

Universität  
Rostock



Traditio et Innovatio

# Neue Synthesewege für Tetracyanidoborat-Salze

Diplomarbeit

aus dem Fachgebiet Anorganische Chemie  
der Mathematischen-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
Universität Rostock

von

Katharina Sievert

# Neue Synthesewege für Tetracyanidoborat-Salze

Diplomarbeit aus dem Fachgebiet  
Anorganische Chemie

von

*cand. chem.* Katharina Sievert  
geb. am 02.06.1988  
in Hagenow

für die Diplomhauptprüfung in der Chemie an der  
Universität Rostock

Die vorliegende Arbeit wurde von Oktober 2011 bis Juli 2012 am Lehrstuhl für Anorganische und Elementorganische Chemie der Universität Rostock unter der Betreuung von Prof. Dr. Axel Schulz angefertigt.

Gutachter: Prof. Dr. Axel Schulz  
Dr. Jörg Harloff

## **Erklärung**

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

.....

Katharina Sievert

Rostock, Juli 2012

# Danksagung

Mein Dank gilt an erster Stelle Herrn Prof. Dr. Axel Schulz für die Bereitstellung dieses interessanten Themas, das mir entgegengebrachte Vertrauen und vor allem für die vielen sowohl hilfreichen als auch anregenden Gespräche.

Des Weiteren bedanke ich mich bei Herrn Dr. Jörg Harloff für die umfangreiche Betreuung im Labor, die anregenden wissenschaftlichen Diskussionen und Ideen im Verlauf dieser Arbeit sowie für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Ein weiterer besonderer Dank gilt der Lonza AG für die finanzielle Unterstützung, insbesondere Dr. Christiaan Rijkse für die intensive Betreuung und hilfreichen Gespräche.

Außerdem danke ich allen weiteren Mitarbeitern des Arbeitskreises Schulz für die gute Zusammenarbeit und freundliche Aufnahme in den Arbeitskreis.

Ferner bedanke ich mich bei der analytischen Abteilung des Instituts für Chemie und des Leibniz Instituts für Katalyse an der Universität Rostock für die problemlose Zusammenarbeit. Besonderer Dank gilt Frau Brigitte Goronzi und Dr. Dirk Michalik für das Vermessen zahlreicher NMR-Spektren.

Auch gilt mein Dank vielen Kommilitonen für die gemeinsame Zeit und gegenseitige Unterstützung im Verlaufe des Studiums, insbesondere möchte ich mich herzlich bei Arne bedanken.

Abschließend möchte ich meiner Familie, besonders meinen Eltern danken, für das in mich gesetzte Vertrauen, das Verständnis und die Unterstützung während des gesamten Studiums, ohne die dieses Studium nicht möglich gewesen wäre.

**Herzlichen Dank!**

V

*Meinen Eltern*

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Zielsetzung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Allgemeiner Teil</b>	<b>2</b>
2.1	Abkürzungen	2
2.2	Einheiten	3
<b>3</b>	<b>Kenntnisstand</b>	<b>4</b>
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussionen</b>	<b>8</b>
4.1	Theoretische Berechnung	8
4.1.1	Thermodynamik	8
4.1.2	Kinetik	9
4.2	Durchgeführte Analytik	11
4.3	Cyanierung von Kaliumtetrafluoridoborat	15
4.3.1	Umsetzung mit Kaliumcyanid	15
4.3.2	Umsetzung mit Trimethylsilylcyanid im Autoklaven	19
4.4	Cyanierung von 1-Ethyl-3-Methylimidazoliumtetrafluoridoborat	29
4.5	Cyanierung von Tetrabutylammoniumtetrafluoridoborat	32
4.6	Cyanierung von Trimethoxyboran	37
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>40</b>
<b>6</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>41</b>
6.1	Arbeitstechnik	41
6.2	Analysenmethoden	41
6.3	Darstellung und analytische Daten zu den Verbindungen	43
6.3.1	Kaliumtetracyanidoborat $K[B(CN)_4]$ nach Willner et al.	43
6.3.2	Kaliumtetracyanidoborat $K[B(CN)_4]$	45
6.3.3	1-Ethyl-3-Methyl-Imidazoliumtetracyanidoborat $EMIm[B(CN)_4]$	46
6.3.4	1-Ethyl-3-Methyl-Imidazoliumtetrafluoridoborat $EMIm[BF_4]$	47
6.3.5	1-Ethyl-3-Methyl-Imidazoliummonocyanidotrifluoridoborat $EMIm[BF_3(CN)]$	48
6.3.6	1-Ethyl-3-Methyl-Imidazoliumdicyanodifluoridoborat $EMIm[BF_2(CN)_2]$	49

6.3.7	Tetrabutylammoniumtetrafluoridoborat [ <sup>n</sup> Bu <sub>4</sub> N][BF <sub>4</sub> ]	50
6.3.8	Tetrabutylammoniumdicyanidodifluoridoborat [ <sup>n</sup> Bu <sub>4</sub> N][BF <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub> ]	51
6.3.9	Tetrabutylammoniumtricyanidomonofluoridoborat [ <sup>n</sup> Bu <sub>4</sub> N][BF(CN) <sub>3</sub> ]	52
6.3.10	Tetrabutylammoniumtetracyanidoborat [ <sup>n</sup> Bu <sub>4</sub> N][B(CN) <sub>4</sub> ]	53
6.3.11	Silber-(I)-tetracyanidoborat Ag[B(CN) <sub>4</sub> ]	54
6.3.12	Bortricyanid-Trimethylsilylcyanid-Addukt (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiNC·B(CN) <sub>3</sub>	55
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>56</b>
	<b>Anhang</b>	<b>A</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>A</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>B</b>



# 1 Zielsetzung

Seit der ersten Synthese des Tetracyanidoborat-Anions [1] hat sich ein immer größer werdendes Interesse an dieser Verbindung entwickelt. Dies ist vor allem dem breiten Anwendungsbereich dieser Substanzklasse geschuldet. Zum einen kann dieses Anion durch Fluorierung mit  $\text{ClF}$  oder  $\text{ClF}_3$  zu dem schwach koordinierenden Tetrakis(trifluoridomethyl)borat-Anion [2] umgewandelt werden, aus dem wiederum das reaktive  $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$  zugänglich ist [3,4]. Zum anderen kann man durch Umsalzung zu ionischen Flüssigkeiten gelangen [5], die je nach Wahl des organischen Kations interessante Eigenschaften besitzen.

Generell sind diese Verbindungen thermisch sehr stabil und chemisch recht robust. Ionische Flüssigkeiten ausgehend vom  $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$  besitzen eine bemerkenswert geringe Viskosität, wodurch auch hier eine Reihe von Anwendungen bereits erschlossen wurden. Zu nennen sind in diesem Zusammenhang die Anwendungen als Schmierstoffe, Elektrolyt in Lithiumsekundärbatterien, in elektrischen Doppelschichtkondensatoren oder auch in Solarzellen [6,7]. Des Weiteren stellen Tetracyanidoborat-Salze Ausgangsmaterialien für harte und hoch schmelzende Leichtelementkeramiken dar [1]. Aber auch zum Aufbau interessanter Netzwerke können sie dienen [8].

Aufgrund der Fülle von Anwendungsmöglichkeiten ist es wichtig, neue Synthesemethoden für Tetracyanidoborat-Salze zu entwickeln, mit denen man diese großtechnisch herstellen kann. In dieser Arbeit wird dabei insbesondere die Umsetzung von Tetrafluoridoboraten sowohl mit Kaliumcyanid als auch mit Trimethylsilylcyanid untersucht.

## 2 Allgemeiner Teil

### 2.1 Abkürzungen

In folgender Tabelle sind die in der Arbeit verwendeten Abkürzungen aufgelistet.

---

ATR	<i>attenuated total reflection</i>	NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
br	<i>broad</i> (NMR)	q	Quartett
<sup>n</sup> Bu <sub>4</sub>	Tetra- <i>n</i> -butyl-	RAMAN	RAMAN-Spektroskopie
d	Duplett	s	stark, <i>strong</i> (IR)
DSC	<i>differential scanning calorimetry</i>	s	Singulett (NMR)
EMIm	1-Ethyl-3-Methylimidazolium-	t	Triplett
m	mittel, <i>medium</i> (IR)	TCB <sup>-</sup>	Tetracyanidoborat-Anion
m	Multiplett (NMR)	TMS	Trimethylsilyl-
Hal	Halogen	w	schwach, <i>weak</i>

---

**Tabelle 1:** Verwendete Abkürzungen

## 2.2 Einheiten

Es wurden die im internationalen Einheitensystem (SI) geltenden Maßeinheiten verwendet, alle davon in der Arbeit verwendeten, abweichenden Einheiten, sowie deren Umrechnung in SI-Einheiten sind in folgender Tabelle aufgeführt.

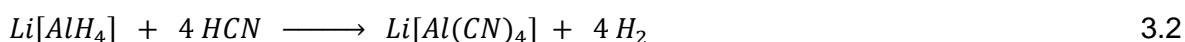
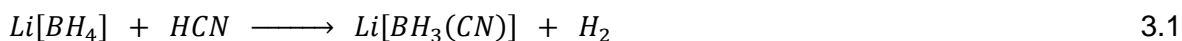
Größe	Symbol	Bezeichnung	Umrechnung in SI-Einheit
Masse	g	Gramm	$1000 \text{ g} = 1 \text{ kg}$
	mg	Milligramm	$1 \text{ mg} = 10^{-6} \text{ kg}$
Zeit	min	Minute	$1 \text{ min} = 60 \text{ s}$
	h	Stunde	$1 \text{ h} = 3600 \text{ s}$
	d	Tag	$1 \text{ d} = 86400 \text{ s}$
Temperatur	°C	Grad Celsius	$x^{\circ}\text{C} = (x + 273.15)\text{K}$
Stoffmenge	mmol	Millimol	$1 \text{ mmol} = 10^{-3} \text{ mol}$

**Tabelle 2:** Vom SI-System abweichende Einheiten

### 3 Kenntnisstand

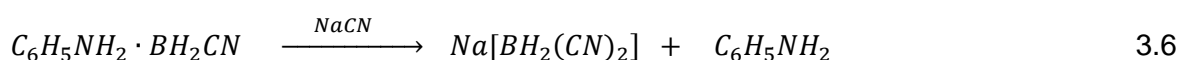
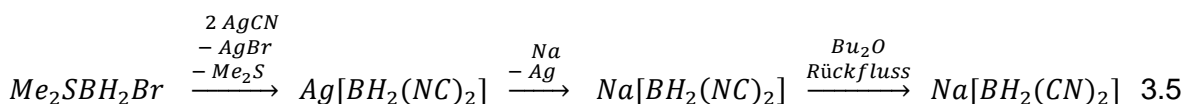
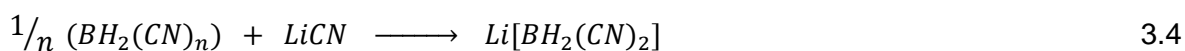
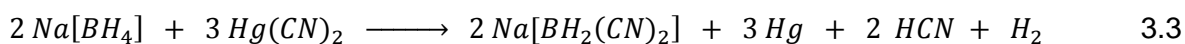
Bereits Mitte des 20. Jahrhunderts wurden viele Versuche durchgeführt das Tetracyanidoborat-Anion oder das Bortricyanid darzustellen, doch erst im Jahre 2000 gelang es Willner *et al.* das  $[B(CN)_4]^-$  (TCB<sup>-</sup>) erstmals zu synthetisieren und vollständig zu charakterisieren.

Die ersten in der Literatur beschriebenen Reaktionen, das  $[B(CN)_4]^-$  darzustellen, stammen aus dem Jahre 1950 [9,10,11]. Damals wurde versucht  $Li[BH_4]$  mit Blausäure umzusetzen. Diese Reaktion bleibt aber trotz eines großen Überschusses an HCN und Temperaturen von 100°C auf der Stufe des  $Li[BH_3(CN)]$  stehen. Die analoge Umsetzung von  $Li[AlH_4]$  hingegen führt zu dem  $Li[Al(CN)_4]$ .

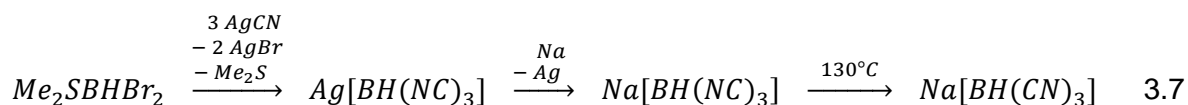


Darüber hinaus wurde die Reaktion mit  $Na[BH_4]$  untersucht, hierbei gelangt man in sehr guten Ausbeuten und unter milderer Reaktionsbedingungen ebenfalls zu dem einfach-substituierten Produkt [12,13]. Das  $Na[BH_3(CN)]$  wird als selektives Hydrierungsreagenz verwendet [14] und ist kommerziell erhältlich.

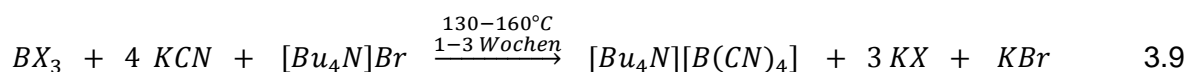
Ein weiterer Substitutionsschritt gelang erst 1983 [15,16,17]. Damals wurde das Dicyanidodihydridoborat etwa zeitgleich von Spielvogel *et al.* und Györi *et al.* nach folgenden Reaktionsgleichungen dargestellt.



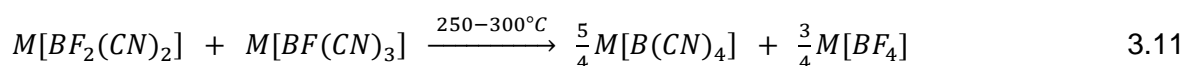
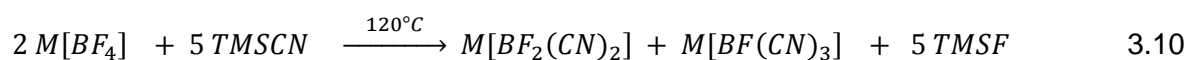
Die Synthese von  $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$  [15,18] erfolgte analog nach Gleichung 3.5 über die Isomerisation der entsprechenden Isocyanidoverbindung im Jahre 1994.



Auf diese Weise könnte man vermutlich auch das  $\text{Ag}[\text{B}(\text{NC})_4]$  [19] isomerisieren, das bereits 1977 von Bressler *et al.* dargestellt, jedoch damals fälschlicherweise als Tetracyanidoborat-Salz publiziert wurde. Das  $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$  wurde daraufhin erstmals im Jahre 2000 synthetisiert. Zu dieser Zeit hat sich die Arbeitsgruppe Willner intensiv mit dem Thema beschäftigt und fünf neue Synthesemethoden entwickelt.



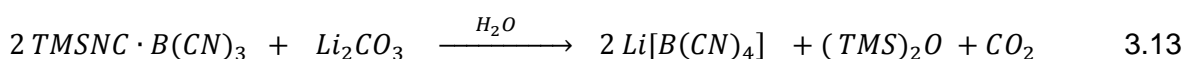
Die Reaktion 3.9 kann auch als Umsetzung von  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BX}_3\text{Br}]$  mit KCN [20] aufgefasst werden. Das X steht für Bromid oder Chlorid, aber nicht für Fluorid. Die Ausbeute dieser Reaktion wurde mit 60 - 80 % angegeben, allerdings soll dies nicht immer reproduzierbar sein. Nachteilig ist auch die sehr lange Reaktionszeit von bis zu drei Wochen. Außerdem kommt die Reaktion zum Erliegen, wenn nicht ständig das KCN zermahlen wird. Das erhaltene Produkt wird abschließend säulenchromatographisch aufgereinigt. Mit Bortrifluorid wurde die Synthese ebenfalls durchgeführt, dabei kommt es jedoch selbst bei 200°C zu keiner Umsetzung.



Bei der zweiten Methode wurde eine Cyanierung mit Trimethylsilylcyanid versucht. Als Kation wurden sowohl Lithium als auch Kalium untersucht [21]. Das Lithiumtetrafluoridoborat löst sich gut in TMSCN, und es entsteht in der Siedehitze relativ schnell das zweifach substituierte Produkt. Dieses ist allerdings nur schlecht in TMSCN löslich, weshalb der dritte Substitutionsschritt erst nach zwei bis drei Wochen vollständig erreicht wird. Das  $\text{Li}[\text{BF}(\text{CN})_3]$  ist praktisch unlöslich in TMSCN, somit kann auch nach

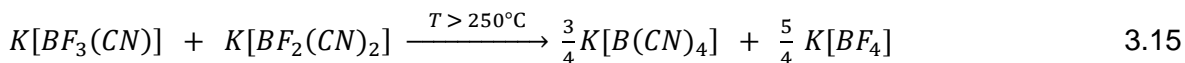
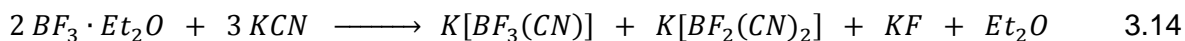
mehreren Wochen nicht das Tetracyanidoborat-Anion auf diesem Weg dargestellt werden. Bei der Verwendung des Kaliumsalzes kommt es zu einer ähnlichen Beobachtung. Die Bildung des  $K[BF(CN)_3]$  benötigt hierbei aber einen Monat. Trotz der besseren Löslichkeit des  $K[BF(CN)_3]$  gegenüber des  $Li[BF(CN)_3]$  kommt es auch hier nicht zu einem weiteren Fluorid-Cyanid-Austausch. Vermutet wird, dass man für eine vollständige Substitution drastischere Bedingungen benötigt.

Jedoch kann man durch anschließendes Hochheizen der Produkte auf etwa 250 - 300°C das Tetracyanidoborat darstellen (Gleichung 3.11). Ab 250°C kommt es zur Dismutation der gemischten Halogenid/Cyanid-Borate hin zu den symmetrischen Anionen  $[BF_4]^-$  und  $[B(CN)_4]^-$ . Dadurch kann man aber nur unbefriedigende Ausbeuten von 20 - 40 % generieren. Des Weiteren wurde die Reaktion von Bortrifluorid mit TMSCN untersucht [21].



Es wurde berichtet, dass die Reaktion bereits bei Raumtemperatur abläuft, sich nach 30 Minuten farblose Kristalle bilden und sich die restliche Reaktionslösung zunehmend dunkelbraun färbt. Bei den Kristallen handelt es sich um das Bordicyanidfluorid-Trimethylsilylcyanid-Addukt  $(CH_3)_3SiNC \cdot BF(CN)_2$ . Es wird angenommen, dass in allen Fällen das Stickstoffatom an das Bor koordiniert. Nach mehreren Stunden sollen die Kristalle verschwinden und sich polykristallines  $(CH_3)_3SiNC \cdot B(CN)_3$  abscheiden. Dieses kann zum einen aufgereinigt werden, indem es bei 130°C im Vakuum sublimiert wird. Zum anderen kann man die Kristalle durch Filtration von der Reaktionslösung abtrennen, oder aber die Si-N-Bindung wird hydrolytisch unter Anwesenheit von  $Li_2CO_3$  gespalten und man gelangt zum  $Li[B(CN)_4]$ , siehe Gleichung 3.13. Dieses soll aber nur schwierig von den braunen Nebenprodukten abgetrennt werden können. Bei allen Reinigungsvarianten liegen die Ausbeuten zwischen 20 und 40 %. Das  $(CH_3)_3SiNC \cdot B(CN)_3$  entsteht auch bei der Reaktion von  $B(SMe)_3$  mit TMSCN [1] oder bei der Metathesereaktion von  $Ag[B(CN)_4]$  und  $Me_3SiBr$  [22].

Ferner wurde  $BF_3$  mit KCN umgesetzt [23]. Abhängig von der Korngröße des Kaliumcyanids kann das  $K[BF_3(CN)]$  oder das  $K[BF_2(CN)_2]$  synthetisiert werden. Bei Verwendung von sehr feinem KCN kommt es nur zu einem Substitutionsschritt, wohingegen sich bei der Verwendung von grobkörnigem KCN das  $K[BF_2(CN)_2]$  bildet.



Zu dem Tetracyanidoborat-Anion gelangt man analog zur Reaktion 3.11 nur durch die Dismutation bei hohen Temperaturen. Dementsprechend liegen auch hier die Ausbeuten bei 20 - 40 %. Die bisher beste in der Literatur bekannte Synthese für das  $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$  ist die Sintersynthese [23]. Dabei werden  $\text{K}[\text{BF}_4]$ , KCN und LiCl bei  $300^\circ\text{C}$  zur Reaktion gebracht. Bei einer Mischung aus KCN und LiCl bildet sich ein Eutektikum, bei dem das Salzgemisch bereits bei  $280 - 290^\circ\text{C}$  schmilzt. Nach dem Schmelzen der Edukte beginnt die exotherme Reaktion und es werden kurzzeitig Temperaturen von bis zu  $550^\circ\text{C}$  erreicht.



Nach einer Stunde Reaktionszeit gelangt man auf diese Weise zum  $\text{Li}[\text{B}(\text{CN})_4]$ , welches durch ein recht aufwendiges Prozedere und zweifaches Umsalzen aufgereinigt werden kann. Die Ausbeuten dieser Reaktion liegen laut Literatur zwischen 60 - 65 %.

## 4 Ergebnisse und Diskussionen

### 4.1 Theoretische Berechnung

#### 4.1.1 Thermodynamik

Die thermodynamischen Daten, die für die Substitution benötigt werden, wurden in *Gaussian 03W* [24] mittels einer Dichtefunktionaltheorie B3LYP und dem Basissatz 6-31G(d,p) berechnet. Die dabei erhaltenen Werte gelten streng genommen nur für den gasförmigen Zustand, da die Berechnung auf der Annahme von idealen Gasen basiert. Aufgrund der innerhalb einer kondensierten Phase auftretenden Wechselwirkung der Teilchen untereinander kommt es zu Fehlern, die vom Maße des Abweichens vom idealen Verhalten abhängen. Daher sind die berechneten Werte lediglich als grobe Abschätzung für die realen Verhältnisse in der kondensierten Phase anzusehen. In Tabelle 3 sind die berechneten freien molaren Enthalpien der einzelnen Substitutionsreaktionen zusammengefasst.

Reaktionsgleichung	$\Delta G_{298}$ [kcal/mol]
$[BF_4]^- + CN^- \longrightarrow [BF_3(CN)]^- + F^-$	29
$[BF_3(CN)]^- + CN^- \longrightarrow [BF_2(CN)_2]^- + F^-$	34
$[BF_2(CN)_2]^- + CN^- \longrightarrow [BF(CN)_3]^- + F^-$	31
$[BF(CN)_3]^- + CN^- \longrightarrow [B(CN)_4]^- + F^-$	26

**Tabelle 3:** Berechnete freie molare Enthalpie der Substitutionsreaktion: Fluorid-Cyanid-Austausch

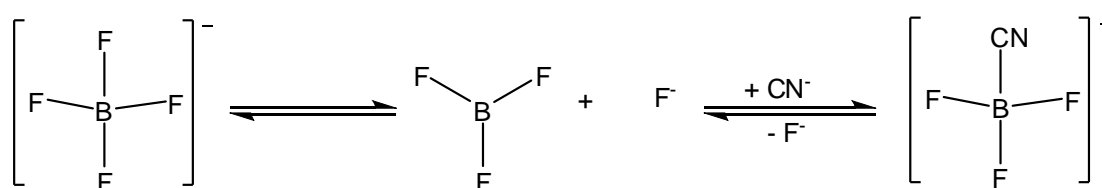
Es ist zu erkennen, dass die freie molare Enthalpie (Gibbs-Energie) für jeden Substitutionsschritt mit etwa 30 kcal/mol positiv ist, somit ist jeder Austausch zunächst endergonisch und würde streng genommen nicht ablaufen. In den berechneten Werten wurde jedoch nur die reine Substitution betrachtet und nicht der dabei positive Effekt der Salzbildung. Bei Verwendung eines Kaliumsalzes würden die Fluorid-Ionen durch das Kalium-Kation als Kaliumfluorid gebunden. Die dabei freiwerdende Gitterenergie müsste den Prozess insoweit beeinflussen, als das die Reaktion doch ablaufen könnte. Auch das



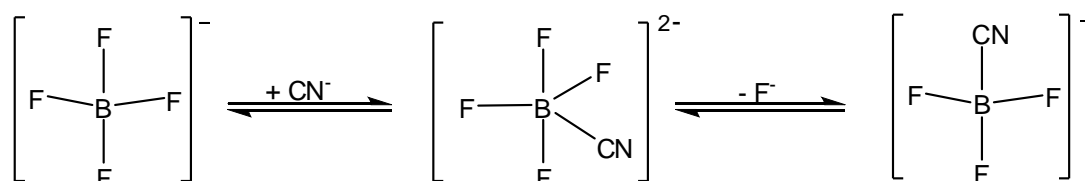
bei der Verwendung von TMSCN entstehende TMSF sollte für die Reaktion förderlich sein, da es zum einen eine Si-F-Bindung enthält, die mit 595 kcal/mol [25] als eine der stärksten bekannten Bindungen gilt. Zum anderen bewirkt die Bildung und das Entweichen eines Gases eine Entropiezunahme und verschiebt das chemische Gleichgewicht der Reaktion in Richtung der Reaktionsprodukte. Zusammenfassend ist zu sagen, dass man entweder eine gute Abgangsgruppe am Bor benötigt oder durch die Wahl der Cyanidquelle eine ausreichend hohe Triebkraft gewährleisten muss, damit die Reaktion ablaufen kann.

#### 4.1.2 Kinetik

Weiterhin wurden die einzelnen Bindungsdissoziationsenergien berechnet. Es wird vermutet, dass eine Dissoziation des Borats zunächst notwendig ist, damit sich ein Cyanid-Ligand anlagern kann. Ebenfalls wäre es denkbar, dass sich intermediär ein fünfgliedriger Übergangszustand bildet, jedoch wurde dieser aufgrund der eher geringen Größe des Bors ausgeschlossen. Nicht nur die Größe des Bors spricht gegen diesen Mechanismus, auch müssten sich die Liganden aus der tetraedrischen Koordinationssphäre umlagern. Dabei könnte entweder eine bipyramidale oder eine pyramidal quadratische Anordnung angenommen werden. Beides wäre mit einer hohen, zusätzlich aufzubringenden Energie verknüpft und ist daher nicht favorisiert. Ferner ist die Bildung zweifach negativ geladener Anionen, wie im Schema 2 dargestellt, eher unwahrscheinlich.



**Schema 1:** dissoziativer Ligandenaustausch



**Schema 2:** assoziativer Ligandenaustausch

Wenn die Reaktion wie vermutet nach dem dissoziativen Mechanismus abläuft, können die entsprechenden Dissoziationsenergien als Aktivierungsenergien aufgefasst werden. Die Anlagerung des Cyanids geschieht im Folgenden spontan. In Tabelle 4 sind die berechneten Aktivierungsenergien dargestellt.

Reaktionsgleichung	$\Delta G_{298}$ [kcal/mol]
$[BF_4]^- \longrightarrow BF_3 + F^-$	68
$[BF_3(CN)]^- \longrightarrow BF_2(CN) + F^-$	84
$[BF_2(CN)_2]^- \longrightarrow BF(CN)_2 + F^-$	98
$[BF(CN)_3]^- \longrightarrow B(CN)_3 + F^-$	112

**Tabelle 4:** Bindungsdissoziationsenergien der Borate:  $[BF_{4-x}(CN)_x]^-$  mit  $x = 0, 1, 2$  und  $3$

Anhand der Werte lässt sich erkennen, dass jeder Substitutionsschritt eine höhere Aktivierungsenergie benötigt als der vorherige. Für die Darstellung des Monocyanidotrifluoridoborats sind bereits 68 kcal/mol notwendig. Für die folgenden Schritte werden jeweils 10 – 15 kcal/mol mehr benötigt, so dass die Aktivierungsenergie für den letzten Austausch bei ca. 112 kcal/mol liegt. Dieses Erkenntnis lässt sich im Laufe der Arbeit auch bei der experimentellen Durchführung beobachten. Als Konkurrenzreaktion kommt die Abspaltung der Cyanid- anstatt der Fluoridgruppe in Frage. Die Berechnungen zeigten dabei, dass diese Dissoziation bei den teilweise substituierten Produkten, also dem  $[BF_3(CN)]^-$ ,  $[BF_2(CN)_2]^-$  und  $[BF(CN)_3]^-$ , zwar bevorzugt ist, allerdings ist das Tetracyanidoborat-Anion in Anbetracht einer Dissoziation stabiler als das Tetrafluoridoborat-Anion. Insgesamt kann aufgrund der Berechnung gesagt werden, dass man hohe Temperaturen benötigt, um alle vier Liganden zu substituieren.

## 4.2 Durchgeführte Analytik

In diesem Abschnitt soll es vorab um die Analytikmethoden gehen, die sich für die Unterscheidung der entstehenden Borspezies eignen. Zu nennen sind hier insbesondere die Methoden der NMR- und IR-Messungen. Gemessen werden können der  $^{11}\text{B}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{14}\text{N}$ -,  $^{15}\text{N}$ - und der  $^{19}\text{F}$ -Kern.

$^{13}\text{C}$ -Spektren wurden zwar von allen Substanzen aufgenommen, jedoch nicht zur Unterscheidung des Substitutionsgrades herangezogen. Dies liegt zum einen daran, dass das Vermessen des Kerns relativ zeitintensiv ist, zum anderen ist die Resonanz der CN-Liganden schwach ausgeprägt, wodurch man große Substanzmengen benötigt. Im Allgemeinen tritt das Signal der Cyanidgruppe im Bereich von 120 - 125 ppm auf. Bei sehr großen Substanzmengen kann man in diesem Bereich sowohl ein Quartett als auch ein Septett erkennen. Das Quartett wird durch die Kopplung mit dem  $^{11}\text{B}$ -Kern und das Septett durch Kopplung mit dem  $^{10}\text{B}$ -Kern hervorgerufen. Weiterhin ist ein Intensitätsverhältnis der beiden Signale entsprechend der natürlichen Häufigkeiten der Bor-Kerne von 20 zu 80 % erkennbar (Abbildung 1).

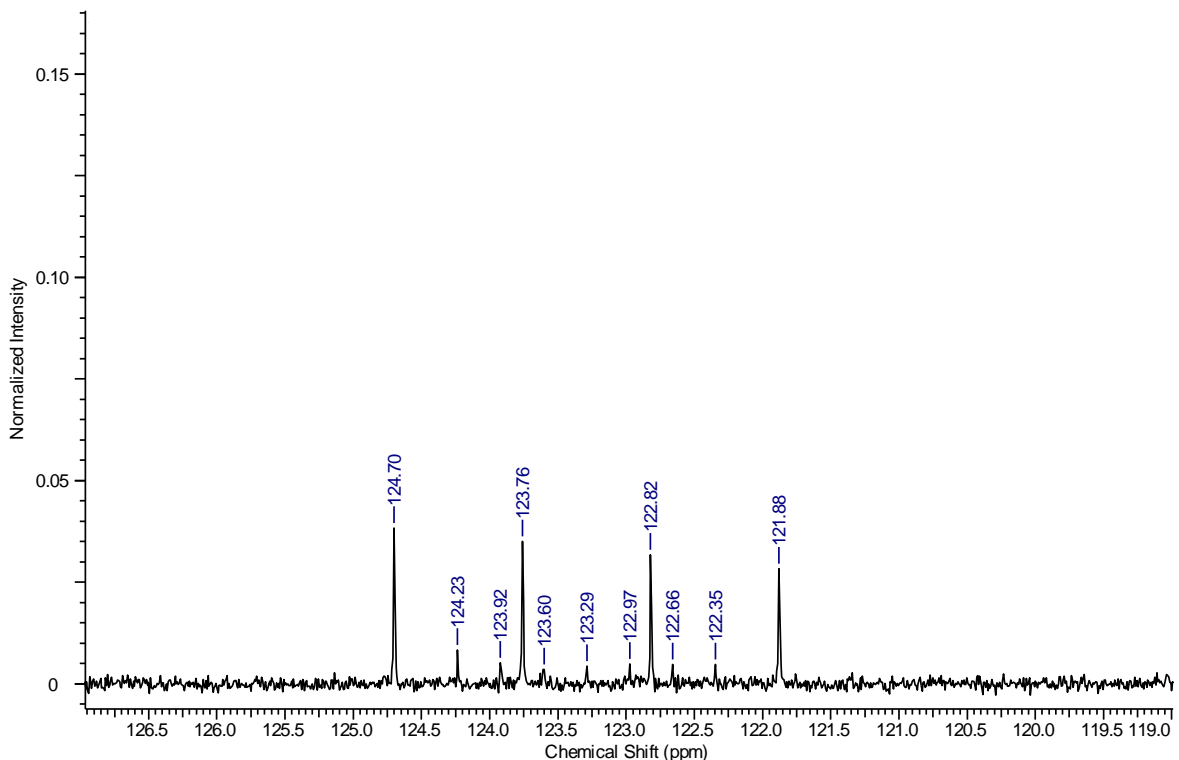


Abbildung 1:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{B}(\text{CN})_4]$

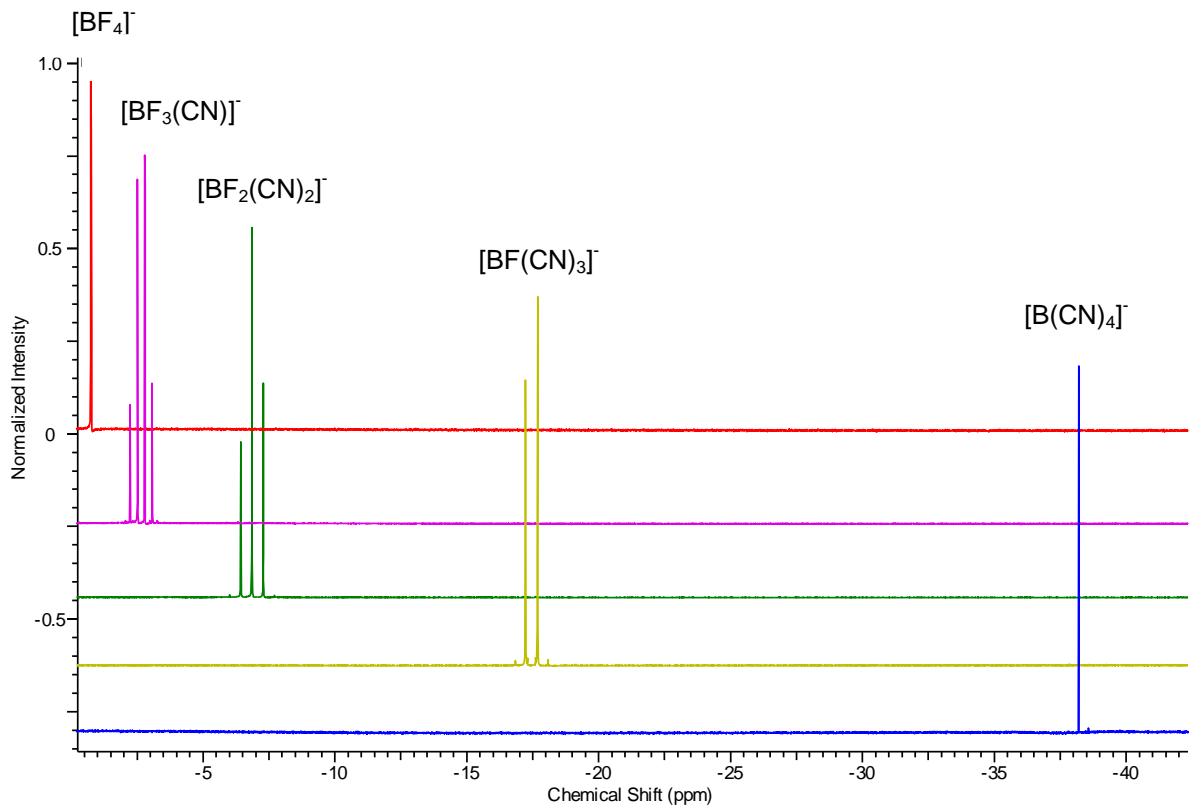
Der  $^{14}\text{N}$ -Kern wurde trotz der hohen natürlichen Häufigkeit von 99.63 % gar nicht gemessen, da die Linienbreite laut Literatur sehr groß sein soll [18]. Bevorzugt wird daher der  $^{15}\text{N}$ -Kern, der allerdings aufgrund der geringen natürlichen Häufigkeit wieder sehr große Substanzmengen benötigt. Aufgrund dessen existieren auch nur sehr wenige Vergleichswerte in der Literatur.

Besonders geeignet zur Unterscheidung der Borate sind  $^{11}\text{B}$ - und  $^{19}\text{F}$ -Messungen, wobei stets das Vermessen des  $^{11}\text{B}$ -Kerns bevorzugt wurde. Diese Messung bietet zum einen den Vorteil, dass die Resonanzen der einzelnen Borate weit genug auseinander liegen und sich nicht gegenseitig überlagern bzw. es zu Verwechslungen kommen kann. Zum anderen erkennt man bereits an der Multiplizität des Signales, um welche Substitutionsstufe es sich bei der gemessenen Probe handelt. Auch konnten hier sehr schmale Signalbreiten beobachtet werden und man benötigt nur etwa 10 mg der Probe. In der folgenden Tabelle sind die einzelnen chemischen Verschiebungen aufgeführt.

Substanz	$^{11}\text{B}$ [ppm]	$^{19}\text{F}$ [ppm]
$[\text{BF}_4]^-$	-1.3	-151.0
$[\text{BF}_3(\text{CN})]^-$	-3.8	-136.7
$[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$	-7.3	-152.9
$[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$	-17.8	-210.6
$[\text{B}(\text{CN})_4]^-$	-38.6	-

**Tabelle 5:** Chemische Verschiebungen der untersuchten Borverbindungen:  $[\text{BF}_{4-x}(\text{CN})_x]^-$  mit  $x = 0 - 4$

Es ist zu erkennen, dass die Werte für  $[\text{BF}_4]^-$  und  $[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$  bei der  $^{19}\text{F}$ -Messung recht nah beieinander liegen und es somit nicht immer eindeutig ist, um welche Spezies es sich wirklich handelt. Des Weiteren wird das Tetracyanidoborat-Anion im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum nicht detektiert. Dies kann man sich allerdings auch zu Nutze machen. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit des  $^{19}\text{F}$ -Kerns können im Spektrum geringste fluoridhaltige Verunreinigungen in den Tetracyanidoborat-Salzen sichtbar gemacht werden. In Abbildung 2 sind die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren der einzelnen Borverbindungen dargestellt.



**Abbildung 2:**  $^{11}\text{B}$ -Spektren der untersuchten Borverbindungen:  $[\text{BF}_{4-x}(\text{CN})_x]^-$  mit  $x = 0 - 4$

Mit steigendem Substitutionsgrad nimmt die Hochfeldverschiebung zu, welches auf eine hohe Elektronendichte am Bor hinweist. Beginnend von links ist also das  $[\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{BF}_3(\text{CN})^-]$ ,  $[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$ ,  $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$  und das  $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$  in Abbildung 2 erkennbar. Weiterhin sind die wie zuvor erwähnten unterschiedlichen Multiplizitäten ersichtlich. Diese werden durch die Kopplungen mit dem  $^{19}\text{F}$ -Kern hervorgerufen. Somit wird bei dem  $[\text{BF}_3(\text{CN})^-]$  ein Quartett beobachtet, welches aufgrund der abnehmenden Anzahl an Fluoridliganden einem Triplet, Duplett bis hin zum Singulett weicht. Ebenfalls sind kleine Satelliten durch die Kopplung mit dem  $^{13}\text{C}$ -Kern zu sehen.

Bei IR-Messungen kann im Bereich von  $2210 - 2230 \text{ cm}^{-1}$  die CN-Valenzschwingung, die jedoch nur sehr schwach ausgeprägt ist, beobachtet werden. In Tabelle 6 sind die gemessenen Banden in Abhängigkeit von der Substitutionsstufe aufgeführt.

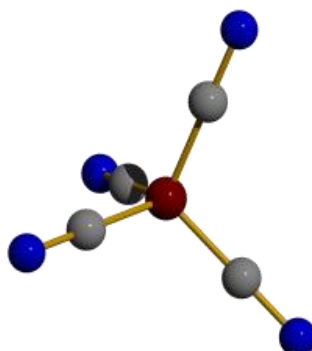
Substanz	$\nu$ (CN) [ $\text{cm}^{-1}$ ]
EMIm[BF <sub>3</sub> (CN)]	2210
[ <sup>n</sup> Bu <sub>4</sub> N][BF <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub> ]	2209
[ <sup>n</sup> Bu <sub>4</sub> N][BF(CN) <sub>3</sub> ]	2214
[ <sup>n</sup> Bu <sub>4</sub> N][B(CN) <sub>4</sub> ]	2221

**Table 6:** CN-Valenzschwingung im IR-Spektrum in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad

Es ist zu erkennen, dass die Wellenzahlen für die ein-, zwei- und dreifach substituierten Borate sehr nah beieinander liegen und durch diese Angabe nicht mit Sicherheit der Substitutionsgrad ermittelt werden kann. Mittels des IR-Spektrums kann nur gesagt werden, ob eine Substitution stattgefunden hat und ob sich dabei das Tetracyanidoborat-Anion gebildet hat. Außerdem ist die IR-Messung nicht empfindlich genug, um ein Produktgemisch anzuzeigen. Daher wurde diese Methode nicht zur Unterscheidung der Borspezies, sondern lediglich zur vollständigen Charakterisierung herangezogen.

Ebenfalls wurden RAMAN-Messungen durchgeführt und Elementaranalysen der Produkte gemessen. Die Schmelzpunkte der Verbindungen wurden mittels DSC-Messungen bestimmt.

## 4.3 Cyanierung von Kaliumtetrafluoridoborat



**Abbildung 3:** Das Tetracyanidoborat-Anion

### 4.3.1 Umsetzung mit Kaliumcyanid

Zu Beginn wurde untersucht, inwieweit sich das  $\text{K}[\text{BF}_4]$  mittels Kaliumcyanid cyanieren lässt. In der Literatur gab es dazu, bis auf die Sintersynthese, keine Angaben. Dies lässt bereits vorab vermuten, dass diese Reaktion nicht sehr bereitwillig ablaufen wird. Aus diesem Grund wurden hochsiedende Lösungsmittel und ionische Flüssigkeiten als Reaktionsmedium gewählt, wie Xylol, Dimethylsulfoxid und  $\text{EMIm}[\text{B}(\text{CN})_4]$ .

Das  $\text{EMIm}[\text{B}(\text{CN})_4]$  wurde durch Metathese aus dem Kaliumsalz unter Kaliumchloridfällung dargestellt [5]. Das  $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$  wiederum wurde mittels der Sintersynthese [23] synthetisiert. Die Synthesevorschriften und analytischen Daten dazu befinden sich im experimentellen Teil dieser Arbeit. Um zunächst abschätzen zu können, ob eine Reaktion eintritt und wie schnell diese verläuft, wurden die Reaktionen in abgeschmolzenen NMR-Röhrchen durchgeführt, so dass man in bestimmten Zeitintervallen die Reaktionslösung vermessen lassen konnte. Die NMR-Röhrchen wurden mittels eines Sandbades bis höchstens zum Siedepunkt des Lösungsmittels erwärmt, um durch einen sich aufbauenden Druck das Zerspringen des Rohres zu vermeiden.

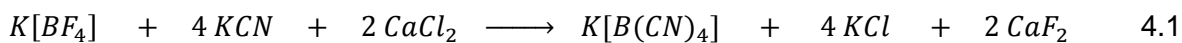
Die Reaktionslösung mit Xylol als Lösungsmittel wurde bis auf  $140^\circ\text{C}$  erwärmt und 90 Stunden lang beobachtet. Sowohl das Borat als auch das Cyanid sind in der Siedehitze kaum löslich. Auch konnte keine Veränderung beobachtet werden. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum war lediglich die Resonanz des  $[\text{BF}_4]^-$  zu erkennen. Somit wurde diese

Reaktion nach 90 Stunden abgebrochen. Wiederholt wurde die Reaktion im Kolben, da eine stetige Durchmischung sich eventuell positiv auf das Ergebnis auswirken könnte. Doch auch hier konnte nach mehrstündigem Sieden keine Veränderung beobachtet werden.

Die Verwendung von DMSO als Reaktionsmedium bringt als Vorteile die gute Löslichkeit der Edukte und den hohen Siedepunkt des Lösungsmittels von 190°C mit sich. Hierbei wurde die Temperatur des Sandbades allerdings nur auf 180°C eingestellt, da die Siedetemperatur von DMSO gleichzeitig dessen Zersetzungstemperatur darstellt. Die Reaktionslösung färbte sich relativ schnell gelb bis hin zu braun. Zunächst wurde angenommen, dass es zur Reaktion von  $K[BF_4]$  mit KCN kam und sich einige Polymerisationsprodukte bildeten. Das konnte per  $^{11}B$ -NMR-Spektrum jedoch widerlegt werden. Dem Geruch nach zu urteilen kam es zu einer Zersetzung des DMSOs hin zu Dimethylsulfid, -sulfon, Formaldehyd und Methanthiol [26]. Auch dieser Versuch wurde damit abgebrochen.

Um noch höhere Temperaturen erreichen zu können, sollten ionische Flüssigkeiten als Reaktionsmedium verwendet werden. Dabei bot sich das EMIm[B(CN)<sub>4</sub>] an, welches zum einen recht temperaturstabil ist und zum anderen als eventuell verbleibende Verunreinigung nicht stören würde, da letztendlich sowieso das EMIm[B(CN)<sub>4</sub>] synthetisiert werden sollte. Erkennbar war, dass sich das KCN zum größten Teil löste, das  $K[BF_4]$  dagegen kaum. Zunächst begann man bei einer Sandbadtemperatur von 160°C. Nachdem nach 90 Stunden keine Veränderung im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum beobachtet werden konnte, wurde die Reaktionslösung langsam bis auf 200°C erhöht. Zu sehen war, dass sich die Lösung von leicht gelb zu orange färbte, jedoch wurde auch hier keine Reaktion detektiert. Daraufhin erhöhte man die Sandbadtemperatur auf 250°C. Nun färbte sich die Lösung allmählich braun. Doch es war stets nur die Resonanz vom  $[BF_4]$  im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum erkennbar. Erst ab 270°C konnten geringe Konzentrationen der ein- und zweifachsubstituierten Spezies sowie einiger unbekanntes Substanzen gemessen werden. Allerdings setzt bei dieser Temperatur eine allmähliche Zersetzung der ionischen Flüssigkeit ein.

Um bereits bei niedrigeren Temperaturen eine einsetzende Cyanierung durchführen zu können, musste die Triebkraft der Reaktion erhöht werden. Um dieses zu Erreichen wurde den Reaktionslösungen eine stöchiometrische Menge an  $Ca^{2+}$ -Ionen in Form von CaO bzw.  $CaCl_2$  hinzugegeben. Diese Zugabe sollte zur Bildung von  $CaF_2$  anstelle von KF führen. Durch die höhere Gitterenergie des  $CaF_2$  würde die Triebkraft der Reaktion erhöht werden.





Dazu wurde der Versuch mit DMSO als Lösungsmittel wiederholt. Zunächst wurden zwei Äquivalente CaO zu der Reaktionsmischung hinzugegeben. Doch selbst nach 130 h bei 160°C war keine Cyanierung zu beobachten. Auch war erkennbar, dass sich das CaO nur schlecht löste, daher versuchte man es erneut mit dem besser löslichen CaCl<sub>2</sub>. Bereits nach zwei Stunden konnte eine geringe Menge an [BF<sub>3</sub>(CN)]<sup>-</sup> (20 %) neben viel [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (80 %) detektiert werden. Jedoch war auch nach 130 h keine weitere Zunahme von [BF<sub>3</sub>(CN)]<sup>-</sup> zu erkennen. Das heißt, dass die Zugabe von Ca<sup>2+</sup>-Ionen zwar einen positiven Einfluss auf die Reaktion hat, diese jedoch ziemlich rasch wieder zum Erliegen kommt. Die geringe Umsetzung würde sich nicht für eine zweistufige Synthese, wie zuvor geplant war, eignen. Um ein besseres Verständnis über die während der Reaktion ablaufenden Prozesse zu erlangen, wurde die Reaktion im Mikromaßstab in einem DSC-Tiegel durchgeführt. Das Temperaturprogramm der DSC-Messung umfasste eine Heizrate von 10 K pro Minute, gemessen wurde von 25°C - 500°C.

## DSC - Messungen

Da K[BF<sub>4</sub>] mit 530°C einen hohen Schmelzpunkt, der gleichzeitig dessen Zersetzungspunkt ist, besitzt, wurde ein Tropfen EMIm[B(CN)<sub>4</sub>] als Reaktionsmedium hinzugegeben. Untersucht wurde die Umsetzung von K[BF<sub>4</sub>] mit KCN ohne Calcium-Ionen und die Umsetzungen unter Zugabe von CaO und CaCl<sub>2</sub>. In der Literatur gab es bereits DSC-Messungen der einzelnen Cyanidfluoridoborate [23], so dass man einen ungefähren Anhaltspunkt für die auftretenden physikalischen Vorgänge hatte. Die Referenzkurven sind in Abbildung 4 dargestellt.

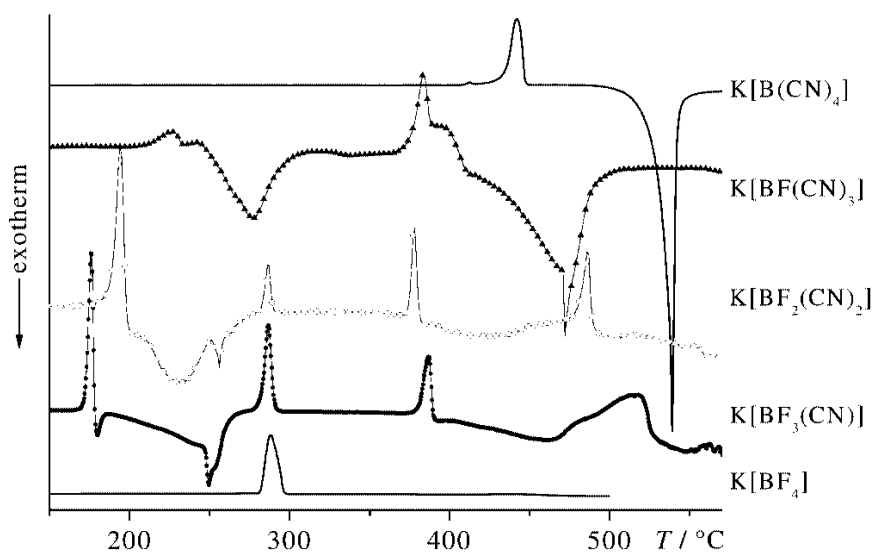


Abbildung 4: DSC-Kurven der Salze K[BF<sub>4-x</sub>(CN)<sub>x</sub>] mit x = 0 - 4

Bei der DSC-Kurve des  $K[BF_4]$  erkennt man lediglich ein endothermes Signal, dieses stellt die Phasenumwandlung der orthorhombischen zur kubischen Phase dar. Die Umwandlung erfolgt bei  $282^\circ C$ . Bei der Messung des  $K[B(CN)_4]$  sind der Schmelzbereich bei  $430^\circ C$  und der Zersetzungspunkt bei  $510^\circ C$  zu beobachten. Die DSC-Messungen der Borate vom Typ  $K[BF_x(CN)_{4-x}]$  mit  $x = 1 - 3$  wirken auf den ersten Blick eher unübersichtlich. Im Bereich von  $170 - 200^\circ C$  schmelzen die Verbindungen zunächst. Daraufhin schließt sich ein exothermer Vorgang an, der die Dismutation hin zu  $K[BF_4]$  und  $K[B(CN)_4]$  darstellt. Die Dismutationstemperatur ist abhängig vom Substitutionsgrad und liegt zwischen  $240^\circ C$  und  $260^\circ C$ . Bei  $282^\circ C$  ist wieder die Phasenumwandlung des entstandenen Kaliumtetrafluoridborates zu erkennen. Bei etwa  $375^\circ C$  folgt der Schmelzbereich des Eutektikums aus  $K[BF_4]$  und  $K[B(CN)_4]$ . Die Daten sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

Substanz	Smp.	Dismutation	Phasenumw.	Smp.-Produkte	Zersetzung
$K[BF_4]$	-	-	282	-	-
$K[BF_3(CN)]$	170	245	280	375	400
$K[BF_2(CN)_2]$	185	250	281	375	390
$K[BF(CN)_3]$	210	260	-	375	410
$K[B(CN)_4]$	430	-	-	-	510

**Tabelle 7:** Thermisches Verhalten der Salze  $K[BF_{4-x}(CN)_x]$  mit  $x = 0 - 4$ , Angaben in  $^\circ C$

Bei der Umsetzung von  $K[BF_4]$  mit KCN und bei der Umsetzung unter Anwesenheit von CaO erkennt man bei  $283^\circ C$  die Phasenumwandlung des  $K[BF_4]$ . Bei der Reaktion mit  $CaCl_2$  ist dieser Vorgang nicht zu beobachten, vermutlich ist dies durch das in diesem Bereich auftretende breite exotherme Signal überlagert. Daraufhin folgen bei allen drei Messungen exotherme Signale, hierbei könnte es sich um die Substitution handeln. Bei der Reaktion mit  $CaCl_2$  tritt der Vorgang bereits  $45^\circ C$  früher ein. Das würde auch mit den vorherigen Ergebnissen übereinstimmen. Dort hatte man durch die Calciumchlorid-Zugabe bereits eine früher eintretende Substitution erkennen können. Auch könnte es sich hierbei um die Zersetzung von EMImTCB handeln, jedoch ist dies eher auszuschließen, da teilweise ein sehr scharfes Signal zu erkennen ist. Bei  $385 - 420^\circ C$  schließt sich ein breites endothermes Signal an. Dabei kann es sich um den Schmelzbereich der entstandenen Produkte handeln. Abschließend tritt bei allen

Messungen bei 430°C ein exothermes Signal auf, welches eine Zersetzung symbolisiert. In Tabelle 8 sind die Signale der DSC-Messungen zusammengefasst.

Zugabe	Phasenumw.	Reaktion	Smp.	Zersetzung
-	286	330-335	385-410	444-460
CaO	283	330-335	387-410	430-463
CaCl <sub>2</sub>	-	286-320	400-420	440-460

**Tabelle 8:** Thermisches Verhalten der Reaktion von K[BF<sub>4</sub>] mit KCN in EMIm[B(CN)<sub>4</sub>], Angaben in °C

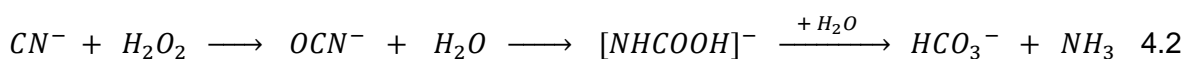
Insgesamt konnten anhand der DSC-Kurven keine aussagekräftigen Ergebnisse erlangt werden. Es wurde lediglich beobachtet, dass bis 250°C keinerlei Vorgänge detektiert werden konnten. Diese Erkenntnis führte dazu, dass im Folgenden TMSCN als Cyanierungsreagenz eingesetzt wurde.

#### 4.3.2 Umsetzung mit Trimethylsilylcyanid im Autoklaven

Der Vorteil bei der Verwendung von Trimethylsilylcyanid ist, dass es sich dabei um eine Flüssigkeit handelt, die zum einen gut zu handhaben ist, und zum anderen als Lösungsmittel bei der Reaktion fungieren kann. Außerdem hat TMSCN mit 118°C einen relativ hohen Siedepunkt. Ein weiterer Vorteil bei der Cyanierung mit TMSCN ist, dass sich das Trimethylsilylfluorid bildet, welches gasförmig ist und aus dem System entweichen kann. Dies und die Stärke der Si-F-Bindung stellen eine gute Triebkraft dar. Diese Reaktion ist unter Rückflussbedingungen, wie zuvor bereits erwähnt wurde, in der Literatur bekannt und vollständig untersucht worden.

Da man bei der Umsetzung von K[BF<sub>4</sub>] mit TMSCN unter Rückflussbedingungen auch nach einem Monat lediglich zu dem Kaliumtricyanidomonofluoridoborat (K[BF(CN)<sub>3</sub>]) gelangt, lag es nahe, diese Reaktion unter drastischeren Bedingungen durchzuführen. Um diese Reaktion bei Temperaturen oberhalb des Siedepunktes von TMSCN durchführen zu können, entschied man sich für die Umsetzung in einem Autoklav. In dem Autoklav befand sich eine herausnehmbare Teflonhülse mit Deckel. Diese Teflonhülse wurde in der Glovebox mit dem K[BF<sub>4</sub>] befüllt und in einen Schlenkkolben gestellt. Das TMSCN wurde mittels einer Spritze in die Teflonhülse gegeben. Daraufhin wurde die

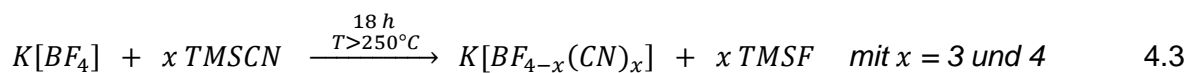
Hülse mit dem Deckel verschlossen und in den Autoklav gesteckt, welcher fest verschraubt wurde. Abschließend wurde der Autoklav in einen Muffelofen, welcher mit dem gewünschten Temperaturprogramm programmiert wurde, gestellt. Nach beendeter Reaktion und Abkühlen des Autoklavens konnte dieser geöffnet werden. Das darin befindliche Reaktionsgemisch war ein schwarzer Feststoff mit etwas überschüssigem, leicht gelblich gefärbten, TMSCN. Der Rückstand wurde zunächst in ein Becherglas gegeben und die Teflonhülse mit reichlich warmem Wasser gespült. Zu der wässrigen Lösung wurde etwas 30 %ige Wasserstoffperoxid-Lösung gegeben, um die überschüssigen Cyanide zu vernichten. Die Reaktionslösung wurde dazu auf etwa 60°C erwärmt und etwa eine Stunde nachgerührt. Dabei kam es zunächst zur Oxidation hin zum Isocyanat, welches im Wässrigen über eine Additionsreaktion zu der Carbaminsäure reagiert. Diese ist chemisch sehr instabil und zerfällt gemäß Gleichung 4.2 in Ammoniak und Hydrogencarbonat-Ionen



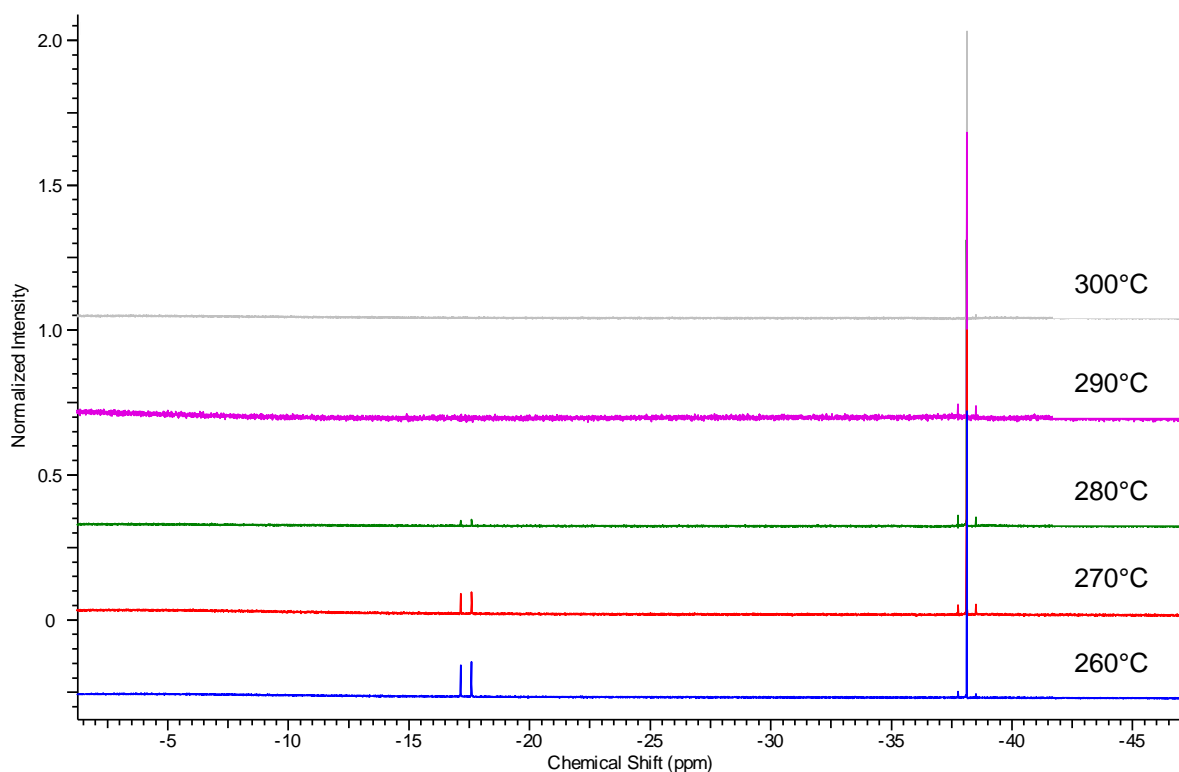
Daraufhin wurde die Lösung von den nicht löslichen Bestandteilen abfiltriert, das Filtrat war eine gelbe klare Lösung. Das Wasser wurde komplett abdestilliert und der Rückstand getrocknet, aus dem anschließend mittels warmem Acetonitril das Produkt extrahiert wurde. Die Lösung wurde erneut von den nicht löslichen Bestandteilen abfiltriert und am Rotationsverdampfer eingengt. Die vollständige Trocknung wurde im Hochvakuum bei 100°C vorgenommen. Diese Reaktion wurde zunächst bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, um zu beobachten, ab welcher Temperatur sich ausschließlich das Kaliumtetracyanidoborat bildet. Dazu wurde der Temperaturbereich von 260°C bis 300°C in 10°C Schritten durchgescannt. Bei diesen Temperaturen fängt das Teflon allerdings bereits merklich an zu fließen, weshalb eine Teflonhülse je nach Reaktionstemperatur nur für etwa 6 bis 8 Reaktionen benutzt werden konnte. Aufgrund dessen ist es zu empfehlen diese Reaktion in einem Autoklaven durchzuführen, der mit einer sowohl fluorid- als auch cyanidbeständigen Legierung beschichtet ist. Anbieten würde sich in dem Fall zum Beispiel Hastelloy [27,28]. Dabei handelt es sich um eine Nickelbasislegierung, die eine sehr umfangreiche Gruppe von chemikalienbeständigen Legierungen darstellt. Als weitere Bestandteile sind Chrom, Molybdän und Eisen enthalten.

## Temperaturabhängigkeit der Reaktion

Um die Ergebnisse untereinander vergleichen zu können, wurde die Reaktionszeit von 18 Stunden konstant gehalten. Zusätzlich wurde der Muffelofen innerhalb von 30 Minuten auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt.



Bereits ab 260°C bildet sich zum größten Teil das Tetracyanidoborat, welches allerdings noch als Produktgemisch mit dem Tricyanidomonofluoridoborat vorliegt. Mit steigender Temperatur ist eine stetige Abnahme von  $[BF(CN)_3]^-$  zu Gunsten des  $[B(CN)_4]^-$  zu beobachten. Zur Quantifizierung des Verhältnisses der beiden Verbindungen im Produktgemisch verwendete man die Integrale der  $^{11}B$ -NMR-Spektren. Dies ist zwar nicht quantitativ, allerdings lässt sich das Verhältnis auf diese Weise annähernd abschätzen. Außerdem arbeitet man auf die Reaktionsparameter hin, bei denen sich das reine KTCB bildet, wobei die anderen Resonanzen komplett verschwunden sein müssen. In Abbildung 5 sind die  $^{11}B$ -NMR-Spektren in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur abgebildet.



**Abbildung 5:** Temperaturabhängigkeit der Reaktion von  $K[BF_4]$  mit TMSCN im Autoklaven

Das blau dargestellte Spektrum zeigt die Signale des isolierten Produktes bei 260°C. Das rot dargestellte Spektrum gibt das Verhältnis des Produktgemisches nach der Reaktion bei 270°C wieder. In gleicher Weise folgen grün (280°C), lila (290°C) und grau (300°C). Das Signal bei -17.8 ppm kann dem  $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$  zugeordnet werden, dabei handelt es sich um ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von 44.1 Hz. Die Resonanz bei -38.63 ppm wird durch das  $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$  hervorgerufen, dabei sind zwei kleine  $^{13}\text{C}$ -Satelliten erkennbar mit einer Kopplungskonstante von 71.2 Hz. Deutlich zu sehen ist die Abnahme des  $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$  mit zunehmender Temperatur. Das reine  $\text{TCB}^-$  erhält man allerdings erst ab einer Temperatur von 300°C. In Tabelle 9 sind die Verhältnisse der Signale zueinander zusammengefasst.

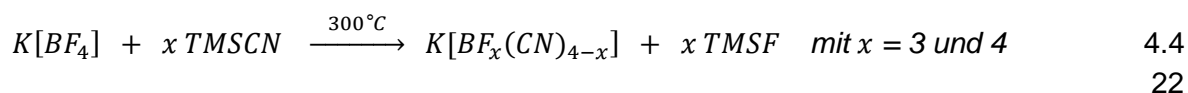
Temperatur [°C]	Anteil im Produktgemisch [%]	
	$[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$	$[\text{B}(\text{CN})_4]^-$
260	29	71
270	19	81
280	12	88
290	9	91
300	-	100

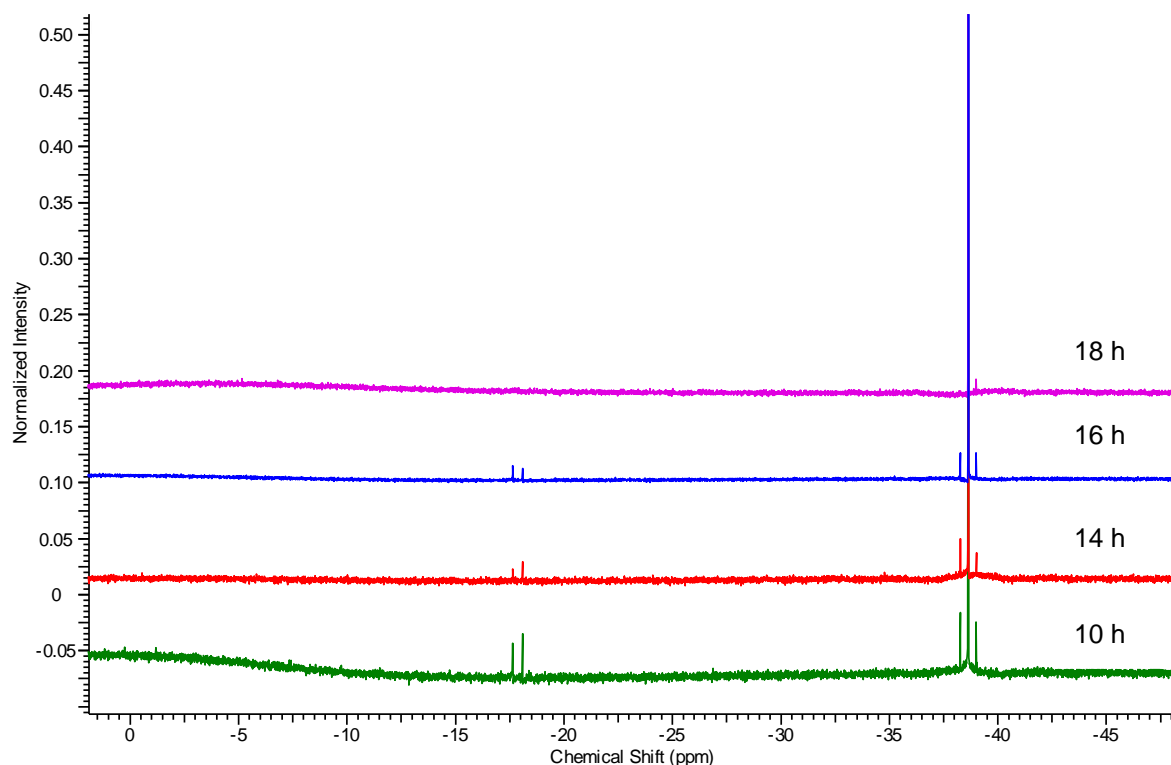
**Tabelle 9:** Verhältnis des Produktgemisches der Reaktion von  $\text{K}[\text{BF}_4]$  mit  $\text{TMSCN}$  im Autoklaven in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur (Verhältnis bestimmt durch die Integrale im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum)

Die optimale Reaktionstemperatur liegt somit bei 300°C. Nachfolgend sollte untersucht werden, inwieweit sich die Reaktionszeit minimieren lässt.

### Einfluss der Reaktionszeit

Dazu wurde die Reaktion bei 300°C 10, 14, 16 und 18 Stunden lang durchgeführt. In der nachfolgenden Abbildung sind die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren der einzelnen Reaktionen aufgeführt. Das unterste Spektrum (grün) zeigt die Signale des Produktgemisches nach einer Reaktionszeit von 10 Stunden. Darüber folgen die Spektren für 14 (rot), 16 (blau) und 18 (lila) Stunden.





**Abbildung 6:** Abhängigkeit der Reaktion von  $K[BF_4]$  mit TMSCN im Autoklaven von der Reaktionszeit

In der Abbildung 6 ist erkennbar, dass man durch Verkürzen der Reaktionszeit wieder zu einem Produktgemisch aus  $K[BF(CN)_3]$  und  $K[B(CN)_4]$  gelangt. Es ist somit nicht möglich die Reaktionszeit zu minimieren. Dies wäre eventuell möglich, wenn man die Reaktion bei noch höheren Temperaturen durchführen würde. Jedoch wurde dies nicht untersucht, da das Teflonrohr noch höheren Temperaturen nicht standhalten würde. In der nachfolgenden Tabelle erfolgt die Quantifizierung der Anteile im Produktgemisch.

Zeit [h]	Anteil im Produktgemisch [%]	
	$[BF(CN)_3]^-$	$[B(CN)_4]^-$
10	10	90
14	11	89
16	2	98
18	-	100

**Tabelle 10:** Verhältnis des Produktgemisches der Reaktion von  $K[BF_4]$  mit TMSCN im Autoklaven in Abhängigkeit von der Reaktionszeit (Verhältnis bestimmt durch die Integrale im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum)

Somit liegen die optimalen Bedingungen der Reaktion bei 300°C und 18 Stunden. Alle Reaktionen von  $K[BF_4]$  mit TMSCN im Autoklaven wurden bisher in einem Molverhältnis von 1:6 durchgeführt. Ferner wurde der Einfluss der Stöchiometrie, insbesondere eines geringeren Molverhältnisses, untersucht.

### Einfluss der Stöchiometrie

Aufgrund der recht hohen Kosten des Trimethylsilylcyanids wurde versucht, die Reaktion in einem stöchiometrischen Verhältnis durchzuführen. Dabei entsteht zwar auch vollständig das Kaliumtetracyanidoborat, jedoch ist die Ausbeute hierbei mit 39 %, bezogen auf die eingewogene Stoffmenge an Kaliumtetrafluoridoborat, um 14 % geringer als bei der Umsetzung mit sechs Äquivalenten TMSCN. Außerdem wurden die Reaktionen mit den Verhältnissen 1:5 und 1:7 durchgeführt. Im Folgenden ist eine Tabelle mit den Molverhältnissen und den dazugehörigen Ausbeuten aufgeführt.

molares Verhältnis $K[BF_4]$ :TMSCN	isolierte Ausbeute [%]
1:4	39
1:5	45
1:6	53
1:7	52

**Tabelle 11:** Molverhältnisse und dazugehörige Ausbeuten der Reaktion von  $K[BF_4]$  mit TMSCN im Autoklaven bei 300°C und 18 h

In der Tabelle ist eindeutig festzustellen, dass eine Verringerung der Äquivalente von TMSCN zu einer geringeren Ausbeute führt. Die Erhöhung hingegen bringt keinen Gewinn mit sich. Die hauptsächliche Ursache an der verringerten Ausbeute liegt in der Oligomerisation von TMSCN bei hohen Temperaturen. Um die Polymerisationstendenz von TMSCN bei den Reaktionsbedingungen abschätzen zu können, wurde ein Blindversuch durchgeführt. Dazu wurde nur das TMSCN in den Autoklaven gefüllt und dem Temperaturprogramm von 30 minütigem Aufheizen und 18 stündigem Halten von 300°C unterworfen. Von den zuvor eingewogenen 470 mg TMSCN wurden 70 mg an schwarzen Feststoff isoliert. Dies entspricht einem Anteil von 13 %. Wenn man bedenkt, dass möglicherweise auch gasförmige Oligomere entstehen, entspricht dies wiederum in

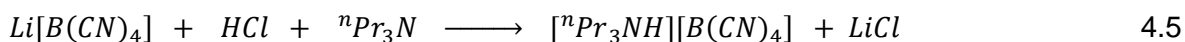


etwa den zwei Äquivalenten an überschüssigen TMSCN. Die alleinige Bildung des TCB-Anions auch bei geringerem Molverhältnis spricht dafür, dass es zum Ende der Reaktion zu einer Dismutation von  $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$  zu den symmetrischen Boraten  $[\text{BF}_4]^-$  und  $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$  kommt.

### Vergleich zur Sintermethode nach Willner *et al.*

Um einen Vergleich zur Sintersynthese [23] vornehmen zu können, soll nun zunächst die Durchführung dieser Synthese knapp beschrieben werden. Die ausführliche Beschreibung befindet sich im experimentellen Teil dieser Arbeit.

Zu Beginn werden fein gemörstertes  $\text{K}[\text{BF}_4]$ , KCN und LiCl im Verhältnis von 1:9:9.5 zur Reaktion gebracht, indem man das Gemenge im Muffelofen für eine Stunde bei  $300^\circ\text{C}$  sintert. Nachfolgend wird das schwarze aus einem Brocken bestehende Reaktionsgemisch zerkleinert und in Wasser aufgenommen. Die überschüssigen Cyanide werden mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  vernichtet und die Lösung filtriert. Daraufhin wird mit HCl angesäuert und Tripropylamin hinzugegeben. Dabei entsteht nach Gleichung 4.5 das  $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NH}][\text{B}(\text{CN})_4]$ .



Dieses ist aufgrund des organischen Kations gut in Dichlormethan löslich und kann somit aus der wässrigen Phase extrahiert werden. Zu der organischen Phase wird eine hochkonzentrierte wässrige KOH-Lösung gegeben, wodurch das  $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$  ausfällt.



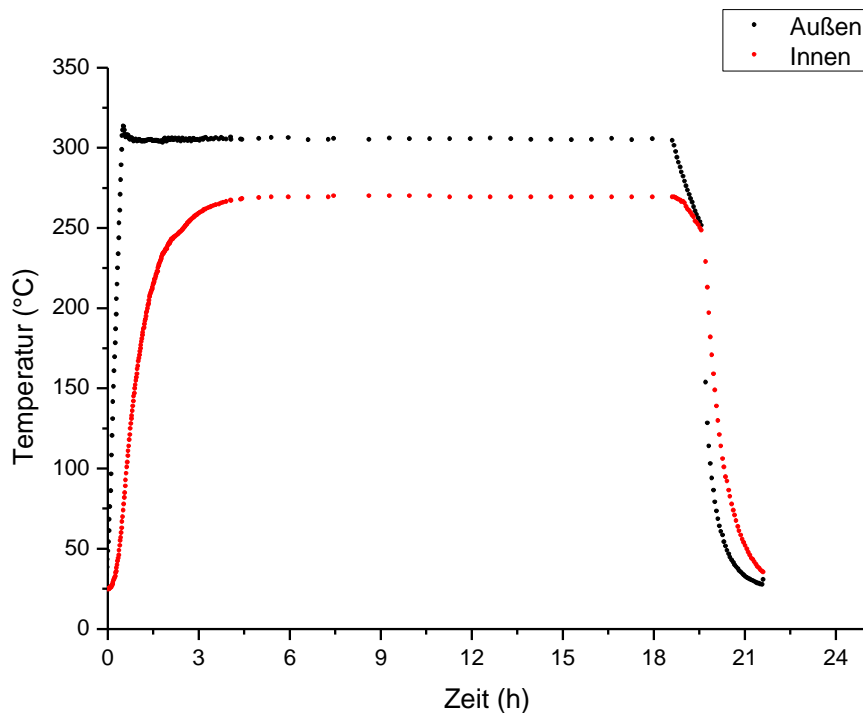
Die überstehende Lösung wird zunächst abdekantiert und das KTCB mittels THF extrahiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man laut Literatur das Produkt in etwa 60 %iger Ausbeute. Die Reaktion wurde zunächst versucht zu reproduzieren, dabei wurde eine Ausbeute von lediglich 30 % erreicht. Um höhere Ausbeuten zu erlangen, benötigt man viel Erfahrung bei der Durchführung der Reaktion. Zum einen ist darauf zu achten, dass die Edukte, insbesondere das KCN, sehr fein gemahlen und gut miteinander vermengt werden müssen. Zum anderen muss das Reaktionsgemisch zum richtigen Zeitpunkt aus dem Ofen genommen werden, da in der Schmelze Temperaturen von bis zu  $550^\circ\text{C}$  herrschen und dadurch die Zersetzung des Produktes teilweise eintritt. Die Temperatur der Schmelze müsste nach Möglichkeit mit einem Temperaturfühler

beobachtet werden. Sobald die Temperatur über 300°C steigt, muss das Gemisch aus dem Muffelofen genommen werden.

Die Vorteile der Sintermethode liegen zum einen in der wesentlich kürzeren Reaktionszeit und zum anderen an dem, im Vergleich zum TMSCN sehr günstigen, KCN als Cyanierungsreagenz. Jedoch muss man bedenken, dass Lithiumchlorid, welches zu einem hohen Anteil zugegeben wird, relativ teuer ist, ebenso wie das Tripropylamin, welches bei der Aufarbeitung benötigt wird. In der Summe gesehen würde sich der Kostenfaktor demnach relativieren. Ferner müsste man testen, ob die neue Syntheseroute auch mit HCN möglich ist. Wäre dies der Fall, würde das einen klaren Vorteil mit sich bringen. Dazu ist eine teilweise Cyanierung mit HCN geplant. Die vollständige Cyanierung zum KTCB soll gemäß einer zweistufigen Synthese im Autoklaven mit TMSCN geschehen. Auch der Zeitfaktor muss relativ zur gesamten Synthese gesehen werden. Zwar ist die Reaktionszeit bei der Synthese nach Willner um 17 Stunden geringer, jedoch ist die Aufarbeitung durch das häufige Umsalzen und Extrahieren wesentlich zeitintensiver. Der größte Nachteil der Sintersynthese ist die sehr hohe Salzlast und das damit anfallende Abwasser, dieser Aspekt konnte bei der neuen Synthese behoben werden. Auch wird angenommen, dass ein Up-Scaling der Sintersynthese eher schwierig bis gar nicht möglich ist, da das Reaktionsgemisch nach beendeter Reaktion sehr hart ist und sich nur schwerlich zerkleinern lässt. Außerdem müsste man mit eventuellen Ausbeuteverlusten rechnen, da mehr Zeit benötigt wird, um das gesamte Reaktionsgemisch durchzuschmelzen, wodurch es bei lokalen Temperaturen von 550°C schon teilweise zur Zersetzung des Produktes kommt.

### **Up – Scaling der Synthese**

Um zu untersuchen, ob mit dieser Methode auch größere Ansätze realisierbar sind und ob es während der Reaktion zu einem Temperatursprung kommt, wurde der Ansatz in einem größeren Autoklaven mit internem Temperaturfühler und Manometer durchgeführt. Der größere Autoklav fasste ein Volumen von 230 ml und ist somit um das 20-fache größer als die Autoklaven, die sonst für die Synthese benutzt wurden. Der Autoklav wurde ebenfalls über einen Muffelofen beheizt, der konstant auf 300°C gehalten wurde. Diese Temperatur wurde zusätzlich von einem externen Temperaturfühler gemessen. Ferner wurden die Temperatur im Inneren des Autoklaven sowie der Druck aufgezeichnet. In Abbildung 7 sind die Temperaturen gegen die Reaktionszeit aufgetragen. In der Aufheiz- und Abkühlphase wurden die Temperaturen minütlich notiert und im konstanten Temperaturbereich nur alle 20 Minuten.

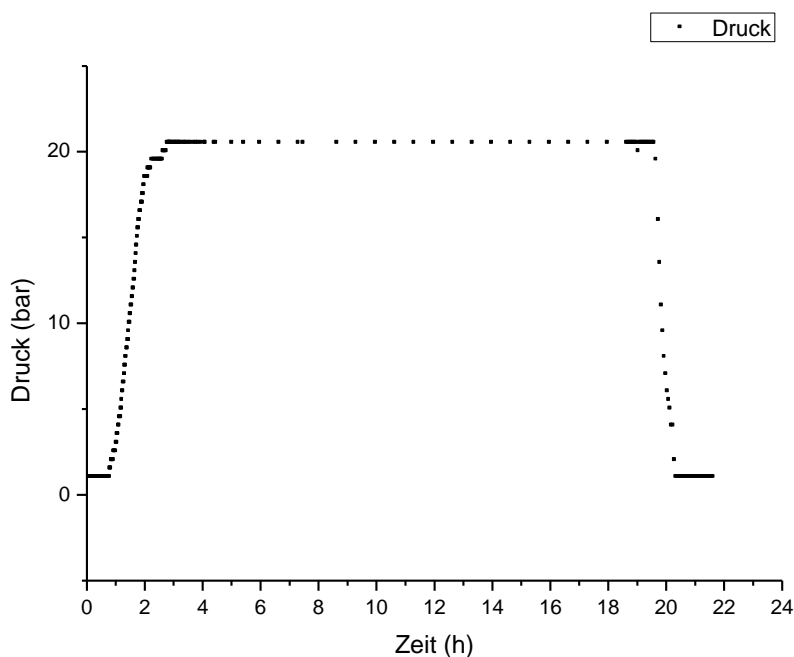


**Abbildung 7:** Temperatur innerhalb des Autoklaven (rot), Ofentemperatur (schwarz) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit, während der Umsetzung von  $K[BF_4]$  mit  $TMSCN$

Unverkennbar ist, dass über die gesamte Messzeit ein Temperaturgradient von etwa  $30^\circ\text{C}$  zwischen dem Muffelofen und dem Inneren des Autoklaven herrscht. Das heißt, es wurde nicht die gewünschte Reaktionstemperatur von  $300^\circ\text{C}$  im Autoklaven erreicht. Der Muffelofen wurde in insgesamt 50 Minuten auf eine Temperatur von  $305^\circ\text{C}$  erwärmt. Der Autoklav benötigte zunächst drei Stunden, um eine Innentemperatur von  $260^\circ\text{C}$  zu erreichen. Weitere drei Stunden wurden benötigt, um das Temperaturmaximum von  $269^\circ\text{C}$  zu erzielen. Diese lange Aufheizphase ist damit zu begründen, dass die recht dickwandige Metallummantelung sowie die schlecht wärmeleitende Teflonhülse zunächst erwärmt werden mussten. Das Temperaturmaximum wurde wahrscheinlich nicht erreicht, da man durch die Verbindungsstücke des Autoklaven mit dem Manometer, welches aus dem Ofen herausragt, eine gewisse Abwärme zu berücksichtigen hatte. Weiterhin ist in dem Diagramm ersichtlich, dass die Temperatur im Inneren des Autoklaven während der gesamten Reaktionszeit konstant geblieben ist.

Bei der Abhängigkeit des Druckes von der Reaktionszeit ist ein ähnlicher Kurvenverlauf zu beobachten (Abbildung 8), das liegt zum einen daran, dass der Druck mit der Temperatur korreliert und zum anderen, dass anstelle des abreagierten  $TMSCN_{(g)}$  nun  $TMSF_{(g)}$  im System vorhanden ist. Wenn man aufgrund der hohen Temperaturen

annähernd ideale Gase annimmt, sollte sich also nichts an dem im Autoklaven herrschenden Druck ändern. Der während der Reaktion maximal zu messende Druck betrug 20.5 bar.



**Abbildung 8:** Druck im Autoklaven während der Umsetzung von  $K[BF_4]$  mit TMSCN in Abhängigkeit von der Reaktionszeit

Das aus diesem Ansatz isolierte Produktgemisch entspricht den vorherigen Ergebnissen. Das Produkt besteht zu 25 % aus  $K[BF(CN)_3]$  und zu 75 % aus  $K[B(CN)_4]$ . Bei dem kleinen Ansatz mit einer Reaktionstemperatur von  $270^\circ\text{C}$  erhielt man ein Produktgemisch aus 20 zu 80 %. Jedoch muss berücksichtigt werden, dass man nun mit sechs Stunden eine wesentlich längere Aufwärmzeit benötigt hat, wodurch die Reinheit des KTCB herabgesetzt wurde. Die erhaltene isolierte Ausbeute von 48 % entspricht auch in etwa der, die bei den kleinen Ansätzen isoliert werden konnte.

Um eine sichere Aussage über eventuell auftretende thermische Effekte während der Reaktion treffen zu können, muss diese Reaktion im größeren Maßstab nochmals wiederholt werden. Dazu sollte man entweder eine höhere Ofentemperatur von etwa  $350 - 370^\circ\text{C}$  wählen oder man koppelt den internen Temperaturfühler des Autoklaven direkt mit dem Muffelofen. Letzteres wäre die sinnvollere Variante.

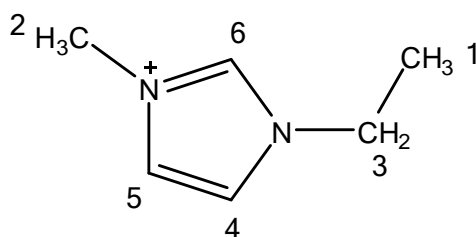
## 4.4 Cyanierung von 1-Ethyl-3-Methylimidazolium-tetrafluoridoborat

Die Umsetzung von EMIm[BF<sub>4</sub>] mit TMSCN sollte zum einen den Vorteil einer Direktsynthese mit sich bringen und zum anderen das Löslichkeitsproblem von K[BF<sub>4</sub>] in TMSCN lösen. Zunächst wurde eine Cyanierung bei Rückflussbedingungen untersucht. Das EMIm[BF<sub>4</sub>] wurde nach einer Vorschrift von Suarez *et al.* dargestellt [29]. Dabei wurde das K[BF<sub>4</sub>] mit EMImCl in absolutem Aceton gelöst und 24 Stunden rühren gelassen. Daraufhin musste das entstandene Kaliumchlorid abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert werden. Die Ausbeute an EMIm[BF<sub>4</sub>] beträgt 91 %.

Das so dargestellte EMIm[BF<sub>4</sub>] wird zusammen mit TMSCN in einen Schlenkcolben gegeben. Zu beobachten ist, dass sich das EMIm[BF<sub>4</sub>] nicht oder nur mäßig im TMSCN löst und es zur Ausbildung zweier Phasen kommt. Auch beim Erwärmen bleiben die beiden Phasen bestehen. Nach etwa 40 minütigem Sieden wird die Lösung leicht gelblich und es bildet sich eine homogene klare Lösung. Danach wurde die Reaktion durch das Abkühlen der Lösung und Abdestillieren des überschüssigen Trimethylsilylcyanids abgebrochen. Nach <sup>11</sup>B- und <sup>1</sup>H-NMR-Messungen handelt es sich bei der leicht gelblichen Flüssigkeit um das EMIm[BF<sub>3</sub>(CN)].



Somit kann nach weniger als einer Stunde Reaktionszeit vollständig ein Fluorid-Ligand gegen eine Cyanidgruppe ausgetauscht werden. Den Endpunkt der Reaktion kann man durch die Ausbildung einer einheitlichen Phase beobachten. Auf diese Weise kann man in quantitativer Ausbeute zu sehr reinem EMIm[BF<sub>3</sub>(CN)] (96 %) gelangen, welches keine weitere Aufreinigung benötigt. Die analytischen Daten dieser Verbindung stimmen sehr gut mit den in der Literatur angegebenen Werten überein [21,30]. Auch wurden im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum die zu erwartenden Intensitäten der Signale zueinander beobachtet.



**Abbildung 9:** Zuordnung der Atome im EMIm<sup>+</sup> zu den Resonanzen im NMR-Spektrum

experimentell ermittelt				Referenzdaten [21,30]		
Zuordnung	$^1\text{H}$ [ppm]	$^{11}\text{B}$ [ppm]	$^{13}\text{C}$ [ppm]	$^1\text{H}$ [ppm]	$^{11}\text{B}$ [ppm]	$^{13}\text{C}$ [ppm]
1	1.45	-3.7	15.45	1.59	-3.8	15.4
2	3.81	-	36.80	3.95	-	37.7
3	4.16	-	45.83	4.24	-	46.6
4	7.32	-	122.97	7.35	-	123.3
5	7.37	-	124.62	7.31	-	124.2
6	8.40	-	136.61	8.15	-	134.2

**Tabelle 12:** Vergleich der NMR-Daten von  $\text{EMIm}[\text{BF}_3(\text{CN})]$  mit Referenzwerten

Um wirklich nur das einfachsubstituierte Produkt zu erhalten, muss die Reaktion rechtzeitig abgebrochen werden, da bei längerem Sieden auch die zweite Cyanidgruppe eingeführt werden kann. Dies verläuft jedoch trotz der sichtlich besseren Löslichkeit von  $\text{EMIm}[\text{BF}_3(\text{CN})]$  gegenüber  $\text{EMIm}[\text{BF}_4]$  recht langsam. Der Grund dafür liegt vermutlich darin, dass die ohnehin starke B-F-Bindung mit steigender Zahl von Cyanid-Liganden immer stärker wird. Ein vollständig zweifachsubstituiertes Produkt erhält man erst nach 30 stündigem Sieden.



Außerdem ist zu beobachten, dass sich die Reaktionslösung mit der Zeit über Orange bis hin zu Braun verfärbt. Diese Verfärbung ist auf die Bildung von nicht identifizierbaren Polymerisationsprodukten zurückzuführen, die bei allen Reaktionen bei erhöhter Temperatur auftreten. Nach beendeter Reaktion wird zunächst das überschüssige Trimethylsilylcyanid im Vakuum entfernt. Die restlichen Spuren an Cyanid werden durch eine Behandlung mit wässriger Wasserstoffperoxid-Lösung vernichtet. Dazu wird die Reaktionslösung eine Stunde lang bei etwa  $60^\circ\text{C}$  gerührt. Das Produkt kann anschließend mit Dichlormethan aus der wässrigen Phase extrahiert werden. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels und Trocknung des Produkts im Vakuum erhält man 60 % reines  $\text{EMIm}[\text{BF}_2(\text{CN})_2]$ . Die wesentlich geringere Ausbeute ist ebenfalls auf die Polymerisation zurückzuführen.

Das EMIm[BF(CN)<sub>3</sub>] konnte nicht unter Rückflussbedingungen dargestellt werden. Zwar kann man nach 45 Stunden eine kleine Menge des [BF(CN)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>-Anions im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum erkennen, aber auch nach 60 Stunden Reaktionszeit nimmt die Intensität des Signals nicht wesentlich zu. Vielleicht kann man nach mehreren Tagen bzw. Wochen zu einer vollständigen Substitution des dritten Liganden gelangen. Dies wären aber relativ lange Reaktionszeiten und wurden daher nicht weiter untersucht. Stattdessen wurde untersucht, inwieweit sich das EMIm[BF<sub>4</sub>] im Autoklaven bei höheren Temperaturen cyanieren lässt. Bereits nach 18 Stunden bei 150°C bildet sich das EMIm[BF(CN)<sub>3</sub>], jedoch liegt hier ein Produktgemisch vor, welches noch einen recht hohen Anteil an EMIm[BF<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>] enthält. Durch eine Temperaturerhöhung um 10°C gelangt man zu einem Produktgemisch aus [BF<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, [BF(CN)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> und [B(CN)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>. Erst bei 180°C ist die Resonanz des EMIm[BF<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>] nicht mehr zu erkennen, jedoch enthält das Produkt dann einen beachtlichen Anteil an EMIm[B(CN)<sub>4</sub>].

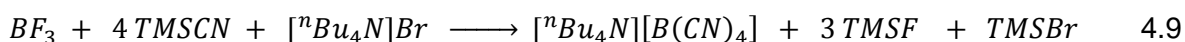
Das EMIm[B(CN)<sub>4</sub>] konnte ebenfalls nicht rein isoliert werden. Erst bei 220°C und nach 18 Stunden im Autoklaven ist im <sup>11</sup>B-Spektrum die alleinige Resonanz des Tetracyanidoborat-Anions erkennbar. Die benötigte Temperatur ist im Vergleich zum Kaliumsalz zwar recht niedrig, aber es kommt hier zur Zersetzung des ansonsten temperaturstabilen Kations. Sowohl das <sup>1</sup>H- als auch das <sup>13</sup>C-Spektrum sind aufgrund der Fülle an Signalen sehr unübersichtlich. Vermutlich bilden sich mehrere Zersetzungsprodukte. Einige Signale sprechen dafür, dass die Ethylgruppe des Imidazolringes abgespalten wurde, da es sich aber um eine kationische Spezies handeln muss, könnte sich dort ein Proton angelagert haben. In Tabelle 13 sind die benötigten Reaktionsbedingungen und Ausbeuten der einzelnen Verbindungen zusammengefasst.

Substanz	Temperatur [°C]		Zeit [h]	Ausbeute [%]
EMIm[BF <sub>3</sub> (CN)]	120	Rückfluss	0.67	96
EMIm[BF <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub> ]	120	Rückfluss	30	60
EMIm[BF(CN) <sub>3</sub> ]	150–170	Autoklav	18	-
EMIm[B(CN) <sub>4</sub> ]	220	Autoklav	18	Zersetzung

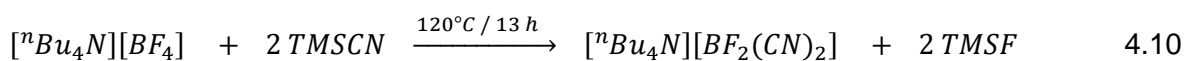
**Tabelle 13:** Reaktionsbedingungen und Ausbeuten der Serie EMIm[BF<sub>4-x</sub>(CN)<sub>x</sub>] mit x = 1 - 4

## 4.5 Cyanierung von Tetrabutylammoniumtetrafluoridoborat

Das Tetrabutylammoniumtetrafluoridoborat wurde zunächst durch Metathese aus  $K[BF_4]$  und  $[^nBu_4N]Br$  [5] in einem Zweiphasengemisch aus Wasser und Dichlormethan dargestellt. Die Ausbeute dieser Reaktion ist mit 94 % nahezu quantitativ. Die Umsetzung mit Tetrabutylammonium-Salzen wurde bereits in der Literatur beschrieben [20,31]. Jedoch wird dabei in jedem Fall von den Borhalogeniden ausgegangen. Auch wenn sich bei der Reaktion zunächst das  $[^nBu_4N][BX_4]$  bildet, so handelt es sich bei Reaktion 3.9 um ein anderes Verfahren, da zum einen KCN als Cyanierungsreagenz benutzt wird und zum anderen die Reaktion nicht mit der fluoridhaltigen Verbindung durchführbar ist. Ähnlicher ist aber die Reaktion nach Nippon Shokubai, da hier die Cyanidquelle der Reaktion variiert wurde. Bei dieser Reaktion wurde sowohl von dem TMSCN ausgegangen als auch von dem  $BF_3$ , siehe Reaktionsgleichung 4.9.



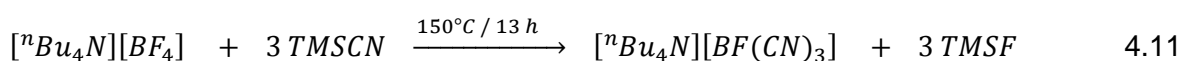
Bei der Verwendung von  $[^nBu_4N][BF_4]$  ist im Vergleich zum EMIm $[BF_4]$  nochmals eine Verringerung der Reaktionszeit zu beobachten. Das liegt vermutlich daran, dass sich bereits das Edukt sehr gut in TMSCN löst. Somit kann man nach nur 13 Stunden unter Rückflussbedingungen bereits zu dem vollständig zweifachsubstituierten Produkt gelangen.



Bei der Umsetzung des EMIm-Salzes dauerte es noch 30 Stunden. Ein weiterer Vorteil, der hier beobachtet wurde, ist die ausbleibende Oligomerisation. Dies liegt vor allem an der kürzeren Reaktionszeit. Somit ist die Reinigung des Produktes sehr einfach. Im Prinzip genügt es, das überschüssige TMSCN abzudestillieren. Aus Sicherheitsgründen kann das Produkt jedoch noch mit wässriger  $H_2O_2$ -Lösung behandelt werden, um auch wirklich zu gewährleisten, dass keine Cyanide freigesetzt werden können. Aufgrund der ausbleibenden Polymerisation und der einfachen Aufarbeitung konnten Ausbeuten von 79 % an  $[^nBu_4N][BF_2(CN)_2]$  erlangt werden.

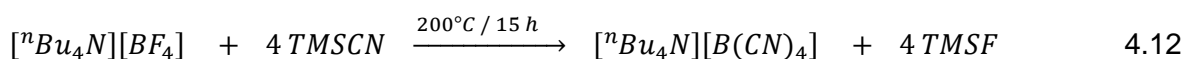


Das  $[^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_3(\text{CN})]$  konnte nicht beobachtet werden, entweder müsste man wesentlich kürzere Reaktionszeiten wählen, oder aber die Edukte stöchiometrisch einsetzen. Um zu untersuchen, ob man unter Rückflussbedingungen auch zu dem  $[^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}(\text{CN})_3]$  gelangt, wurde die Reaktion zehn Tage lang beobachtet, jedoch bilden sich nur sehr geringe Mengen dieser Verbindung, der größte Teil bleibt auf der Substitutionsstufe des  $[^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_2(\text{CN})_2]$  stehen. Um aber trotzdem die Tricyanidomonofluoridoborat-Verbindung darstellen zu können, wurde die Reaktion im Autoklaven durchgeführt. Dazu wählte man eine Reaktionstemperatur von  $150^\circ\text{C}$  und eine Reaktionszeit von 13 Stunden. Tatsächlich kann bei diesen Reaktionsbedingungen ausschließlich das  $[^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}(\text{CN})_3]$  synthetisiert werden. Bei dieser Reaktion kann bereits eine einsetzende Oligomerisation beobachtet werden, jedoch ist die Lösung nicht schwarz sondern nur leicht orange gefärbt. Durch die geringe Oligomerisation ist auch eine annähernd stöchiometrische Reaktionsführung möglich.



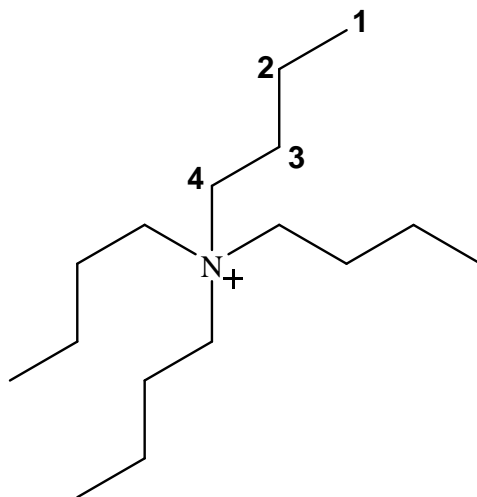
Auch hier kann man bereits nach dem Abdestillieren des überschüssigen Lösungsmittels eine recht reine Verbindung erhalten. Jedoch empfiehlt es sich, das Produkt mit Wasserstoffperoxid-Lösung zu behandeln. Nach dem alle Cyanide und Peroxide vernichtet worden sind, kann das Produkt mittels Dichlormethan aus der wässrigen Phase extrahiert werden. Auf dieser Weise erhält man in 76 %iger Ausbeute das reine  $[^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ . Die Reaktionsparameter der Reaktion wurden nicht weiter optimiert, aber es wäre denkbar, dass das  $[^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}(\text{CN})_3]$  bereits bei einer kürzeren Reaktionszeit vollständig gebildet werden kann.

Für den vierten Substitutionsschritt benötigt man drastischere Bedingungen. Jedoch ist auch hier, wie bereits erwähnt, sowohl eine Verkürzung der Reaktionszeit, als auch eine Verringerung der Reaktionstemperatur im Vergleich zum Kalium- und EMI-Salz möglich. Bereits bei  $200^\circ\text{C}$  und 15 Stunden im Autoklaven wird ausschließlich das  $[^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}(\text{CN})_4]$  erhalten. Überraschenderweise bleibt das Kation, trotz des in der Literatur angegebenen Zersetzungspunktes von  $[^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}(\text{CN})_4]$  mit  $210^\circ\text{C}$ , stabil [31].



Die  $200^\circ\text{C}$  sind hierbei tatsächlich notwendig, jedoch wurde bisher keine Verringerung der Reaktionszeit untersucht, um die Reaktion zu optimieren. Es tritt bereits in erheblichem Maße eine Polymerisation ein. Das Reaktionsgemisch, welches aus dem Autoklaven

isoliert wurde, ist ein dunkelbraunes bis schwarzes Öl. Die starke Polymerisation ist auf die hohe Reaktionstemperatur zurückzuführen. Aufgrund dessen ist bei dieser Reaktion wahrscheinlich keine stöchiometrische Reaktionsführung mehr möglich. Das Rohprodukt wird zunächst in einen Schlenk Kolben gegeben. Daraufhin wird das überschüssige Lösungsmittel abdestilliert sowie Wasser und 30 %ige Wasserstoffperoxid-Lösung hinzugegeben. Die wässrige Lösung wird auf ca. 60°C erwärmt und etwa eine Stunde rühren gelassen. Da das Produkt nicht in Wasser löslich ist, kann die wässrige Phase abfiltriert werden. Der zurückbleibende dunkelbraune Feststoff wird mehrmals mit Wasser gewaschen, um überschüssige Peroxide zu entfernen. Dann wird der Feststoff in Acetonitril gelöst und etwas Aktivkohle hinzugegeben. Die Lösung wird auf etwa 50°C erwärmt und nach zehn Minuten filtriert. Die Behandlung mit Aktivkohle wird fünfmal wiederholt. So erhält man eine nur noch leicht bräunlich gefärbte Lösung. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer und dem anschließenden Trocknen im Vakuum erhält man 75 % kristallines  $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{B}(\text{CN})_4]$ . Obwohl die analytischen Daten mit den in der Literatur angegebenen Werten übereinstimmen und die aufgenommenen Spektren keine Verunreinigungen zeigen, konnte kein weißes kristallines Produkt erhalten werden. In Tabelle 14 erfolgt ein Vergleich der gemessenen chemischen Verschiebungen mit Referenzdaten aus der Literatur [31,32]. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurden die zu erwartenden Intensitäten der Signale von 3:2:2:2 zueinander beobachtet.

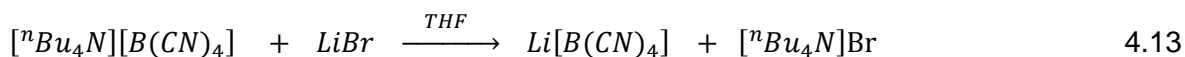


**Abbildung 10:** Zuordnung der Atome im  $[\text{nBu}_4\text{N}]^+$  zu den Resonanzen im NMR-Spektrum

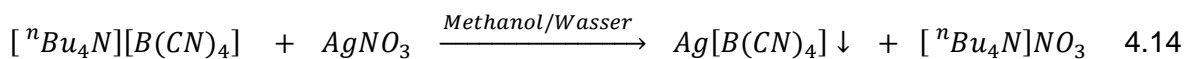
experimentell ermittelt				Referenzdaten [31,32]		
Zuordnung	$^1H$ [ppm]	$^{11}B$ [ppm]	$^{13}C$ [ppm]	$^1H$ [ppm]	$^{11}B$ [ppm]	$^{13}C$ [ppm]
1	0.96	-38.6	14.4	0.92	-38.6	13.8
2	1.35		20.9	1.30		19.8
3	1.59		24.9	1.56		24.3
4	3.07		60.0	3.16		59.1

**Tabelle 14:** Vergleich der NMR-Daten von  $[^nBu_4N][B(CN)_4]$  mit Referenzwerten

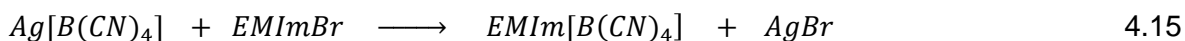
Der Nachteil der obigen Reaktion ist, dass man, um zu dem EMIm- oder Kaliumsalz zu gelangen, erst den Umweg über das Silbersalz gehen muss. Die Verwendung von Silbernitrat bringt wieder erhebliche Kosten mit sich. Es gibt zwar Berichte, in denen durch Umsetzung mit Lithiumbromid direkt das Lithiumsalz synthetisiert werden kann [33], jedoch erreicht man, aufgrund der unvollständigen Umsetzung, auf diese Weise nur Ausbeuten von 50 %.



Aufgrund der geringen Ausbeute und der ebenfalls teuren Lithiumverbindung handelt es sich bei der Synthese des Silbersalzes um die bessere Methode. Der Kationenaustausch zum AgTCB verläuft sehr schnell und quantitativ. Außerdem können auf diese Weise die bräunlichfärbenden Spuren an Verunreinigung abgetrennt werden. Für die Umsalzung verwendet man die Vorschrift nach Willner *et al.* [19]. Dazu wird das  $[^nBu_4N][B(CN)_4]$  in Methanol gelöst und eine wässrige Lösung von Silbernitrat hinzugegeben.



Hierbei handelt es sich um eine leicht exotherme Reaktion, wobei sofort das weiße Silbersalz ausfällt. Das Produkt wird abfiltriert und mit Wasser/Methanol gewaschen. Nach vollständiger Trocknung erhält man das weiße  $Ag[B(CN)_4]$  in 96 %iger Ausbeute. Ausgehend von dem Silbersalz müsste sich das EMIm $[B(CN)_4]$  durch Umsalzung mit EMImBr analog zu der Darstellung von EMIm $[BF_4]$  [34] ebenfalls in quantitativer Ausbeute herstellen lassen.



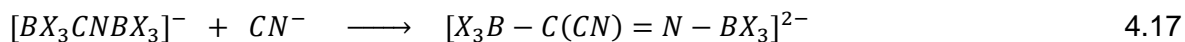
Zwar muss man, um zu dem EMIm[B(CN)<sub>4</sub>] zu gelangen, einen zusätzlichen Schritt der Umsalzung gehen, jedoch handelt es sich hierbei um eine recht elegante Methode der Darstellung von Tetracyanidoboratverbindungen. Zum einen sind die Reaktionsbedingungen im Vergleich zur Synthese ausgehend vom Kaliumsalz sehr mild. Zum anderen wird man auf Grund der leicht öligen Konsistenz des Rohproduktes keine Probleme beim Up-Scaling der Reaktion bekommen, wie es bei der Sintersynthese vermutlich der Fall ist. Außerdem bietet der Umweg über das Silbersalz eine gute Methode der Aufreinigung, so dass man sich die vorherige Reinigung des [<sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>N][B(CN)<sub>4</sub>] sparen könnte. Aufgrund der recht hohen Ausbeuten der einzelnen Reaktionen mit 75 % ([<sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>N]TCB), 96 % (AgTCB) und 93 % (EMImTCB) würde man letztendlich in 67 %iger Ausbeute zu dem EMIm[B(CN)<sub>4</sub>] gelangen, welches durch eine Optimierung der ersten Reaktion noch leicht gesteigert werden könnte. In der folgenden Tabelle sind die Reaktionsbedingungen für die einzelnen Substitutionsprodukte dargestellt.

Substanz	Temperatur [°C]		Zeit [h]	Ausbeute [%]
[ <sup>n</sup> Bu <sub>4</sub> N][BF <sub>3</sub> (CN)]	-	-	-	nicht beobachtet
[ <sup>n</sup> Bu <sub>4</sub> N][BF <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub> ]	120	Rückfluss	13	79
[ <sup>n</sup> Bu <sub>4</sub> N][BF(CN) <sub>3</sub> ]	150	Autoklav	13	76
[ <sup>n</sup> Bu <sub>4</sub> N][B(CN) <sub>4</sub> ]	200	Autoklav	15	75

**Tabelle 15:** Reaktionsbedingungen und Ausbeuten der Serie [<sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>N][BF<sub>4-x</sub>(CN)<sub>x</sub>] mit x = 1 - 4

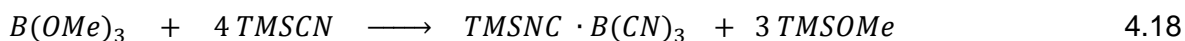
## 4.6 Cyanierung von Trimethoxyboran

Die Verwendung von Borsäureestern hat den Vorteil, dass es sich bei der Borquelle um eine Flüssigkeit handelt. Somit tritt bei der Cyanierung mit TMSCN nicht das Löslichkeitsproblem wie bei den Tetrafluoridoboraten auf. Außerdem kann der eventuell nicht umgesetzte Ester im Vakuum abdestilliert werden. Der energetische Vorteil besteht darin, dass es sich hier bereits um eine dreibindige Borspezies handelt, also die anfängliche Dissoziation nicht mehr nötig ist. Daher kann man, wie bei der Umsetzung von Borhalogeniden, bereits bei niedrigen Temperaturen eine Cyanierung feststellen. Dieser Aspekt stellt aber auch einen erheblichen Nachteil in Bezug auf die Oligomerisationstendenz dar [20]. Aufgrund des Elektronenmangels am Bor kommt es zu einer Konkurrenzreaktion, in der sich die Lewis-saure dreibindige Borspezies unter Ausbildung von Adduktanionen an das basische Stickstoffatom eines bereits cyanierten Borat-Anions anlagert. Das dadurch positiviert C-Atom kann daraufhin durch weitere Cyanidgruppen angegriffen werden.



Diese Reaktionen können, wenn auch in einem viel geringeren Maße, ebenfalls bei den Boraten eintreten, da bei der Dissoziation nicht nur die Halogenid- sondern auch die Cyanid-Liganden abgespalten werden. Dies wird, wie bei den vorherigen Experimenten zu beobachten war, bei den Boraten besonders durch lange Reaktionszeiten und hohe Reaktionstemperaturen gefördert.

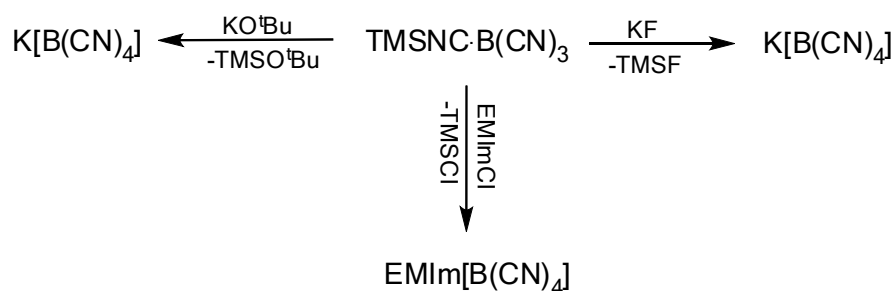
Zu der Umsetzung von Borsäureestern wurde zeitgleich zu den Arbeiten ein Patent der Firma *Merck* veröffentlicht [35]. Die Patentschrift umfasst sowohl die Umsetzung von  $B(OMe)_3$  mit TMSCN unter Anwesenheit von NaOMe, als auch die Reaktion von Tetramethoxyborat mit TMSCN. In beiden Fällen gelangt man zum Tricyanomethoxyborat, welches bereits von der *LONZA* [36] durch die Umsetzung von  $B(OMe)_3$  mit KCN und TMSCN dargestellt werden konnte. Des Weiteren gibt es Vorarbeiten von Willner *et al.* zu der Umsetzung von Borhalogeniden. Diese wurden mit Trimethylsilylcyanid bei Raumtemperatur umgesetzt und man gelangte zu einem Lewis-Säure-Base-Addukt aus TMSCN und dem Bortricyanid. Dies konnte auch bei der Umsetzung von  $B(OMe)_3$  mit TMSCN beobachtet werden.



Als Triebkraft dieser Reaktion kann die Bildung des Trimethylsilylmethylethers angesehen werden, wodurch die Umsetzung bereits bei Raumtemperatur stattfindet. Nach etwa 20 Minuten beginnt die Reaktionslösung sich zu verfärben. Zunächst ist eine leicht gelb- bis orangegefärbte klare Lösung zu beobachten, die sich zunehmend dunkler bis hin zu braun verfärbt. Nach etwa einer Stunde fällt ein feinkristalliner brauner Feststoff aus. Nach und nach bildet sich immer mehr Feststoff. Nach etwa einer Woche bei Raumtemperatur handelt es sich fast ausschließlich um das ausgefallene Produkt mit einer geringen Menge an entstandenem Ether. Um die Reaktionszeit zu verkürzen wurde die Reaktion jedoch bei etwa 70°C 12 Stunden lang durchgeführt. Daraufhin wurde die überschüssige Flüssigkeit im Vakuum abdestilliert. Zurück blieb ein schwarzes Pulver. Das TMSNC·B(CN)<sub>3</sub>, welches ein weißer Feststoff ist, kann im Vakuum bei etwa 140°C sublimiert werden. Bei dem Produkt handelt es sich um eine sehr hydrolyseempfindliche Verbindung, die nur unter Schutzgas handhabbar ist. Durch Sublimation gelangt man so in 25 %iger Ausbeute zu dem TMSNC·B(CN)<sub>3</sub>. Auch ist es möglich, das Produkt mittels warmem n-Hexan aus dem Rohprodukt zu isolieren. Dabei kann man zum einen mehrmals frisch destilliertes n-Hexan hinzugeben, dieses erwärmen und die Suspension filtrieren oder man extrahiert mittels einer Soxhletapparatur. Bei dem Filtrat handelt es sich um eine gelbe klare Lösung, in dem das Produkt mäßig löslich ist. Anschließend kann das Lösungsmittel bis auf wenige ml eingeeengt werden. Dabei fällt das weiße Produkt aus. Die Mutterlauge wird daraufhin in den Kühlschrank gestellt. In der Kälte kristallisiert nochmals Produkt aus der Lösung aus. Die Lösung wird abschließend möglichst kalt filtriert. Auf diese Weise gelangt man ebenfalls in etwa 25 %iger Ausbeute zu dem TMSNC·B(CN)<sub>3</sub>. Die geringe Ausbeute ist auf die starke Polymerisation zurückzuführen. Um die Nebenreaktionen zu unterdrücken, wurde eine tropfenweise Zugabe der Edukte untersucht. Dabei wurde das TMSCN vorgelegt und bei 70°C das B(OMe)<sub>3</sub> zugetropft bzw. das TMSCN zum vorgelegten B(OMe)<sub>3</sub> hinzugegeben. In beiden Fällen tritt die Braunfärbung bereits nach der Zugabe des ersten Tropfens innerhalb von wenigen Sekunden auf. Um die Oligomerisation zu unterdrücken müsste man vom Tetramethoxyborat ausgehen. Jedoch wird man hier höhere Reaktionstemperaturen benötigen, da bei einer Temperatur von 70°C lediglich drei Methoxygruppen substituiert werden können.

In der Literatur sind teilweise ungeschlüssige bis keine Angaben über analytische Daten des TMSNC·B(CN)<sub>3</sub> zu finden, so dass es schwierig ist, eine eindeutige Aussage über das Produkt zu geben. Um das Vorhandensein des vermuteten Produktes zu bestätigen, steht

eine Kristallisation und anschließende Röntgenkristallstrukturanalyse aus. Die Punkte, die für das Bortricyanid-Trimethylsilylcyanid-Addukt sprechen, sind die Möglichkeit der Sublimation bei der entsprechenden in der Literatur angegebenen Temperatur. Außerdem ist eine starke CN-Bande bei  $2221\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum erkennbar. In der Literatur wurden stets zwei Banden bei  $2310$  und  $2232\text{ cm}^{-1}$  angegeben [1,21]. Diese sollen zum einen durch das koordinierende und zum anderen durch die terminalen CN-Liganden im  $\text{B}(\text{CN})_3$ -Fragment hervorgerufen werden. Es ist zu vermuten, dass es während der Probenvorbereitung zur Hydrolyse des Produktes kam und sich bei dem IR-Spektrum um die wässrige Borsäure ( $\text{H}[\text{B}(\text{CN})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) handelt [22]. Dies erklärt auch die vielen Banden im Bereich von  $600 - 1500\text{ cm}^{-1}$ , die durch das dabei entstehende  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$  bzw. das durch Kondensation generierte Hexamethyldisiloxan kommen können. Weiterhin spricht für die Bildung des  $\text{TMSNC} \cdot \text{B}(\text{CN})_3$  die, in Anbetracht der Empfindlichkeit des Produktes, stimmige Elementaranalyse. Der erhöhte Wasserstoffgehalt ist auf die Hygroskopie der Verbindung zurückzuführen. Damit geht auch der zu niedrige Stickstoffgehalt einher. Ausgehend vom  $\text{TMSNC} \cdot \text{B}(\text{CN})_3$  sind interessante Reaktionen geplant, die zu dem Kalium- oder direkt zu dem  $\text{EMImTCB}$  führen sollten. Zum Beispiel könnte man durch Zugabe einer starken Base, wie Kalium-*tert*-butanolat, unter Freisetzung des Silylethers zum  $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$  gelangen. Zum einen ist in diesem Zusammenhang die alkalische Spaltung der Si-N-Bindung bekannt und zum anderen stellt die Bildung des Silylethers eine gute Triebkraft dieser Reaktion dar. Weiterhin könnte man das  $\text{TMSNC} \cdot \text{B}(\text{CN})_3$  mittels KF behandeln, welches ebenfalls zum Kaliumsalz führen sollte und mit der Bildung der Si-F-Bindung eine gute Triebkraft beinhaltet. Auch die Direktsynthese zum  $\text{EMIm}[\text{B}(\text{CN})_4]$  ist geplant. Dabei soll unter Zugabe von  $\text{EMImCl}$  das Chlorsilan gebildet werden, welches, wie auch der Silylether, nur noch im Vakuum abzudestillieren ist. In der folgenden Abbildung ist ein Schema der Folgechemie des Bortricyanid-Trimethylsilylcyanid-Adduktes dargestellt.



**Schema 3:** Geplante Folgechemie des  $\text{TMSNC} \cdot \text{B}(\text{CN})_3$

## 5 Zusammenfassung

Bei den Versuchen, neue Synthesewege für Tetracyanidoborat-Salze zu entwickeln, stellte sich heraus, dass man durch Umsetzungen von Tetrafluoridoboraten mit Trimethylsilylcyanid bei hohen Temperaturen im Autoklaven direkt zu dem Tetracyanidoborat-Anion gelangen kann. Untersucht wurden das Kalium-, 1-Ethyl-3-Methyl-imidazolium- und das Tetrabutylammonium-Kation. Durch die organischen Kationen konnte man aufgrund der besseren Löslichkeit in TMSCN wesentlich mildere Reaktionsbedingungen wählen.

Ausgehend von dem, in 75 %iger Ausbeute herstellbaren,  $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{B}(\text{CN})_4]$  kann man über das Silbersalz in annähernd 70 %iger Ausbeute, bezogen auf das eingesetzte  $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ , zu dem  $\text{EMIm}[\text{B}(\text{CN})_4]$  gelangen.

Weiterhin wurden Synthesewege entwickelt, um in guten Ausbeuten die reinen gemischten Cyanidfluoridoborate darzustellen. So sind  $\text{EMIm}[\text{BF}_3(\text{CN})]$ ,  $\text{EMIm}[\text{BF}_2(\text{CN})_2]$  und  $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{BF}_2(\text{CN})_2]$  unter Rückflussbedingungen und  $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{BF}(\text{CN})_3]$  im Autoklaven leicht sowie sehr rein in guten Ausbeuten zugänglich. Die besten Ergebnisse hinsichtlich Reaktionszeit, -temperatur, Reinheit und Ausbeute wurden auch hier von den Tetrabutylammonium-Salzen erzielt.

Abschließend konnte eine neue Synthese für die Darstellung des  $\text{TMSNC}\cdot\text{B}(\text{CN})_3$  gefunden werden. Diese Reaktion soll noch weiter optimiert und dessen Folgechemie untersucht werden.



## 6 Experimenteller Teil

### 6.1 Arbeitstechnik

Synthesen, bei denen hydrolyseempfindliche Edukte wie beispielsweise Trimethylsilylcyanid verwendet wurden, wurden unter Schutzgasatmosphäre in Argon mittels Schlenk- und Gloveboxtechnik durchgeführt.

Für diese Synthesen wurden die Feststoffe wie zum Beispiel Kaliumtetrafluoridoborat und Kaliumcyanid wie erhalten eingesetzt, zunächst aber im Vakuum bei 100°C zwei Tage lang getrocknet und in der Glovebox gelagert. Trimethylsilylcyanid wurde vor dem Gebrauch bei 118°C frisch destilliert.

Ferner wurden die verwendeten Lösungsmittel für die Synthesen unter Schlenktechnik zunächst getrocknet und vor Gebrauch frisch destilliert. Xylol und n-Hexan wurden über Natrium und Benzophenon getrocknet. Deuteriertes Acetonitril und DMSO wurden über  $\text{CaH}_2$  getrocknet. Aceton wurde über Molsiebe (3Å) getrocknet.

Die Tefloneinsätze der Autoklaven wurden in der Glovebox befüllt und bis zum Verschrauben des Autoklaven in Schlenkkolben gelagert.

### 6.2 Analysemethoden

#### NMR – Spektroskopie

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte auf Bruker-Geräten verschiedener Feldstärken: AVANCE 250 (250 MHz) und AVANCE 300 (300 MHz). Chemische Verschiebungen sind in ppm angegeben und tragen ein positives Vorzeichen entsprechend einer Tieffeldverschiebung relativ zum Standard. Kopplungskonstanten sind in Absolutwerten in Hz angegeben. Alle Spektren wurden bei Raumtemperatur gemessen. Die Spektren wurden intern auf das deuterierte Lösemittel ( $^{13}\text{C}$ :  $\text{CD}_3\text{CN}$ :  $\delta_{\text{Ref}} = 1,3 \text{ ppm}$  und  $118,2 \text{ ppm}$ ) oder auf protische Spezies im deuterierten Lösemittel ( $^1\text{H}$ :  $\text{CD}_3\text{CN}$ :  $\delta_{\text{Ref}} = 1,93 \text{ ppm}$ ) kalibriert. Als externer Standard für die  $^{11}\text{B}$ -Messung wurde  $\text{B}(\text{OH})_3$ , für die  $^{19}\text{F}$ -Messung  $\text{CFCl}_3$  mit jeweils  $\delta_{\text{Ref}} = 0 \text{ ppm}$  verwendet.

### **Infrarot – Spektroskopie**

Für die Aufnahme der Infrarot-Spektren stand ein Nicolet 380 FT-IR Spektrometer mit einer Smart Orbit ATR-Einheit zur Verfügung. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur.

### **RAMAN – Spektroskopie**

Verwendet wurde ein Kaiser Optical Systems RXN1-785 zur Messung der Raman-Spektren. Die Anregung erfolgte durch einen Laser mit elektromagnetischer Strahlung der Wellenlänge 785 nm. Die Proben wurden in Probenröhrchen mit 4 mm Durchmesser abgefüllt und abgeschmolzen. Die Intensitäten wurden manuell auf den Wert 10 für den intensivsten Peak normiert.

### **Elementaranalyse**

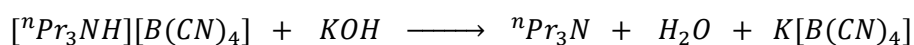
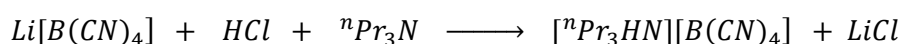
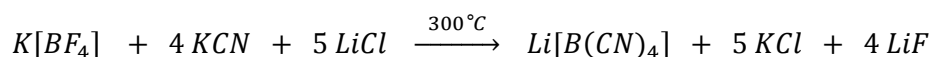
Die Analysen zum Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalt der Proben wurden mit einem C/H/N/S-Analysator (Thermoquest Flash EA 1112) gemessen.

### **Schmelzpunkte**

Schmelzpunkte wurden mit einer DSC 823e der Firma Mettler-Toledo ermittelt. Die Wärmestromkalibrierung erfolgte an der Schmelzwärme von In ( $28.45 \pm 0.6 \text{ J g}^{-1}$ ), die Temperaturkalibrierung an den Schmelzpunkten von In ( $156.6 \pm 0.3^\circ\text{C}$ ) und Zn ( $419.6 \pm 0.7^\circ\text{C}$ ). Zur Messung wurden ca. 4 bis 8 mg der Substanz in einem Al-Tiegel eingewogen. Die Proben wurden in einem Temperaturbereich von 25 bis  $500^\circ\text{C}$  mit einer Heizrate von  $5 \text{ K min}^{-1}$  untersucht.

## 6.3 Darstellung und analytische Daten zu den Verbindungen

### 6.3.1 Kaliumtetracyanidoborat $K[B(CN)_4]$ nach Willner et al.



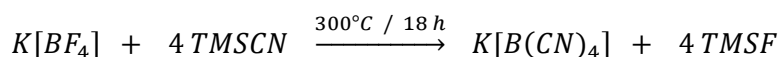
156.3 g KCN (2.40 mol), 107.4 g LiCl (2.53 mol) und 33.6 g  $K[BF_4]$  (0.27 mol) werden in der Glovebox unter Argonatmosphäre möglichst fein gemörsert und miteinander vermengt. Das Reaktionsgemisch wird in einen großen mit Aluminiumfolie ausgekleideten Topf gegeben. Der Topf wird mit Aluminiumfolie möglichst luftdicht verschlossen und in einen auf 300°C vorgeheizten Muffelofen gestellt. Nach einer Stunde Reaktionszeit wird der Topf aus dem Muffelofen genommen und auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Das zuvor sehr feine weiße Reaktionsgemisch ist ein fest zusammengebackenes schwarzes Gemenge. Dieses wird in einem großen Mörser grob zerstoßen und in ein mit Rührfisch ausgestattetes 3 l hohes Becherglas gegeben. Unter Rühren wird das Gemenge in 150 ml Wasser aufgenommen. Daraufhin wird das Becherglas in ein Kältebad (Eis/Wasser) gegeben und portionsweise mit insgesamt 250 ml  $H_2O_2$  (35 %ige Lösung, 2.9 mol) versetzt. Das Becherglas wird bis auf 1 l mit dest. Wasser aufgefüllt. Das Reaktionsgemisch wird auf ein 3 l und ein 2 l Becherglas aufgeteilt und vorsichtig mit jeweils 80 ml konz. HCl bis auf einen pH-Wert von 5 bis 7 angesäuert. Die unlöslichen Bestandteile werden abfiltriert.

Zu der gelben Lösung werden 25 ml konz. HCl und 57 ml Tripropylamin gegeben. Man lässt die Lösung 20 Minuten nachrühren. Durch Extraktion mit Dichlormethan wird das gebildete Zwischenprodukt in die organische Phase überführt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen. Das Waschwasser wird mit Dichlormethan nachextrahiert. Die organische Phase wird mit  $MgSO_4$  getrocknet und filtriert. 33g KOH (0.59 mol) werden unter Kühlen in wenig Wasser gelöst und unter Rühren zu der organischen Lösung gegeben. Nach kurzer Zeit fällt ein leicht beiger schaumiger Feststoff aus. Man lässt etwa 30 Minuten nachrühren. Das überstehende Dichlormethan wird abdekantiert. Aus dem Feststoff wird das Produkt mittels THF

extrahiert. Das THF wird am Rotationsverdampfer entfernt und zurück bleibt ein gräulich gefärbter Feststoff. Dieser wird mit Dichlormethan gewaschen und im Hochvakuum bei 100°C getrocknet. Die Ausbeute an  $K[B(CN)_4]$  beträgt 12.23 g (30 % 79.43 mmol).

Mp: 430°C. Elementaranalyse berechnet % (gefunden): C 31.20 (31.18), H 0.00 (0.12), N 36.39 (35.52).  $^{13}C$  NMR (25 °C,  $CD_3CN$ , 300.13 MHz,  $\delta$  in ppm): 123.20 (q, 4C,  $B(CN)_4$ ,  $^1J(^{13}C-^{11}B) = 70.9$  Hz);  $^{11}B$  NMR (25°C,  $CD_3CN$ , 96.29 MHz,  $\delta$  in ppm): -38.63 (s, 1B,  $B(CN)_4$ ,  $^1J(^{13}C-^{11}B) = 71.2$  Hz). IR (ATR-Messung, 32 scans,  $\nu$  in  $cm^{-1}$ ): 1000 (m), 973 (m), 936 (s), 851 (w), 831 (w). RAMAN (460 mW, 150 scans  $cm^{-1}$ ): 2236 (10), 946 (1), 528 (1), 497 (1), 174 (1), 116 (2).

### 6.3.2 Kaliumtetracyanidoborat $K[B(CN)_4]$

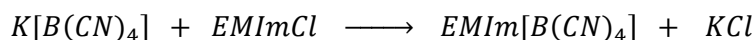


Die Umsetzung erfolgt in einem Autoklaven, in dem sich ein Teflonrohr befindet. Das Teflonrohr wird unter Argonatmosphäre befüllt und der Autoklav fest verschraubt. Zu 265 mg  $K[BF_4]$  (2.10 mmol) werden 1.27 g (12.8 mmol) TMSCN gegeben. Der Autoklav wird in einen Muffelofen gestellt, der innerhalb von 30 Minuten auf  $300^\circ C$  heizt und diese Temperatur 18 Stunden lang hält.

Nach Abkühlen des Autoklaven wird dieser geöffnet und das darin befindliche dunkelbraune bis schwarze Reaktionsprodukt in ein Becherglas gegeben. Das Teflonrohr wird möglichst mit warmem Wasser mehrmals gespült. Der Rückstand wird in insgesamt 30 ml entionisiertem Wasser aufgenommen und 1 ml  $H_2O_2$  (30 %ige wässrige Lösung, ca. 10 mmol) hinzugegeben. Die Lösung wird unter Rühren eine Stunde lang auf  $60^\circ C$  erwärmt. Nach Abkühlen der Lösung werden die nicht löslichen Bestandteile abfiltriert. Die gelblich gefärbte Lösung wird bis zur Trockene eingeeengt. Der zurückbleibende Feststoff wird dreimal in insgesamt 40 ml Acetonitril aufgenommen. Erneut werden die nicht löslichen Bestandteile abfiltriert. Das Acetonitril wird am Rotationsverdampfer entfernt. Zurück bleibt ein weißer Feststoff, der zur Trocknung bei  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar 20 h auf  $100^\circ C$  erwärmt wurde. Die Ausbeute beträgt 166 mg (51 %, 1,08 mmol).

Mp:  $430^\circ C$ . Elementaranalyse berechnet % (gefunden): C 31.20 (31.32), H 0.00 (0.00), N 36.39 (35.47).  $^{13}C$  NMR (25  $^\circ C$ ,  $CD_3CN$ , 300.13 MHz,  $\delta$  in ppm): 121.89 (q, 4C,  $B(CN)_4$ ,  $^1J(^{13}C-^{11}B) = 71.9$  Hz), 121.89 (sep, 4C,  $B(CN)_4$ ,  $^1J(^{13}C-^{10}B) = 23.9$  Hz);  $^{11}B$  NMR (25 $^\circ C$ ,  $CD_3CN$ , 96.29 MHz,  $\delta$  in ppm): -38.63 (s, 1B,  $B(CN)_4$ ,  $^1J(^{13}C-^{11}B) = 71.1$  Hz). IR (ATR-Messung, 32 scans,  $\nu$  in  $cm^{-1}$ ): 1000 (m), 973 (m), 936 (s), 851 (w), 831 (w). RAMAN (460 mW, 150 scans  $cm^{-1}$ ): 2236 (10), 946 (1), 528 (1), 497 (1), 174 (1), 116 (2).

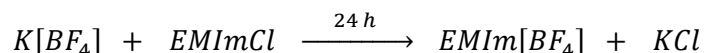
### 6.3.3 1-Ethyl-3-Methyl-Imidazoliumtetracyanidoborat *EMIm*[B(CN)<sub>4</sub>]



4.93 g K[B(CN)<sub>4</sub>] (32.02 mmol) werden in 60 ml Wasser gelöst. 5.23 g EMImCl (35.67 mmol) werden in 80 ml Wasser gelöst. Die wässrige Lösung von EMImCl wird unter Rühren zu der wässrigen K[B(CN)<sub>4</sub>] - Lösung gegeben. Nach 30 minütigem Rühren wird das Produkt dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und filtriert. Am Rotationsverdampfer wird die Lösung eingeeengt. Das Produkt wird im Hochvakuum getrocknet und durch mehrmalige Zugabe von absolutem Diethylether das noch vorhandene Wasser ausgeschleppt. Die Ausbeute an EMIm[B(CN)<sub>4</sub>] beträgt 6.20 g (86 %, 27.43 mmol)

Mp: 4.4°C. Elementaranalyse berechnet % (gefunden): C 53.13 (52.60), H 4.90 (5.11), N 37.18 (36.07). <sup>1</sup>H NMR (25°C, CD<sub>3</sub>CN, 300.13 MHz, δ in ppm): 1.46 (t, 3H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7.2 Hz), 3.91 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 4.16 (q, 2H, CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7.4 Hz), 7.32 (m, 1H, EtNCH), 7.37 (m, 1H, MeNCH), 8.39 (s, 1H, NCHN); <sup>13</sup>C NMR (25 °C, CD<sub>3</sub>CN, 300.13 MHz, δ in ppm): 15.40 (s, 1C, NCH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 36.76 (s, 1C, NCH<sub>3</sub>), 45.78 (s, 1C, NCH<sub>2</sub>), 122.91 (s, 1C, EtNCH), 123.16 (q, 4C, CN, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>11</sup>B) = 70.72 Hz), 123.16 (sep, 4C, CN, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>10</sup>B) = 24.20 Hz), 124.57 (s, 1C, MeNCH), 136.45 (br, 1C, NCHN); <sup>11</sup>B NMR (25°C, CD<sub>3</sub>CN, 96.29 MHz, δ in ppm): -38.63 (s, 1B, B(CN)<sub>4</sub>, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>11</sup>B) = 71.1 Hz). IR (ATR-Messung, 32 scans, ν in cm<sup>-1</sup>): 3155 (w), 3118 (w), 2989 (w), 2965 (w), 2946 (w), 2223 (w), 2146 (w), 1572 (m), 1468 (w), 1452 (w), 1428 (w), 1390 (w), 1336 (w), 1295 (w), 1265 (w), 1166 (s), 1109 (w), 1088 (w), 927 (s), 840 (m), 746 (m), 701 (w), 647 (w), 621 (s), 597 (w).

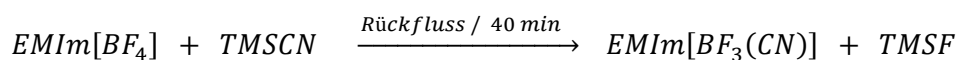
### 6.3.4 1-Ethyl-3-Methyl-Imidazoliumtetrafluoridoborat $EMIm[BF_4]$



0.43 g  $K[BF_4]$  (3.4 mmol) und 0.5 g  $EMImCl$  (3.4 mmol) werden in absolutem Aceton gelöst und unter Rühren zusammengegeben. Die Lösung lässt man 24 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Der entstandene Niederschlag wird über eine Umkehrfritte abfiltriert. Im Vakuum wird das überschüssige Lösungsmittel abdestilliert. Nach mehrstündigem Trocknen im Hochvakuum bei 70°C erhält man 0.61 g  $EMIm[BF_4]$  (91 %, 3.1 mmol).

Mp: 15.5°C. Elementaranalyse berechnet % (gefunden): C 36.40 (36.32), H 5.60 (5.58), N 14.15 (12.90).  $^1H$  NMR (25°C,  $CD_3CN$ , 300.13 MHz,  $\delta$  in ppm): 1.42 (t, 3H,  $CH_3$ ,  $^3J(^1H-^1H) = 7.2$  Hz), 3.82 (s, 3H,  $NCH_3$ ), 4.16 (q, 2H,  $CH_2$ ,  $^3J(^1H-^1H) = 7.4$  Hz), 7.37 (m, 1H, EtNCH), 7.43 (m, 1H, MeNCH), 8.57 (s, 1H, NCHN);  $^{13}C$  NMR (25 °C,  $CD_3CN$ , 300.13 MHz,  $\delta$  in ppm): 15.53 (s, 1C,  $NCH_2-CH_3$ ), 36.73 (s, 1C,  $NCH_3$ ), 45.80 (s, 1C,  $NCH_2$ ), 123.01 (s, 1C, EtNCH), 124.64 (s, 1C, MeNCH), 136.98 (br, 1C, NCHN);  $^{11}B$  NMR (25°C,  $CD_3CN$ , 96.29 MHz,  $\delta$  in ppm): -1.11 (s, 1B,  $BF_4$ );  $^{19}F$  NMR (25°C,  $CH_3CN$ , 300.13 MHz,  $\delta$  in ppm): -151.23 (4F,  $BF_4$ ). IR (ATR-Messung, 32 scans,  $\nu$  in  $cm^{-1}$ ): 3163 (w), 3122 (w), 2989 (w), 2949 (w), 1574 (m), 1455 (w), 1432 (w), 1392 (w), 1336 (w), 1286 (w), 1170 (m), 1015 (s), 845 (m), 805 (w), 753 (m), 701 (w), 648 (m), 622 (m), 598 (w).

### 6.3.5 1-Ethyl-3-Methyl-Imidazoliummonocyanidotrifluoridoborat *EMIm*[BF<sub>3</sub>(CN)]

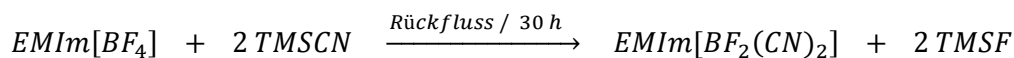


In einen 25 ml Schlenk Kolben, ausgestattet mit Rückflusskühler und Magnetrührer, werden 563 mg *EMIm*[BF<sub>4</sub>] (2.84 mmol) und 965 mg TMSCN (9.73 mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird unter kräftigem Rühren in Argonatmosphäre mittels Ölbad auf 125°C erwärmt. Nach 40 minütigem Sieden lässt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abkühlen. Den Endpunkt der Reaktion kann man dadurch erkennen, dass sich nun eine homogene Lösung gebildet hat und nicht wie zu Beginn der Reaktion zwei Phasen vorliegen. Das überschüssige TMSCN wird im Vakuum abdestilliert und das Produkt mehrere Stunden getrocknet. Eine weitere Aufreinigung ist nicht notwendig. Die Ausbeute an *EMIm*[BF<sub>3</sub>(CN)] beträgt 557 mg (96 %, 2.72 mmol).

Elementaranalyse berechnet % (gefunden): C 41.01 (41.47), H 5.41 (5.69), N 20.50 (19.09). <sup>1</sup>H NMR (25°C, CD<sub>3</sub>CN, 300.13 MHz, δ in ppm): 1.45 (t, 3H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7.4 Hz), 3.81 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 4.16 (q, 2H, CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7.2 Hz), 7.32 (m, 1H, EtNCH), 7.37 (m, 1H, MeNCH), 8.40 (s, 1H, NCHN); <sup>13</sup>C NMR (25 °C, CD<sub>3</sub>CN, 300.13 MHz, δ in ppm): 15.45 (s, 1C, NCH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 36.80 (s, 1C, NCH<sub>3</sub>), 45.83 (s, 1C, NCH<sub>2</sub>), 122.97 (s, 1C, EtNCH), 124.62 (s, 1C, MeNCH), 136.61 (br, 1C, NCHN); <sup>11</sup>B NMR (25°C, CD<sub>3</sub>CN, 96.29 MHz, δ in ppm): -3.70 (q, 1B, BF<sub>3</sub>(CN), <sup>1</sup>J(<sup>11</sup>B-<sup>13</sup>C) = 74.4 Hz, <sup>1</sup>J(<sup>11</sup>B-<sup>19</sup>F) = 26.8 Hz); <sup>19</sup>F NMR (25°C, CD<sub>3</sub>CN, 300.13 MHz, δ in ppm): -137.82 (q, 3F, BF<sub>3</sub>(CN), <sup>1</sup>J(<sup>11</sup>B-<sup>19</sup>F) = 26.6 Hz. IR (ATR-Messung, 32 scans, ν in cm<sup>-1</sup>): 3161 (w), 3121 (w), 2989 (w), 2965 (w), 2210 (w), 1732 (w), 1574 (m), 1455 (w), 1430 (w), 1392 (w), 1358 (w), 1337 (w), 1257 (w), 1222 (w), 1169 (m), 1053 (s), 990 (m), 948 (s), 895 (w), 845 (m), 750 (m), 701 (w), 682 (m), 647 (w), 622 (m), 598 (w).



### 6.3.6 1-Ethyl-3-Methyl-Imidazoliumdicyanidodifluoridoborat EMIm[BF<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>]



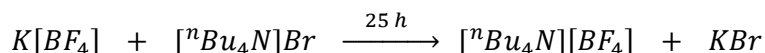
In einen 25 ml Schlenkcolben, ausgestattet mit Rückflusskühler und Magnetrührer, werden 672 mg EMIm[BF<sub>4</sub>] (3.39 mmol) und 2.02 g TMSCN (20.34 mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird unter kräftigem Rühren in Argonatmosphäre mittels Ölbad auf 125°C erwärmt. Nach 30 stündigem Sieden lässt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abkühlen.

Das überschüssige TMSCN wird im Vakuum abdestilliert. Das zurückbleibende dunkelbraun gefärbte ölige Rohprodukt wird in insgesamt 10 ml Wasser aufgenommen und 1 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 %ige wässrige Lösung, ca. 10 mmol) hinzugegeben. Die Lösung wird unter Rühren eine Stunde lang auf 60°C erwärmt.

Nach Abkühlen der Lösung werden die nicht löslichen Bestandteile mittels Filtration abgetrennt. Das gelbe Filtrat wird bis zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wird in insgesamt 30 ml warmen Acetonitril aufgenommen und erneut filtriert. Das Acetonitril wird zunächst am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das gelb bis orange gefärbte Öl wird 2 Minuten bei 2200 U/min zentrifugiert. Nun wird das überstehende Öl von den nicht löslichen Bestandteilen abdekantiert und im Vakuum bei 1·10<sup>-3</sup> mbar 20 h und 80°C getrocknet. Die Ausbeute an EMIm[BF<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>] beträgt 430 mg (60 %, 2.03 mmol)

Elementaranalyse berechnet % (gefunden): C 45.32 (44.94), H 5.23 (5.69), N 26.43 (23.61). <sup>1</sup>H NMR (25°C, CD<sub>3</sub>CN, 300.13 MHz, δ in ppm): 1.45 (t, 3H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7.4 Hz), 3.81 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 4.16 (q, 2H, CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7.3 Hz), 7.32 (m, 1H, EtNCH), 7.37 (m, 1H, MeNCH), 8.40 (s, 1H, NCHN); <sup>13</sup>C NMR (25 °C, CD<sub>3</sub>CN, 300.13 MHz, δ in ppm): 15.49 (s, 1C, NCH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 36.75 (s, 1C, NCH<sub>3</sub>), 45.79 (s, 1C, NCH<sub>2</sub>), 122.93 (s, 1C, EtNCH), 124.59 (s, 1C, MeNCH), 136.85 (br, 1C, NCHN); <sup>11</sup>B NMR (25°C, CD<sub>3</sub>CN, 96.29 MHz, δ in ppm): -7.36 (t, 1B, BF<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J(<sup>11</sup>B-<sup>13</sup>C) = 41.1 Hz); <sup>19</sup>F NMR (25°C, CD<sub>3</sub>CN, 300.13 MHz, δ in ppm): -154.09 (q, 2F, BF<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>). IR (ATR-Messung, 32 scans, ν in cm<sup>-1</sup>): 3154 (w), 3118 (w), 2959 (w), 2936 (w), 2872 (w), 2210 (w), 1732 (m), 1573 (w), 1517 (w), 1455 (w), 1377 (w), 1356 (w), 1337 (w), 1235 (m), 1168 (m), 1085 (s), 1050 (s), 1006 (s), 939 (m), 872 (s), 848 (m), 749 (m), 701 (w), 647 (w), 622 (m), 607 (w), 550 (w).

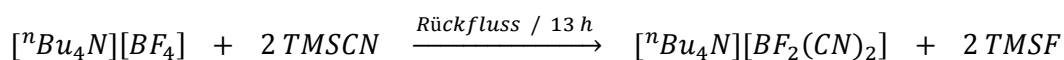
### 6.3.7 Tetrabutylammoniumtetrafluoridoborat [ ${}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$



3.12 g (24.78 mmol)  $\text{K}[\text{BF}_4]$  werden in 15 ml Wasser gelöst. 8.05 g (24.98 mmol)  $[{}^n\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$  werden in 25 ml Dichlormethan gelöst. Die organische Lösung wird unter Rühren zu der wässrigen Phase gegeben. Die Reaktionslösung lässt man 25 h bei Raumtemperatur rühren. Daraufhin werden die beiden Phasen mit einem Schütteltrichter getrennt. Die organische Phase, in der sich das Produkt befindet, wird dreimal mit je 10 ml Wasser gewaschen. Das Waschwasser wird einmal mit Dichlormethan nachextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und filtriert. Das Dichlormethan wird am Rotationsverdampfer entfernt. Zurück bleibt ein weißer Feststoff, der bei  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar und  $90^\circ\text{C}$  15 Stunden getrocknet wird. Die Ausbeute an  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$  beträgt 7.83 g (96 %, 23.8 mmol).

Mp:  $153^\circ\text{C}$ . Elementaranalyse berechnet % (gefunden): C 58.36 (58.99), H 11.02 (10.89), N 4.25 (4.29).  ${}^1\text{H}$  NMR ( $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 300.13 MHz,  $\delta$  in ppm): 0.96 (t, 12H,  $\text{CH}_3$ ,  ${}^3J({}^1\text{H}-{}^1\text{H}) = 7.3$  Hz), 1.35 (m, 8H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 1.61 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{N}$ ), 3.11 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{N}$ );  ${}^{13}\text{C}$  NMR ( $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 300.13 MHz,  $\delta$  in ppm): 14.42 (s, 4C,  $\text{CH}_3$ ), 20.94 (s, 4C,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 24.95 (s, 4C,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{N}$ ), 59.93 (t, 4C,  $\text{CH}_2\text{N}$ );  ${}^{11}\text{B}$  NMR ( $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 96.29 MHz,  $\delta$  in ppm): -1.18 (s, 1B,  $\text{B}(\text{CN})_4$ );  ${}^{19}\text{F}$  NMR ( $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 300.13 MHz,  $\delta$  in ppm): -151.61 (4F,  $\text{BF}_4$ ). IR (ATR-Messung,  $25^\circ\text{C}$ , 32 scans,  $\nu$  in  $\text{cm}^{-1}$ ): 2960 (m), 2935 (w), 2875 (w), 1486 (m), 1468 (w), 1382 (w), 1285 (w), 1152 (w), 1093 (m), 1047 (s), 1034 (s), 881 (w), 800 (w), 739 (w). RAMAN (460 mW, 150 scans  $\text{cm}^{-1}$ ): 2964 (7), 2933 (10), 2876 (10), 2746 (1), 1453 (4), 1327(2), 1153(1), 1137 (2), 911 (2), 880 (1), 766 (1), 256 (2), 79 (1).

### 6.3.8 Tetrabutylammoniumdicyanidodifluoridoborat



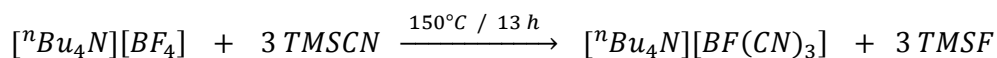
In einen 25 ml Schlenkcolben, ausgestattet mit Rückflusskühler und Magnetrührer, werden 948 mg  $[{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$  (2.88 mmol) und 657 mg TMSCN (6.62 mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird unter kräftigem Rühren mittels Ölbad auf 125°C erwärmt. Nach 13 stündigem Sieden lässt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abkühlen.

Das überschüssige TMSCN wird im Vakuum abdestilliert. Das zurückbleibende, leicht gelblich gefärbte ölige Rohprodukt wird in insgesamt 10 ml Wasser aufgenommen und 0,5 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 %ige wässrige Lösung, ca. 5 mmol) hinzugegeben. Die Lösung wird unter Rühren eine Stunde lang auf 60°C erwärmt. Nach Abkühlen der Lösung wird das Produkt aus der wässrigen Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden einmal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und filtriert.

Das Dichlormethan wird am Rotationsverdampfer entfernt. Zurück bleibt ein weißer Feststoff, der zur Trocknung bei  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar 20 h auf 40°C erwärmt wird. Die Ausbeute an  $[{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_2(\text{CN})_2]$  beträgt 790 mg (80 %, 2.30 mmol).

Mp: 43°C. Elementaranalyse berechnet % (gefunden): C 62.97 (62.68), H 10.57 (10.95), N 12.24 (11.45).  ${}^1\text{H}$  NMR (25°C,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 300.13 MHz,  $\delta$  in ppm): 0.96 (t, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.35 (m, 8H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 1.60 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{N}$ ), 3.07 (m, 8H,  $\text{NCH}_2$ );  ${}^{13}\text{C}$  NMR (25 °C,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 300.13 MHz,  $\delta$  in ppm): 14.42 (s, 4C,  $\text{CH}_3$ ), 20.94 (m, 4C,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 24.95 (m, 4C,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{N}$ ), 59.93 (m, 4C,  $\text{NCH}_2$ );  ${}^{11}\text{B}$  NMR (25°C,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 96.29 MHz,  $\delta$  in ppm): -7.37 (t, 1B,  $\text{BF}_2(\text{CN})_2$ ,  ${}^1J({}^{13}\text{C}\text{-}{}^{11}\text{B}) = 40.9$  Hz).  ${}^{19}\text{F}$  NMR (25°C,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 300.13 MHz,  $\delta$  in ppm): -154.09 (q, 2F,  $\text{BF}_2(\text{CN})_2$ ,  ${}^1J({}^{11}\text{B}\text{-}{}^{19}\text{F}) = 40.85$  Hz). IR (ATR-Messung, 32 scans,  $\nu$  in  $\text{cm}^{-1}$ ): 2965 (m), 2938 (m), 2878 (m), 2209 (w), 1474 (m), 1464 (m), 1383 (w), 1360 (w), 1347 (w), 1347 (w), 1321 (w), 1243 (w), 1170 (w), 1107 (w), 1074 (m), 1050 (m), 1007 (s), 938 (m), 916 (m), 880 (s), 840 (w), 798 (w), 737 (m), 632 (w), 620 (w), 550 (w), 533 (w). RAMAN (500 mW, 400 scans  $\text{cm}^{-1}$ ): 2973 (6), 2940 (10), 2880 (9), 2212 (7), 1453 (4), 1323 (2), 1114 (2), 1066 (2), 909 (1), 882 (1), 638 (1), 397 (1), 263 (2), 177 (1), 133 (1), 79 (1).

### 6.3.9 Tetrabutylammoniumtricyanidomonofluoridoborat



Die Umsetzung erfolgt in einem Autoklaven, in dem sich ein Teflonrohr befindet. Das Teflonrohr wird unter Argonatmosphäre befüllt und der Autoklav fest verschraubt. Zu 1.17 g  $[{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$  (3.55 mmol) werden 1.23 g (12.40 mmol) TMSCN gegeben. Der Autoklav wird in einen Muffelofen gestellt, der innerhalb von 30 Minuten auf 150°C heizt und diese Temperatur 13 Stunden lang hält.

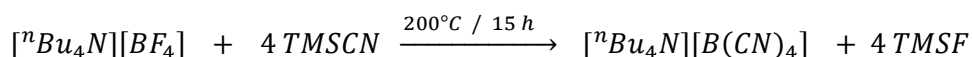
Nach Abkühlen des Autoklaven wird dieser geöffnet und die darin befindliche orange - bräunlich klare Reaktionslösung in einen Kolben gegeben. Das überschüssige TMSCN wird abdestilliert und übrig bleibt ein oranges Öl. Der Rückstand wird in etwa 10 ml entionisiertem Wasser aufgenommen und 0.5 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 %ige wässrige Lösung, ca. 5 mmol) hinzugegeben. Die Lösung wird unter Rühren eine Stunde lang auf 60°C erwärmt. Nach Abkühlen der Lösung wird das Produkt aus der wässrigen Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und filtriert.

Das Dichlormethan wird am Rotationsverdampfer entfernt. Zurück bleibt ein beiger Feststoff.

Das Produkt wird zur Trocknung bei  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar 20 h auf 60°C erwärmt. Die Ausbeute an  $[{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}(\text{CN})_3]$  beträgt 0.95 g (76 %, 2.71 mmol).

Mp: 60°C. Elementaranalyse berechnet % (gefunden): C 65.14 (64.90), H 10.36 (10.15), N 15.99 (15.87).  ${}^1\text{H}$  NMR (25°C,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 300.13 MHz,  $\delta$  in ppm): 0.97 (t, 12H,  $\text{CH}_3$ ,  ${}^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.2$  Hz), 1.36 (m, 8H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ,  ${}^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.6$  Hz), 1.59 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{N}$ ,  ${}^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.6$  Hz), 3.08 (m, 8H,  $\text{NCH}_2$ );  ${}^{13}\text{C}$  NMR (25 °C,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 250.13 MHz,  $\delta$  in ppm): 13.78 (s, 4C,  $\text{CH}_3$ ), 20.30 (m, 4C,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 24.29 (m, 4C,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{N}$ ), 59.33 (m, 4C,  $\text{NCH}_2$ ), 127.83 (3C, CN);  ${}^{11}\text{B}$  NMR (25°C,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 96.29 MHz,  $\delta$  in ppm): -17.87 (d, 1B,  $\text{BF}(\text{CN})_3$ ,  ${}^1J(^{13}\text{C}-^{11}\text{B}) = 44.02$  Hz);  ${}^{19}\text{F}$  NMR (25°C,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 300.13 MHz,  $\delta$  in ppm): -211.73 (q, 3F,  ${}^1J(^{11}\text{B}-^{19}\text{F}) = 44.96$  Hz,  ${}^2J(^{10}\text{B}-^{19}\text{F}) = 34.74$  Hz). IR (ATR-Messung, 32 scans,  $\nu$  in  $\text{cm}^{-1}$ ): 2964 (m), 2935 (m), 2876 (m), 2214 (w), 1474 (m), 1408(w), 1382 (w), 1361(w), 1350 (w), 1322 (w), 1311 (w), 1285(w), 1244 (w), 1171 (w), 1130 (w), 1110 (w), 1080 (w), 1040 (m), 991 (w), 959 (m), 938 (m), 926 (m), 903 (s), 821 (w), 803 (w), 736 (m), 668 (w), 592 (w), 532 (w). RAMAN (500 mW, 400 scans  $\text{cm}^{-1}$ ): 2971 (5), 2941 (7), 2878 (6), 2219 (10), 1452 (3), 1324 (2), 1113 (2), 1062 (1), 910 (1), 883 (1), 594 (1), 264 (1), 224 (1), 130 (2).

### 6.3.10 Tetrabutylammoniumtetracyanidoborat [<sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>N][B(CN)<sub>4</sub>]



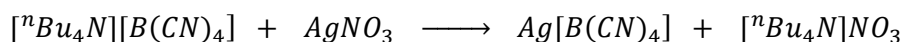
Die Umsetzung erfolgt in einem Autoklaven, in dem sich ein Teflonrohr befindet. Das Teflonrohr wird unter Argonatmosphäre befüllt und der Autoklav fest verschraubt.

Zu 1.03 g [<sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>N][BF<sub>4</sub>] (3.13 mmol) werden 1.87 g (18.85 mmol) TMSCN gegeben. Der Autoklav wird in einen Muffelofen gestellt, der innerhalb von 30 Minuten auf 200°C heizt und diese Temperatur 15 Stunden lang hält.

Nach Abkühlen des Autoklaven wird dieser geöffnet und die darin befindliche dunkelbraune trübe Reaktionslösung in einen Kolben gegeben. Das überschüssige TMSCN wird abdestilliert und übrig bleibt ein braunes Öl. Der Rückstand wird in etwa 10 ml entionisiertem Wasser aufgenommen und 1 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 %ige wässrige Lösung, ca. 10 mmol) hinzugegeben. Die Lösung wird unter Rühren eine Stunde lang auf 60°C erwärmt. Nach Abkühlen der Lösung wird diese filtriert. Das in Wasser nicht lösliche Produkt wird mehrmals mit warmem Wasser gewaschen. Der braune Feststoff wird in 10 ml Acetonitril gelöst und etwa 0.5 g Aktivkohle hinzugegeben. Die Suspension wird auf etwa 50°C erwärmt und 15 Minuten rühren gelassen. Die Behandlung mit Aktivkohle wird insgesamt fünfmal durchgeführt. Das kristalline braune Produkt wird zur Trocknung bei 1·10<sup>-3</sup> mbar 20 h auf 60°C erwärmt. Die Ausbeute an [<sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>N][B(CN)<sub>4</sub>] beträgt 836 mg (75 %, 2.34 mmol).

Mp: 79°C. Elementaranalyse berechnet % (gefunden): C 67.22 (66.18), H 10.15 (9.85), N 19.60 (19.99). <sup>1</sup>H NMR (25°C, CD<sub>3</sub>CN, 300.13 MHz, δ in ppm): 0.96 (t, 12H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7.3 Hz), 1.35 (m, 8H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7.5 Hz), 1.59 (m, 8H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>N), 3.07 (m, 8H, NCH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C NMR (25 °C, CD<sub>3</sub>CN, 250.13 MHz, δ in ppm): 14.40 (s, 4C, CH<sub>3</sub>), 20.94 (m, 4C, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 24.93 (m, 4C, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>N), 59.98 (m, 4C, NCH<sub>2</sub>), 123.85 (q, 4C, CN, <sup>1</sup>J(<sup>11</sup>B-<sup>13</sup>C) = 71.0 Hz); <sup>11</sup>B NMR (25°C, CD<sub>3</sub>CN, 96.29 MHz, δ in ppm): -38.63 (s, 1B, B(CN)<sub>4</sub>, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>11</sup>B) = 71.0 Hz). IR (ATR-Messung, 32 scans, ν in cm<sup>-1</sup>): 2963 (s), 2935 (m), 2876 (m), 2221 (w), 1705 (w), 1591 (w), 1474 (m), 1456 (w), 1409 (w), 1381 (w), 1360 (w), 1324 (w), 1244 (w), 1169 (w), 1110 (w), 1060 (w), 1035 (w), 991 (w), 967 (w), 931 (s), 885 (m), 842 (w), 824 (w), 802 (w), 736 (m), 534 (w).

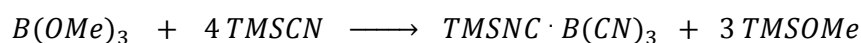
### 6.3.11 Silber-(I)-tetracyanidoborat $Ag[B(CN)_4]$



467 mg (1.31 mmol)  $[{}^nBu_4N][B(CN)_4]$  werden in 8 ml Methanol gelöst. 241 mg (1.42 mmol)  $AgNO_3$  werden in 10 ml Wasser gelöst. Die wässrige Silbernitrat-Lösung wird zu der gerührten organischen Lösung gegeben. Sofort fällt ein weißer Niederschlag mit einhergehender Erwärmung der Reaktionslösung aus. Der Niederschlag wird von der Reaktionslösung getrennt und zweimal mit Wasser/Methanol gewaschen. Das weiße Produkt wird im Vakuum 10 Stunden bei 100°C getrocknet. Die Ausbeute an  $Ag[B(CN)_4]$  beträgt 276 mg (96 %, 1.24 mmol).

Elementaranalyse berechnet % (gefunden): C 21.57 (22.16), N 25.15 (24.27).  $^{13}C$  NMR (25 °C,  $CD_3CN$ , 300.13 MHz,  $\delta$  in ppm): 123.17 (q, 4C, CN);  $^{11}B$  NMR (25°C,  $CD_3CN$ , 96.29 MHz,  $\delta$  in ppm): -38.59 (s, 1B,  $B(CN)_4$ ,  $^1J(^{13}C-^{11}B) = 71.1$  Hz). IR (ATR-Messung, 32 scans,  $\nu$  in  $cm^{-1}$ ): 2257 (w), 1030 (w), 1011 (w), 981 (m), 943 (s), 829 (w).

### 6.3.12 *Bortricyanid-Trimethylsilylcyanid-Addukt* $(\text{CH}_3)_3\text{SiNC}\cdot\text{B}(\text{CN})_3$



Zu 914 mg (8.79 mmol)  $\text{B}(\text{OMe})_3$  werden 5.23 g (52.80 mmol)  $\text{TMSCN}$  gegeben. Innerhalb einer Minute färbt sich die zunächst durchsichtige klare Lösung gelb. Das Reaktionsgemisch wird unter Argonatmosphäre mittels eines Ölbadetes mit einer Badtemperatur von  $100^\circ\text{C}$  erwärmt. Die Lösung, welche sich innerhalb von zehn Minuten dunkelbraun bis schwarz färbt, lässt man 10 Stunden in der Siedehitze rühren. Nach 30 Minuten bildet sich ein dunkel gefärbter Feststoff der mit steigender Reaktionszeit zunimmt.

Nach Abkühlen der Lösung werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Übrig bleibt ein schwarzer Feststoff, aus dem das Produkt bei  $130^\circ\text{C}$  im Vakuum sublimiert werden kann. Nach 2 tägiger Sublimation werden 414 mg (25 %, 2.19 mmol) weißes  $\text{TMSNC}\cdot\text{B}(\text{CN})_3$  isoliert.

Elementaranalyse berechnet % (gefunden): C 44.70 (44.07), H 4.82 (6.06), N 29.79 (26.44).  $^1\text{H}$  NMR ( $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 300.13 MHz,  $\delta$  in ppm): 0.54 (s, 9H,  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ );  $^{13}\text{C}$  NMR ( $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 250.13 MHz,  $\delta$  in ppm): -1.38 (s, 3C,  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ );  $^{11}\text{B}$  NMR ( $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 96.29 MHz,  $\delta$  in ppm): -38.63 ppm (s, 1B,  $\text{B}(\text{CN})_4$ );  $^{29}\text{Si}$  NMR ( $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 300.13 MHz,  $\delta$  in ppm): -10.66 (m, 1Si,  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ ,  $^2J(^{29}\text{Si}-^1\text{H}) = 7.3$  Hz).

## 7 Literaturverzeichnis

---

- [1] D. Williams, B. Pleune, J. Kouvetakis, M. Williams, R. Andersen, *J. Amer. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7735.
- [2] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, G. Pawelke, H. Bürger, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 4696.
- [3] A. Terheiden, E. Bernhardt, H. Willner, F. Aubke, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 823; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2002**, 41, 799.
- [4] M. Finze, E. Bernhardt, A. Terheiden, M. Berkei, H. Willner, C. Dines, H. Oberhammer, F. Aubke, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 15385.
- [5] U. Welz-Biermann, N. Ignatjev, E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, **2004**, DE 10306617 A1, WO 2004/072089.
- [6] M. Uerdingen, W. Pitner, **2009**, DE 102009037300 A1.
- [7] D. Kuang, P. Wang, S. Ito, S. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 7732.
- [8] L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, S. Rizzato, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 1519.
- [9] C. Grundmann, E. Beyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 1948.
- [10] G. Wittig, B. Raff, *Z. Naturforsch. Sect.* **1951**, 6b, 225.
- [11] G. Wittig, H. Bille, *Z. Naturforsch.* **1951**, 6 b, 226.
- [12] R. C. Wade, E. A. Sullivan, J. R. Berschied, K. F. Purcell, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 2146.
- [13] J. R. Berschied, K. F. Purcell, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 624.
- [14] R. O. Hutchins, N. R. Natale, *Org. Prep. Proc. Int.* **1979**, 11, 201.
- [15] J. Emri, B. Györi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1303.
- [16] B. Spielvogel, F. Ahmed, M. Das, A. McPhail, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 3263.
- [17] B. Györi, J. Emri, I. Fehér, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 255, 17.
- [18] J. Emri, B. Györi, *Polyhedron* **1994**, 13, 2353.
- [19] E. Bessler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 430, 38.
- [20] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 560.
- [21] E. Bernhardt, M. Berkei, H. Willner, M. Schürmann, *Z. Anorg. All. Chem.* **2003**, 629, 677.
- [22] T. Küppers, E. Bernhardt, C. W. Lehmann, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 1666.
- [23] E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1229.
- [24] Gaussian 94, Revisions A, B, and C; Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Gill, P. M. W., Johnson, B. G., Robb, M. A., Cheeseman, J. R.; Keith, T., Petersson, G. A., Montgomery, J. A., Raghavachari, K., Al-Laham, M. A.; Zakrzewski, V. G., Ortiz, J. V., Foresman, J. B., Cioslowski, J., Stefanov, B. B., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Peng, C. Y., Ayala, P. Y., Chen, W., Wong, M. W., Andres, J. L., Replogle, E. S., Gomperts, R.,



- 
- Martin, R. L., Fox, D. J., Binkley, J. S., Defrees, D. J., Baker, J., Stewart, J. P., Head-Gordon, M., Gonzalez, C., Pople, J. A., Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, **1995**.
- [25] Holleman, Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* **1995**, Walter de Gruyter-Verlag, Berlin - New York, 101.
- [26] B. Teichmann, D. Ziebarth, *J. prak. Chem.* **1966**, 230.
- [27] J. Schroepfer, E. Wendler-Kalsch, *Werkstoffe und Korrosion* **1990**, 7.
- [28] M. Kawakami, M. Kawabe, M. Okuyama, K. Ito, *Proceedings – Electrochemical Society* **1987**, 723.
- [29] P. Suarez, J. Dullius, S. Einloft, R. Couza, J. Dupont, *Polyhedron* **1996**, 15, 1217.
- [30] A. Bernsdorf, H. Brand, R. Hellmann, M. Köckerling, A. Schulz, A. Villinger, K. Voss, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 8958.
- [31] Nippon Shokubai Co. , **2010**, WO 2010/021391.
- [32] D. J. Evans, G. J. Leigh, C. J. Macdonald, *J. Org. Chem.* **1974**, 39, 365.
- [33] E. Bernhardt, Habilitationsschrift *Universität Duisburg, Universität Wuppertal* **2007**.
- [34] J. D. Holbrey, K. R. Seddon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2133.
- [35] Merck Patent GmbH; N. Ignatyev, M. Schulte, K. Kawata, J. Sprenger, M. Finze, W. Frank, **2012**, WO2012/41434 A1.
- [36] Lonza AG, W. Wenger, C. Zur Täscher, **2010**, WO2010/086131 A1.

# Anhang

## Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 1:</b>	$^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ .....	11
<b>Abbildung 2:</b>	$^{11}\text{B}$ -Spektren der untersuchten Borverbindungen: $[\text{BF}_{4-x}(\text{CN})_x]^-$ mit $x = 0 - 4$ .....	13
<b>Abbildung 3:</b>	Das Tetracyanidoborat-Anion .....	15
<b>Abbildung 4:</b>	DSC-Kurven der Salze $\text{K}[\text{BF}_{4-x}(\text{CN})_x]$ mit $x = 0 - 4$ .....	17
<b>Abbildung 5:</b>	Temperaturabhängigkeit der Reaktion von $\text{K}[\text{BF}_4]$ mit $\text{TMSCN}$ im Autoklaven .....	21
<b>Abbildung 6:</b>	Abhängigkeit der Reaktion von der Reaktionszeit .....	23
<b>Abbildung 7:</b>	Temperatur innerhalb des Autoklaven in Abhängigkeit von der Reaktionszeit .....	27
<b>Abbildung 8:</b>	Druck im Autoklaven in Abhängigkeit von der Reaktionszeit.....	28
<b>Abbildung 9:</b>	Zuordnung der Atome im $\text{EMIm}^+$ zu den Resonanzen im NMR-Spektrum .....	29
<b>Abbildung 10:</b>	Zuordnung der Atome im $[\text{tBu}_4\text{N}]^+$ zu den Resonanzen im NMR-Spektrum .....	34

# Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 1:</b>	Verwendete Abkürzungen .....	2
<b>Tabelle 2:</b>	Vom SI-System abweichende Einheiten .....	3
<b>Tabelle 3:</b>	Berechnete freie molare Enthalpie der Substitutionsreaktion .....	8
<b>Tabelle 4:</b>	Bindungsdissoziationsenergien der Borate: $[\text{BF}_{4-x}(\text{CN})_x]^-$ mit $x = 0, 1, 2$ und $3$ .....	10
<b>Tabelle 5:</b>	Chemische Verschiebungen der untersuchten Borverbindungen: $[\text{BF}_{4-x}(\text{CN})_x]^-$ mit ...	12
<b>Tabelle 6:</b>	CN-Valenzschwingung im IR-Spektrum in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad .....	14
<b>Tabelle 7:</b>	Thermisches Verhalten der Salze $\text{K}[\text{BF}_{4-x}(\text{CN})_x]$ mit $x = 0 - 4$ , Angaben in °C.....	18
<b>Tabelle 8:</b>	Thermisches Verhalten der Reaktion von $\text{K}[\text{BF}_4]$ mit KCN in $\text{EMIm}[\text{B}(\text{CN})_4]$ .....	19
<b>Tabelle 9:</b>	Verhältnisse der Produktgemische in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur ....	22
<b>Tabelle 10:</b>	Verhältnisse der Produktgemische in Abhängigkeit von der Reaktionszeit .....	23
<b>Tabelle 11:</b>	Molverhältnis und Ausbeute der Reaktion von $\text{K}[\text{BF}_4]$ mit TMS-CN im Autoklaven.....	24
<b>Tabelle 12:</b>	Vergleich der NMR-Daten von $\text{EMIm}[\text{BF}_3(\text{CN})]$ mit Referenzwerten .....	30
<b>Tabelle 13:</b>	Reaktionsbedingungen und Ausbeuten der Serie $\text{EMIm}[\text{BF}_{4-x}(\text{CN})_x]$ mit $x = 1 - 4$ .....	31
<b>Tabelle 14:</b>	Vergleich der NMR-Daten von $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}(\text{CN})_4]$ mit Referenzwerten .....	35
<b>Tabelle 15:</b>	Reaktionsbedingungen und Ausbeuten der Serie $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_{4-x}(\text{CN})_x]$ mit $x = 1 - 4$ ...	36