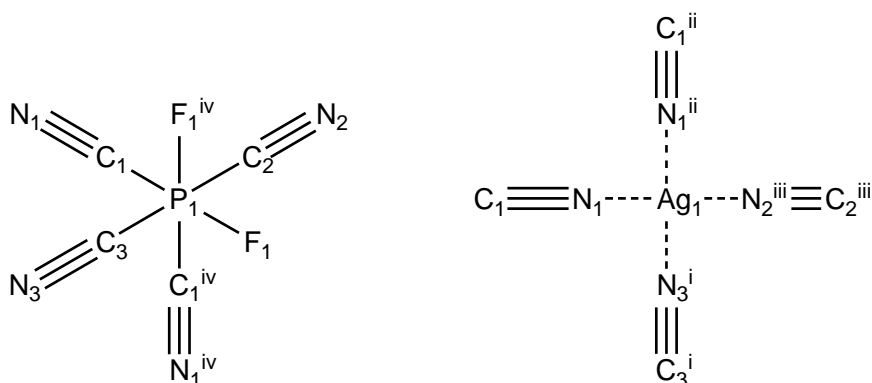


Tabelle 51. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **2a**.

| | | | |
|--------------------------------|------------|--|------------|
| Ag1—N1 | 2.281(4) | P1—C2 | 1.850(7) |
| Ag1—N2ⁱⁱⁱ | 2.284(6) | P1—C3 | 1.848(6) |
| Ag1—N3ⁱ | 2.260(6) | C1—N1 | 1.140(5) |
| P1—F1 | 1.586(3) | C2—N2 | 1.135(8) |
| P1—C1 | 1.862(5) | C3—N3 | 1.134(8) |
| F1—P1—C1 | 179.27(18) | N3ⁱ—Ag1—N1 | 110.76(11) |
| F1^{iv}—P1—C1 | 89.47(16) | N3ⁱ—Ag1—N2ⁱⁱⁱ | 110.3(2) |
| F1—P1—C2 | 90.87(18) | C1—N1—Ag1 | 166.6(4) |
| F1—P1—C3 | 91.23(18) | C1^{iv}—P1—C1 | 89.8(3) |
| F1—P1—F1^{iv} | 91.2(2) | C2—N2—Ag1ⁱⁱⁱ | 174.6(6) |
| N1—C1—P1 | 174.9(4) | C2—P1—C1 | 89.3(2) |
| N2—C2—P1 | 177.2(6) | C3—N3—Ag1^v | 179.6(5) |
| N3—C3—P1 | 178.3(6) | C3—P1—C1 | 88.60(19) |
| N1—Ag1—N1ⁱⁱ | 114.78(19) | C3—P1—C2 | 177.0(3) |
| N1—Ag1—N2ⁱⁱⁱ | 104.93(12) | | |

Symmetriecodes: (i) $x-1, -y+1/2, -z$; (ii) $x, y, -z-1/2$; (iii) $-x+1, -y, -z$; (iv) $x, y, -z+1/2$; (v) $x+1, -y+1/2, -z$.

Schema 28. Nummerierungsschema von **3a**.

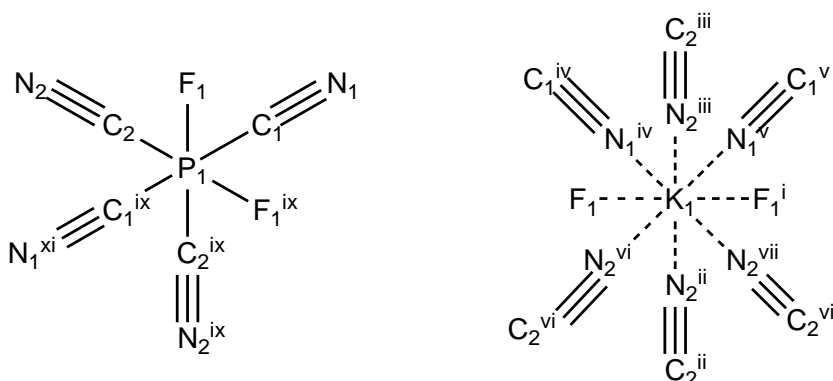


Tabelle 52. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **3a**.

| | | | |
|--|-------------|--|------------|
| K1—F1 | 2.7548(6) | P1—C2 | 1.8496(10) |
| K1—N1^{iv} | 2.8839(10) | C1—N1 | 1.1422(14) |
| K1—N2ⁱⁱ | 2.8591(10) | N1—K1^v | 2.8839(10) |
| K1—N2^{vi} | 3.2550(10) | N2—K1^x | 2.8591(10) |
| P1—F1 | 1.6032(6) | N2—K1^{vii} | 3.2550(10) |
| P1—C1 | 1.8480(10) | | |
| F1—K1—F1ⁱ | 178.75(3) | N2ⁱⁱⁱ—K1—N2^{vii} | 70.75(3) |
| F1—K1—N1^{iv} | 74.63(3) | N2^{vi}—K1—N2^{vii} | 63.97(4) |
| F1ⁱ—K1—N1^{iv} | 104.35(3) | N1^{iv}—K1—K1^{vii} | 133.90(2) |
| F1—K1—N2ⁱⁱ | 72.94(2) | N1^v—K1—K1^{vii} | 108.55(2) |
| F1ⁱ—K1—N2ⁱⁱ | 107.27(2) | N2ⁱⁱ—K1—K1^{vii} | 38.01(2) |
| F1—K1—N2^{vi} | 58.75(2) | N2ⁱⁱⁱ—K1—K1^{vii} | 125.85(2) |
| F1ⁱ—K1—N2^{vi} | 122.49(2) | N2^{vi}—K1—K1^{vii} | 32.742(17) |
| F1—K1—K1^{vii} | 59.576(14) | N2^{vii}—K1—K1^{vii} | 75.519(19) |
| F1ⁱ—K1—K1^{vii} | 121.358(15) | C1^{ix}—P1—C1 | 177.75(7) |
| F1—P1—C1 | 90.56(4) | C1—P1—C2^{ix} | 89.11(4) |
| F1—P1—C1^{ix} | 91.02(4) | C1—P1—C2 | 89.29(4) |
| F1—P1—C2 | 90.05(4) | C2—P1—C2^{ix} | 89.21(6) |
| F1—P1—C2^{ix} | 179.20(4) | C1—N1—K1^v | 168.63(9) |
| F1^{ix}—P1—F1 | 90.69(5) | C2—N2—K1^x | 145.70(8) |
| N1^{iv}—K1—N2^{vi} | 123.76(3) | C2—N2—K1^{vii} | 105.05(8) |
| N1^v—K1—N2^{vi} | 141.09(3) | N1—C1—P1 | 175.86(10) |
| N2ⁱⁱ—K1—N2ⁱⁱⁱ | 161.91(4) | N2—C2—P1 | 178.11(10) |
| N2ⁱⁱ—K1—N1^{iv} | 125.29(3) | P1—F1—K1 | 160.34(3) |
| N2ⁱⁱⁱ—K1—N1^{iv} | 70.70(3) | K1^{vii}—K1—K1^{viii} | 99.930(11) |
| N2ⁱⁱ—K1—N2^{vii} | 93.61(2) | K1^x—N2—K1^{vii} | 109.25(3) |

Symmetriecodes: (i) $-x+5/2, -y+1, z$; (ii) $-x+3/2, -y+1, z$; (iii) $x+1, y, z$; (iv) $x+1/2, y, -z+1$; (v) $-x+2, -y+1, -z+1$; (vi) $x+1/2, y, -z$; (vii) $-x+2, -y+1, -z$; (viii) $-x+3, -y+1, -z$; (ix) $x, -y+3/2, -z+1/2$; (x) $x-1, y, z$.

Schema 29. Nummerierungsschema von **4a**.

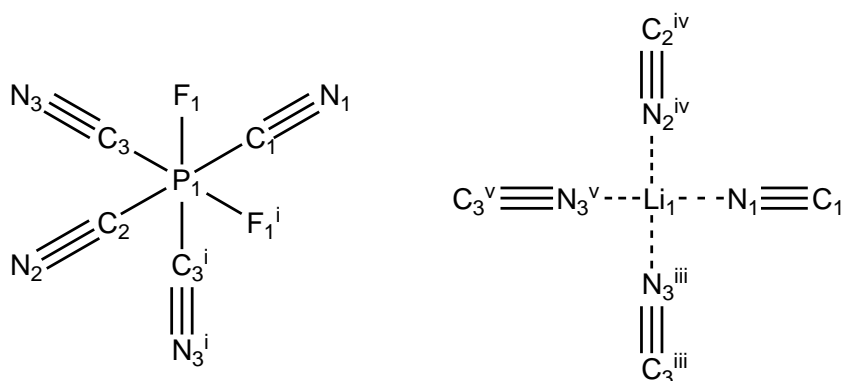


Tabelle 53. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **4a**.

| | | | |
|--------------------------|------------|--|------------|
| P1—F1 | 1.5880(9) | N2—C2 | 1.141(3) |
| P1—C1 | 1.853(2) | N3—C3 | 1.1456(17) |
| P1—C2 | 1.859(2) | N1—Li1 | 2.033(4) |
| P1—C3 | 1.8570(15) | N2—Li1 ⁱⁱ | 2.038(4) |
| N1—C1 | 1.141(3) | N3—Li1 ⁱⁱⁱ | 2.057(2) |
| F1—P1—C1 | 90.68(6) | C3—P1—C2 | 90.41(6) |
| F1—P1—C2 | 90.01(6) | C3—P1—C3 ⁱ | 89.69(9) |
| F1 ⁱ —P1—F1 | 91.92(7) | N1—C1—P1 | 179.60(19) |
| F1—P1—C3 | 89.19(5) | N2—C2—P1 | 177.82(19) |
| F1 ⁱ —P1—C3 | 178.81(6) | N3—C3—P1 | 175.01(12) |
| C1—P1—C2 | 179.02(9) | N1—Li1—N2 ^{iv} | 118.34(18) |
| C1—P1—C3 | 88.90(6) | N1—Li1—N3 ^v | 105.61(11) |
| C1—N1—Li1 | 176.5(2) | N2 ^{iv} —Li1—N3 ^v | 109.65(11) |
| C2—N2—Li1 ⁱⁱ | 164.5(2) | N3 ^v —Li1—N3 ⁱⁱⁱ | 107.42(16) |
| C3—N3—Li1 ⁱⁱⁱ | 164.14(14) | | |

Symmetriecodes: (i) x, y, -z+1/2; (ii) -x+2, y+1/2, -z+1/2; (iii) -x+1, -y, -z; (iv) -x+2, y-1/2, -z+1/2; (v) -x+1, -y, z+1/2.

Schema 30. Nummerierungsschema von **5a** · H₂O.

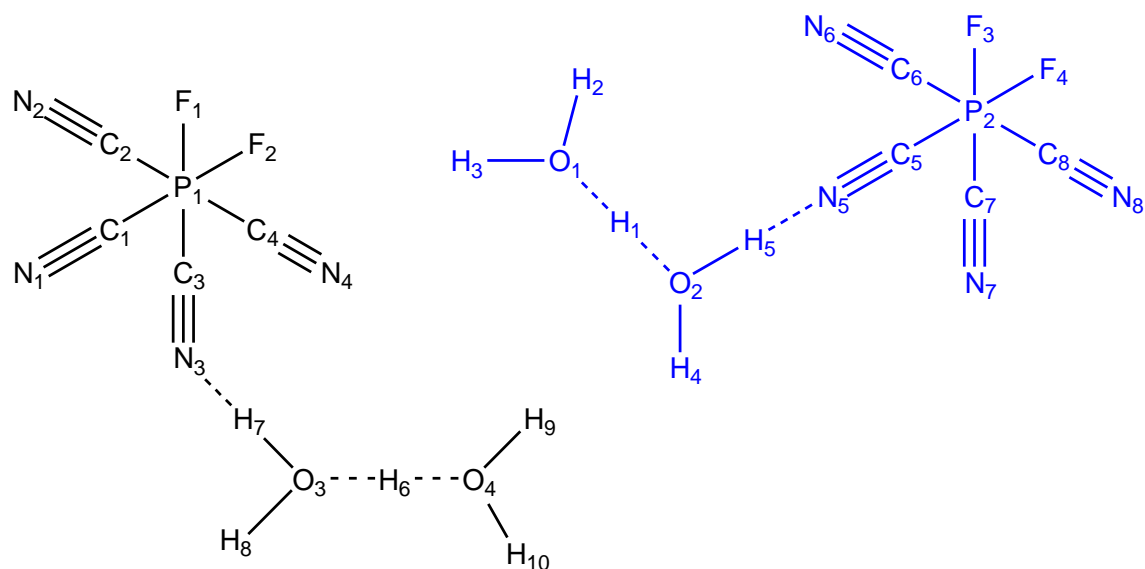


Tabelle 54. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **5a** · H₂O.

| | | | | | |
|-----------------|------------|-----------------|-----------|------------------|----------|
| P1—F1 | 1.583(3) | P2—C8 | 1.849(6) | O1—H3 | 0.87(2) |
| P1—F2 | 1.588(2) | C1—N1 | 1.139(5) | O2—H1 | 1.25(8) |
| P1—C1 | 1.862(5) | C2—N2 | 1.135(5) | O2—H4 | 0.87(2) |
| P1—C2 | 1.849(5) | C3—N3 | 1.133(5) | O2—H5 | 0.87(2) |
| P1—C3 | 1.867(5) | C4—N4 | 1.133(5) | O3—H6 | 1.02(9) |
| P1—C4 | 1.861(5) | C5—N5 | 1.137(5) | O3—H7 | 0.87(2) |
| P2—F3 | 1.586(3) | C6—N6 | 1.145(5) | O3—H8 | 0.87(2) |
| P2—F4 | 1.588(3) | C7—N7 | 1.139(5) | O4—H6 | 1.38(9) |
| P2—C5 | 1.859(5) | C8—N8 | 1.137(6) | O4—H9 | 0.87(2) |
| P2—C6 | 1.842(5) | O1—H1 | 1.17(8) | O4—H10 | 0.87(2) |
| P2—C7 | 1.849(5) | O1—H2 | 0.87(2) | | |
| F1—P1—F2 | 92.10(14) | F4—P2—C7 | 89.37(17) | N5—C5—P2 | 177.9(5) |
| F1—P1—C1 | 90.77(17) | C1—P1—C3 | 87.71(19) | N6—C6—P2 | 176.2(5) |
| F1—P1—C2 | 91.17(18) | C2—P1—C1 | 89.5(2) | N7—C7—P2 | 177.9(4) |
| F1—P1—C3 | 178.45(18) | C2—P1—C3 | 88.5(2) | N8—C8—P2 | 177.6(5) |
| F1—P1—C4 | 92.03(17) | C2—P1—C4 | 176.2(2) | H1—O1—H2 | 125(5) |
| F2—P1—C1 | 177.10(18) | C4—P1—C1 | 88.42(19) | H1—O1—H3 | 120(5) |
| F2—P1—C2 | 90.83(17) | C4—P1—C3 | 88.2(2) | H1—O2—H4 | 106(6) |
| F2—P1—C3 | 89.43(16) | C6—P2—C5 | 89.0(2) | H1—O2—H5 | 118(5) |
| F2—P1—C4 | 91.05(17) | C6—P2—C7 | 88.7(2) | H2—O1—H3 | 114(5) |
| F3—P2—F4 | 92.71(14) | C7—P2—C5 | 87.2(2) | H4—O2—H5 | 105(7) |
| F3—P2—C5 | 90.68(18) | C7—P2—C8 | 88.6(2) | H6—O3—H7 | 122(5) |
| F3—P2—C6 | 91.45(19) | C8—P2—C5 | 89.6(2) | H6—O3—H8 | 119(6) |
| F3—P2—C7 | 177.91(19) | N1—C1—P1 | 178.2(4) | H6—O4—H9 | 107(6) |
| F3—P2—C8 | 91.15(18) | N2—C2—P1 | 177.8(4) | H7—O3—H8 | 104(5) |
| F4—P2—C5 | 176.58(19) | N3—C3—P1 | 177.1(4) | H9—O4—H10 | 99(6) |
| F4—P2—C6 | 90.48(18) | N4—C4—P1 | 175.6(4) | | |

Schema 31. Nummerierungsschema von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{PF}_6]$.

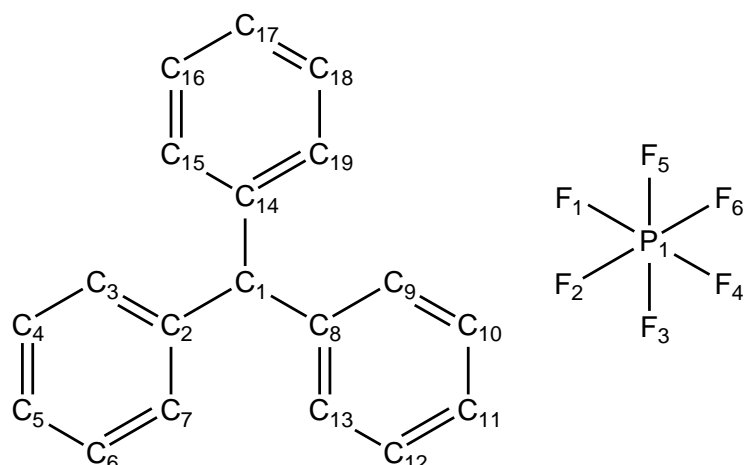


Tabelle 55. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{PF}_6]$.

| | | | |
|--------------------|------------|--------------------|------------|
| P1—F1 | 1.5986(13) | C4—C5 | 1.380(3) |
| P1—F2 | 1.5872(14) | C8—C13 | 1.413(3) |
| P1—F3 | 1.5931(13) | C8—C9 | 1.415(3) |
| P1—F4 | 1.5934(13) | C9—C10 | 1.381(3) |
| P1—F5 | 1.5933(13) | C11—C12 | 1.386(3) |
| P1—F6 | 1.5872(13) | C12—C13 | 1.380(3) |
| C1—C2 | 1.452(2) | C14—C15 | 1.411(3) |
| C1—C8 | 1.439(3) | C14—C19 | 1.400(2) |
| C1—C14 | 1.450(2) | C15—C16 | 1.377(3) |
| C2—C3 | 1.412(3) | C16—C17 | 1.385(3) |
| C2—C7 | 1.404(3) | C17—C18 | 1.383(3) |
| C3—C4 | 1.375(3) | F3—P1—F5 | 89.37(8) |
| F2—P1—F1 | 90.32(7) | F4—P1—F1 | 179.86(9) |
| F2—P1—F3 | 89.79(8) | F5—P1—F1 | 89.57(7) |
| F2—P1—F4 | 89.81(7) | F5—P1—F4 | 90.29(7) |
| F2—P1—F5 | 179.15(9) | F6—P1—F1 | 90.19(7) |
| F2—P1—F6 | 90.54(9) | F6—P1—F3 | 179.62(9) |
| F3—P1—F1 | 89.97(7) | F6—P1—F4 | 89.77(7) |
| F3—P1—F4 | 90.06(7) | F6—P1—F5 | 90.30(8) |
| C3—C2—C1 | 118.95(16) | C12—C13—C8 | 120.07(19) |
| C3—C4—C5 | 120.3(2) | C13—C8—C1 | 121.61(17) |
| C4—C3—C2 | 120.21(18) | C13—C8—C9 | 118.57(17) |
| C4—C5—C6 | 120.56(19) | C13—C12—C11 | 120.41(18) |
| C6—C7—C2 | 120.32(19) | C14—C1—C2 | 117.98(16) |
| C7—C2—C1 | 122.54(17) | C15—C14—C1 | 119.54(17) |
| C7—C2—C3 | 118.50(17) | C15—C16—C17 | 119.62(19) |
| C7—C6—C5 | 120.12(19) | C16—C15—C14 | 120.22(19) |
| C8—C1—C2 | 121.55(16) | C18—C17—C16 | 120.91(18) |
| C8—C1—C14 | 120.44(16) | C18—C19—C14 | 120.19(18) |
| C9—C8—C1 | 119.82(16) | C19—C14—C1 | 121.50(16) |
| C9—C10—C11 | 120.07(19) | C19—C14—C15 | 118.94(17) |
| C10—C9—C8 | 120.32(18) | C19—C18—C17 | 119.99(19) |
| C12—C11—C10 | 120.56(19) | | |

Schema 32. Nummerierungsschema von **6a**.

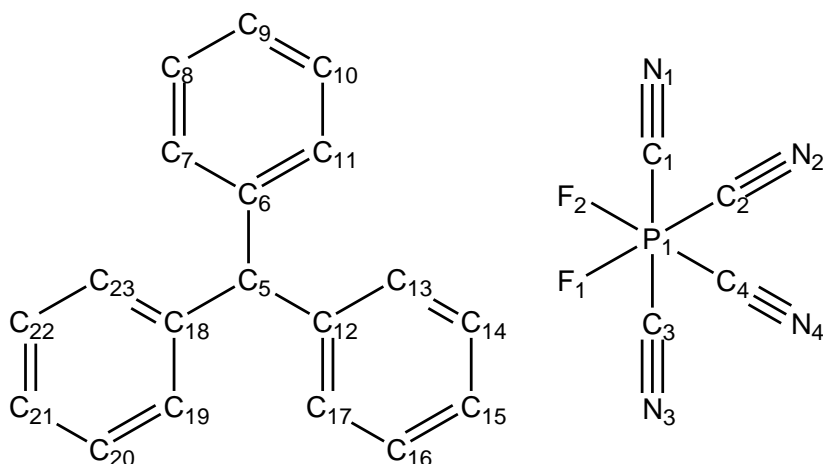


Tabelle 56. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **6a**.

| | | | |
|-------------------|-------------|--------------------|-------------|
| P1—F2 | 1.6078 (13) | C8—C9 | 1.393 (3) |
| P1—F1 | 1.6119 (13) | C9—C10 | 1.387 (3) |
| P1—C1 | 1.848 (2) | C10—C11 | 1.379 (3) |
| P1—C4 | 1.848 (2) | C12—C17 | 1.409 (3) |
| P1—C3 | 1.854 (2) | C12—C13 | 1.418 (3) |
| P1—C2 | 1.854 (2) | C13—C14 | 1.378 (3) |
| N1—C1 | 1.138 (3) | C14—C15 | 1.385 (3) |
| C2—N2 | 1.145 (3) | C15—C16 | 1.392 (3) |
| C3—N3 | 1.145 (3) | C16—C17 | 1.377 (3) |
| C4—N4 | 1.146 (3) | C18—C23 | 1.407 (3) |
| C5—C6 | 1.443 (3) | C18—C19 | 1.413 (3) |
| C5—C18 | 1.444 (3) | C19—C20 | 1.384 (3) |
| C5—C12 | 1.448 (3) | C20—C21 | 1.394 (3) |
| C6—C11 | 1.411 (3) | C21—C22 | 1.387 (3) |
| C6—C7 | 1.411 (3) | C22—C23 | 1.382 (3) |
| C7—C8 | 1.386 (3) | | |
| F2—P1—F1 | 90.94 (7) | C7—C6—C5 | 120.40 (17) |
| F2—P1—C1 | 90.97 (9) | C8—C7—C6 | 119.87 (18) |
| F1—P1—C1 | 89.48 (9) | C7—C8—C9 | 120.08 (19) |
| F2—P1—C4 | 178.49 (9) | C10—C9—C8 | 120.48 (19) |
| F1—P1—C4 | 90.41 (8) | C11—C10—C9 | 120.26 (19) |
| C1—P1—C4 | 89.72 (9) | C10—C11—C6 | 120.18 (18) |
| F2—P1—C3 | 91.12 (9) | C17—C12—C13 | 118.79 (17) |
| F1—P1—C3 | 89.94 (8) | C17—C12—C5 | 120.84 (16) |
| C1—P1—C3 | 177.84 (10) | C13—C12—C5 | 120.37 (17) |
| C4—P1—C3 | 88.20 (9) | C14—C13—C12 | 119.99 (19) |
| F2—P1—C2 | 89.78 (8) | C13—C14—C15 | 120.38 (19) |
| F1—P1—C2 | 179.27 (8) | C14—C15—C16 | 120.37 (19) |
| C1—P1—C2 | 90.41 (9) | C17—C16—C15 | 120.23 (19) |
| C4—P1—C2 | 88.87 (9) | C16—C17—C12 | 120.22 (18) |
| C3—P1—C2 | 90.14 (9) | C23—C18—C19 | 119.29 (17) |
| N2—C2—P1 | 178.21 (19) | C23—C18—C5 | 120.09 (17) |
| N3—C3—P1 | 176.0 (2) | C19—C18—C5 | 120.61 (17) |
| N4—C4—P1 | 178.25 (19) | C20—C19—C18 | 119.68 (18) |
| C6—C5—C18 | 120.14 (16) | C19—C20—C21 | 120.1 (2) |
| C6—C5—C12 | 119.92 (16) | C22—C21—C20 | 120.61 (18) |
| C18—C5—C12 | 119.93 (16) | C23—C22—C21 | 119.93 (19) |
| C11—C6—C7 | 119.10 (18) | C22—C23—C18 | 120.25 (19) |
| C11—C6—C5 | 120.50 (17) | N1—C1—P1 | 177.6 (2) |

Schema 33. Nummerierungsschema von **7b**.

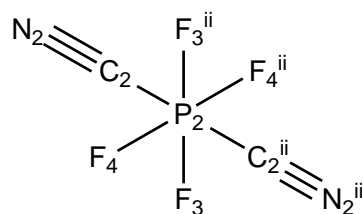
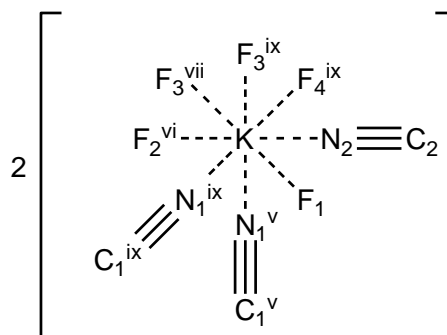
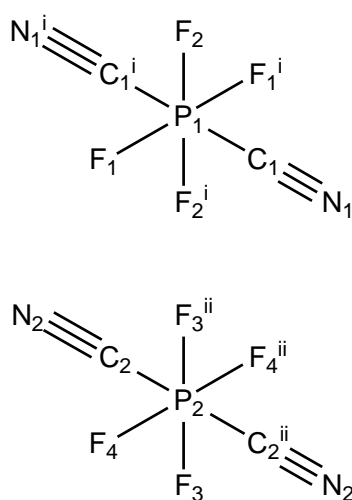


Tabelle 57. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **7b**.

| | | | |
|--|------------|--|------------|
| P1—F1 | 1.5990(13) | N2—K1 | 2.816(2) |
| P1—F2 | 1.6104(12) | F1—K1 | 2.6869(14) |
| P1—C1 | 1.838(2) | F2—K1 ^{vi} | 2.7247(14) |
| P2—F4 | 1.6050(13) | K1—F2 ^{vi} | 2.7246(14) |
| K1—F3 ^{vii} | 2.9073(15) | P2—F3 | 1.6140(13) |
| K1—F3 ^{ix} | 2.9222(15) | P2—F3 ⁱⁱ | 1.6141(13) |
| K1—F4 ^{ix} | 2.9953(16) | P2—C2 | 1.832(3) |
| K1—F4 ^x | 3.3123(16) | C1—N1 | 1.144(3) |
| K1—P2 ^{ix} | 3.8311(6) | C2—N2 | 1.142(3) |
| K1—N1 ^v | 2.918(2) | N1—K1 ^v | 2.918(2) |
| K1—N1 ^{ix} | 2.950(2) | N1—K1 ^{iv} | 2.950(2) |
| P2—K1 ⁱⁱⁱ | 3.8311(6) | N1 ^{ix} —K1—F4 ^{ix} | 66.59(5) |
| F1—P1—F2 | 89.96(7) | N1 ^v —K1—F4 ^{ix} | 133.68(5) |
| F1—P1—F2 ⁱ | 90.04(7) | N2—K1—F4 ^x | 88.69(6) |
| F1 ⁱ —P1—F1 | 180.0 | N1 ^{ix} —K1—F4 ^x | 138.53(5) |
| F4—P2—F3 | 90.08(7) | N1 ^v —K1—F4 ^x | 78.25(5) |
| F4—P2—F3 ⁱⁱ | 89.92(7) | F1—K1—N1 ^v | 67.64(5) |
| F4—P2—F4 ⁱⁱ | 180.00(11) | F1—K1—N1 ^{ix} | 67.02(5) |
| F1—P1—C1 | 90.53(8) | F2 ^{vi} —K1—N1 ^v | 84.56(5) |
| F1—P1—C1 ⁱ | 89.47(8) | F2 ^{vi} —K1—N1 ^{ix} | 74.03(5) |
| F2—P1—C1 | 90.06(8) | F3 ^{vii} —K1—N1 ^{ix} | 133.25(5) |
| F2—P1—C1 ⁱ | 89.94(8) | F3 ^{vii} —K1—N1 ^v | 120.43(5) |
| F3—P2—C2 | 89.20(9) | F3 ^{ix} —K1—N1 ^{ix} | 104.56(5) |
| F3—P2—C2 ⁱⁱ | 90.80(9) | F1—K1—N2 | 66.56(6) |
| F4—P2—C2 | 89.93(9) | F2 ^{vi} —K1—N2 | 155.31(6) |
| F4—P2—C2 ⁱⁱ | 90.07(9) | P1—F1—K1 | 170.68(8) |
| F3—P2—K1 ⁱⁱⁱ | 134.99(5) | P1—F2—K1 ^{vi} | 139.45(7) |
| F3—P2—K1 ^{iv} | 45.01(5) | P2—F3—K1 ^{iv} | 112.00(7) |
| F4—P2—K1 ⁱⁱⁱ | 132.33(5) | P2—F3—K1 ^{vii} | 122.55(7) |
| F4—P2—K1 ^{iv} | 47.67(5) | P2—F4—K1 ^{iv} | 108.99(7) |
| F1—K1—F2 ^{vi} | 133.08(4) | P2—F4—K1 ^{viii} | 103.93(6) |
| F1—K1—F3 ^{vii} | 155.74(4) | P2 ^{ix} —K1—K1 ^{vi} | 122.42(2) |
| F1—K1—F3 ^{ix} | 104.37(4) | P2 ^{ix} —K1—K1 ^{xi} | 51.895(11) |
| F1—K1—F4 ^{ix} | 67.63(4) | N1—C1—P1 | 178.9(2) |
| F1—K1—F4 ^x | 135.81(4) | N2—C2—P2 | 177.1(2) |
| F2 ^{vi} —K1—F3 ^{vii} | 71.05(4) | N1 ^v —K1—F3 ^{ix} | 164.01(5) |

| | | | |
|-----------------------|-----------|------------------------|------------|
| $F2^{vi}-K1-F3^{ix}$ | 109.99(4) | $N2-K1-F3^{vii}$ | 89.60(6) |
| $F2^{vi}-K1-F4^{ix}$ | 118.91(4) | $N2-K1-F3^{ix}$ | 71.28(6) |
| $F2^{vi}-K1-F4^x$ | 66.71(4) | $N1^v-K1-P2^{ix}$ | 156.46(4) |
| $F3^{vii}-K1-F3^{ix}$ | 61.36(5) | $N1^{ix}-K1-P2^{ix}$ | 82.92(4) |
| $F3^{vii}-K1-F4^{ix}$ | 105.35(4) | $N2-K1-P2^{ix}$ | 79.55(5) |
| $F3^{vii}-K1-F4^x$ | 42.28(4) | $N1^v-K1-N1^{ix}$ | 85.43(6) |
| $F3^{ix}-K1-F4^{ix}$ | 45.26(4) | $N2-K1-N1^v$ | 92.73(7) |
| $F3^{ix}-K1-F4^x$ | 100.95(4) | $N2-K1-N1^{ix}$ | 130.32(6) |
| $F4^{ix}-K1-F4^x$ | 146.21(5) | $N1^v-K1-K1^{vi}$ | 43.01(4) |
| $F1-K1-P2^{ix}$ | 88.96(3) | $N1^v-K1-K1^{xi}$ | 148.65(4) |
| $F2^{vi}-K1-P2^{ix}$ | 111.53(3) | $N1^{ix}-K1-K1^{vi}$ | 42.43(4) |
| $F3^{vii}-K1-P2^{ix}$ | 82.01(3) | $N1^{ix}-K1-K1^{xi}$ | 122.95(4) |
| $F3^{ix}-K1-P2^{ix}$ | 22.99(3) | $N2-K1-K1^{vi}$ | 118.36(5) |
| $F4^{ix}-K1-P2^{ix}$ | 23.34(3) | $N2-K1-K1^{xi}$ | 78.98(5) |
| $F4^x-K1-P2^{ix}$ | 123.29(3) | $C1-N1-K1^{iv}$ | 141.04(17) |
| $F1-K1-K1^{vi}$ | 58.36(3) | $C1-N1-K1^v$ | 124.33(17) |
| $F1-K1-K1^{xi}$ | 132.33(4) | $C2-N2-K1$ | 166.22(19) |
| $F2^{vi}-K1-K1^{vi}$ | 75.38(3) | $C1^i-P1-C1$ | 180.0 |
| $F2^{vi}-K1-K1^{xi}$ | 90.63(3) | $C2-P2-C2^{ii}$ | 180.00(14) |
| $F3^{vii}-K1-K1^{vi}$ | 144.25(3) | $C2-P2-K1^{iii}$ | 102.93(8) |
| $F3^{vii}-K1-K1^{xi}$ | 30.77(3) | $C2-P2-K1^{iv}$ | 77.07(8) |
| $F3^{ix}-K1-K1^{vi}$ | 145.35(3) | $C2^{ii}-P2-K1^{iii}$ | 77.07(8) |
| $F3^{ix}-K1-K1^{xi}$ | 30.59(3) | $C2^{ii}-P2-K1^{iv}$ | 102.93(8) |
| $F4^{ix}-K1-K1^{vi}$ | 101.28(3) | $K1^v-N1-K1^{iv}$ | 94.57(6) |
| $F4^{ix}-K1-K1^{xi}$ | 75.12(3) | $K1^{iii}-P2-K1^{iv}$ | 180.0 |
| $F4^x-K1-K1^{vi}$ | 112.02(3) | $K1^{vi}-K1-K1^{xi}$ | 161.83(2) |
| $F4^x-K1-K1^{xi}$ | 71.44(3) | $K1^{vii}-F3-K1^{iv}$ | 118.64(5) |
| $N2-K1-F4^{ix}$ | 80.25(6) | $K1^{iv}-F4-K1^{viii}$ | 146.21(5) |

Symmetriecodes: (i) $-x+2, -y+1, -z+1$; (ii) $-x+2, -y+2, -z+2$; (iii) $-x+2, -y+1, -z+2$; (iv) $x, y+1, z$; (v) $-x+1, -y+1, -z+1$; (vi) $-x+1, -y, -z+1$; (vii) $-x+1, -y+1, -z+2$; (viii) $x+1, y+1, z$; (ix) $x, y-1, z$; (x) $x-1, y-1, z$; (xi) $-x+1, -y, -z+2$.

Schema 34. Nummerierungsschema von **8a** · 2 CH₃CN.

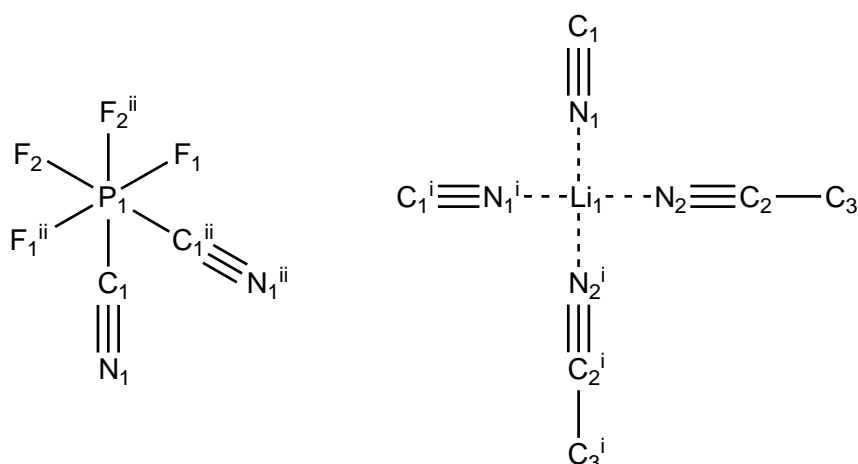


Tabelle 58. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **8a** · 2 CH₃CN.

| | | | |
|-------------------------|------------|-------------------------|------------|
| Li1—N1 | 2.043(2) | P1—C1 | 1.8484(14) |
| Li1—N2 | 2.014(2) | N1—C1 | 1.1401(17) |
| P1—F1 | 1.5915(10) | N2—C2 | 1.1309(18) |
| P1—F2 | 1.5877(9) | C2—C3 | 1.447(2) |
| F1—P1—F1 ⁱⁱ | 176.38(8) | N2—Li1—N1 | 108.14(5) |
| F2—P1—F1 | 91.40(6) | N2—Li1—N1 ⁱ | 113.83(5) |
| F2—P1—F1 ⁱⁱ | 91.13(6) | N2 ⁱ —Li1—N2 | 109.76(16) |
| F2 ⁱⁱ —P1—F2 | 91.62(8) | N1—C1—P1 | 177.84(12) |
| F1—P1—C1 | 88.73(6) | N2—C2—C3 | 178.63(17) |
| F2—P1—C1 | 88.79(5) | C1—P1—C1 ⁱⁱ | 90.81(8) |
| F2—P1—C1 ⁱⁱ | 179.57(6) | C1—N1—Li1 | 174.29(13) |
| N1—Li1—N1 ⁱ | 103.11(15) | C2—N2—Li1 | 166.38(13) |

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

Schema 35. Nummerierungsschema von **8b** · 2 CH₃CN.

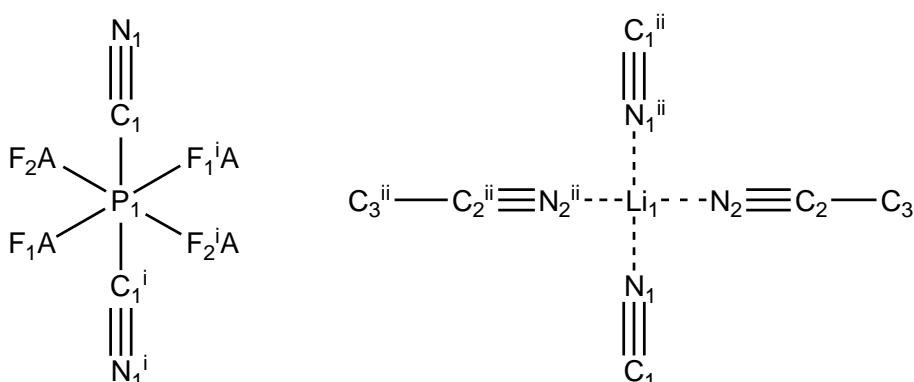


Tabelle 59. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **8b** · 2 CH₃CN.

| | | | |
|--------|------------|-------|------------|
| P1—F1A | 1.6070(15) | N2—C2 | 1.1299(19) |
| P1—F2A | 1.6052(15) | C1—N1 | 1.1438(16) |
| Li1—N1 | 2.028 (2) | C2—C3 | 1.446(2) |
| Li1—N2 | 2.011(2) | | |

| | | | |
|-------------------------------|------------|-------------------------------|------------|
| F2A—P1—F1A | 89.89(6) | N2—Li1—N1 | 111.22(6) |
| F2A—P1—F1Aⁱ | 90.11(6) | N2—Li1—N1ⁱⁱ | 113.05(5) |
| N1—C1—P1 | 178.76(13) | N2ⁱⁱ—Li1—N2 | 107.39(15) |
| N2—C2—C3 | 179.35(19) | C1—N1—Li1 | 176.14(13) |
| N1ⁱⁱ—Li1—N1 | 100.95(14) | C2—N2—Li1 | 166.77(15) |

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

Schema 36. Nummerierungsschema von **11a** für die bevorzugte Lage (A 79%, B 21% bei Kation).

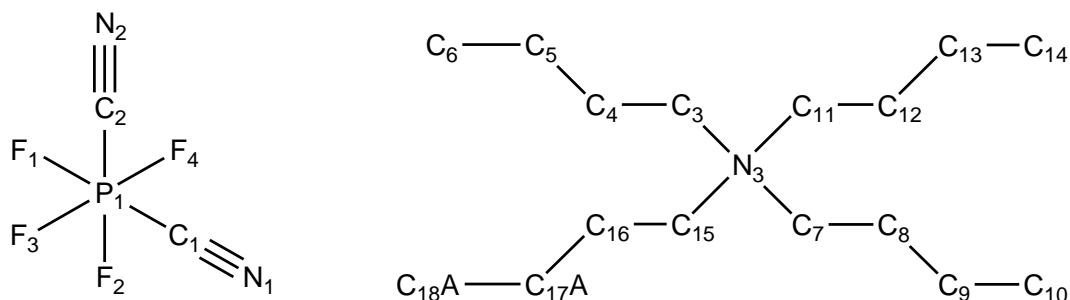


Tabelle 60. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **11a**.

| | | | |
|------------------|------------|----------------------|------------|
| P1—F1 | 1.5908(18) | C8—C9 | 1.514(4) |
| P1—F2 | 1.5865(18) | C9—C10 | 1.516(4) |
| P1—F3 | 1.5991(16) | C11—C12 | 1.505(3) |
| P1—F4 | 1.6120(16) | C12—C13 | 1.527(4) |
| P1—C1 | 1.816(4) | C13—C14 | 1.509(5) |
| P1—C2 | 1.838(3) | C15—C16 | 1.484(4) |
| C1—N1 | 1.145(4) | C16—C17A | 1.551(5) |
| C2—N2 | 1.133(4) | C17A—C18A | 1.472(6) |
| C3—C4 | 1.511(3) | N3—C3 | 1.522(3) |
| C4—C5 | 1.506(4) | N3—C7 | 1.518(3) |
| C5—C6 | 1.522(4) | N3—C11 | 1.511(3) |
| C7—C8 | 1.508(4) | N3—C15 | 1.530(3) |
| F1—P1—F3 | 90.35(9) | C11—N3—C3 | 108.88(17) |
| F1—P1—F4 | 91.26(9) | C11—N3—C7 | 111.75(19) |
| F2—P1—F3 | 90.70(11) | C11—N3—C15 | 108.93(19) |
| F2—P1—F4 | 90.79(10) | C4—C3—N3 | 116.50(19) |
| F3—P1—F4 | 90.83(10) | C8—C7—N3 | 115.8(2) |
| F3—P1—C1 | 177.70(10) | C12—C11—N3 | 115.5(2) |
| F4—P1—C1 | 179.02(14) | C16—C15—N3 | 117.2(2) |
| F1—P1—C2 | 89.41(13) | C4—C5—C6 | 112.4(2) |
| F2—P1—C1 | 90.28(14) | C5—C4—C3 | 110.7(2) |
| F2—P1—C2 | 179.26(12) | C7—C8—C9 | 111.5(2) |
| F3—P1—C1 | 89.68(11) | C8—C9—C10 | 111.0(2) |
| F3—P1—C2 | 89.94(11) | C11—C12—C13 | 111.0(2) |
| F4—P1—C1 | 88.69(11) | C14—C13—C12 | 112.3(3) |
| F4—P1—C2 | 88.43(11) | C15—C16—C17A | 106.1(3) |
| C1—P1—C2 | 89.61(16) | C17A—C18A | 1.472(6) |
| C3—N3—C15 | 110.75(19) | C18A—C17A—C16 | 112.7(4) |
| C7—N3—C3 | 108.82(19) | N1—C1—P1 | 179.7(4) |
| C7—N3—C15 | 107.71(18) | N2—C2—P1 | 179.2(4) |

Schema 37. Nummerierungsschema von **13a**.

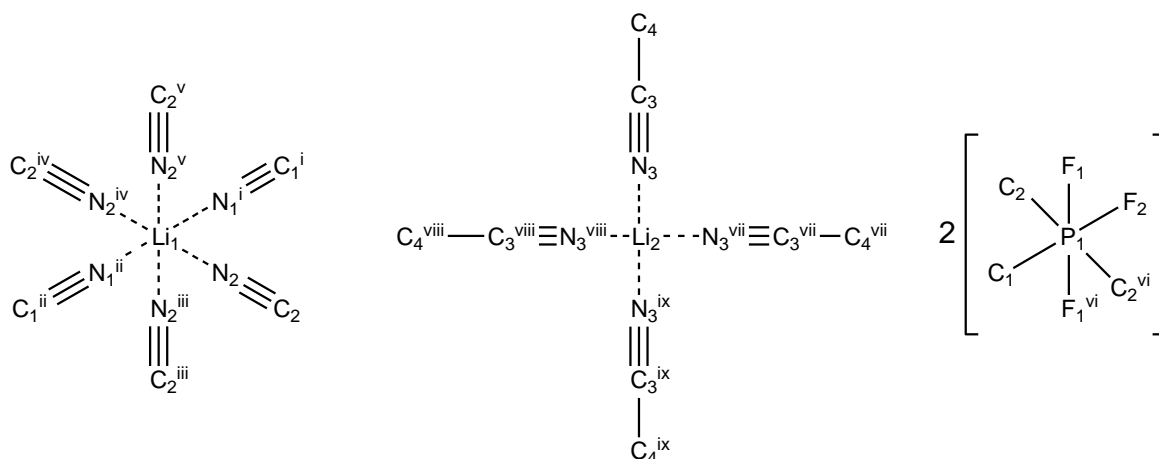


Tabelle 61. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **13a**.

| | | | |
|--|------------|-------------------------|------------|
| Li1—N1 ⁱ | 2.2115(17) | P1—C2 | 1.8481(14) |
| Li1—N2 | 2.2597(13) | N1—C1 | 1.147(2) |
| Li2—N3 | 2.0389(13) | N2—C2 | 1.1476(18) |
| P1—F1 | 1.5883(9) | N3—C3 | 1.1338(18) |
| P1—C1 | 1.8429(18) | N1—Li1 ⁱⁱ | 2.2115(17) |
| P1—C2 ^{vi} | 1.8480(14) | C3—C4 | 1.4517(19) |
| P1—F2 | 1.5778(13) | C2 ^{vi} —P1—C2 | 179.01(8) |
| N1 ⁱ —Li1—N1 ⁱⁱ | 180.00 | C1—N1—Li1 ⁱⁱ | 180.00 |
| N1 ⁱ —Li1—N2 | 92.83(3) | C2—N2—Li1 | 177.47(13) |
| N1 ⁱ —Li1—N2 ⁱⁱⁱ | 87.17(3) | C3—N3—Li2 | 178.43(12) |
| N2 ⁱⁱⁱ —Li1—N2 | 90.14(1) | F1—P1—C1 | 88.69(4) |
| N2 ⁱⁱⁱ —Li1—N2 ^v | 174.35(6) | F1—P1—C2 | 90.24(5) |
| N3—Li2—N3 ^{viii} | 104.97(7) | F1—P1—C2 ^{vi} | 89.78(5) |
| N3—Li2—N3 ^{ix} | 111.77(4) | F1 ^{vi} —P1—C2 | 89.79(5) |
| N1—C1—P1 | 180.00 | F2—P1—C1 | 180.00 |
| N2—C2—P1 | 178.57(12) | F2—P1—C2 | 89.51(4) |
| N3—C3—C4 | 179.67(16) | F1—P1—F1 ^{vi} | 177.38(8) |
| C1—P1—C2 | 90.49(4) | F2—P1—F1 | 91.31(4) |

Symmetriecodes: (i) $-y+1, x+3/4, z-1/4$; (ii) $-x+1, -y+2, -z+1$; (iii) $y-1, -x+7/4, -z+3/4$; (iv) $-x+1, -y+5/2, z$; (v) $-y+7/4, x+3/4, -z+3/4$; (vi) $-x+1, -y+3/2, z$; (vii) $y-1, -x+3/4, -z+3/4$; (viii) $-x, -y+3/2, z$; (ix) $-y+3/4, x+3/4, -z+3/4$.

Schema 38. Nummerierungsschema von **15a** · 2 CH₃CN.

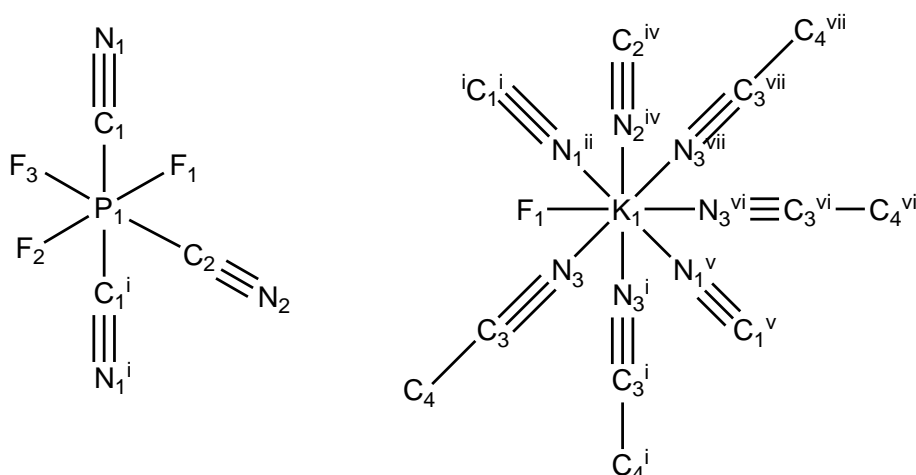


Tabelle 62. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **15a** · 2 CH₃CN.

| | | | |
|---|-------------|---|-------------|
| P1—F1 | 1.6050(7) | N1—K1 ⁱⁱ | 2.9325(9) |
| P1—F2 | 1.6109(7) | N2—K1 ⁱⁱⁱ | 2.8962(13) |
| P1—F3 | 1.5988(8) | N3—C3 | 1.1436(13) |
| P1—C1 | 1.8416(9) | N3—K1 ^{viii} | 2.9710(9) |
| P1—C2 | 1.8477(12) | K1—C3 ^{vi} | 3.5230(9) |
| F1—K1 | 2.7552(7) | K1—N3 ⁱ | 2.9528(9) |
| N1—C1 | 1.1421(13) | K1—K1 ^{vii} | 4.6550(3) |
| N2—C2 | 1.1403(17) | C3—C4 | 1.4475(14) |
| F1—P1—F2 | 179.07(5) | N1 ⁱⁱ —K1—N3 ⁱ | 132.67(3) |
| F3—P1—F1 | 90.62(4) | N1 ⁱⁱ —K1—N1 ^v | 131.78(4) |
| F3—P1—F2 | 90.30(5) | N1 ⁱⁱ —K1—N3 | 68.06(2) |
| F1—P1—C1 | 90.25(3) | N1 ⁱⁱ —K1—N3 ^{vi} | 139.28(2) |
| F2—P1—C1 | 89.74(3) | N1 ⁱⁱ —K1—N3 ^{vii} | 73.31(3) |
| F3—P1—C1 | 90.30(3) | N1 ^v —K1—N3 | 132.67(3) |
| F1—P1—C2 | 89.96(5) | N2 ^{iv} —K1—N1 ⁱⁱ | 75.52(2) |
| F2—P1—C2 | 89.12(5) | N2 ^{iv} —K1—N3 | 143.45(2) |
| F3—P1—C2 | 179.42(5) | N2 ^{iv} —K1—N3 ^{vi} | 83.75(3) |
| F1—K1—N1 ⁱⁱ | 73.416(19) | N3—K1—N3 ⁱ | 70.34(4) |
| F1—K1—N2 ^{iv} | 97.94(4) | N3—K1—N3 ^{vi} | 122.680(17) |
| F1—K1—N3 | 74.89(2) | N3 ⁱ —K1—N3 ^{vi} | 83.13(2) |
| F1—K1—N3 ^{vi} | 145.076(17) | N3 ^{vi} —K1—N3 ^{vii} | 69.85(3) |
| F1—K1—C3 ^{vi} | 131.352(15) | N1 ⁱⁱ —K1—C3 ^{vi} | 155.23(2) |
| F1—K1—K1 ^{vii} | 164.105(19) | N1 ⁱⁱ —K1—C3 ^{vii} | 66.59(2) |
| F1—K1—K1 ^{viii} | 87.770(17) | N2 ^{iv} —K1—C3 ^{vi} | 97.76(3) |
| C1—P1—C1 ⁱ | 179.22(5) | N3—K1—C3 ^{vi} | 114.02(2) |
| C1—P1—C2 | 89.70(3) | N3 ⁱ —K1—C3 ^{vi} | 65.38(2) |
| C1—N1—K1 ⁱⁱ | 155.71(8) | N3 ^{vi} —K1—C3 ^{vi} | 17.81(2) |
| C2—N2—K1 ⁱⁱⁱ | 171.25(14) | N3 ^{vii} —K1—C3 ^{vi} | 82.33(2) |
| C3—N3—K1 | 141.23(7) | N1 ⁱⁱ —K1—K1 ^{vii} | 101.213(17) |
| C3—N3—K1 ^{viii} | 109.58(7) | N1 ⁱⁱ —K1—K1 ^{viii} | 106.316(18) |
| C3 ^{vi} —K1—K1 ^{vii} | 55.051(15) | N2 ^{iv} —K1—K1 ^{vii} | 66.16(4) |
| C3 ^{vi} —K1—K1 ^{viii} | 78.312(16) | N2 ^{iv} —K1—K1 ^{viii} | 174.29(4) |
| C3 ^{vi} —K1—C3 ^{vii} | 91.29(3) | N3—K1—K1 ^{vii} | 117.57(2) |
| C4—C3—K1 ^{viii} | 127.37(6) | N3—K1—K1 ^{viii} | 38.341(17) |
| P1—F1—K1 | 177.42(5) | N3 ^{vi} —K1—K1 ^{vii} | 38.064(17) |

| | | | |
|--------------------------|------------|--|------------|
| N1—C1—P1 | 177.71(8) | N3 ^{vi} —K1—K1 ^{viii} | 91.57(2) |
| N2—C2—P1 | 178.19(14) | K1 ^{vii} —K1—K1 ^{viii} | 108.125(9) |
| N3—C3—C4 | 179.59(11) | K1—N3—K1 ^{viii} | 103.59(3) |
| N3—C3—K1 ^{viii} | 52.61(6) | | |

Symmetriecodes: (i) $x, 0.5-y, z$; (ii) $1-x, -y, -z$; (iii) $-1+x, y, z$; (iv) $1+x, y, z$; (v) $1-x, 0.5+y, -z$; (vi) $0.5+x, 0.5-y, 0.5-z$; (vii) $0.5+x, y, 0.5-z$; (viii) $-0.5+x, y, 0.5-z$.

Schema 39. Nummerierungsschema von **20**.

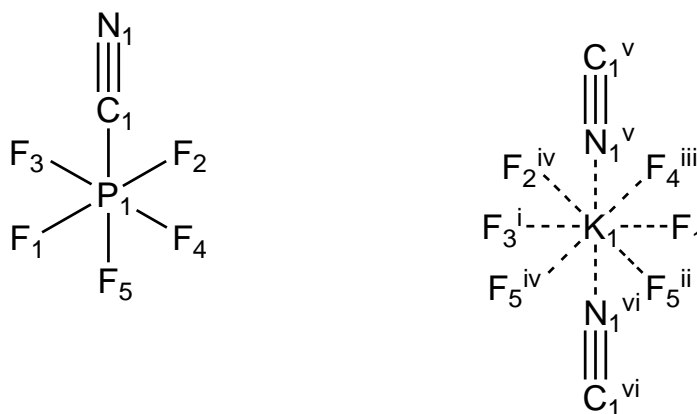


Tabelle 63. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **20**.

| | | | |
|---------------------------------------|------------|--|------------|
| K1—K1 ⁱ | 4.3256(9) | K1—N1 ^{vi} | 2.9067(17) |
| K1—F1 | 2.7595(12) | K1—N1 ^v | 2.8922(19) |
| K1—F1 ⁱⁱ | 3.2751(13) | P1—F1 | 1.6102(12) |
| K1—F2 ^{iv} | 2.8292(12) | P1—F2 | 1.5900(12) |
| K1—F3 ⁱ | 2.7041(12) | P1—F3 | 1.5933(12) |
| K1—F4 ⁱⁱⁱ | 2.8093(13) | P1—F4 | 1.6023(12) |
| K1—F5 ⁱⁱ | 2.7675(13) | P1—F5 | 1.6025(12) |
| K1—F5 ^{iv} | 2.9164(13) | P1—C1 | 1.844(2) |
| K1—P1 ⁱⁱ | 3.8215(7) | C1—N1 | 1.140(2) |
| K1—P1 ^{iv} | 3.7674(6) | | |
| F1—K1—K1 ⁱ | 67.34(3) | F3 ⁱ —K1—N1 ^{vi} | 75.51(4) |
| F1 ⁱⁱ —K1—K1 ⁱ | 105.35(2) | F3 ⁱ —K1—N1 ^v | 71.96(5) |
| F1—K1—P1 ⁱⁱ | 97.84(3) | F3—P1—K1 ⁱⁱ | 111.48(5) |
| F1—K1—P1 ^{iv} | 144.34(3) | F3—P1—K1 ^{viii} | 89.83(5) |
| F1 ⁱⁱ —K1—P1 ⁱⁱ | 24.72(2) | F3—P1—F1 | 90.13(7) |
| F1 ⁱⁱ —K1—P1 ^{iv} | 121.89(2) | F3—P1—F4 | 178.68(7) |
| F1—K1—F1 ⁱⁱ | 73.89(4) | F3—P1—F5 | 90.81(7) |
| F1—K1—F2 ^{iv} | 125.44(4) | F3—P1—C1 | 89.28(8) |
| F1—K1—F4 ⁱⁱⁱ | 65.73(4) | F4 ⁱⁱⁱ —K1—K1 ⁱ | 116.02(3) |
| F1—K1—F5 ⁱⁱ | 109.29(4) | F4 ⁱⁱⁱ —K1—P1 ⁱⁱ | 105.75(3) |
| F1—K1—F5 ^{iv} | 156.18(4) | F4 ⁱⁱⁱ —K1—P1 ^{iv} | 79.37(3) |
| F1—K1—N1 ^{vi} | 67.06(4) | F4 ⁱⁱⁱ —K1—F1 ⁱⁱ | 100.70(3) |
| F1—K1—N1 ^v | 79.37(5) | F4 ⁱⁱⁱ —K1—F2 ^{iv} | 66.45(4) |
| F1—P1—K1 ⁱⁱ | 58.28(5) | F4 ⁱⁱⁱ —K1—F5 ^{iv} | 93.29(4) |
| F1—P1—K1 ^{viii} | 136.50(5) | F4 ⁱⁱⁱ —K1—N1 ^{vi} | 132.79(5) |
| F1—P1—C1 | 89.55(8) | F4 ⁱⁱⁱ —K1—N1 ^v | 88.48(4) |
| F2 ^{iv} —K1—K1 ⁱ | 114.25(3) | F4—P1—K1 ⁱⁱ | 69.05(5) |
| F2 ^{iv} —K1—P1 ⁱⁱ | 119.17(3) | F4—P1—K1 ^{viii} | 91.44(5) |

| | | | |
|---------------------------------------|-----------|--|-----------|
| F2 ^{iv} —K1—P1 ^{iv} | 22.68(3) | F4—P1—F1 | 89.17(7) |
| F2 ^{iv} —K1—F1 ⁱⁱ | 140.12(3) | F4—P1—F5 | 90.30(7) |
| F2 ^{iv} —K1—F5 ^{iv} | 46.30(3) | F4—P1—C1 | 89.60(8) |
| F2 ^{iv} —K1—N1 ^{vi} | 150.96(5) | F5 ⁱⁱ —K1—K1 ⁱ | 142.25(3) |
| F2 ^{iv} —K1—N1 ^v | 74.67(4) | F5 ^{iv} —K1—K1 ⁱ | 135.47(3) |
| F2—P1—K1 ⁱⁱ | 121.26(5) | F5 ⁱⁱ —K1—P1 ⁱⁱ | 21.39(2) |
| F2—P1—K1 ^{vii} | 43.32(5) | F5 ^{iv} —K1—P1 ⁱⁱ | 76.30(2) |
| F2—P1—F1 | 179.31(7) | F5 ^{iv} —K1—P1 ^{iv} | 23.64(2) |
| F2—P1—F3 | 90.54(7) | F5 ⁱⁱ —K1—P1 ^{iv} | 78.88(3) |
| F2—P1—F4 | 90.17(7) | F5 ⁱⁱ —K1—F1 ⁱⁱ | 43.01(3) |
| F2—P1—F5 | 90.16(7) | F5 ^{iv} —K1—F1 ⁱⁱ | 100.72(3) |
| F2—P1—C1 | 90.64(8) | F5 ⁱⁱ —K1—F2 ^{iv} | 98.34(4) |
| F3 ⁱ —K1—K1 ⁱ | 67.96(3) | F5 ⁱⁱ —K1—F4 ⁱⁱⁱ | 93.64(4) |
| F3 ⁱ —K1—P1 ⁱⁱ | 99.73(3) | F5 ⁱⁱ —K1—F5 ^{iv} | 58.65(4) |
| F3 ⁱ —K1—P1 ^{iv} | 72.56(3) | F5 ⁱⁱ —K1—N1 ^{vi} | 101.15(5) |
| F3 ⁱ —K1—F1 | 134.82(4) | F5 ⁱⁱ —K1—N1 ^v | 171.19(4) |
| F3 ⁱ —K1—F1 ⁱⁱ | 112.52(4) | F5—P1—K1 ⁱⁱ | 39.04(4) |
| F3 ⁱ —K1—F2 ^{iv} | 79.59(4) | F5—P1—K1 ^{vii} | 46.86(5) |
| F3 ⁱ —K1—F4 ⁱⁱⁱ | 144.40(4) | F5—P1—F1 | 89.65(6) |
| F3 ⁱ —K1—F5 ⁱⁱ | 101.80(4) | F5—P1—C1 | 179.19(8) |
| F3 ⁱ —K1—F5 ^{iv} | 68.91(4) | | |

Symmetriecodes: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $-x+1, -y, -z+1$; (iii) $-x, -y, -z+1$; (iv) $x, y, z-1$; (v) $-x, -y+1, -z+1$; (vi) $x+1, y, z$; (vii) $x, y, z+1$; (viii) $x-1, y, z$.

Schema 40. Nummerierungsschema von **29**.

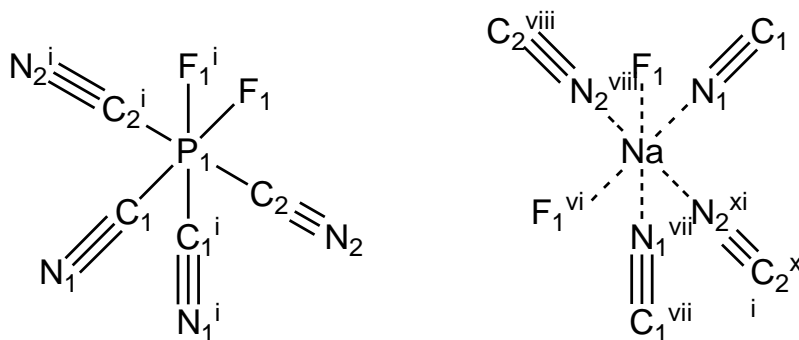


Tabelle 64. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **29**.

| | | | |
|--------------------------|------------|--|------------|
| P1—F1 | 1.6052(10) | C1—N1 | 1.139(2) |
| P1—C1 | 1.8437(17) | C2—N2 | 1.136(2) |
| P1—C2 | 1.8478(15) | N1—Na1 | 2.4208(16) |
| F1—Na1 ⁱⁱⁱ | 2.4031(11) | N2—Na1 ^{iv} | 2.4229(14) |
| F1—P1—C1 | 179.05(7) | C1—N1—Na1 | 176.27(15) |
| F1—P1—C1 ⁱ | 90.26(6) | C2—N2—Na1 ^{iv} | 174.96(15) |
| F1—P1—C2 | 90.07(4) | F1 ^v —Na1—F1 ^{vi} | 79.88(5) |
| F1 ⁱ —P1—F1 | 90.70(8) | F1 ^v —Na1—N1 | 90.61(5) |
| C1—P1—C1 ⁱ | 88.79(10) | F1 ^{vi} —Na1—N1 | 170.48(6) |
| C1—P1—C2 | 89.93(4) | F1 ^v —Na1—N2 ^{viii} | 84.93(3) |
| C2 ⁱⁱ —P1—C2 | 179.81(12) | N1 ^{vii} —Na1—N1 | 98.91(9) |
| P1—F1—Na1 ⁱⁱⁱ | 175.29(6) | N1—Na1—N2 ^{viii} | 94.30(3) |
| N1—C1—P1 | 179.88(16) | N2 ^{viii} —Na1—N2 ^{ix} | 166.76(8) |

| | |
|--|------------|
| N2—C2—P1 | 178.51(16) |
| Symmetriecode: (i) 1-y, 1-x, z; (ii) x, y, -z; (iii) x, -1+y, z; (iv) y, 1-x, 0.5-z; (v) 1+y, x, -z; (vi) x, 1+y, z; (vii) y, x, -z; (viii) 1-y, x, -0.5+z; (ix) 1-y, x, 0.5-z. | |

Schema 41. Nummerierungsschema von **30a** · 2 H₂O.

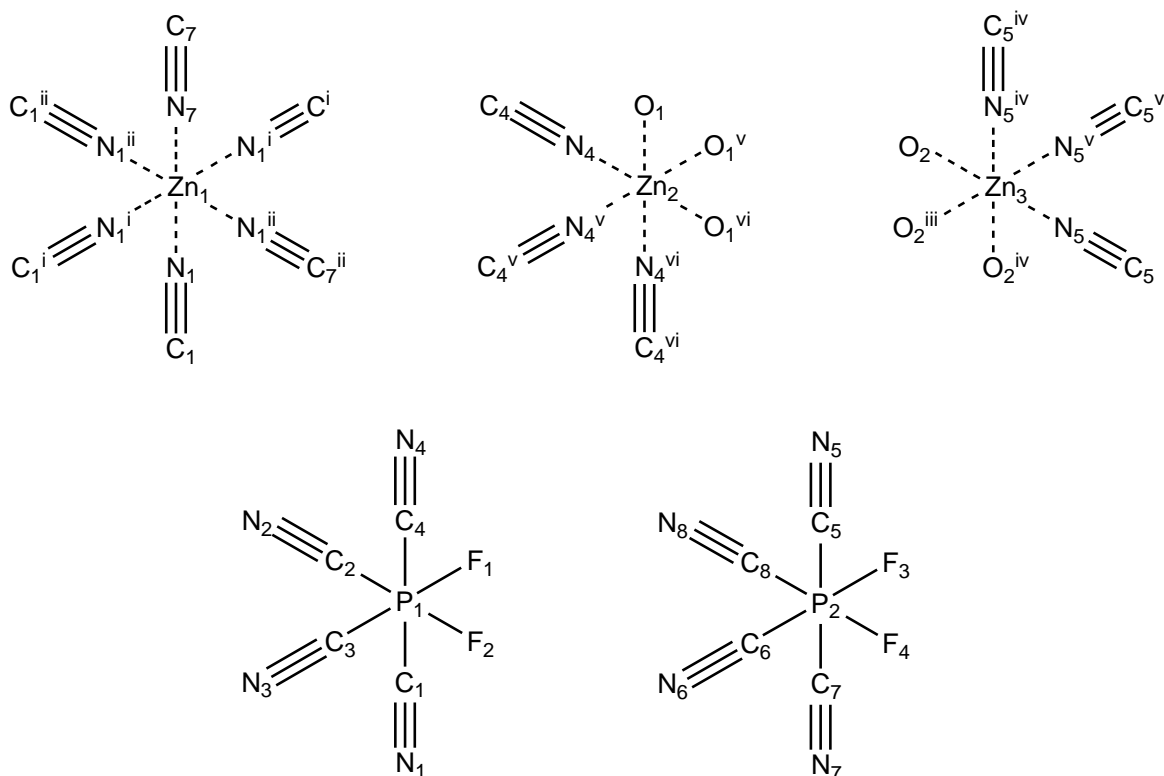


Tabelle 65. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **30a** · 2 H₂O.

| | | | | | |
|----------|-------------|-----------|-------------|--------------------------|------------|
| Zn1—N1 | 2.121 (3) | P1—C2 | 1.850 (4) | C1—N1 | 1.136 (5) |
| Zn1—N7 | 2.125 (3) | P1—C3 | 1.843 (4) | C2—N2 | 1.139 (4) |
| Zn2—O1 | 2.034 (3) | P1—C4 | 1.861 (4) | C3—N3 | 1.134 (4) |
| Zn2—N4 | 2.168 (3) | P2—F3 | 1.594 (2) | C4—N4 | 1.125 (4) |
| Zn3—O2 | 2.033 (3) | P2—F4 | 1.580 (2) | C5—N5 | 1.132 (4) |
| Zn3—N5 | 2.167 (3) | P2—C5 | 1.851 (4) | N6—C6 | 1.141 (4) |
| P1—F1 | 1.586 (2) | P2—C6 | 1.840 (4) | N7—C7 | 1.126 (5) |
| P1—F2 | 1.584 (2) | P2—C7 | 1.862 (4) | C8—N8 | 1.136 (4) |
| P1—C1 | 1.861 (4) | P2—C8 | 1.853 (4) | | |
| F1—P1—C1 | 90.32 (13) | C2—P1—C1 | 90.00 (16) | N1 ⁱⁱ —Zn1—N7 | 91.97 (10) |
| F1—P1—C2 | 88.49 (13) | C2—P1—C4 | 91.10 (15) | N2—C2—P1 | 177.8 (3) |
| F1—P1—C3 | 176.38 (14) | C3—P1—C1 | 88.89 (15) | N3—C3—P1 | 178.1 (3) |
| F1—P1—C4 | 91.33 (13) | C3—P1—C2 | 87.98 (16) | N4—C4—P1 | 175.2 (3) |
| F2—P1—F1 | 92.26 (10) | C3—P1—C4 | 89.53 (16) | N4 ^v —Zn2—N4 | 85.12 (12) |
| F2—P1—C1 | 89.41 (15) | C4—P1—C1 | 178.04 (16) | N5—C5—P2 | 177.0 (4) |
| F2—P1—C2 | 179.05 (14) | C4—N4—Zn2 | 174.4 (3) | N5—Zn3—N5 ⁱⁱⁱ | 85.51 (12) |
| F2—P1—C3 | 91.26 (14) | C5—N5—Zn3 | 175.0 (3) | N6—C6—P2 | 178.5 (4) |
| F2—P1—C4 | 89.47 (13) | C5—P2—C7 | 178.16 (17) | N7—C7—P2 | 176.0 (3) |
| F3—P2—C5 | 90.88 (13) | C5—P2—C8 | 91.03 (16) | N7—Zn1—N7 ⁱⁱ | 90.68 (12) |
| F3—P2—C6 | 176.60 (14) | C6—P2—C5 | 89.75 (16) | N8—C8—P2 | 177.2 (4) |
| F3—P2—C7 | 90.33 (14) | C6—P2—C7 | 89.12 (16) | O2—Zn3—O2 ⁱⁱⁱ | 92.13 (12) |

| | | | | | |
|--|-------------|-------------------------------|-------------|--------------------------------|-------------|
| F3—P2—C8 | 88.92 (13) | C6—P2—C8 | 87.73 (16) | O2—Zn3—N5^{iv} | 87.66 (12) |
| F4—P2—F3 | 91.54 (11) | C7—N7—Zn1 | 177.1 (3) | O2—Zn3—N5 | 173.12 (12) |
| F4—P2—C5 | 89.58 (14) | C8—P2—C7 | 90.37 (16) | O2—Zn3—N5ⁱⁱⁱ | 94.75 (12) |
| F4—P2—C6 | 91.81 (14) | N1—C1—P1 | 176.9 (4) | O1—Zn2—O1^v | 90.56 (13) |
| F4—P2—C7 | 89.00 (14) | N1—Zn1—N1ⁱ | 90.18 (13) | O1—Zn2—N4 | 176.15 (12) |
| F4—P2—C8 | 179.23 (14) | N1—Zn1—N7 | 176.66 (11) | O1—Zn2—N4^{vi} | 91.59 (12) |
| C1—N1—Zn1 | 174.2 (3) | N1—Zn1—N7ⁱⁱ | 87.26 (11) | O1^{vi}—Zn2—N4 | 92.63 (12) |
| Symmetriecodes: (i) $-y, x-y, z$; (ii) $-x+y, -x, z$; (iii) $-x+y+1, -x+1, z$; (iv) $-y+1, x-y, z$; (v) $-x+y-1, -x-1, z$; (vi) $-y-1, x-y, z$. | | | | | |

Schema 42. Nummerierungsschema von **30a** · 2 CH₃CN.

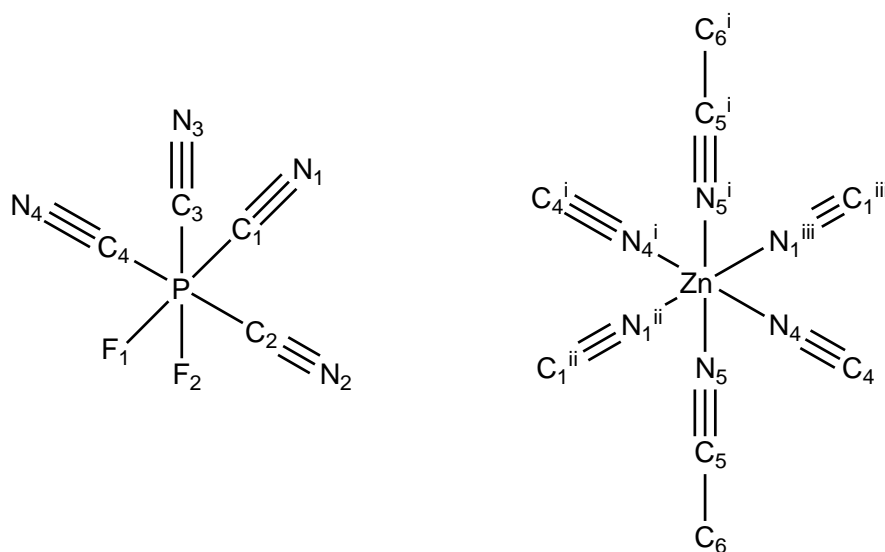


Tabelle 66. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **30a** · 2 CH₃CN.

| | | | |
|--------------------------------|------------|-------------------------------|------------|
| Zn1—N1 | 2.1455(17) | P1—C4 | 1.8688(19) |
| Zn1—N5 | 2.1035(18) | N1—C1 | 1.140(2) |
| Zn1—N4ⁱⁱ | 2.1563(16) | N2—C2 | 1.144(3) |
| P1—F1 | 1.5926(12) | N3—C3 | 1.141(3) |
| P1—F2 | 1.5873(13) | N4—C4 | 1.138(2) |
| P1—C1 | 1.8674(19) | N5—C5 | 1.136(3) |
| P1—C2 | 1.842(2) | C5—C6 | 1.450(3) |
| P1—C3 | 1.839(2) | | |
| N1—Zn1—N4ⁱⁱⁱ | 91.71(6) | C1—P1—C4 | 87.80(8) |
| N1—Zn1—N4ⁱⁱ | 88.29(6) | C2—P1—C1 | 89.37(9) |
| N5—Zn1—N1ⁱ | 92.07(7) | C2—P1—C4 | 85.97(9) |
| N5—Zn1—N1 | 87.93(7) | C3—P1—C1 | 177.54(9) |
| N5—Zn1—N4ⁱⁱ | 93.64(7) | C3—P1—C2 | 89.47(9) |
| N5—Zn1—N4ⁱⁱⁱ | 86.36(7) | C3—P1—C4 | 89.95(9) |
| F1—P1—C1 | 90.05(7) | C1—N1—Zn1 | 170.79(18) |
| F1—P1—C2 | 91.19(8) | C4—N4—Zn1^{iv} | 162.31(17) |
| F1—P1—C3 | 92.15(8) | C5—N5—Zn1 | 171.33(17) |
| F1—P1—C4 | 176.45(8) | N1—C1—P1 | 177.94(17) |
| F2—P1—F1 | 92.29(7) | N2—C2—P1 | 177.20(19) |
| F2—P1—C1 | 89.40(8) | N3—C3—P1 | 177.1(2) |
| F2—P1—C2 | 176.31(8) | N4—C4—P1 | 175.43(19) |

| | | | |
|----------|----------|----------|----------|
| F2—P1—C3 | 91.62(8) | N5—C5—C6 | 179.4(2) |
| F2—P1—C4 | 90.51(8) | | |

Symmetriecodes: (i) 1-x, 1-y, -z; (ii) 1+x, y, z; (iii) -x, 1-y, -z; (iv) -1+x, y, z.

Schema 43. Nummerierungsschema von **30a** · 4 THF.

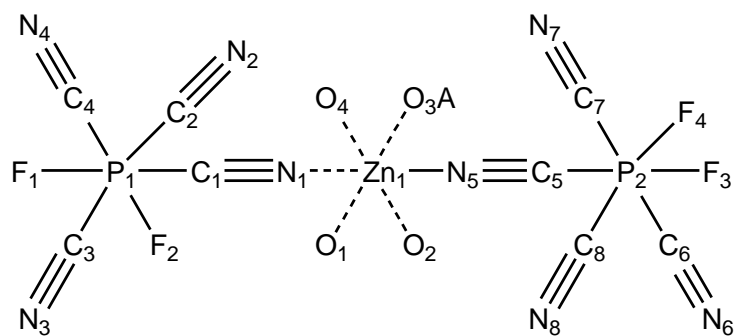


Tabelle 67. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **30a** · 4 THF.

| | | | |
|----------|-------------|------------|-------------|
| Zn1—N1 | 2.116 (3) | P1—C4 | 1.835 (4) |
| Zn1—N5 | 2.129 (3) | P2—C5 | 1.878 (3) |
| Zn1—O1 | 2.092 (2) | P2—C6 | 1.839 (4) |
| Zn1—O2 | 2.096 (2) | P2—C7 | 1.850 (4) |
| Zn1—O3A | 2.082 (9) | P2—C8 | 1.839 (4) |
| Zn1—O4 | 2.092 (2) | N1—C1 | 1.141 (4) |
| P1—F1 | 1.579 (2) | N2—C2 | 1.143 (5) |
| P1—F2 | 1.595 (2) | N3—C3 | 1.138 (6) |
| P2—F3 | 1.592 (2) | N4—C4 | 1.141 (5) |
| P2—F4 | 1.596 (2) | N5—C5 | 1.136 (4) |
| P1—C1 | 1.874 (3) | N6—C6 | 1.136 (5) |
| P1—C2 | 1.832 (5) | N7—C7 | 1.137 (5) |
| P1—C3 | 1.843 (5) | N8—C8 | 1.138 (5) |
| F1—P1—F2 | 92.35 (12) | C3—P1—C1 | 88.66 (17) |
| F1—P1—C1 | 179.23 (14) | C4—P1—C1 | 87.21 (16) |
| F1—P1—C2 | 91.52 (16) | C4—P1—C3 | 90.4 (2) |
| F1—P1—C3 | 91.04 (17) | C6—P2—C5 | 89.21 (16) |
| F1—P1—C4 | 92.08 (15) | C6—P2—C7 | 177.01 (18) |
| F2—P1—C1 | 88.36 (13) | C7—P2—C5 | 87.80 (15) |
| F2—P1—C2 | 89.85 (17) | C2—P1—C3 | 177.45 (19) |
| F2—P1—C3 | 90.07 (19) | C2—P1—C4 | 89.49 (19) |
| F2—P1—C4 | 175.54 (16) | C8—P2—C5 | 86.29 (15) |
| F3—P2—F4 | 92.18 (11) | C8—P2—C6 | 89.78 (18) |
| F3—P2—C5 | 177.85 (14) | C8—P2—C7 | 89.86 (18) |
| F3—P2—C6 | 91.67 (15) | C1—N1—Zn1 | 173.5 (3) |
| F3—P2—C7 | 91.31 (15) | C5—N5—Zn1 | 171.1 (3) |
| F3—P2—C8 | 91.75 (14) | O1—Zn1—O2 | 90.43 (9) |
| F4—P2—C5 | 89.79 (13) | O3A—Zn1—O1 | 178.3 (10) |
| F4—P2—C6 | 90.09 (14) | O3A—Zn1—O2 | 88.2 (16) |
| F4—P2—C7 | 90.06 (16) | O3A—Zn1—O4 | 91.5 (16) |
| F4—P2—C8 | 176.07 (14) | O4—Zn1—O1 | 89.89 (9) |
| N1—C1—P1 | 178.2 (3) | O4—Zn1—O2 | 178.82 (10) |
| N2—C2—P1 | 178.0 (4) | O1—Zn1—N1 | 89.87 (10) |

| | | | |
|-----------|-------------|------------|------------|
| N3—C3—P1 | 178.0 (5) | O1—Zn1—N5 | 89.57 (10) |
| N4—C4—P1 | 177.9 (4) | O2—Zn1—N1 | 92.01 (9) |
| N5—C5—P2 | 176.1 (3) | O2—Zn1—N5 | 88.97 (10) |
| N6—C6—P2 | 178.1 (4) | O3A—Zn1—N1 | 89.1 (8) |
| N7—C7—P2 | 177.9 (4) | O3A—Zn1—N5 | 91.5 (8) |
| N8—C8—P2 | 177.8 (4) | O4—Zn1—N1 | 89.13 (10) |
| N1—Zn1—N5 | 178.87 (11) | O4—Zn1—N5 | 89.89 (10) |
| C2—P1—C1 | 88.79 (16) | | |

Schema 44. Nummerierungsschema von **31a** · 6 H₂O für die bevorzugte Lage (A 67 %, B 33 %).

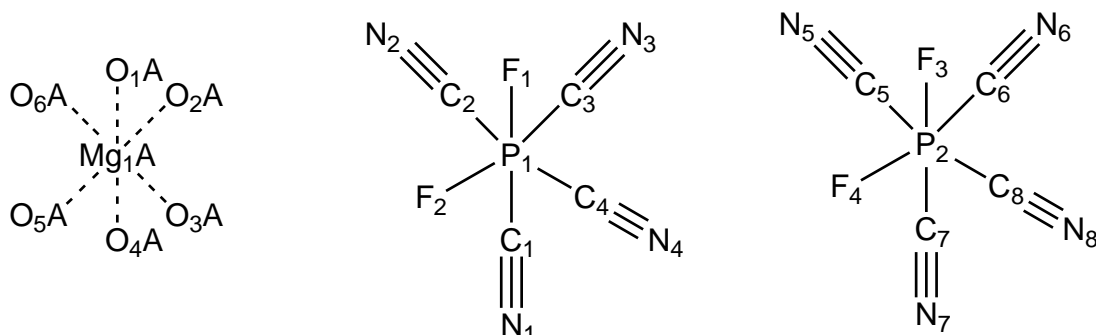


Tabelle 68. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **31a** · 6 H₂O.

| | | | |
|--------------|------------|----------|------------|
| Mg1A—O1A | 2.023(3) | P1—C4 | 1.8491(19) |
| Mg1A—O2A | 2.054(3) | P2—C5 | 1.844(2) |
| Mg1A—O3A | 2.055(3) | P2—C8 | 1.845(2) |
| Mg1A—O4A | 2.080(3) | P2—C6 | 1.8498(19) |
| Mg1A—O5A | 2.035(3) | P2—C7 | 1.8579(19) |
| Mg1A—O6A | 2.068(3) | C1—N1 | 1.137(2) |
| P1—F1 | 1.5853(11) | C2—N2 | 1.136(2) |
| P1—F2 | 1.6053(10) | C3—N3 | 1.138(2) |
| P2—F3 | 1.5854(11) | C4—N4 | 1.142(2) |
| P2—F4 | 1.5866(11) | C5—N5 | 1.137(3) |
| P1—C1 | 1.8406(17) | C6—N6 | 1.138(2) |
| P1—C3 | 1.8423(17) | C7—N7 | 1.140(2) |
| P1—C2 | 1.8431(18) | C8—N8 | 1.143(3) |
| O1A—Mg1A—O2A | 91.2(2) | C1—P1—C4 | 90.07(8) |
| O1A—Mg1A—O3A | 88.0(2) | C3—P1—C4 | 89.03(8) |
| O1A—Mg1A—O4A | 174.4(2) | C2—P1—C4 | 178.85(8) |
| O1A—Mg1A—O5A | 94.0(2) | N1—C1—P1 | 178.43(17) |
| O1A—Mg1A—O6A | 91.6(2) | N2—C2—P1 | 177.27(17) |
| O2A—Mg1A—O3A | 93.8(2) | N3—C3—P1 | 178.17(17) |
| O2A—Mg1A—O4A | 84.38(16) | N4—C4—P1 | 177.84(18) |
| O2A—Mg1A—O6A | 90.1(2) | F3—P2—F4 | 92.24(6) |
| O3A—Mg1A—O4A | 88.94(17) | F3—P2—C5 | 90.69(7) |
| O3A—Mg1A—O6A | 176.1(2) | F4—P2—C5 | 90.63(7) |
| O5A—Mg1A—O2A | 173.9(2) | F3—P2—C8 | 91.21(7) |
| O5A—Mg1A—O3A | 89.7(2) | F4—P2—C8 | 90.65(7) |
| O5A—Mg1A—O4A | 90.61(17) | C5—P2—C8 | 177.67(9) |
| O5A—Mg1A—O6A | 86.5(2) | F3—P2—C6 | 90.21(7) |

| | | | |
|---------------------|-----------|-----------------|------------|
| O6A—Mg1A—O4A | 91.76(17) | F4—P2—C6 | 177.53(8) |
| F1—P1—F2 | 91.39(6) | C5—P2—C6 | 89.63(8) |
| F1—P1—C1 | 179.24(7) | C8—P2—C6 | 89.00(8) |
| F2—P1—C1 | 89.23(7) | F3—P2—C7 | 177.72(8) |
| F1—P1—C3 | 91.04(7) | F4—P2—C7 | 90.03(8) |
| F2—P1—C3 | 177.42(7) | C5—P2—C7 | 89.53(9) |
| C1—P1—C3 | 88.33(8) | C8—P2—C7 | 88.52(8) |
| F1—P1—C2 | 90.21(7) | C6—P2—C7 | 87.52(9) |
| F2—P1—C2 | 90.98(7) | N5—C5—P2 | 178.1(2) |
| C1—P1—C2 | 90.21(8) | N6—C6—P2 | 178.68(18) |
| C3—P1—C2 | 89.87(8) | N7—C7—P2 | 179.4(2) |
| F1—P1—C4 | 89.49(7) | N8—C8—P2 | 177.35(18) |
| F2—P1—C4 | 90.14(7) | | |

Schema 45. Nummerierungsschema von **32a** · 2 CH₃CN.

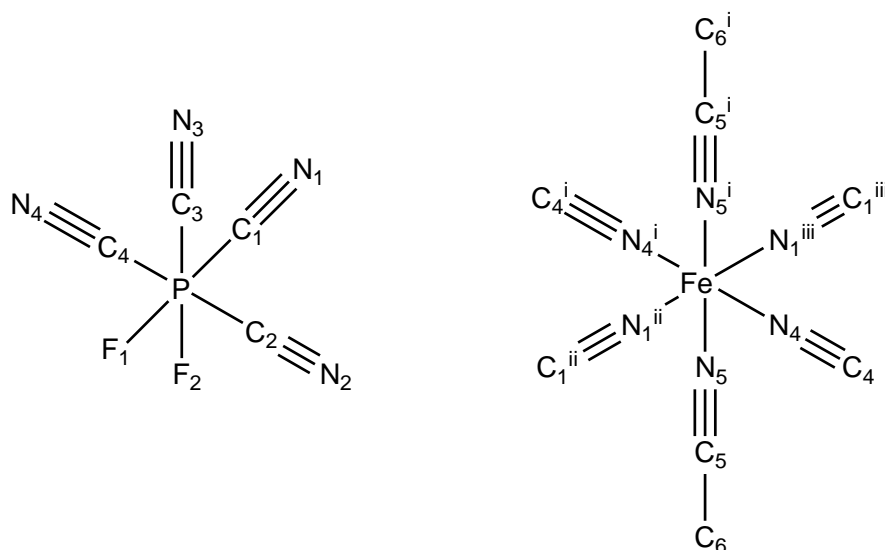


Tabelle 69. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **32a** · 2 CH₃CN.

| | | | |
|--------------------------------|------------|-----------------|------------|
| Fe1—N1ⁱⁱ | 2.158(3) | P1—C4 | 1.866(3) |
| Fe1—N4 | 2.151(3) | C1—N1 | 1.143(4) |
| Fe1—N5 | 2.130(3) | C2—N2 | 1.145(4) |
| P1—F1 | 1.5915(18) | C3—N3 | 1.140(4) |
| P1—F2 | 1.590(2) | C4—N4 | 1.139(4) |
| P1—C1 | 1.864(3) | C5—N5 | 1.133(4) |
| P1—C2 | 1.839(4) | C5—C6 | 1.452(4) |
| P1—C3 | 1.842(4) | | |
| N4—Fe1—N1ⁱⁱ | 88.18(10) | C1—P1—C4 | 87.82(13) |
| N4—Fe1—N1ⁱⁱⁱ | 91.82(10) | C2—P1—C1 | 89.91(13) |
| N5—Fe1—N1ⁱⁱ | 93.63(10) | C2—P1—C3 | 89.70(15) |
| N5—Fe1—N1ⁱⁱⁱ | 86.37(10) | C2—P1—C4 | 177.56(14) |
| N5—Fe1—N4 | 87.66(10) | C3—P1—C1 | 85.90(15) |
| N5—Fe1—N4ⁱ | 92.34(10) | C3—P1—C4 | 89.25(15) |
| F2—P1—F1 | 92.07(11) | N1—C1—P1 | 175.6(3) |
| F1—P1—C1 | 176.59(13) | N2—C2—P1 | 176.6(4) |
| F1—P1—C2 | 92.05(12) | N3—C3—P1 | 177.2(3) |

| | | | |
|-----------------|------------|-------------------------------|----------|
| F1—P1—C3 | 91.32(13) | N4—C4—P1 | 177.9(3) |
| F1—P1—C4 | 90.17(11) | N5—C5—C6 | 178.2(4) |
| F2—P1—C1 | 90.68(13) | C1—N1—Fe1^{iv} | 162.0(3) |
| F2—P1—C2 | 91.33(13) | C4—N4—Fe1 | 170.8(3) |
| F2—P1—C3 | 176.43(12) | C5—N5—Fe1 | 171.7(3) |
| F2—P1—C4 | 89.59(13) | | |

Symmetriecodes: (i) 1-x, 1-y, -z; (ii) 1+x, y, z; (iii) -x, 1-y, -z; (iv) -1+x, y, z.

Schema 46. Nummerierungsschema von **34a**.

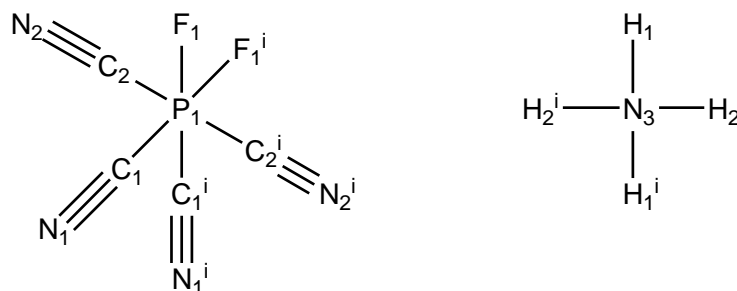


Tabelle 70. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **34a**.

| | | | |
|---|------------|-----------------------------|------------|
| N3—H1 | 0.83(3) | P1—C2 | 1.8460(19) |
| N3—H2 | 0.82(2) | C1—N1 | 1.144(2) |
| P1—F1 | 1.5983(11) | C2—N2 | 1.139(2) |
| P1—C1 | 1.846(2) | | |
| H1—N3—H2 | 117.(3) | C1—P1—C1ⁱ | 89.75(12) |
| F1—P1—F1ⁱ | 90.84(9) | C2—P1—C1 | 89.84(8) |
| F1—P1—C1 | 89.71(7) | C2—P1—C1ⁱ | 88.55(9) |
| F1—P1—C1ⁱ | 179.09(7) | C2—P1—C2ⁱ | 177.73(13) |
| F1—P1—C2 | 90.70(8) | N1—C1—P1 | 176.68(17) |
| F1—P1—C2ⁱ | 90.89(7) | N2—C2—P1 | 176.1(2) |
| F1ⁱ—P1—C2ⁱ | 90.70(8) | | |

Symmetriecode: (i) x, 1.5-y, 0.5-z.

Schema 47. Nummerierungsschema von $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{mer-PF}_3(\text{CN})_3]$.

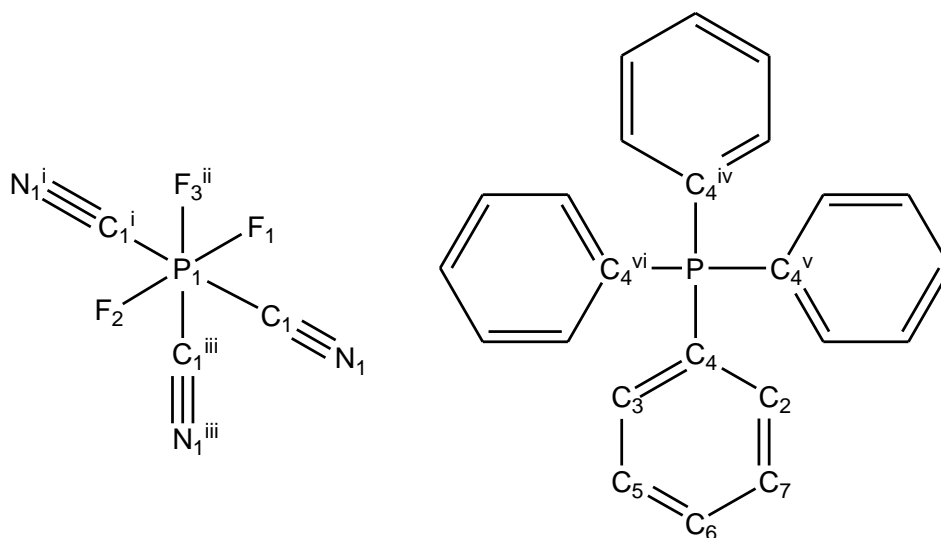


Tabelle 71. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{mer-PF}_3(\text{CN})_3]$.

| | | | |
|-------------------------------|-------------|------------------------------|-------------|
| P1—F1 | 1.6028 (16) | C2—C4 | 1.3994 (16) |
| P1—F2 | 1.6301 (15) | C2—C7 | 1.3847 (17) |
| P1—F3 | 1.651 (17) | C3—C4 | 1.3886 (16) |
| P1—C1 | 1.821 (10) | C3—C5 | 1.3886 (17) |
| N1—C1 | 1.144 (11) | C5—C6 | 1.377 (2) |
| P2—C4 | 1.7909 (10) | C6—C7 | 1.380 (2) |
| F1—P1—F2 | 180.0 | C1—P1—C1ⁱ | 176.5 (7) |
| F1—P1—F3 | 88.9 (6) | C4—P2—C4^{vi} | 110.79 (3) |
| F2—P1—F3 | 91.1 (6) | C4—P2—C4^v | 106.86 (7) |
| F3—P1—F3ⁱⁱ | 89.98 (2) | C2—C4—P2 | 118.04 (9) |
| F3ⁱ—P1—F3 | 177.9 (12) | C3—C4—P2 | 121.59 (9) |
| F1—P1—C1 | 91.8 (3) | C3—C4—C2 | 120.34 (10) |
| F2—P1—C1 | 88.2 (3) | C4—C3—C5 | 119.04 (12) |
| F3—P1—C1 | 3.5 (11) | C5—C6—C7 | 120.46 (12) |
| F3—P1—C1ⁱ | 177.9 (9) | C6—C5—C3 | 120.64 (13) |
| F3—P1—C1ⁱⁱ | 88.0 (10) | C6—C7—C2 | 119.96 (13) |
| F3—P1—C1ⁱⁱⁱ | 92.0 (10) | C7—C2—C4 | 119.56 (12) |
| C1—P1—C1ⁱⁱ | 89.95 (2) | N1—C1—P1 | 178.3 (7) |

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

5.6 Details zu den quantenmechanischen Rechnungen

Tabelle 72. Berechnete absolute Energien, Enthalpien und freie Enthalpien einiger relevanter Verbindungen.

| | E^0 | H^{298} | G^{298} | in a.u. | | |
|------------------------|-------------|-------------|-------------|------------------|------------------|------------------------------|
| F^- | -99.823530 | -99.821170 | -99.837689 | | | |
| CN^- | -92.841532 | -92.833284 | -92.855630 | | | |
| F_2 | -199.462413 | -199.456498 | -199.479403 | | | |
| FCN | -192.601123 | -192.586872 | -192.612224 | | | |
| NCCN | -185.618884 | -185.597492 | -185.624766 | | | |
| PF_3 | -640.911262 | -640.897800 | -640.928979 | | | |
| $PF_2(CN)$ | -633.854602 | -633.834176 | -633.869593 | | | |
| $PF(CN)_2$ | -626.811839 | -626.784252 | -626.822434 | | | |
| $P(CN)_3$ | -619.781035 | -619.746164 | -619.786996 | | | |
| PF_5 | -840.612272 | -840.588998 | -840.623381 | | | |
| $P(CN)_5$ | -805.332773 | -805.275358 | -805.325781 | | | |
| TMSF | -509.081585 | -508.959209 | -508.999233 | | | |
| TMSCN | -502.032271 | -501.902555 | -501.945532 | | | |
| $[PF_6]^-$ | -940.598195 | -940.571855 | -940.606062 | | | |
| $[PF_5(CN)]^-$ | -933.561446 | -933.528032 | -933.566901 | | | |
| $[cis-PF_4(CN)_2]^-$ | -926.519561 | -926.479019 | -926.522102 | ΔE^{rel} | ΔH^{rel} | ΔG^{rel} in kcal/mol |
| $[trans-PF_4(CN)_2]^-$ | -926.522991 | -926.482376 | -926.524088 | -2.15 | -2.11 | -1.25 |
| $[mer-PF_3(CN)_3]^-$ | -919.476885 | -919.429244 | -919.475275 | ΔE^{rel} | ΔH^{rel} | ΔG^{rel} in kcal/mol |
| $[fac-PF_3(CN)_3]^-$ | -919.475926 | -919.428327 | -919.474335 | 0.60 | 0.58 | 0.59 |
| $[cis-PF_2(CN)_4]^-$ | -912.431765 | -912.377194 | -912.425513 | ΔE^{rel} | ΔH^{rel} | ΔG^{rel} in kcal/mol |
| $[trans-PF_2(CN)_4]^-$ | -912.427718 | -912.373235 | -912.421189 | 2.54 | 2.48 | 2.71 |
| $[PF(CN)_5]^-$ | -905.382899 | -905.321229 | -905.371952 | | | |
| $[P(CN)_6]^-$ | -898.330618 | -898.262055 | -898.314297 | | | |

6 Literaturverzeichnis

- [1] G. Wittig, P. Raff, *Z. Naturforsch.* **1951**, 6b, 225.
- [2] J. Emri, B. Györi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1303.
- [3] B. Györi, J. Emri, I. Fehér, *J. Organometal. Chem.* **1983**, 255, 17.
- [4] B. F. Spielvogel, F. U. Ahmed, M. K. Das, A. T. McPhail, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 3263.
- [5] E. Bressler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 430, 38.
- [6] E. Bernhardt, *Habilitationsschrift*, Universität Duisburg, Universität Wuppertal **2007**.
- [7] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 560.
- [8] E. Bernhardt, M. Berkei, H. Willner, M. Schürmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 677.
- [9] E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1229.
- [10] J. A. P. Sprenger, J. Landmann, M. Drisch, N. Ignat'ev, M. Finze, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 3403.
- [11] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, G. Pawelke, H. Bürger, *Chem. Eur. J.* **2001**, 21, 4696.
- [12] A. Terheiden, E. Bernhardt, H. Willner, F. Aubke, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 823; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 799.
- [13] M. Finze, E. Bernhardt, A. Terheiden, M. Berkei, H. Willner, C. Dines, H. Oberhauer, F. Aubke, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 15385.
- [14] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3926; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3772.
- [15] Q. Zhang, K. De Oliveira Vigier, S. Royer, F. Jérôme, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 7108.
- [16] D. Freudenmann, S. Wolf, M. Wolff, C. Feldmann, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 11244; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 11050.
- [17] H. Xue, R. Verma, J. M. Shreeve, *J. Fluorine Chem.* **2006**, 127, 159.
- [18] I. Krossing, J. M. Slattery, C. Dagueuet, P. J. Dyson, A. Oleinikova, H. Weingärtner, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 13427.
- [19] H. Weingärtner, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 664; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 654.
- [20] V. Armel, J. M. Pringle, M. Forsyth, D. R. Macfarlane, D. L. Officer, P. Wagner, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 3146.
- [21] M. Uerdingen, W. Pitner, Merck Patent GmbH **2009**, DE102009037300A1.
- [22] D. Kuang, P. Wang, S. Ito, S. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 7732.
- [23] D. Williams, B. Pleune, J. Kouvetakis, M. Williams, R. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7735.
- [24] L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, S. Rizzato, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 1519.
- [25] B. H. Hamilton, C. J. Ziegler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **2002**, 842.
- [26] M. Neukirch, S. Tragl, H.-J. Meyer, T. Küppers, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 939.

-
- [27] C. Nitschke, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 503.
- [28] M. Berkei, E. Bernhardt, M. Schürmann, M. Mehring, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1734.
- [29] C. Nitschke, M. Köckerling, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 4313.
- [30] T. Küppers, E. Bernhardt, H. Willner, H. W. Rohm, M. Köckerling, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 1015.
- [31] H. Gall, J. Schüppen, *Chem. Ber.* **1930**, 63, 482.
- [32] H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 316; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, 6, 363.
- [33] H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 651; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, 6, 637.
- [34] K. B. Dillon, A. W. G. Platt, T. C. Waddington, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 1036.
- [35] K. B. Dillon, A. W. G. Platt, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 1159.
- [36] K. B. Dillon, A. W. G. Platt, T. C. Waddington, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 2292.
- [37] K. B. Dillon, A. W. G. Platt, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 1199.
- [38] P. J. Chevrier, S. Brownstein, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1980**, 42, 1397.
- [39] K. B. Dillon, A. W. Platt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 780, 1089.
- [40] The Nippon Synthetic Chemical Industry Co. **2010**, EP2410601.
- [41] R. M. K. Deng, K. B. Dillon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1843.
- [42] R. Ali, K. B. Dillon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 2077.
- [43] *Gaussian 09*, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [44] a) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865; b) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 1396; c) C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 6158; d) T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 1007; e) R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr., R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 6796; f) D. E. Woon, T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 1358; g) Y. Zhao D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, 120, 215.
- [45] C. J. Jameson, A. De Dios, A. K. Jameson, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 167, 575.
- [46] C. J. Jameson, A. K. Jameson, P. M. Burrell, *J. Chem. Phys.* **1980**, 73, 6013.
- [47] D. K. Hindermann, C. D. Cornwell, *J. Chem. Phys.* **1967**, 48, 4148.

-
- [48] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, F. Weinhold, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, *NBO 6.0*.
- [49] K. Sievert, *Diplomarbeit*, Universität Rostock **2012**.
- [50] a) S. Ellinger, J. Harloff, L. Ott, C. Rijksen, A. Schulz, K. Sievert, Lonza Group Ltd. **2014**, WO 2014/029833 A1; b) S. Ellinger, J. Harloff, L. Ott, C. Rijksen, A. Schulz, K. Sievert, Lonza Group Ltd. **2014**, EP 2772495 A1.
- [51] S. Ellinger, J. Harloff, L. Ott, C. Rijksen, A. Schulz, K. Sievert, Lonza Group Ltd. **2014**, WO 2014/029834 A1.
- [52] Holleman, Wieberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* **1995**, Walter de Gruyter-Verlag, Berlin – New York, 101.
- [53] a) S. Ellinger, P. Franke, J. Harloff, L. Ott, C. Rijksen, A. Schulz, K. Sievert, A. Stoffers, C. Täschler, C. Zur Täschler, Lonza Group Ltd. **2014**, WO 2014/167034 A2; b) S. Ellinger, P. Franke, J. Harloff, L. Ott, C. Rijksen, A. Schulz, K. Sievert, A. Stoffers, C. Täschler, C. Zur Täschler, Lonza Group Ltd. **2014**, WO 2014/167035 A1.
- [54] A. Stoffers, *Masterarbeit*, Universität Rostock, **2013**.
- [55] J. Bresien, S. Ellinger, J. Harloff, A. Schulz, K. Sievert, A. Stoffers, C. Täschler, C. Zur Täschler, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4556; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4474.
- [56] P. Pykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770.
- [57] Y. Wang, L. D. Calvert, S. K. Brownstein, *Acta Crystallogr. Sect. B.* **1980**, *36*, 1523.
- [58] M. Karsch, H. Lund, A. Schulz, A. Villinger, K. Voss, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *33*, 5542.
- [59] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7. Aufl., Thieme, Stuttgart, **2005**.
- [60] K. M. Skodje, L. M. Hinkle, N. O. Miranda, K. R. Mann, D. E. Janzen, *J. Chem. Crystallogr.* **2012**, *42*, 972.
- [61] H. E. Zieger, S. Wo, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3838.
- [62] M. T. Reetz, I. Chatziosifidis, H. Künzer, H. Müller-Sarke, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 961.
- [63] J. B. Lambert, S. Zhang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 383.
- [64] P. D. Bartlett, F. E. Condon, A. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1531.
- [65] J. B. Lambert, S. Zhang, S. M. Ciro, *Organometallics* **1994**, *13*, 2430.
- [66] a) S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927; b) C. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 133; c) I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2116; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2006.
- [67] C. A. Reed, Z. Xie, R. Bau, A. Benesi, *Science* **1993**, *262*, 402.
- [68] a) M. Finze, E. Bernhardt, M. Zähres, H. Willner, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 490. b) T. Küppers, E. Bernhardt, R. Eujen, H. Willner, C. W. Lehmann, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6462; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6346.
- [69] a) J. B. Lambert, S. Zhang, S. M. Ciro, *Organometallics* **1994**, *13*, 2430; b) J. B. Lambert, S. Zhang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 383.

-
- [70] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7580; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7444.
- [71] A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7276.
- [72] A. Hasegawa, K. Ishihara, H. Yamamoto, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5909; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5731.
- [73] H. Wang, C. E. Webster, L. M. Perez, M. B. Hall, F. P. Gabbaï, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8189.
- [74] H. Jacobson, H. Berke, S. Doering, G. Kehr, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, *Organometallics* **1999**, *18*, 1724.
- [75] T. A. Bither, W. H. Knoth, R. V. Lindsey Jr., W. H. Sharkey, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 4151.
- [76] M. R. Booth, S. G. Frankiss, *Spectrochimica Acta* **1970**, *26A*, 859.
- [77] K. O. Christe, D. A. Dixon, G. J. Schrobilgen, W. A. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3918.
- [78] D. C. England, F. J. Weigert, J. C. Calabrese, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4816.
- [79] L. Riesel, J. Pauli, A. Porzel, E. G. Il'in, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *571*, 127.
- [80] S. Ellinger, J. Harloff, A. Schulz, K. Sievert, C. Täschler, C. Zur Täschler Lonza Group Ltd. **2015**, WO 2015/067404 A1.
- [81] a) C. W. Bauschlicher, H. Partridge, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *231*, 277; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648; c) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098; d) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785; e) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- [82] A. P. Scott, L. Radom, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16502.
- [83] K. Kitashita, R. Hagiwara, Y. Ito, O. Tamada, *J. Fluorine Chem.* **2000**, *101*, 173.
- [84] Sicherheitsdatenblatt, Potassium hexafluorophosphate, 99.5% trace metals basis, *Sigma Aldrich*.
- [85] G. van de Goor, C. C. Freyhardt, P. Behrens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 311.
- [86] V. Armel, J. M. Pringle, M. Forsyth, D. R. Macfarlane, D. L. Officer, P. Wagner, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3146.
- [87] N. V. Ignat'ev, M. Finze, J. A. P. Sprenger, C. Kerpen, E. Bernhardt, H. Willner, *J. Fluorine Chem.* **2015**, *177*, 46.
- [88] a) A. L. Spek, PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, **2005**; b) A. L. Spek, *J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 7.
- [89] E. Bessler, J. Goubeau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *352*, 67.
- [90] K. Bläsing, *Bachelorarbeit*, Universität Rostock **2014**.
- [91] S. Ellinger, J. Harloff, A. Schulz, K. Sievert, C. Täschler, C. Zur Täschler, Lonza Group Ltd. **2015**, WO 2015/067405 A1.
- [92] K. Schwetlick, H. Becker, G. Domschke, E. Fanghänel, M. Fischer, K. Gewalt, R. Mayer, D. Pavel, H. Schmidt, *Organikum: Organisch-chemisches Grundpraktikum*, Johann Ambrosius Barth Verlag, **1996**.
- [93] C. B. Fischer, S. Xu, H. Zipse, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5779.
- [94] D. D. Eley, H. Watts, *J. Chem. Soc.* **1952**, 1914.

-
- [95] A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organometal. Chem.* **1964**, 2, 245.
- [96] L. D. Field, T. He, P. Humphrey, A. F. Masters, P. Turner, *Polyhedron* **2006**, 1498.
- [97] S. Zhang, Q. Chen, R. Yan, L. Wang, Y. Chen, X. Yuan, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences **2011**, US 2011/0021846 A1.
- [98] P. A. Z. Suarez, J. E. L. Dullius, S. Einloft, R. F. De Souza, J. Dupont, *Polyhedron* **1996**, 15, 1217.
- [99] R. Tsai, Y. Hsieh, P. Chen, I. Sun, *Electrochimica Acta* **2014**, 137, 49.
- [100] S. V. Dzyuba, R. A. Bartsch, *J. Heterocyclic Chem.* **2001**, 38, 265.
- [101] T. Endo, H. Masu, K. Fujii, T. Morita, H. Seki, S. Sen, K. Nishikawa, *Cryst. Growth Des.* **2013**, 13, 5383.
- [102] E. E. Bunel, L. Valle, J. M. Manriquez, *Organometallics* **1967**, 8, 287.
- [103] M. K. Chaudhuri, S. K. Ghosh, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 839.
- [104] R. Fricke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1927**, 166, 255.
- [105] D. Sharp, N. Shepard, "Complex Fluorides. Part VIII". *University Chemical Laboratory, Cambridge* **1956**, 674.
- [106] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97: Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany **1997**.
- [107] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97: Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany **1997**.
- [108] G. M. Sheldrick, *SADABS. Version 2*. University of Göttingen, Germany **2004**.

Wissenschaftliche Arbeiten

Patente

- 1 *Method for the preparation of tetraalkylammonium tricyanidofluoroborate*
S. Ellinger, J. Harloff, L. Ott, C. Rijksen, A. Schulz, K. Sievert, Lonza Group Ltd., WO 2014/029833 A1, **2014**.
- 2 *Method for preparation of tricyanidofluoroborates in 2 steps*
S. Ellinger, J. Harloff, L. Ott, C. Rijksen, A. Schulz, K. Sievert, Lonza Group Ltd., EP 2772495 A1, **2014**.
- 3 *Method for preparation of tetraalkylammonium tetracyanidoborate*
S. Ellinger, J. Harloff, L. Ott, C. Rijksen, A. Schulz, K. Sievert, Lonza Group Ltd., WO 2014/029834 A1, **2014**.
- 4 *Method for the preparation of fluoro and chloro cyano compounds of the 15th group*
S. Ellinger, P. Franke, J. Harloff, C. Rijksen, C. Täschler, L. Ott, A. Schulz, K. Sievert, A. Stoffers, C. Zur Täschler, Lonza Group Ltd., WO 2014/167035 A1, **2014**.
- 5 *Fluoro and chloro cyano compounds of the 15th group*
S. Ellinger, P. Franke, J. Harloff, C. Rijksen, C. Täschler, L. Ott, A. Schulz, K. Sievert, A. Stoffers, C. Zur Täschler, Lonza Group Ltd., WO 2014/167034 A2, **2014**.
- 6 *Method for preparation of fluoro cyano compounds of the 13th group with a lewis acid*
K. Sievert, A. Schulz, J. Harloff, S. Ellinger, C. Täschler, C. Zur Täschler, WO 2015067405 A1, **2015**.
- 7 *Method for preparation of fluoro cyano compounds of the 15th group with a lewis acid*
K. Sievert, A. Schulz, J. Harloff, S. Ellinger, C. Täschler, C. Zur Täschler, WO 2015067404 A1 **2015**.

Publikationen

- 1 *Tetracyanido(difluorido)phosphates $M^+[PF_2(CN)_4]^-$*
J. Bresien, S. Ellinger, J. Harloff, A. Schulz, K. Sievert, A. Stoffers, C. Täschler, C. Zur Täschler, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 4474–4477; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 4556–4559.
- 2 *Synthesis and Structure of Tritylium Salts*
A. Hinz, R. Labbow, A. Schulz, K. Sievert, A. Villinger, *Structural Chemistry* **2015**, 26, 1641–1650.

- 3** *Lewis-Acid Catalyzed Synthesis of Cyanidophosphates*
K. Bläsing, S. Ellinger, J. Harloff, A. Schulz, K. Sievert, C. Täschler, A. Villinger, C. Zur Täschler, *Chem. - Eur. J.* **2016**, 22, 4175–4188.
- 4** *Lewis-Acid Catalyzed Synthesis of Cyanidoborates*
K. Bläsing, S. Ellinger, J. Harloff, A. Schulz, K. Sievert, C. Täschler, A. Villinger, C. Zur Täschler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 8, 1175–1183.

Posterbeiträge

- 1** *Application of Tetracyanido(difluorido)phosphates*
M. Garbe, J. Harloff, A. Schulz, K. Sievert, A. Villinger, 12th European Workshop on Phosphorus Chemistry, Kassel, 16.03. - 18.03.2015.