

Universität
Rostock



Traditio et Innovatio

Synthese und Charakterisierung neuer cyanidhaltiger Anionen

Kumulative Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

am Institut für Chemie

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von Philip Stoer, geboren am 13.12.1991 in Pritzwalk

Rostock, 18.05.2020

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2017 bis Mai 2020 am Institut für Chemie der Universität Rostock am Lehrstuhl für Anorganische Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Axel Schulz angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Axel Schulz (Universität Rostock)
 2. Gutachter: Prof. Dr. Thomas Strassner (Technische Universität Dresden)
- Datum der Verteidigung: 03.11.2020

Erklärung

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

Rostock, 18.05.2020

Philip Stoer

Danksagungen

An erster Stelle danke ich **Prof. Dr. Axel Schulz** für die Vergabe des interessanten und herausfordernden Forschungsthemas sowie für das in mich gesetzte Vertrauen und die mir eingeräumte wissenschaftliche Freiheit bei der täglichen Laborarbeit. Außerdem bedanke ich mich für die vielen lehrreichen Gespräche, die Hilfe beim Publizieren aller Ergebnisse und für die Möglichkeit, diese auf Tagungen präsentieren zu können.

Des Weiteren möchte ich mich bei **Dr. Jörg Harloff** für die Einarbeitung in das Thema der Pseudohalogenchemie seit dem Bachelorstudiengang und für seine ständige Hilfsbereitschaft im Laboralltag bedanken. Außerdem bedanke ich mich für die zahlreichen Vorschläge und Ideen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Isabell Schicht und **Dr. Alexander Villinger** danke ich für das Aufsetzen und Vermessen der Einkristalle. Alex danke ich außerdem für das Lösen und Verfeinern der Strukturen und für die vielen hilfreichen wissenschaftlichen Gespräche.

Simon Nier und **Karoline Charlotte Laatz** danke ich für ihre geleistete Arbeit auf dem Gebiet der Cyanidosilikate, die sie im Rahmen ihrer Bachelor- und Masterarbeit anfertigten.

Dr. Jonas Bresien danke ich für die Einweisung in die Raman-Spektroskopie und für die hilfreichen Gespräche zum quantenchemischen Rechnen.

Ich bedanke mich bei **Dr. René Labbow** für die zahlreichen praktischen Tipps beim Arbeiten unter Schlenk-Bedingung und bei **Dr. Alrik Stoffers** und **Dr. Kevin Bläsing** für die gute Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Cyanidchemie.

Den Mitarbeitern der analytischen Abteilung **Dr. Dirk Michalik**, **Heike Borgwaldt** und **Brigitte Goronzi** danke ich für die Vermessung vieler NMR-Proben und den damit verbundenen Sonderwünschen. Bei **Torsten Rathsack**, **Sigrun Roßmeisl** und **Astrid Lehmann** bedanke ich mich für das Messen der Elementaranalysen. **Dr. Christine Fischer** und **Sigrun Roßmeisl** gilt mein Dank für das Anfertigen der Massenspektrometrieaufnahmen.

Ein besonderer Dank geht an die Glasbläser **Roland Weihs** und **Patrick Quade**, den Mechanikern **Peter Kumm** und **Martin Riedel** sowie an unsere Arbeitsgruppen-Sekretärin

Frau **Nadja Kohlmann**. Außerdem bedanke ich mich bei **Regina Brosin** für die unterhaltsame Zusammenarbeit während der AC-Grundpraktika.

Meinen Freunden und Arbeitskollegen **Lukas, Benny, Tobias, Lili, Sebastian, Alrik** und **Justin** danke ich für die gute und sehr humorvolle Arbeitsatmosphäre und allen Mitgliedern des **Arbeitskreises Schulz** für das angenehme Klima während des Laboralltags. Des Weiteren möchte ich mich bei meinen **Kommilitonen** für die schöne Studienzeit in Rostock bedanken.

Abschließend geht ein besonderer Dank an alle **Freunde** und an meine **Familie**. Vor allem meinen **Eltern** und **Großeltern** möchte ich für ihre Unterstützung in allen Lebenslagen herzlich danken. **Kaline** danke ich für ihre Geduld mit mir und ihre liebevolle Unterstützung während der Promotion. Vielen Dank für alle schönen Momente.

Herzlichen Dank!

Zusammenfassung

In der vorliegenden Dissertation werden die Ergebnisse der Untersuchungen zur Synthese und Reaktivität von Salzen mit neuen pseudohalogenidhaltigen Anionen sowie deren Charakterisierung präsentiert. Die Eduktsynthese der Pseudohalogenide und Fluoridosilikate erfolgte durch quantitative Zersetzungsreaktionen von Verbindungen mit reaktiven Methylcarbonatanionen und mittels Salzmetathesen. Durch Reaktion von $[n\text{Bu}_3\text{MeN}]\text{CN}$ mit der Lewis-Säure $\text{B}(\text{OMe})_3$ konnte das neue Cyanidotrimethoxyboratanion hergestellt werden. Es konnten erstmals Salze mit Cyanido(halogenido)silikatdianionen und das vollständig funktionalisierte Hexacyanidosilikatdianion mittels Halogenid/ CN^- -Substitutionsreaktionen synthetisiert und durch Neutralisationsreaktionen und Salzmetatheseprotokolle derivatisiert werden. Es wurde gezeigt, dass die Reaktion mit der Lewis-Säure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ zur Bildung eines vollständig funktionalisierten und voluminösen Boran-Adduktanions führt. Die Reaktion von Cyaniden in reiner Blausäure führte bei tiefen Temperaturen zu $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{CN}(\text{HCN})_2]$ oder $[\text{PPN}][\text{CN}(\text{HCN})_3]$ mit labilen fast linearen bzw. Y-förmigen Solvatanionen.

Summary

In this thesis the results of the investigations on the synthesis and reactivity of salts with new pseudohalide containing anions as well as their characterization are presented. The starting material synthesis of pseudohalides and fluoridosilicates was performed by quantitative decomposition reactions of compounds with reactive methyl carbonate anions and by salt metathesis processes. By reaction of $[n\text{Bu}_3\text{MeN}]\text{CN}$ with the Lewis acid $\text{B}(\text{OMe})_3$, the novel cyanidotrimethoxyborate anion could be prepared. For the first time, cyanido(halido)silicate dianions and the fully functionalized hexacyanidosilicate dianion could be synthesized by halide/ CN^- substitution reactions while neutralization reactions and salt metathesis protocols were used for derivatization. It has been shown that the reaction with the Lewis acid $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ leads to the formation of a fully functionalized and bulky borane adduct anion. The reaction of cyanides in pure hydrogen cyanide at low temperatures resulted in the formation and isolation of $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{CN}(\text{HCN})_2]$ and $[\text{PPN}][\text{CN}(\text{HCN})_3]$ salts containing labile and almost linear or Y-shaped solvate anions.

Für Kaine

Inhaltsverzeichnis

1	Zielsetzung und Motivation.....	1
2	Einleitung	3
2.1	Ionische Flüssigkeiten	3
2.2	Das Pseudohalogenkonzept.....	5
2.3	Eine Erweiterung des Pseudohalogenkonzeptes: Halonium- und Hydrogen(pseudo)halogenidsalze	6
2.4	Pseudohalogenidosilikate	10
3	Ergebnisse und Diskussion.....	13
3.1	Pseudohalogenide – Synthese und Reaktivität gegenüber Lewis-Säuren.....	13
3.2	Salze mit hexavalenten Cyanidosilikatdianionen.....	17
3.3	Die $[\text{CN}(\text{HCN})_2]^-$ - und $[\text{CN}(\text{HCN})_3]^-$ -Anionen – Eine experimentelle und theoretische Studie	25
4	Zusammenfassung und Ausblick.....	29
5	Literaturverzeichnis.....	31
6	Ausgewählte Original-Publikationen	39
6.1	Pseudo Halide Chemistry in Ionic Liquids with Decomposable Anions	41
6.2	Cyanidosilicates–Synthesis and Structure.....	49
6.3	Salts of HCN-Cyanide Aggregates: $[\text{CN}(\text{HCN})_2]^-$ and $[\text{CN}(\text{HCN})_3]^-$	57
6.4	Hexacyanidosilicates with Functionalized Imidazolium Counterions.....	65

Abkürzungsverzeichnis

ab initio	„von Anfang an“ (Rechnungen ohne empirische Parameter)	LM	Lösungsmittel
acac	Acetylacetonat	μ	verbrückend (in Formeln)
Alk	Alkyl	Me	Methyl
aq.	gelöst in Wasser	Mes	mesityl (2,4,6-trimethylphenyl)
ax	axial	MS	Massenspektrometrie
cf.	vergleich (lat. conferre)	NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> (Kernresonanz)
DABCO·2Me	1,4-Dimethyl-1,4-diazoniabicyclo-[2.2.2]octan	nBu	<i>n</i> -Butyl
DSC	<i>differential scanning calorimetry</i> (dynamische Differenzkalorimetrie)	nPr	<i>n</i> -Propyl
DFT	Dichtefunktionaltheorie	<i>p</i>	para
eq	äquatorial	Ph	Phenyl
ESI	Elektionen-Spray-Ionisierung	PPN	μ -Nitrido-bis(triphenylphospan)
Et	Ethyl	rel	relativ
et al.	und andere (lat. <i>et alii/aliae</i>)	RT	Raumtemperatur
ex	<i>excess</i> (Überschuss)	RT-IL	Raumtemperatur Ionische Flüssigkeit
HMIIm	1-Hexyl-3-methylimidazolium	Sdp.	Siedepunkt
g	gasförmig	Smp.	Schmelzpunkt
HF	Hartree-Fock	TAAILs	<i>Tunable Alkyl Aryl Ionic Liquids</i> (modifizierbare Alkyl Aryl Ionische Flüssigkeiten)
IG	<i>inverse gated</i>	Tf	Triflat
IL(s)	Ionische Flüssigkeit(en)	TGA	thermogravimetrische Analyse
in situ	lat. am Ort	TOF	<i>time of flight</i> (Flugzeitmassenspektrometrie)
IR	Infrarot	vide infra	siehe unten
Kat	Kation	WCA	<i>weakly coordinating anion</i> (schwach koordinierendes Anion)
kov.	kovalent	WCC	<i>weakly coordinating cation</i> (schwach koordinierendes Kation)
KZ	Koordinationszahl	Zer.	Zersetzungspunkt

Maßeinheiten

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

Größe	Einheit	Bezeichnung	Umrechnung in SI-Einheiten
Frequenz	MHz	Megahertz	$1 \text{ MHz} = 1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$
	Hz	Hertz	$1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$
Länge	Å	Ångström	$1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$
Leistung	mW	Milliwatt	$1 \text{ mW} = 1 \times 10^{-3} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-1}$
Temperatur	°C	Grad Celsius	$\vartheta/^{\circ}\text{C} = T/\text{K} - 273.15$
Volumen	mL	Milliliter	$1 \text{ mL} = 1 \text{ cm}^3 = 1 \times 10^{-6} \text{ m}^3$
Wärmemenge	kcal	Kilokalorien	$1 \text{ kcal} = 4.1868 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2}$
Wellenzahl	cm^{-1}	reziproke Zentimeter	$1 \text{ cm}^{-1} = 100 \text{ m}^{-1}$
Zeit	h	Stunde	$1 \text{ h} = 3.6 \times 10^3 \text{ s}$
	min	Minute	$1 \text{ min} = 60 \text{ s}$

1 Zielsetzung und Motivation

Ziel dieser Arbeit war die Synthese von neuen pseudohalogenidhaltigen Verbindungen im Rahmen des DFG-Projekts SPP 1708 „*Pseudohalogen Chemistry in Ionic Liquids with Non-innocent Cations and Anions*“. Dabei sollten durch *Ionische Flüssigkeiten* und niedrigschmelzende Salze mit reaktiven Anionen wie $[\text{CO}_3\text{Me}]^-$ eine Vielzahl an Pseudohalogenidsalzen mit verschiedenen organischen Kationen zugänglich gemacht werden, die dann selbst als Reaktionsmedium und als Reaktant dienen. Ein Ziel war die Synthese von neuen Pseudohalogenidboraten $[\text{B}(\text{OMe})_3\text{X}]^-$ und Phosphaten $[\text{OP}(\text{OMe})_3\text{X}]^-$ und die anschließende Fragestellung, ob diese Anionen durch Me_3SiOMe -Eliminierungsreaktionen mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{E}$ ($\text{E} = \text{N}, \text{P}$) zum Aufbau neuer Pseudohalogenid-Bor- oder Pseudohalogenid-Phosphor-Element-Verbindungen dienlich sind.

Des Weiteren sollte durch Halogenid/ CN^- -Austauschreaktionen das bislang unbekannte Hexacyanidosilikatdianion $[\text{Si}(\text{CN})_6]^{2-}$ synthetisiert werden und neue Koordinationspolymere durch Neutralisationsreaktionen mit reaktiven Ammoniumkationen wie $[\text{Alk}_3\text{HN}]^+$ ($\text{Alk} = \text{Ethyl}, n\text{-Propyl}$) zugänglich gemacht werden. Dabei war vor allem die Fragestellung interessant, ob die Lewis-basischen Anionen mit starken Lewis-Säuren klassische Addukte bilden oder ob die Cyanidliganden sukzessiv entfernbar sind.

Darüber hinaus sollte untersucht werden, ob labile Solvatanionen des Typs $[\text{CN}(\text{HCN})_n]^-$ ($n = 1 - 3$) aus konzentrierten Salzlösungen eines Cyanidsalzes in reiner Blausäure isolierbar sind und ob mögliche Vor- oder Nachteile gegenüber einer nicht lösungsmittelfreien Variante entstehen.

Alle synthetisierten Verbindungen sollten in Form ihrer Feststoffe durch schwingungsspektroskopische Methoden (IR- und Raman-Spektroskopie) bzw. an geeigneten Einkristallen durch Einkristalldiffraktometrie sowie durch multinukleare Kernresonanzspektroskopie (^1H -, ^{11}B -, ^{13}C -, ^{14}N -, ^{19}F -, ^{29}Si und ^{31}P -NMR) in Lösung als auch durch Massenspektrometrie (ESI-TOF)-MS in der Gasphase charakterisiert werden. Mit Hilfe von DFT-Rechnungen sollten energetische Eigenschaften der Moleküle berechnet und mit den experimentellen Befunden verglichen werden. Zur besseren Interpretation experimenteller Daten sollten berechnete Schwingungsfrequenzen herangezogen werden.

2 Einleitung

2.1 Ionische Flüssigkeiten

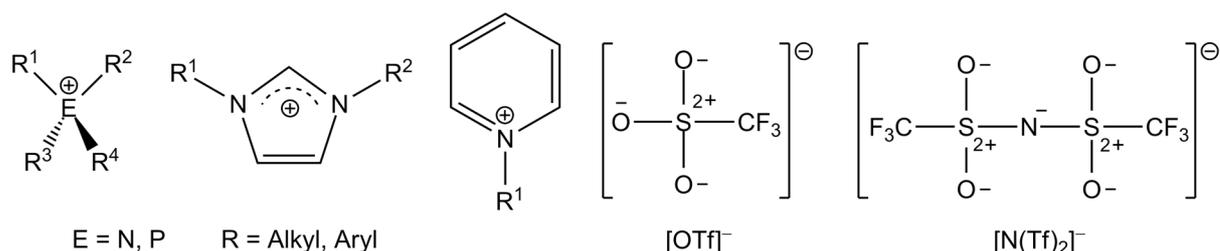


Abbildung 1. Einige standardmäßig verwendete Kationen und Anionen in der IL-Chemie.

Ionische Flüssigkeiten (ILs) sind Salze, die bei Temperaturen unter 100 °C schmelzen und aus schwach koordinierenden organischen Kationen (WCC) und organischen oder anorganischen Anionen (zum Teil auch WCA) bestehen (Abbildung 1).^[1,2] Walden berichtete 1914 von der Synthese des Ethylammoniumnitrats $[EtH_3N]NO_3$, welches einen Schmelzpunkt von 12 °C aufweist und zu den Vertretern der RT-ILs gezählt wird (Raumtemperatur Ionische Flüssigkeit).^[3] Eine gute Abschirmung und Delokalisation bei möglichst niedriger Ionenladung sowie große Ionenradien bewirken, dass die Coulomb-Wechselwirkungen abnehmen und der Schmelzpunkt der Verbindung erniedrigt wird. Das kann gezielt gesteuert werden, indem zum Beispiel die Länge der Alkylkette im 1-Alk-3-Methylimidazoliumkation verändert wird. So führt eine Verlängerung des Alkylrestes bis zu einer Kettenlänge von acht Kohlenstoffatomen zu einer Erniedrigung des Schmelzpunktes. Darüber hinaus kommt es wieder zu einer Erhöhung aufgrund stärker werdender Van-der-Waals-Wechselwirkungen. Durch die thermischen Eigenbewegungen der Alkylketten und durch frei im Raum rotierende Reste wie Phenylgruppen wird der Bildung eines stabilen Kristallgitters zusätzlich entgegengewirkt (entropiegetrieben). Dadurch lassen sich auch andere physikalische und chemische Eigenschaften wie Viskosität, thermische Stabilität, Flüchtigkeit und die Säurestärke beeinflussen, weshalb ILs unter anderem als „Designer Solvents“ bezeichnet werden.^[2,4]

Durch die einstellbaren Eigenschaften erhielt das Forschungsfeld viel Aufmerksamkeit. ILs wurden unter anderem als Lösungsmittel in der organischen und katalytischen Synthese,^[5–8] als Additive in Farbstoffzellen,^[9–11] als Batterieelektrolyten,^[12–15] für die Synthese von Metall-Clustern^[16–18] und Nanopartikeln^[19,20] oder als Extraktionsmedium für Metalle^[21–23] eingesetzt. Darüber hinaus konnte auch ein großtechnischer Prozess wie die Synthese von Alkoxyphenylphosphinen im BASILTM-Prozess etabliert werden.^[24,25]

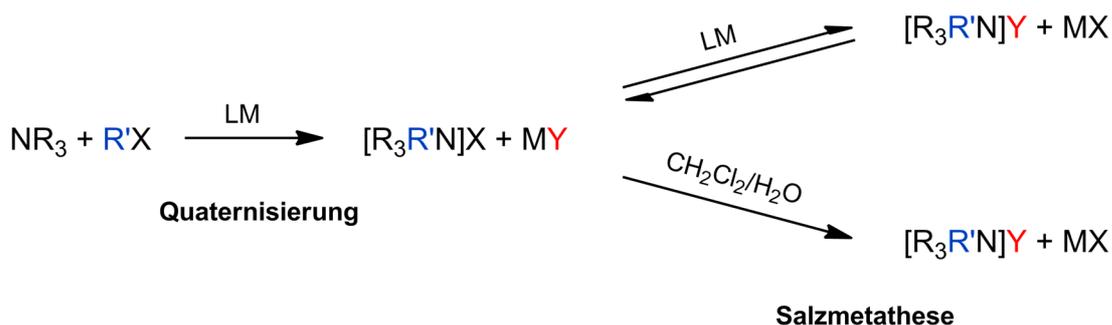


Abbildung 2. Zwei-Stufen-Synthese von Ionischen Flüssigkeiten am Beispiel von Ammoniumsalzen. R = Alkyl, M = Metall, X = Halogenid, Y = Anion.

Die Synthese von ILs kann direkt durch Quaternisierungsreaktionen einer Base mit geeigneten Alkylierungsmitteln wie Alkyhalogeniden (R'X) erfolgen. Durch eine anschließende Salzmetathese wird der Austausch des Anions vorgenommen (Abbildung 2).^[26] Dieser Prozess kann durch Fällung eines schwerlöslichen Salzes, z.B. in Form eines Silbersalzes oder durch ein zweiphasiges System, in dem die unterschiedlichen Löslichkeiten der Salze ausgenutzt werden, erfolgen. Oftmals werden dazu Mischungen aus Wasser und einem chlorierten Lösungsmittel wie Dichlormethan oder Chloroform verwendet. Problematisch kann im ersten Fall ein ungünstiges chemisches Gleichgewicht sein, das nicht weit genug auf der Seite der Produkte liegt, wodurch einzelne Syntheseschritte oft wiederholt werden müssen und die Produktausbeuten dadurch verringert werden. Das Zwei-Phasen-System ist vor allem für die Synthese von pseudohalogenidhaltigen ILs nicht geeignet, da es mit den chlorierten Lösungsmitteln zu einem Halogen/Pseudohalogen-Austausch kommt.^[27] Zusätzlich würden lange Trocknungszeiten zum Entfernen des Wassers benötigt werden, die in der Regel bei erhöhten Temperaturen erfolgen und zur Bildung unerwünschter Zersetzungsprodukte führen. In der Dissertation von Arlt,^[28] die im Arbeitskreis von Prof. Dr. A. Schulz angefertigt wurde, konnte außerdem gezeigt werden, dass sich die eingesetzten und entstehenden Metall(pseudo)halogenide zum Teil in den synthetisierten ILs lösen, diese verunreinigen und somit Einfluss auf die spätere Reaktivität haben können.

2.2 Das Pseudohalogenkonzept

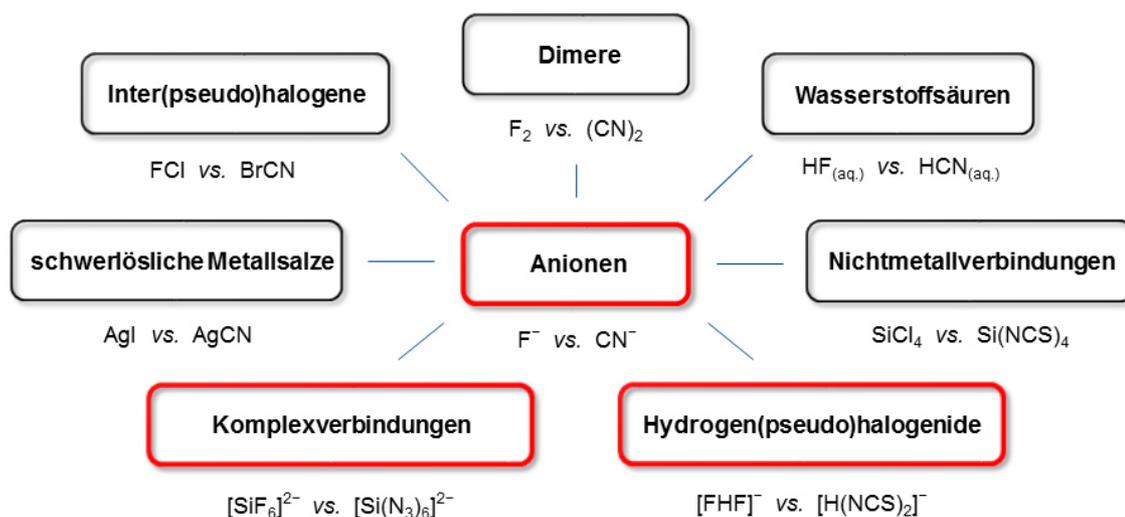


Abbildung 3. Schematische Darstellung des Pseudohalogenkonzeptes. Die rot umrahmten Stoffklassen werden in den folgenden Kapiteln genauer betrachtet.

In früherer Zeit dachte man, dass einige mehratomige Molekülgruppen wie Cyan (CN), Oxycyan (OCN) oder Thiocyan (SCN), losgelöst aus ihren Molekülverbänden, als univalente Radikale beständig und isolierbar sind.^[29–32] Birkenbach und Kellermann störte diese Ansicht, da bereits früh ersichtlich war, dass einige Vertreter wie Cyan und Thiocyan halogenähnlichen Charakter besitzen und Dimere wie Dicyan (CN)₂ oder Thiocyanogen (SCN)₂ bilden.^[30,33] 1925 führten sie deshalb den Begriff „Pseudohalogen“ ein und bewiesen „[...] daß dem Namen Pseudohalogen nicht nur eine formale Bedeutung, sondern eine tiefe innere Berechtigung innewohnt“,^[34] wofür sie in den folgenden Jahren durch ihre systematischen Untersuchungen eine Vielzahl an Beweisen lieferten.^[34–41] In ihren ersten Arbeiten zeigten sie, dass auf elektrochemischem Weg die Oxidation von Selenocyanat SeCN⁻ zu Diselenocyan (SeCN)₂ erfolgte, welches Iodid zu I₂ oxidiert. Außerdem zeigten sie, dass Polypseudohalogenide und Interpoly(pseudo)halogenide wie K(SeCN)₃ und K[(SeCN)₂I] neben Inter(pseudo)halogenen wie BrCN und ICN synthetisiert werden können. Sie führten eine Elektronenzählweise ein, die durch eine einfache Betrachtung der Valenz- und Bindungselektronen zeigt, ob ein halogenähnliches Verhalten zu erwarten ist. Dabei sollte jedoch berücksichtigt werden, dass damit sämtliche einfach negativ geladenen Ionen zur Kategorie der Pseudohalogenide zählen. Schlussendlich lässt sich ein „Pseudohalogenkonzept“ aufstellen, welches diese Atomgruppen in ihren chemischen Gemeinsamkeiten, sowohl untereinander als auch gegenüber den Halogenen, zusammenfasst (Abbildung 3).

Viele Pseudohalogenverbindungen bilden:^[42]

- (I) resonanzstabilisierte lineare oder planar gewinkelte, einfach negativ geladene Anionen, X^- :
dazu zählen auch neuere Vertreter wie NSO^- ^[43] und PCO^- ^[44,45] bzw. PCS^- ^[46]
- (II) Dimere durch geeignete Oxidationsmittel, $X-X$: $(CN)_2$ ^[30]
- (III) Inter(pseudo)halogene, $X-Y$: $BrCN$, ICN , $BrC(CN)_3$ ^[36]
- (IV) Pseudohalogenwasserstoffe, die im wässrigen Milieu Säuren darstellen, $H-X$: HN_3 ^[47]
- (V) Metallsalze, die mit $Ag(I)$, $Pb(II)$, $Hg(I)$ schwerlöslich sind, AgX , PbX_2 , Hg_2X_2 : $AgCN$
- (VI) kovalente Nichtmetallverbindungen, EX_n : $P(CN)_3$, $Si(NCS)_4$
- (VII) anionische und neutrale Komplexe, $[MX_n]^{q-}$: $[P(N_3)_6]^-$ ^[48] $[Si(NCSe)_6]^{2-}$ ^[49]
- (VIII) Disproportionierungsprodukte der Dimere im alkalischen Milieu,
z.B. $NC-CN + 2 OH^- \rightarrow CN^- + OCN^- + H_2O$
- (IX) bissilylierte Pseudohaloniumionen des Typs $[Me_3Si-X-SiMe_3]^+$: $[Me_3Si-CN-SiMe_3]^+$
- (X) Serien von Solvatkationen und -anionen des Typs $[H(HX)_n]^+$ und $[X(HX)_n]^-$

Es werden jedoch nicht immer alle chemischen Eigenschaften beobachtet, da einige Vertreter wie z.B. N_3-N_3 sehr instabil sind und nicht isoliert werden können.

2.3 Eine Erweiterung des Pseudohalogenkonzeptes: Halonium- und Hydrogen(pseudo)halogenidsalze

Da ständig neue Erkenntnisse bezüglich der chemischen Ähnlichkeit zwischen den Halogenen und Pseudohalogenen gewonnen werden, lässt sich das von Birkenbach und Kellermann entwickelte Konzept stets erweitern und ergänzen (Punkte IX und X). Es zeigte sich, dass Halogene und Pseudohalogene gleichermaßen dazu im Stande sind, Salze mit unterschiedlichen Aggregationen der allgemeinen Formeln $[H(HX)_n]^+$ und $[X(HX)_n]^-$ zu bilden. Dabei stellt der kationische Typ $[R-X-R]^+$ ($X = (\text{Pseudo})\text{halogen}$, $R = H, Me_3Si, \text{Aryl}$ oder Alkyl) eine besondere Form dar und wird als Haloniumion bezeichnet. Vertreter mit organischen Resten sind oftmals Intermediate und vor allem für Friedel-Crafts-Alkylierungen und Lewis-Säure-katalysierte Halogenierungen wichtig, sollen hier jedoch nicht weiter thematisiert werden.^[50,51]

Mootz und Bartmann konnten erstmals aus verschiedenen konzentrierten Lösungen der Supersäure $\text{SbF}_5 \cdot \text{HF}$, die sogenannten Fluoronium-Kationen der Reihe $[\text{H}(\text{FH})_n]^+$ ($n = 1, 2, 6$) als Feststoffe isolieren und durch Röntgenbeugung charakterisieren.^[52,53] Die Kristallstrukturen zeigen, dass beliebig lange Ketten durch H–F-Wasserstoffbrücken aus Anionen und Kationen entstehen. Das Kation in $[\text{H}_7\text{F}_6][\text{SbF}_6]$ kann auch als Solvat-Adduktion angesehen werden, welches ein $[\text{H}_3\text{F}_2]^+$ -Gerüst besitzt an dem endständig je zwei HF-Moleküle binden. Die schwereren Vertreter wie die Chloronium- $[\text{H}_2\text{Cl}]^+$ ^[54–57] und Bromonium-Kationen $[\text{H}_2\text{Br}]^+$ ^[56–58] konnten bislang nur durch massenspektrometrische Untersuchungen in der Gasphase nachgewiesen werden, während die Iodonium-Kationen $[\text{H}_2\text{I}]^+$ gänzlich unbekannt sind.

Von den Pseudohalonium-Analoga konnte bislang nur die Festkörperstruktur des Aminodiazonium-Kations $[\text{H}_2(\text{N}_3)]^+$ als $[\text{SbF}_6]^-$ -, $[\text{AsF}_6]^-$ - und $[\text{BF}_4]^-$ -Salz röntgenografisch untersucht werden, welches 1993 von Christe *et al.* aus Mischungen der entsprechenden Lewis-Säure des jeweiligen Anions mit HN_3 und HF synthetisiert wurde.^[59] Vorarbeiten auf diesem Gebiet machten Schmidt sowie Olah *et al.*, welche das Kation durch IR- und NMR-Spektroskopie identifizierten.^[60,61] Das Cyanidonium-Kation $[\text{HCNH}]^+$ wurde mittels Protonierung von HCN durch die „Magische Säure“ $[\text{HSO}_3][\text{SbF}_6]$ synthetisiert, konnte jedoch nur in der flüssigen Phase mit NMR-Spektroskopie charakterisiert werden.^[62] Die Existenz dieses Ions wurde zuvor schon in der Gas-Phase beobachtet und durch IR- und Mikrowellenspektroskopie untersucht.^[63,64] Durch gepulste Hochdruck-Massenspektrometrie konnten höhere Cluster-Ionen beobachtet werden, was Moet-Ner für Aggregate des Typs $[\text{H}(\text{HCN})_n]^+$ ($n = 1 - 4$) zeigte und so erste Daten zu den Bildungsenthalpien der einzelnen Anlagerungsprozesse veröffentlichte.^[65] Weitere Pseudohalonium-Ionen mit ausschließlich protischen Resten wurden bisher nicht in der Literatur beschrieben.

Schulz *et al.* zeigten 2009 und in den Folgejahren, dass bissilylierte (Pseudo)haloniumkationen des Typs $[\text{Me}_3\text{Si-X-SiMe}_3]^+$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}, \text{N}_3, \text{OCN}, \text{SCN}, \text{NSO}$) durch Silylierung der entsprechenden (Pseudo)halogen-trimethylsilane $\text{Me}_3\text{Si-X}$ mit dem Trimethylsilicenium-Ion $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ zugänglich sind.^[66–68] Beim Azid wurde ausschließlich die Bildung des Bis(trimethylsilyl)aminodiazonium-Kations (1,1-*N*-Isomer) beobachtet, wie auch zuvor bei der protonierten Spezies von Christe und Mitarbeitern. Die restlichen Pseudohalonium-Ionen weisen eine 1,2- (CN) bzw. 1,3-Verknüpfung (OCN, SCN, NSO) auf.

Salze mit Anionen des Typs $[\text{X}(\text{HX})_n]^-$ sind für viele Halogene und Pseudohalogene schon lange bekannt und reichen bis in das Jahr 1856 zurück, in dem Edmond Frémy das Kaliumbifluorid (Kaliumhydrogendifluorid) $\text{K}[\text{F}(\text{HF})]$ herstellte und daraus das erste Mal

wasserfreie HF synthetisierte.^[69] Danach wurde es ruhig um die Chemie der Hydrogendihalogenide, bis Dilthey 1903 zeigte, dass einige Chloride mit großen organischen Kationen HCl addieren und so $[\text{Si}(\text{acac})_3][\text{HCl}_2]$ (acac = acetylacetonat) generierte.^[70] Ab 1909 konnten viele Hydrogenchloride des Typs $[\text{Cl}(\text{HCl})_n]^-$ ($n = 1 - 5$) und auch die schwereren $[\text{Br}(\text{HBr})_n]^-$ und $[\text{I}(\text{HI})_n]^-$ -Salze ($n = 1, 2$) durch wasserfreie Halogenwasserstoffsäuren mit ausschließlich organischen Kationen synthetisch zugänglich gemacht werden.^[71-73] Im Laufe der Zeit wurden auch gemischte Anionen mit zwei verschiedenen (Pseudo)halogeniden synthetisiert und spektroskopisch analysiert.^[74-82]

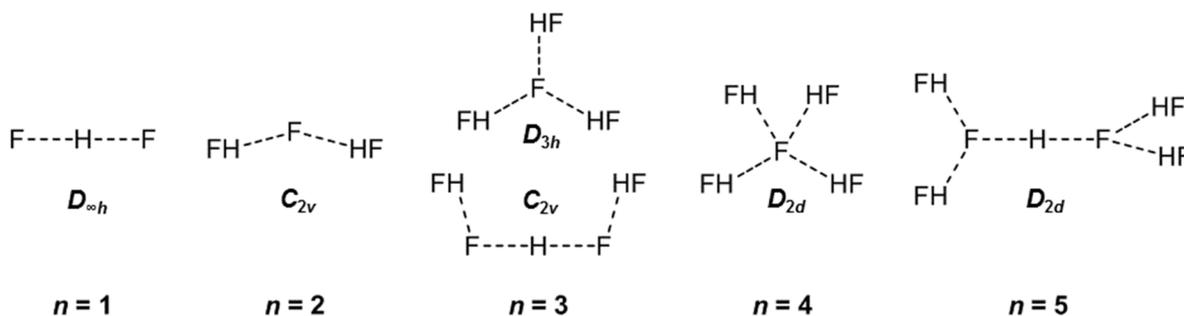


Abbildung 4. Strukturbeispiele für Hydrogenfluoridanionen des Typs $[\text{F}(\text{HF})_n]^-$.

Neben Bozorth^[83] und Rinne *et al.*,^[84] die 1923 die ersten Strukturen von $\text{K}[\text{F}(\text{HF})]$ bzw. $\text{Na}[\text{F}(\text{HF})]$ anhand von Einkristallen röntgenografisch ermittelten, konnte auch die Bildung höherer Aggregate des Typs $[\text{F}(\text{HF})_n]^-$ ($n = 2 - 5, 7$)^[85-92] von verschiedenen Arbeitsgruppen gezeigt werden, die interessante Struktur motive ausbilden und von denen einige Vertreter in Abbildung 4 dargestellt sind. Des Weiteren konnten auch Festkörperstrukturen für die Aggregatreihen $[\text{Cl}(\text{HCl})_n]^-$ ($n = 1, 2, 4, 5$)^[93-99] und $[\text{Br}(\text{HBr})_n]^-$ ($n = 1, 2$)^[98-100] erhalten werden, während die Hydrogeniodide bislang nicht kristallisiert werden konnten. Die Salze der Hydrogendifluoride und Dihydrogentrifluoride sind im Gegensatz zu den schwereren Halogeniden erstaunlich stabil und setzen kein Fluorwasserstoff bei Kontakt mit Lewis-basischen Lösungsmitteln frei, sie werden auch aus wässrigen HF-Lösungen kristallisiert.

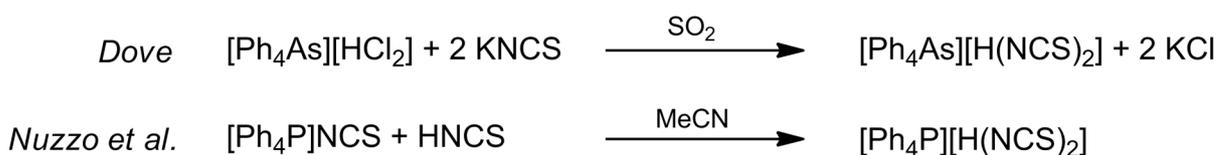


Schema 1. Gleichgewichtsreaktionen beim Lösen von Hydrogen(pseudo)halogenidsalzen in Lewis-basischen Lösungsmitteln.^[101]

Die Salze der schwereren Halogene sind jedoch weitaus weniger stabil, wenn sie Lösungsmitteln ausgesetzt werden, und stehen mit dem protonierten LM (**A**) bzw. mit dem LM-Säure-Addukt (**B**) nach Schema 1 im Gleichgewicht. Das Gleichgewicht liegt für höhere Cluster der Fluoride ($n > 2$) sowie für die schweren Halogenide und Pseudohalogenide weit auf der rechten Seite und wird maßgeblich von der $H \cdots X$ -Bindungsstärke und der Basizität des Lösungsmittels beeinflusst.^[101] Da die Säurestärke innerhalb der Gruppe von oben nach unten zunimmt und die Bindungsenergien der $H \cdots X$ -Brücke abnehmen (*vide infra*), nimmt auch die Stabilität der Anionen ab. Folglich ist auch die Analyse mittels NMR-Spektroskopie aufgrund des sich umgehend ausbildenden Gleichgewichts problematisch, was anhand breiter Signale erkennbar ist. Ein weiteres Beispiel ist die IL $[HMIm][Br(HBr)]$ ($HMIm = 1\text{-Hexyl-3-methylimidazolium}$), die so instabil ist, dass sie $HBr_{(g)}$ freisetzt, wenn das Lagerungsgefäß nicht verschlossen ist.^[102] Dieses Phänomen wurde auch bei einigen Chloriden und den Iodiden beobachtet.^[71]

Gegenstand zahlreicher Untersuchungen waren vor allem die Bindungsenergien der Wasserstoffbrücken, die anfangs nur sehr ungenau durch Born-Haber-ähnliche Kreisprozesse aus Reaktionswärme und Gitterenergie berechnet wurden.^[74,103] McMahon und Larson sowie Caldwell und Kebarle konnten die Bildungsenthalpien (auch für mehrstufige Anlagerungen) erstmals direkt durch Ionengleichgewichte aus massenspektrometrischen Untersuchungen in der Gasphase ermitteln ($\Delta_1 H^\circ_{298}[X(HX)]^-$: F (-38.6), Cl (-23.5), Br (-20.9), I (-17.0 kcal/mol)).^[104,105]

Über die Reaktivität dieser Anionen ist bislang nur wenig bekannt, ein Einsatz als wasserfreie Säurequellen ist jedoch denkbar, wie Dove 1965 eindrucksvoll anhand der Synthese von Hydrogendithiocyanat zeigte. Er synthetisierte $[Ph_4As][H(NCS)_2]$ in Form von pinken Kristallen, ausgehend von $[Ph_4As][HCl_2]$ und zwei Äquivalenten Kaliumthiocyanat in SO_2 (Schema 2).^[106]



Schema 2. Synthese von Hydrogen-di(iso)thiocyanaten.^[106,107]

Nuzzo *et al.* zeigten erstmals die gewinkelte Struktur des Anions in $[Ph_4P][H(NCS)_2]$ mittels Einkristalldiffraktometrie und schätzten die H-Brücken-Bindungsenergie durch

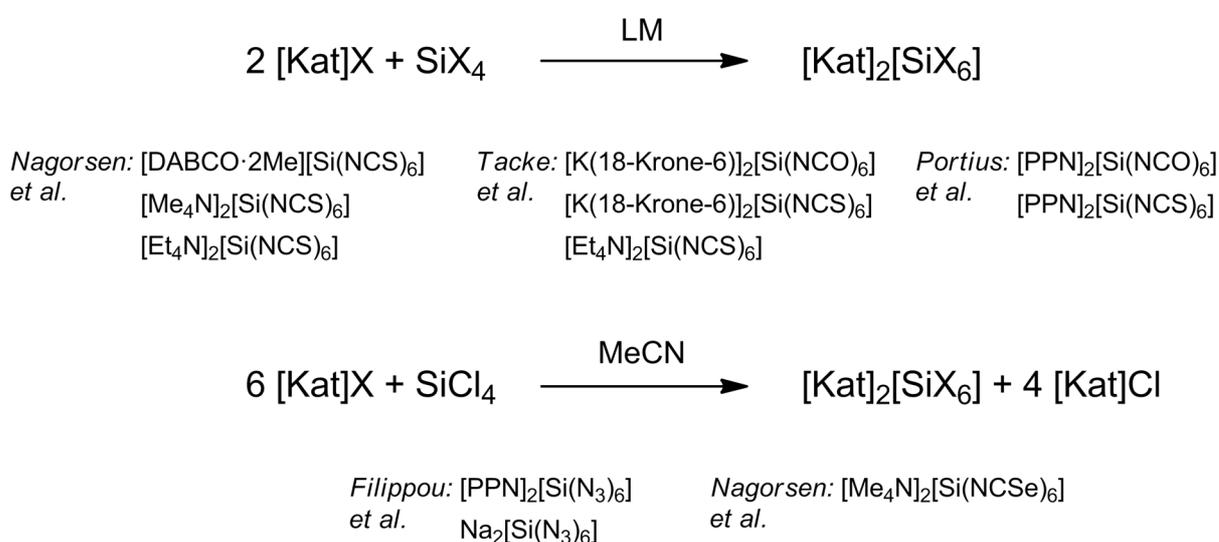
quantenchemische Rechnungen auf 25.1 kcal/mol.^[107] Schulz *et al.* fanden eine alternative Synthesevariante aus *in situ* gebildetem HNCS über Me₃Si–NCS und MeOH.^[108] 1999 synthetisierten Dehnicke und Mitarbeiter ein Salz mit dem binären Hydrogendiazid-Anion, indem sie HN₃ ebenfalls wie Schulz *et al.* erzeugten und auf [Ph₄P]N₃ einwirken ließen. [Ph₄P][H(N₃)₂] wurde in Form eines, unter Schutzgas und unter Normalbedingungen stabilen, kristallinen Feststoffes erhalten, welches laut Röntgenstrukturanalyse ein stark gewinkeltes Anion aufweist.^[109]

Salthouse und Waddington berichteten 1977 von der Umsetzung von [nPr₄N]CN mit einem Überschuss an HCN, durch welchen sie einen viskosen braunen Rückstand erhielten, nachdem sie die überschüssigen Äquivalente im Vakuum entfernten.^[110] Die Elementaranalyse ergab eine Zusammensetzung von [nPr₄N]CN·0.9 HCN und die IR-Analyse zeigte eine breite und verschobene Bande für die antisymmetrische CN-Streckschwingung bei 2060 cm⁻¹, wie sie für [CN(HCN)]⁻ zu erwarten wäre. Die Autoren konnten auch [Cl(HCN)]⁻ und [Br(HCN)]⁻ sowie die deuterierten Verbindungen mittels IR-Spektroskopie untersuchen und verwiesen auf eine lineare Struktur aller Moleküle; eine strukturelle Analyse an Einkristallen konnten sie jedoch nicht vornehmen. Anionische [CN(HCN)_n]⁻-Cluster (n = 1 – 7) konnten in der Gas-Phase mit gepulsten Hochdruckmassenspektrometern untersucht werden, in dem jeder Anlagerungsschritt exotherm erfolgte ($\Delta_n H^\circ_{298}$ abnehmend für n = 1 → 7). Durch *ab initio* HF-Rechnungen an [CN(HCN)₃]⁻-Anionen zeigten sie, dass die Änderungen der Winkel, Diederwinkel und Protonenwanderungen mit geringen Energieeinträgen verbunden sind, und schlussfolgerten, dass die Solvate eine sehr flache Energiepotentialoberfläche aufweisen.^[79]

2.4 Pseudohalogenidosilikate

1980 berichtete Brownstein erstmals von pseudohalogenidhaltigen Silikatanionen des Typs [SiF₄X]⁻ durch Reaktion von SiF₄ mit [Me₄N]X (X = CN, N₃). Die Verbindungen wurden ausschließlich mit ¹⁹F-NMR-Spektroskopie charakterisiert, aber eine genaue Zuordnung bezüglich der Stereoisomerie konnte aufgrund von Berry-Pseudorotation nicht erfolgen. Selbst bei einem Überschuss der Ammoniumsalze konnte keine weitere Addition der Pseudohalogenide an das formal Lewis-saure Siliziumatom zu einem Dianion beobachtet werden.^[111] Später konnten Dixon *et al.* das [nBu₄N][Me₃Si(CN)₂] durch Reaktion des Ammoniumcyanids mit Me₃Si–CN synthetisieren und der trigonal-bipyramidale Aufbau schwingungsspektroskopisch nachgewiesen werden.^[112] Für Cyanosilylierungsreaktionen von

Aldehyden und Ketonen konnten pentavalente Silikate wie $[\text{Me}_3\text{SiCl}(\text{CN})]^-$,^[113,114] $[\text{Me}_3\text{Si}(\text{CN})_2]^-$ ^[113,115-119] und $[\text{Me}_3\text{Si}(\text{CN})\text{X}]^-$ ($\text{X} = \text{CN}, \text{N}_3, \text{SCN}$),^[118] die *in situ* generiert wurden, verantwortlich gemacht werden. DeShong und Mitarbeiter berichteten 1998, dass *in situ* gebildete $[\text{Me}_3\text{SiFX}]^-$ -Anionen ($\text{X} = \text{CN}, \text{N}_3$) stark nukleophile Pseudohalogenidquellen für $\text{S}_{\text{N}}2$ -artige Reaktionen sind.^[120] Darüber hinaus sind pentavalente cyanidhaltige Spirosilikate mit bidentaten Liganden bekannt.^[112,121] Interessanter Weise gab es keine Beispiele zu Verbindungen mit $[\text{Si}(\text{CN})_6]^{2-}$ -Dianionen, obwohl die Salze der entsprechenden Hexapseudohalogenidosilikate wie die des Azids,^[122,123] Isocyanats,^[124,125] Isothiocyanats^[125-127] und Isoselenocyanats^[49] schon seit Langem bekannt waren.



Schema 3. Synthese von Hexapseudohalogenidosilikaten. Oben: Nukleophile Addition. Unten: Substitutionsreaktion durch Salzfallung.^[49,122-127] (DABCO·2Me = 1,4-Dimethyl-1,4-diazoniabicyclo-[2.2.2]octan)

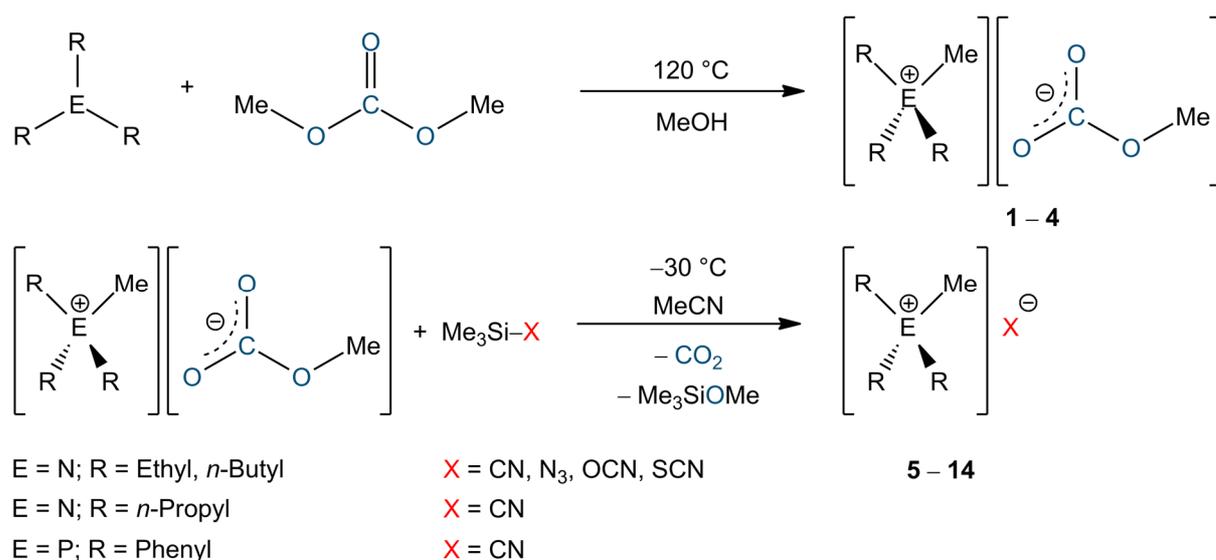
Die Synthese dieser Anionen erfolgte entweder durch Additionsreaktionen von Tetrapseudohalogenidosilanen mit Salzen desselben Pseudohalogenids oder durch Substitutionsreaktionen, ausgehend von Tetrachlorsilan und dem entsprechenden Salz des Pseudohalogenids durch Fällung eines Chloridsalzes (Schema 3). Die röntgenografischen Strukturanalysen der Silikate ergaben, dass sich schwach verzerrte Oktaeder bilden und eine Koordination an das zentrale Siliziumatom in allen Fällen über den Stickstoff der Liganden erfolgt. 1984 konnten Fehlhammer *et al.* durch eine Substitutionsreaktion von SiCl_4 mit $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]$ das $\{\text{Si}[\text{NCCr}(\text{CO})_5]_6\}^{2-}$ -Dianion, welches ein $\text{Si}(\text{NC})_6$ -Gerüst aufweist, synthetisieren.^[128] Es konnte mit Hilfe von IR-, Raman- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie charakterisiert werden.

Anmerkung: Die 2019 von Portius *et al.*^[129] vorgestellte Arbeit, die unter anderem auch die Synthese und Eigenschaften eines Hexacyanidosilikats beschreibt, wurde nahezu zeitgleich zu der von uns veröffentlichten und in dieser Dissertation zusammengefassten Publikation (Kapitel 3.2 bzw. Kapitel 6.2) veröffentlicht. Die Synthese, ausgehend von SiCl_4 und einem Überschuss an $[\text{PPN}]\text{CN}$, führt zunächst zu gemischten Chlorido(cyanido)silikaten, die erst isoliert und dann erneut mit $[\text{PPN}]\text{CN}$ umgesetzt werden müssen. Röntgenografische Untersuchungen zeigten jedoch immer noch eine, mit sehr geringer Wahrscheinlichkeit auftretende, Fehlbesetzung der CN-Ligandenpositionen mit Chlorid. Das wiederum bedeutet, dass es mit dieser Methode nicht möglich ist, reines Hexacyanidosilikat zu generieren.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Pseudohalogenide – Synthese und Reaktivität gegenüber Lewis-Säuren

Das Hauptaugenmerk der anfänglichen Untersuchungen lag in der Synthese von pseudohalogenidhaltigen ILs. Diese sollten, wenn möglich, durch ein metallsalzfreies Syntheseprotokoll – aus in Kapitel 2.1 genannten Gründen – hergestellt werden.



Schema 4. Oben: Solvothermalsynthese von Tetraalkylammonium- und Triphenylmethylphosphonium-methylcarbonaten. Unten: Nukleophile Desilylierung des Pseudohalogen-trimethylsilans durch das Methylcarbonatanion und Bildung des Pseudohalogenidsalzes.

Ammonium- und Phosphoniumsalze mit Methylcarbonatanionen des Typs $[\text{R}_3\text{MeE}][\text{CO}_3\text{Me}]$ (E = N: R = Ethyl, *n*-Propyl, *n*-Butyl (**1 – 3**); E = P: R = Ph (**4**)) wurden durch solvothermale Reaktion im Autoklaven nach geänderten literaturbekannten Vorschriften hergestellt (Schema 4, oben).^[130–132] Im folgenden modifizierten Syntheseschritt, der ursprünglich von Sundermeyer und Mitarbeitern entwickelt wurde, führte eine methylcarbonat-induzierte nukleophile Desilylierung von Pseudohalogen-trimethylsilanen, $\text{Me}_3\text{Si}-\text{X}$ (X = CN,

N₃, OCN, SCN), zur Bildung der Ammonium- und Phosphoniumpseudohalogenide (**5** – **14**; Schema 4, unten).^[131] Nach der Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum konnten die teilweise neuen und unbekanntenen Salze in hoher Reinheit und in nahezu quantitativen Ausbeuten isoliert werden (Tabelle 1). Definitionsgemäß handelt es sich bei den methylcarbonathaltigen Ausgangsstoffen und allen [nBuMeN]⁺-Salzen um ILs, deren Schmelzpunkte ebenfalls Tabelle 1 zu entnehmen sind.

Tabelle 1. Synthetisierte Verbindungen mit Ausbeute sowie Schmelz- und Zersetzungstemperaturen (Heizrate 5 K·min⁻¹).

#	Verbindung	Ausbeute [%]	T _{Smp.} [°C]	T _{Zer.} [°C]	IL
1	[Et ₃ MeN][CO ₃ Me]	47	60	180	Ja
2	[nPr ₃ MeN][CO ₃ Me]	47	70	180	Ja
3	[nBu ₃ MeN][CO ₃ Me]	71	45	190	Ja
4	[Ph ₃ MeP][CO ₃ Me]	87	174	245	Nein
5	[Et ₃ MeN]CN	91	–	234 (220) ^[133]	Nein
6	[Et ₃ MeN]N ₃	90	–	254	Nein
7	[Et ₃ MeN]OCN	97	–	240	Nein
8	[Et ₃ MeN]SCN	90	213	221	Nein
9	[nPr ₃ MeN]CN	95	–	216	Nein
10	[nBu ₃ MeN]CN	97	100 (81) ^[133]	179	Ja
11	[nBu ₃ MeN]N ₃	99	57	190	Ja
12	[nBu ₃ MeN]OCN	97	56	208	Ja
13	[nBu ₃ MeN]SCN	97	100 (101) ^[134]	207	Ja
14	[Ph ₃ MeP]CN	84	196	215	Nein
15	[nBu ₃ MeN][O ₂ P(OMe) ₂]	87	66 (66) ^[135]	185 (240) ^[135]	Ja
16	[nBu ₃ MeN][B(OMe) ₃ (CN)]	>99%	–51	70	Ja

Im Anschluss wurden die Lewis-Aciditäten von Trimethylphosphat OP(OMe)₃ sowie Triphenylphosphat OP(OPh)₃ und Borsäuretrimethylester B(OMe)₃ gegenüber den reinen ILs **10** – **13** untersucht. Dabei lag der Fokus auf der Synthese neuer, labiler Anionen des Typs [OP(OR)₃X]⁻ (R = Me, Ph) (Schema 5, Route A) oder [B(OMe)₃X]⁻ (Schema 6) durch Addition des Pseudohalogenids.

Ausgangsverbindungen, was durch Temperatureinwirkung beschleunigt wird und durch $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - bzw. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und Raman-Spektroskopie eindeutig erkennbar ist. Ein polares Lösungsmittel wie Acetonitril schwächt die B–C-Bindung, sichtbar durch eine starke Tieffeldverschiebung des Borat- bzw. Cyanidsignals im NMR-Spektrum ($\delta[^{11}\text{B}] = 5.9$ und $\delta[^{13}\text{C}] = 150.3$ ppm in CD_3CN).

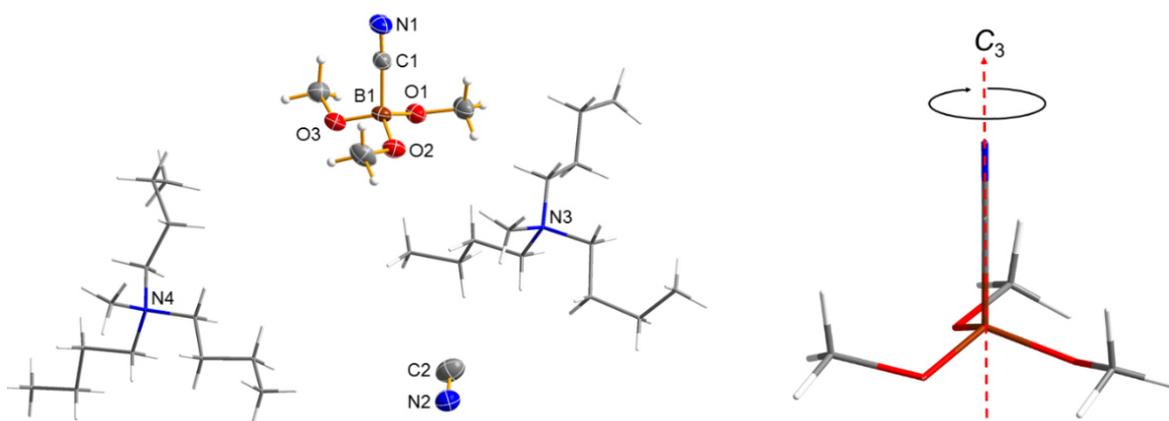


Abbildung 5. Molekülstruktur (ORTEP-Darstellung für die Anionen, Stabmodell für das Kation) von unabhängigen Ionenpaaren im Kristall von **17** (links) und Symmetriebetrachtung des $[\text{B}(\text{OMe})_3(\text{CN})]^-$ -Anions (rechts). Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit bei 173 K.

Beim Abkühlen von **16** auf Raumtemperatur konnten farblose Kristalle isoliert und röntgenografisch als das Doppelsalz $[\text{nBu}_3\text{MeN}]_2\{[\text{B}(\text{OMe})_3(\text{CN})](\text{CN})\}$ (**17**) identifiziert werden (Abbildung 5, links). Das Boratanion, in welchem das Boratom nur leicht verzerrt tetraedrisch umgeben ist, weist nahezu lokale C_3 -Symmetrie auf (Abbildung 5, rechts).

Durch lösungsmittelfreie Reaktion von **16** mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{E}$ ($\text{E} = \text{N}, \text{P}$) sollten durch Me_3SiOMe -Eliminierungsreaktionen neue cyanidhaltige Anionen mit Bor-Elementbindungen aufgebaut werden. Dieses Vorhaben blieb jedoch erfolglos, da die Edukte bei Raumtemperatur nicht reagieren oder bei Temperaturerhöhung eine undefinierte Zersetzung beobachtet wurde.

Massenspektrometrische Untersuchungen der Pseudohalogenidsalze (**5** – **13**) mittels (ESI-TOF)-MS zeigten die Bildung von einfach geladenen Ionenpaaren des Typs $[\text{Kat}_2\text{X}]^+$ und $[\text{KatX}_2]^-$ in der Gasphase. Ausgenommen davon sind **5**, bei welchem ausschließlich ein höheres kationisches Aggregat in Form von $\{[\text{Et}_3\text{MeN}]_5(\text{CN})_4\}^+$ und **9**, bei dem kein anionisches Aggregat beobachtet wurde.

zugänglich (Schema 7, oben). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experimente zeigen, dass sich in der Lösung eine hochdynamische Mischung aus $[\text{SiF}_6]^{2-}$ und $[\text{SiF}_5]^-$ befindet.

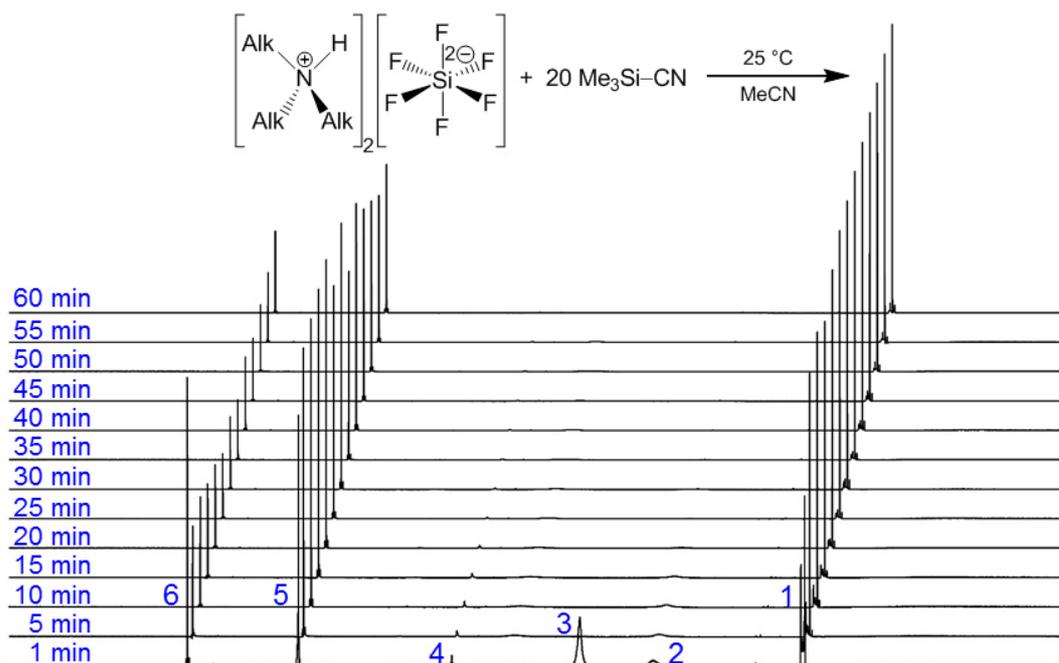


Abbildung 6. Zeitaufgelöste Reaktionsverfolgung durch $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie. (Zahlencode 1: $\text{Me}_3\text{Si}-\text{F}$ -157 ppm, 2: $[\text{SiF}_5]^-$ -136 ppm, 3: $[\text{SiF}_6]^{2-}$ -127 ppm, 4: $[\text{SiF}_3(\text{CN})_3]^{2-}$ -109 ppm, 5: $[\text{SiF}_2(\text{CN})_4]^{2-}$ -89 ppm und 6: $[\text{SiF}(\text{CN})_5]^{2-}$ -75 ppm).

Durch Reaktionsverfolgung mittels $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie in Acetonitril wurde bei Raumtemperatur der F^-/CN^- -Austausch der Fluoridosilikate mit Cyanotrimethylsilan $\text{Me}_3\text{Si}-\text{CN}$ untersucht (Abbildung 6). Ein Austausch zu $[\text{SiF}(\text{CN})_5]^{2-}$ war selbst nach einer Stunde noch nicht abgeschlossen. Einen klaren Vorteil zeigte hier die lösungsmittelfreie Variante, bei welcher nach einer Stunde die Umsetzung zu $[\text{SiF}(\text{CN})_5]^{2-}$ abgeschlossen war und keine geringeren Substitutionsstufen mehr beobachtet werden konnten. Mittels $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie konnten nach dieser Zeit bereits Spuren von $[\text{Si}(\text{CN})_6]^{2-}$ beobachtet werden.

Daher wurden die Fluoridosilikate ohne Lösungsmittel in zwanzig Äquivalenten $\text{Me}_3\text{Si}-\text{CN}$ suspendiert. Bei Raumtemperatur sind die Salze **20** und **21** mit dem $[\text{SiF}(\text{CN})_5]^{2-}$ -Dianion ($\delta[^{13}\text{C}] = 140$ und 142 ppm mit $^1J(\text{C}_{ax}\text{F}) = 37$ bzw. $^1J(\text{C}_{eq}\text{F}) = 50$ Hz; $\delta[^{19}\text{F}] = -75$ ppm; $\delta[^{29}\text{Si}(\text{IG})] = -273$ ppm mit $^1J(\text{SiF}) = 187$ Hz) in moderaten Ausbeuten von 50 – 60 % zugänglich, während eine Temperaturerhöhung auf $100\text{ }^\circ\text{C}$ für eine Stunde zur Bildung der Verbindungen **22** – **24** mit $[\text{Si}(\text{CN})_6]^{2-}$ -Anionen ($\delta[^{13}\text{C}] = 140$ und $\delta[^{29}\text{Si}(\text{IG})] = -307$ ppm) in guten Ausbeuten (60 – 90 %) führt (Schema 7, unten). Obwohl DFT-Rechnungen in der Gas-Phase zeigen, dass die $\Delta_R G^\circ_{298}$ -Werte der letzten beiden Substitutionsschritte endergonisch sind

(+1.56 und +3.51 kcal/mol), können die $[\text{SiF}(\text{CN})_5]^{2-}$ - und die homoleptischen $[\text{Si}(\text{CN})_6]^{2-}$ -Dianionen durch die Beeinflussung des Reaktionsgleichgewichts – wie Erhöhung der Temperatur, ein Überschuss an $\text{Me}_3\text{Si-CN}$ und dem Entfernen von gebildeten $\text{Me}_3\text{Si-F}$ ($T_{\text{Sdp.}} = 15.8\text{ °C}$)^[140] während der Reaktion – dennoch synthetisiert werden. Wie vorhergehende Untersuchungen zeigten, sind auch die Hexacyanidosilikate durch den Einsatz katalytischer Mengen (5 – 10 mol%) der Lewis-Säure GaCl_3 in kürzerer Reaktionszeit zugänglich.^[137,141]

Das Hexacyanidosilikat ist im wässrigen Milieu und in schwach konzentrierten Säuren wie 0.1 M HCl stabil, selbst nach drei Tagen können nur Spuren von HCN detektiert werden. In konzentrierten Säuren (12 M HCl) und bei erhöhten Temperaturen zersetzt sich das Anion schnell unter HCN-Entwicklung, was durch Gas-Phasen-IR-Untersuchungen einer thermisch zersetzten Probe von **23** bestätigt wurde. Mittels (ESI-TOF)-MS konnten in der Gas-Phase ausschließlich einfach negativ geladene $[\text{Si}(\text{CN})_3]^-$, $[\text{SiF}(\text{CN})_4]^-$ - bzw. $[\text{Si}(\text{CN})_5]^-$ -Anionen detektiert werden.

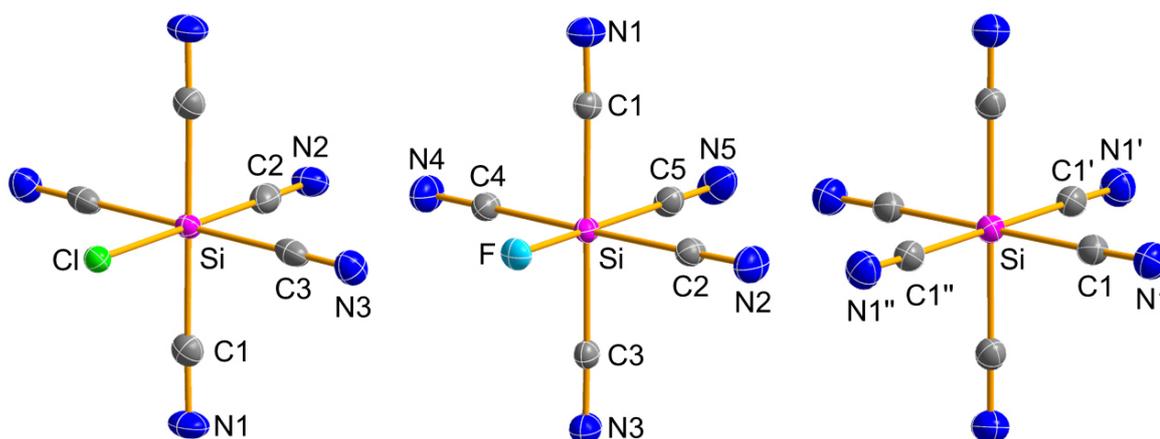
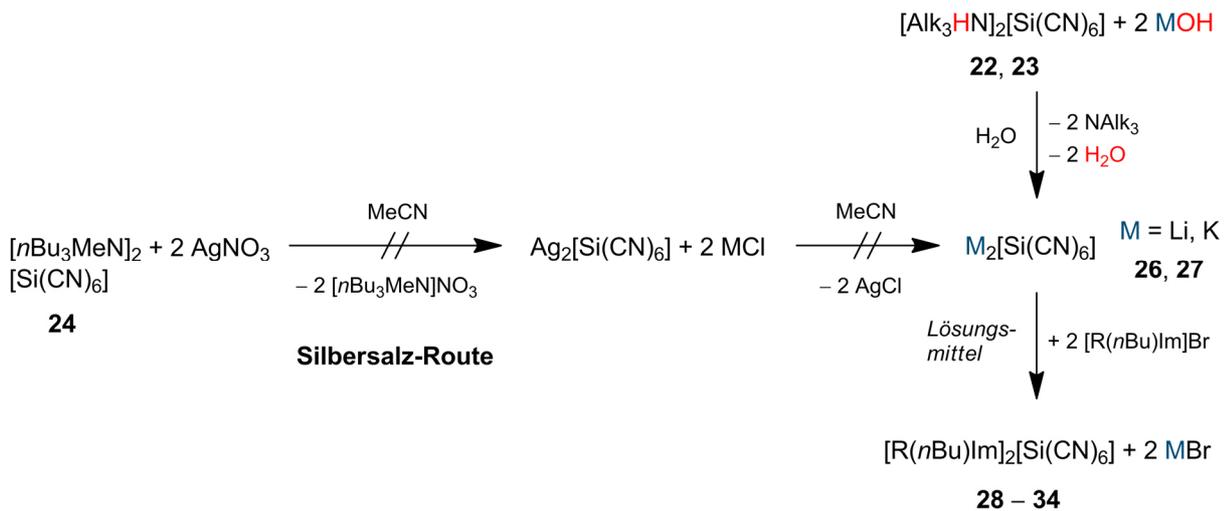


Abbildung 7. ORTEP-Darstellung der nur schwach verzerrten, oktaedrischen $[\text{SiCl}_{0.78}(\text{CN})_{5.22}]^{2-}$, $[\text{SiF}(\text{CN})_5]^{2-}$ - und $[\text{Si}(\text{CN})_6]^{2-}$ -Dianionen im Kristall von Verbindung **19** (links), **20** (mittig) und **24** (rechts). Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit bei 173 K.

Aus konzentrierten Acetonitrillösungen konnten alle Verbindungen in Form von Einkristallen gewonnen werden. Die röntgenografische Strukturaufklärung (Abbildung 7) zeigt eindeutig die Bildung von nahezu C_{4v} symmetrischen $[\text{SiX}(\text{CN})_5]^{2-}$ ($X = \text{Cl}, \text{F}$) und fast idealen oktaedrischen $[\text{Si}(\text{CN})_6]^{2-}$ -Dianionen. Die C–Si–X-Bindungswinkel ($X = \text{C}, \text{Cl}, \text{F}$) weichen bei allen Verbindungen nur geringfügig von der idealen Struktur mit 90 bzw. 180° ab. Die Si–X-Bindungen für $X = \text{C}, \text{Cl}$ liegen im erwarteten Bereich der Summe der Kovalenzradien einer Einfachbindung, während die Si–F-Einfachbindungen mit 1.68(1) Å etwas kürzer sind (cf. $\sum r_{\text{kov.}}(\text{Si-F}) = 1.80\text{ Å}$).^[142]



Schema 8. Synthesewege (links: Silbersalz-Route; rechts: Neutralisationsreaktion) zur Herstellung von Metallhexacyanidosilikaten und nachgeschalteter Salzmetathese für die Synthese von funktionalisierten Imidazoliumsilikaten.

Ausgehend von **24** und Silbernitrat sollten neue Metallhexacyanidosilikate durch eine Silbersalzfällung synthetisiert werden (Schema 8, Silbersalz-Route). Nach der Zugabe des Silbernitrats kommt es jedoch zur partiellen Zersetzung des Anions unter Bildung von Silbercyanid sowie Ag–CN-Aggregaten, die durch Komplexbildner wie Triphenylphosphan z.B. als $\{[\text{Ag}(\text{PPh})_3]_2(\text{CN})\}[\text{Ag}(\text{CN})_2] \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN}$ (**25**; Abbildung 8) isoliert werden können.

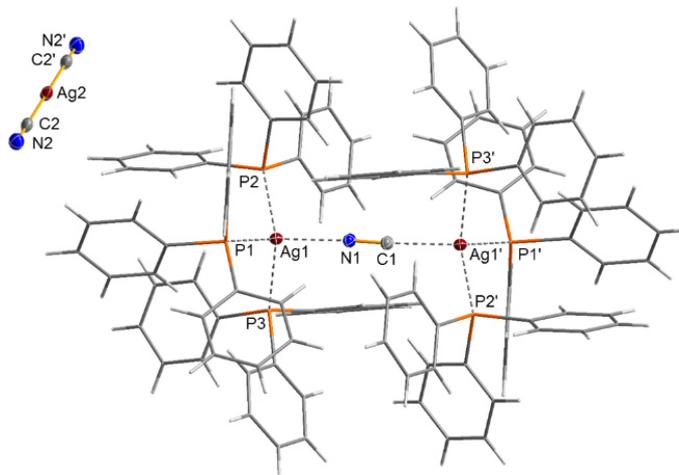


Abbildung 8. Darstellung eines Ausschnitts der zentrosymmetrischen Struktur von **25** im Kristall. Thermische Ellipsoide besitzen eine Wahrscheinlichkeit von 50 % bei 173 K.

Alternativ konnten die Ammoniumkationen der Verbindungen **22** oder **23** durch Neutralisationsreaktionen mit Metallbasen MOH (M = Li, K) zu den entsprechenden Aminen und Wasser abgebaut werden, wodurch $\text{Li}_2[\text{Si}(\text{CN})_6] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ **26** und $\text{K}_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ **27** in guten

Ausbeuten von 68 bzw. 90 % synthetisiert und aus konzentrierter Lösung kristallisiert wurden (Schema 8, rechts).

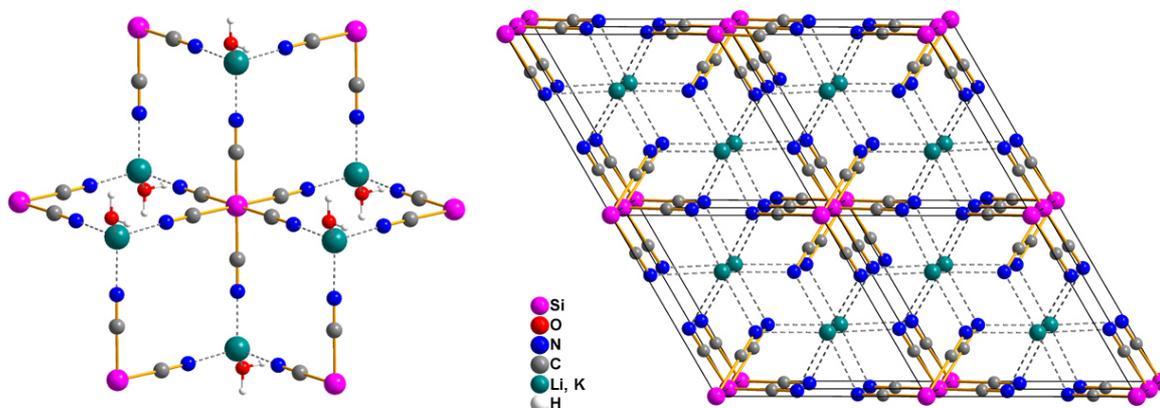


Abbildung 9. Ball- und Stab-Darstellung eines Ausschnitts der Molekülstruktur in den Kristallen von **26** (links) und **27** (rechts). Blickrichtung in beiden Verbindungen ist entlang der *c*-Achse.

Die Einkristallstrukturanalyse zeigt in beiden Fällen, dass die Cyanidliganden des Anions an die Lewis-sauren Metallzentren koordinieren und so dreidimensionale Koordinationspolymere aufgespannt werden (Abbildung 9). Die Lithiumkationen sind dabei verzerrt tetraedrisch von je drei Cyanidliganden und einem H₂O-Molekül koordiniert, während ein Hexacyanidosilikat an sechs verschiedenen Li⁺-Ionen bindet. Die so gebildeten, planaren 12-gliedrigen Li₂Si₂(CN)₄-Ringe sind über die Kanten oder Ecken miteinander verknüpft. Die Li⋯N-Donor-Akzeptorbindung mit $d(\text{Li}\cdots\text{N}) = 2.040(2) \text{ \AA}$ ist, verglichen mit der in LiCN mit $d(\text{Li}\cdots\text{N}) = 2.06 \text{ \AA}$, von ähnlicher Stärke (KZ beide 4).^[143] Das Kaliumsalz **25** kristallisiert isotypisch. Die verzerrt oktaedrisch umgebenen Kaliumkationen koordinieren an sechs CN-Liganden von verschiedenen [Si(CN)₆]²⁻-Dianionen, während ein Hexacyanidosilikat an zwölf verschiedenen K⁺-Ionen bindet. Die Molekülstruktur zeichnet sich durch die Bildung von planaren 4-gliedrigen K₂N₂- und 12-gliedrige K₂Si₂(CN)₄-Ringen in Sesselkonformation aus. Die K⋯N-Donor-Akzeptorbindung mit $d(\text{K}\cdots\text{N}) = 2.836(1) \text{ \AA}$ ist, verglichen mit dem Abstand in KCN mit $d(\text{K}\cdots\text{N}) = 3.00 \text{ \AA}$,^[144] etwas verkürzt (KZ beide 6).

Um die Reaktivität der Hexacyanidosilikate gegenüber Lewis-Säuren zu untersuchen, wurden Salze benötigt, die sich in nicht-Lewis-basischen Lösungsmitteln lösen. Ausgehend von **27**, sind durch Salzmetathesereaktionen mit funktionalisierten Imidazoliumbromiden (*TAAILs*)^[145–147] die Hexacyanidosilikate des Typs [R(*n*Bu)Im]₂[Si(CN)₆] (R = Me **28**, 2-MePh **29**, 4-MePh **30**, 2,4,6-MePh = Mes **31**, 2-MeOPh **32**, 2,4-FPh **33**, 4-BrPh **34**) zugänglich (Schema 8). Nach dem Abfiltrieren des KBr-Niederschlags konnten alle Verbindungen, außer

28, in kristalliner Form aus einer konzentrierten Lösung isoliert und in moderaten bis guten Ausbeuten von 43 – 80 % gewonnen werden. Die Imidazoliumsalze zersetzen sich bei erhöhten Temperaturen undefiniert ohne Schmelzpunkt, mit Ausnahme der IL **28** ($T_{\text{Smp.}} = 72\text{ °C}$).

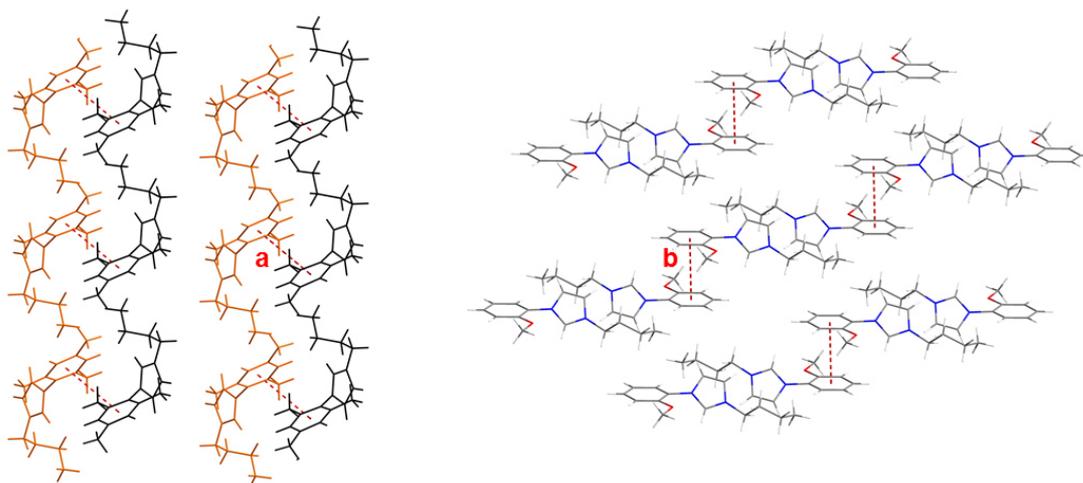


Abbildung 10. Ausschnitt der Molekülstruktur von Verbindung **31** (links) und **32** (rechts) entlang der *a*-Achse im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Anionen nicht abgebildet.

In den Molekülstrukturen im Kristall von **29**, **30** und **34** werden keine signifikanten interionischen Wechselwirkungen beobachtet, weshalb keine Koordinationspolymere gebildet werden. In **31** nehmen die Phenylringe durch π - π -Stapel-Effekte eine parallelverschobene Position zueinander ein (**a**), wodurch ein wellenförmiges Muster entsteht (Abbildung 10, links). In Verbindung **32** resultiert aus einer Sandwich-Konformation (**b**) eine stufenförmige Anordnung der Kationen (Abbildung 10, rechts).

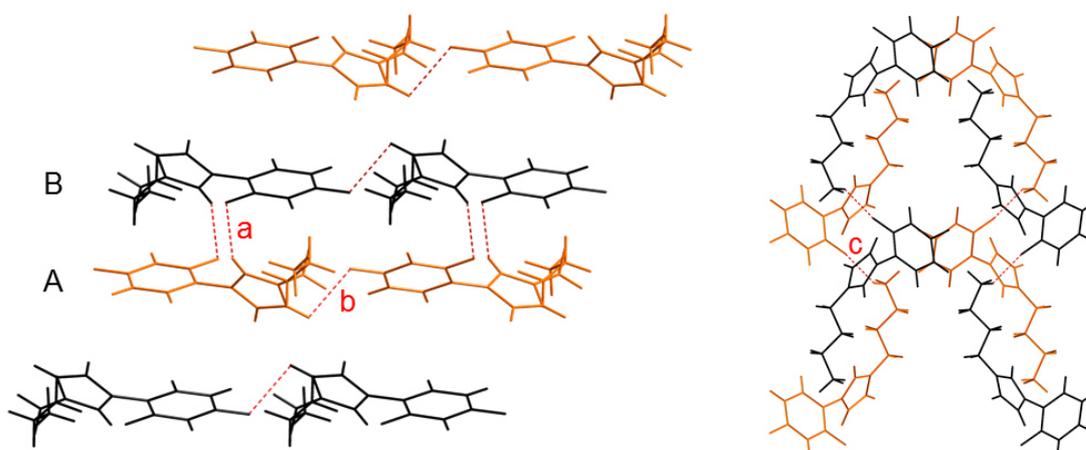
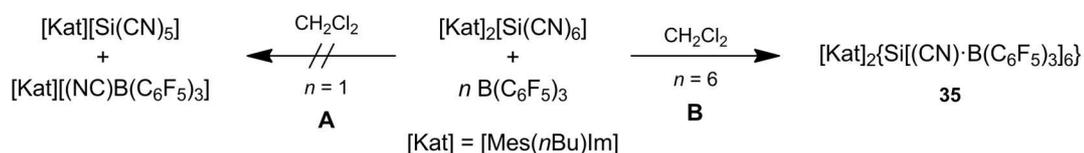


Abbildung 11. Ausschnitt der Molekülstruktur von Verbindung **33** entlang der *b*-Achse (links) und *a*-Achse (rechts). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Anionen nicht abgebildet.

Die Molekülstruktur von **33** zeichnet sich durch ein **ABAB**-Schichtsystem entlang der *b*-Achse aus, welches durch intermolekulare C–H···F-Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert wird (Abbildung 11).



Schema 9. Route **A**: Nicht erfolgte Reaktion zu Salzen mit Pentacyanidosilikatanionen. Route **B**: Synthese eines vollständig funktionalisierten Boran-Hexacyanidosilikat-Adduktanions.

Zu Beginn war nicht ersichtlich, ob die Reaktion mit einer starken Lewis-Säure wie Tris(pentafluorophenyl)boran, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, durch Abstraktion eines Cyanid-Liganden zu Salzen mit Pentacyanidosilikatanionen führen könnte (Schema 9, Route **A**). Ausgehend von **31** in Dichlormethan wurden durch $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie jedoch verschieden substituierte Adduktanionen beobachtet, wenn ein Äquivalent des Borans verwendet wird. Wurden sechs Äquivalente $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ eingesetzt, bildeten sich innerhalb kurzer Zeit unlösliche, farblose Kristalle, die als $[\text{Mes}(n\text{Bu})\text{Im}]_2\{\text{Si}[(\text{CN})\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_6\} \cdot 6 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**35** · 6 CH_2Cl_2 ; Schema 9, Route **B**) mittels Einkristalldiffraktometrie identifiziert wurden (Abbildung 12). Das sphärische Anion besitzt eine räumliche Ausdehnung von etwa 2.77 nm^3 .^[148]

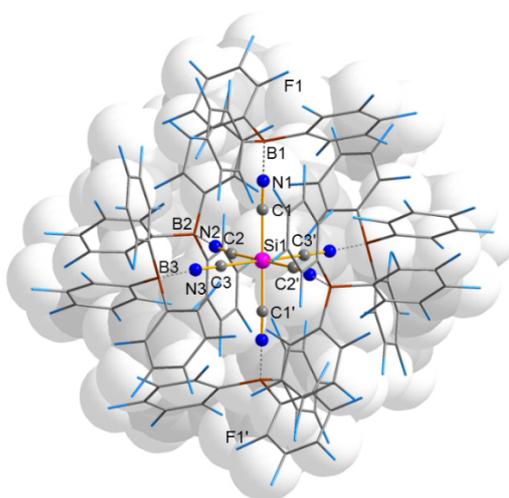
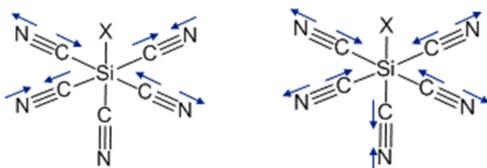
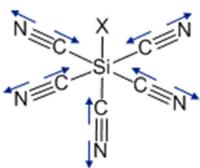
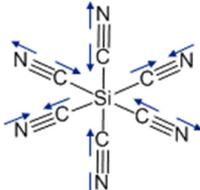
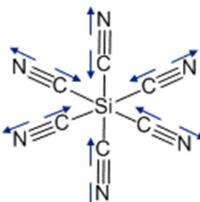


Abbildung 12. Molekülstruktur des Adduktanions von **35** · 6 CH_2Cl_2 im Kristall als Superposition mit Kalottenmodell zur Verdeutlichung der räumlichen Ausdehnung.

TGA/DSC-Messungen zeigen, dass co-kristallisiertes Dichlormethan bis $200 \text{ }^\circ\text{C}$ entfernt werden kann, ohne die Verbindung zu zersetzen. Solvatfreies **35** kann auch durch Trocknen im

Vakuum bei 100 °C erhalten werden. In Lewis-basischen Lösungsmitteln wie Acetonitril kommt es zur Spaltung der N–B-Donor-Akzeptorbindungen und zur Abstraktion von wenigstens einem CN-Liganden, wodurch $\text{MeCN-B(C}_6\text{F}_5)_3$ und $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}-(\mu\text{-CN})\text{-B(C}_6\text{F}_5)_3]^-$ entstehen. Aufgrund der schlechten Löslichkeit in CD_2Cl_2 konnten keine ^{13}C - und ^{29}Si -Signale des Si(CN)_6 -Gerüsts beobachtet werden. Die breite Resonanz im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei -10 ppm ($\Delta\nu = 1060$ Hz) ist zum einen auf die ^{14}N - ^{11}B -Kopplung zurückzuführen und deutet außerdem auf eine langsame Rotationsreorientierung, aufgrund der beträchtlichen Größe des Anions, in Lösung hin. Die röntgenografische Strukturaufklärung zeigt, dass die C–N-Dreifachbindung im Vergleich zu den nicht-funktionalisierten Anionen in **31** verkürzt ist, was mit der beobachteten Blauverschiebung der antisymmetrische CN-Streckschwingung bei 2268 cm^{-1} im Raman-Spektrum korreliert (Tabelle 2). Dieser Effekt ist hauptsächlich auf elektrostatische und zum Teil auf Orbital-Wechselwirkungen zwischen dem Donor und Akzeptor zurückzuführen.^[149,150] Verglichen mit weiteren Cyanido-Boran-Addukten, sind sowohl die C–N- als auch die N–B-Bindung von vergleichbarer Stärke.^[149–151]

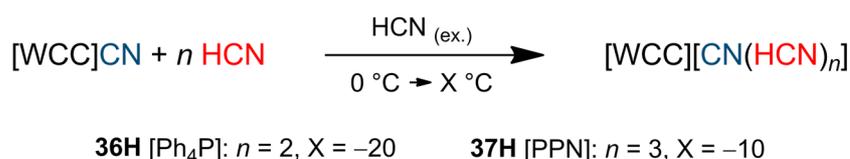
Tabelle 2. Experimentelle Raman-Schwingungsdaten ausgewählter (Ammonium, Alkali, Imidazolium) Cyanidosilikatdianionen. Grundlage der Zuordnung sind theoretische Daten und die Annahme von ideal C_{4v} -symmetrischen $[\text{SiX(CN)}_5]^{2-}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) und O_h -symmetrischen $[\text{Si(CN)}_6]^{2-}$ -Dianionen.

Schwingungsmodus	Beschreibung	Wellenzahlen [cm^{-1}]
	antisymmetrische CN-Valenzschwingung Rasse: B_2 und A_1 (nicht unterscheidbar) ^a	19: 2163 (Schulter) 20: 2169 (Schulter) 21: 2165 (Schulter)
	symmetrische CN-Valenzschwingung Rasse: A_1	19: 2169 20: 2177 21: 2173
	antisymmetrische CN-Valenzschwingung Rasse: E_g	23: 2165 24: 2167 26: 2200 27: 2183 31: 2164
	symmetrische CN-Valenzschwingung Rasse: A_{1g}	23: 2172 24: 2173 26: 2206 27: 2190 31: 2172

^a Nahezu energiegleiche Schwingungsmodi laut DFT-Rechnungen.

3.3 Die $[\text{CN}(\text{HCN})_2]^-$ - und $[\text{CN}(\text{HCN})_3]^-$ -Anionen – Eine experimentelle und theoretische Studie

Ziel dieser Untersuchung war die Synthese von neuen CN-HCN-Aggregatanionen des Typs $[\text{CN}(\text{HCN})_n]^-$ ($n = 1, 2, 3$ usw.). Die Herstellung dieser Anionen stellte besondere Ansprüche an die Wahl des Kations. Wurden die in Kapitel 3.1 beschriebenen $[\text{WCC}]\text{CN}$ mit unsymmetrischen Kationen ($[\text{WCC}] = [\text{Et}_3\text{MeN}]$, $[n\text{Pr}_3\text{MeN}]$ und $[\text{Ph}_3\text{MeN}]$) in flüssigem HCN bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ gelöst, beobachtete man eine sofort einsetzende Verfärbung und eine rasche Zunahme der Viskosität, selbst bei sofortigem Kühlen der Lösung auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$. Dieses Verhalten ist auf eine unmittelbar einsetzende Oligo- bzw. Polymerisierung von HCN zurückzuführen, die eine Kristallbildung verhindert.^[110,152] Daher wurden in den folgenden Reaktionen Cyanide verwendet, die symmetrischere Kationen wie Tetraphenylphosphonium $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ oder μ -Nitrido-bis(triphenylphosphan) $[\text{PPN}]^+$ enthalten und schneller kristallisieren.



Schema 10. Synthese von Salzen mit HCN-Cyanid-Aggregatanionen.

Kristallines $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{CN}(\text{HCN})_2]$ (**36H**) und $[\text{PPN}][\text{CN}(\text{HCN})_3]$ (**37H**) wurde, wie zuvor beschrieben, aus einer gekühlten Lösung mit reinem HCN und dem entsprechenden Cyanid erhalten (Schema 10). Die Bildung der Anionen konnte nicht beobachtet werden, wenn ein zusätzliches Lösungsmittel wie z.B. Acetonitril verwendet wurde. Die Solvatanionen sind extrem labil und zersetzen sich bei Lösungsmittelkontakt oder sobald sie aus der gekühlten Lösung entnommen werden. Selbst in Lösung bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ sind die Kristalle nicht über einen längeren Zeitraum lagerbar und bauen sich durch Polymerisation der Blausäure zu einem hochviskosen schwarzbraunen Rückstand ab. In Lösung bei $-12\text{ }^\circ\text{C}$ mit reinem HCN als Lösungsmittel wird für das solvatisierte $[\text{CN}(\text{HCN})_n]^-$ eine Resonanz bei -169 ppm im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- bzw. ein stark verbreitertes Signal im ^1H -NMR-Spektrum bei 4.7 ppm ($\Delta\nu = 1160\text{ Hz}$) beobachtet. Zusätzlich wurden auch die deuterierten Systeme **36D** (flüssige Phase) und **37D** (kristallin) durch Abkühlen einer DCN-Lösung hergestellt und zusammen mit den kristallinen Verbindungen **36H** und **37H** mittels Raman-Spektroskopie untersucht.

Tabelle 3. Raman-Daten [cm^{-1}] der Solvatanionen.

Verbindungen	36H	37H	36D ^a	37D
$\nu_{\text{C-H/D}}$	–	–	2519 ^b	2504 ^b
$\nu_{\text{C-N}}$	2081 / 2057 ^b	2073 / 2055 ^b	2071 / 1906 ^b	2070 / 1906 ^b

^a flüssiges System bei $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$; ^b breite Bande.

Aufgrund der Position des zentralen Cyanidanions (*vide infra*) und der hochdynamischen Wasserstoffbrückenbindungen können die charakteristischen CN-Valenzschwingungen nur als schwache und breite Banden beobachtet werden. Durch den H/D-Isotopenaustausch werden die $\nu_{\text{C-N}}$ -Streckschwingungen der Solvatmoleküle zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben (*cf.* 2097 cm^{-1} in HCN und 1895 cm^{-1} in DCN, beide bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$). Daher kann die Bande bei höheren Wellenzahlen, in Übereinstimmung mit DFT-Rechnungen, der Valenzschwingung des zentralen Cyanidions zugeordnet werden (Tabelle 3). Die breiten Banden der $\nu_{\text{C-D}}$ -Streckschwingungen liegen im erwarteten Bereich (*cf.* 2575 cm^{-1} in $\text{DCN}\cdots\text{DCN-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$).^[151]

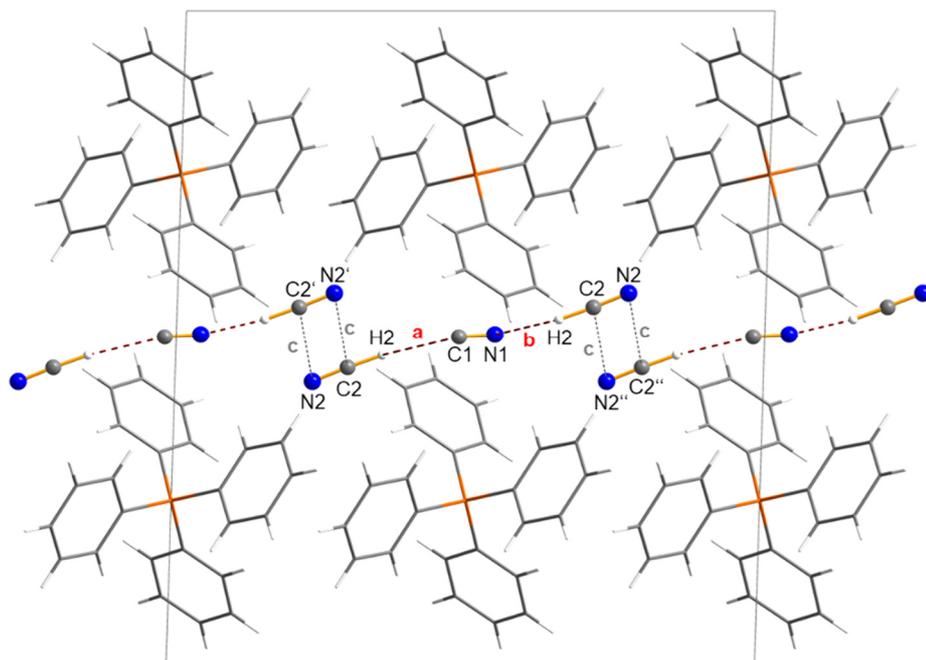


Abbildung 13. Ausschnitt der Molekülstruktur von **36H** im Kristall entlang der *b*-Achse. Das thermodynamisch günstigste Isomer ist abgebildet. Wasserstoffbrücken **a** und **b** sind rot und schwache Van-der-Waals-Kräfte **c** sind grau gestrichelt dargestellt.

Die Einkristallstrukturanalysen von **36H** (Abbildung 13) und **37H** (Abbildung 14) ergeben, durch H-Brücken gebildete, fast lineare $[\text{CN}(\text{HCN})_2]^-$ - und nicht planare, Y-förmige $[\text{CN}(\text{HCN})_3]^-$ -Molekülanionen. Schwache Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den

einzelnen anionischen Fragmenten führen im Kristall zu beliebig langen Ketten entlang der *a*-Achse in **36H** bzw. *b*-Achse in **37H**. Die verschiedenen HCN-Assoziierungsgrade sind auf die unterschiedlich großen Hohlräume im Kristall zurückzuführen, welche durch die Kationen entstehen.

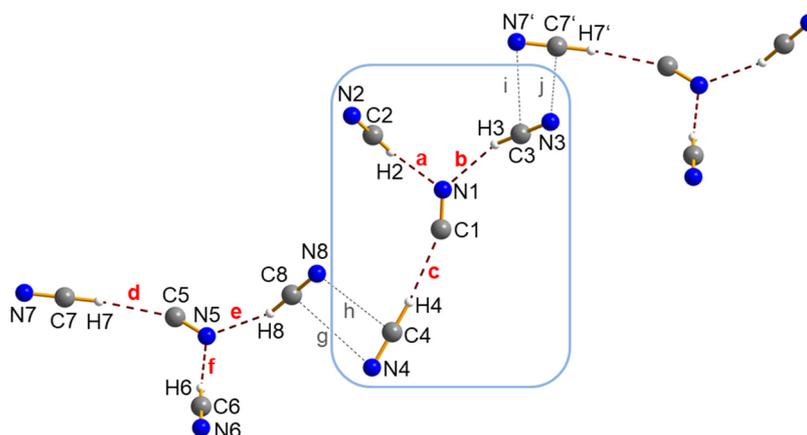


Abbildung 14. Ausschnitt des $[\text{CN}(\text{HCN})_3]^-$ -Anions im Kristall von **37H**. Wasserstoffbrücken **a – f** sind rot und schwache Van-der-Waals-Kräfte **g – j** sind grau gestrichelt dargestellt.

Aufgrund der Fehlorderungen des zentralen Cyanidanions sowie der HCN-Einheiten im Kristall von **36H** können vier kettenförmige Isomere in Betracht gezogen werden. Von denen kommt $[\text{NCH}\cdots\text{CN}\cdots\text{HCN}]^-$ als thermodynamisch günstigstes Isomer im Festkörper mit 73 % vor. Dieses Isomer (**Ld1**) besitzt auch die niedrigste relative Energie unter allen Disolvaten, was durch theoretische Studien für die Gasphase ermittelt wurde (Abbildung 15).

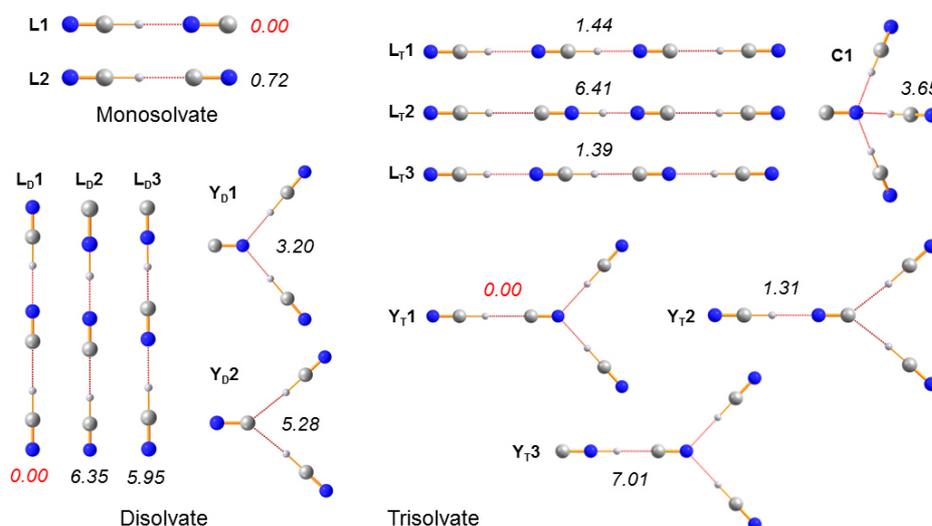


Abbildung 15. Ausgewählte, berechnete Isomere des Mono-, Di- und Trisolwatanions mit den relativen Energien ($\Delta_{\text{rel}}E$ @ PBE0-D3/aug-cc-pVTZ, kursiv) in kcal/mol. Farbcode: H weiß, C grau, N blau.

L_D1 kann als Monomer (**L1** bzw. **L2**) angesehen werden, das durch ein weiteres HCN-Solvat stabilisiert wird. Neben linearen $C_{\infty v}$ -symmetrischen Isomeren konnten auch weitere planare Y-förmige Disolvatanionen mit C_{2v} - oder C_s -Symmetrie gefunden werden. Diese Y-Form stellt bei den Trisolvaten die energetisch bevorzugte Struktur (**Y1**) dar, was ebenfalls im Einklang mit den experimentellen Befunden steht. Daneben wurden auch lineare $C_{\infty v}$ - und nicht planare C_{3v} -symmetrische Isomere (**C**) ermittelt. Zusammenfassend zeigt sich anhand der DFT-Rechnungen aller Solvatstufen ($n = 1 - 3$), dass das thermodynamisch günstigste Isomer immer das ist, welches ein Maximum an kovalenten NC-H-Bindungen, die größte Anzahl an C-H \cdots N-Wasserstoffbrücken und die geringste Zahl an Isocyanid-Gruppen besitzt.

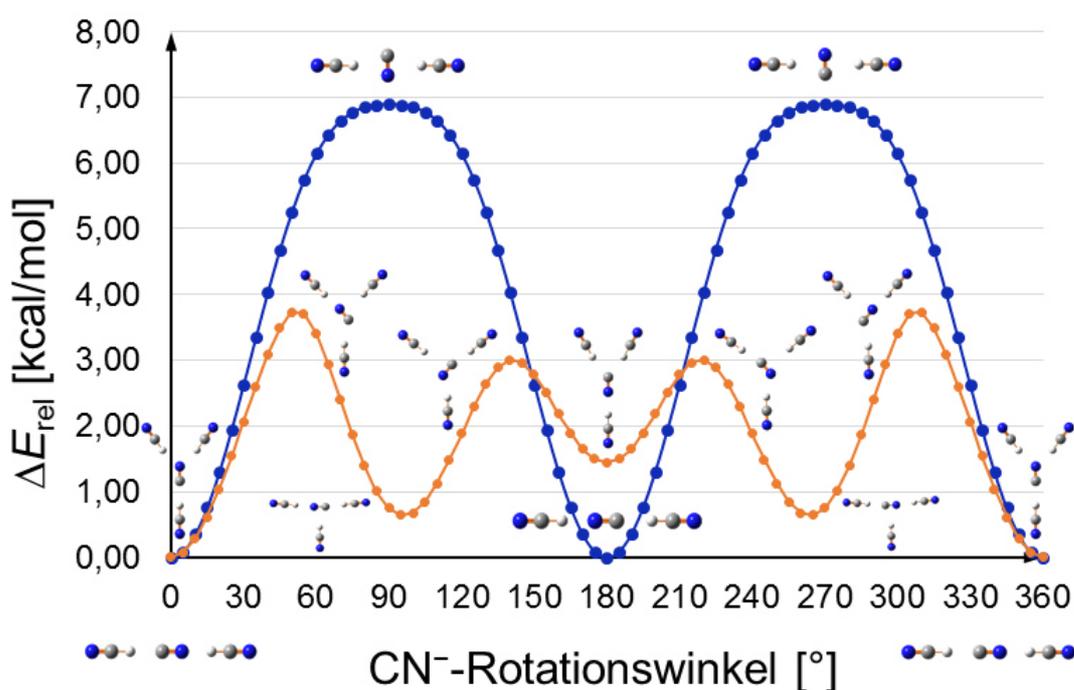


Abbildung 16. Berechnete (PBE0-D3/aug-cc-pVTZ) Rotationspotentiale für das zentrale Cyanidion in der Gas-Phase. blau: $[\text{CN}(\text{HCN})_2]^-$ orange: $[\text{CN}(\text{HCN})_3]^-$.

Durch die Berechnungen der Rotationspotentiale des zentralen Cyanidions in einem flexiblen $(\text{HCN})_n$ -System ($n = 2, 3$ in Abbildung 16) wurde für eine 360° -Drehung eine maximale Aktivierungsbarriere von nur 7.0 ($n = 2$) bzw. 3.7 kcal/mol ($n = 3$) gefunden. Daraus resultiert, dass das zentrale Cyanid innerhalb des $[\text{CN}(\text{HCN})_n]^-$ -Solvations bei Raumtemperatur nahezu frei rotieren kann. Dies könnte einer der Hauptgründe für die beobachtete Fehlordnung in der Kristallstruktur von **36H** sein. Anzumerken ist natürlich, dass es sich um Berechnungen für isolierte Moleküle in der Gasphase handelt.

4 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass sich Salze mit zersetzbaren Methylcarbonatanionen hervorragend für die quantitative Synthese von asymmetrisch substituierten Ammonium- und Phosphoniumkationen mit Pseudohalogeniden eignen. Durch Reaktion der daraus resultierenden sehr reinen ILs $[n\text{Bu}_3\text{MeN}]\text{X}$ ($\text{X} = \text{CN}, \text{N}_3, \text{OCN}, \text{SCN}$) mit $\text{OP}(\text{OMe})_3$ konnte gezeigt werden, dass eine Methylierung der Anionen unter Bildung von $[n\text{Bu}_3\text{MeN}][\text{O}_2\text{P}(\text{OMe})_2]$ gegenüber einer nukleophilen Addition der Pseudohalogenide an das Lewis-saure Phosphorzentrum bevorzugt ist. Nur durch Ausschluss eines Lösungsmittels konnte aus der Reaktion von $[n\text{Bu}_3\text{MeN}]\text{CN}$ mit $\text{B}(\text{OMe})_3$ die labile RT-IL $[n\text{Bu}_3\text{MeN}][\text{B}(\text{OMe})_3(\text{CN})]$ synthetisiert werden, aus welcher das Doppelsalz $[n\text{Bu}_3\text{MeN}]_2\{[\text{B}(\text{OMe})_3(\text{CN})](\text{CN})\}$ mit dem bislang unbekanntem Cyanidotrimethoxyborat-anion kristallisierte. Eine Reaktion von $\text{B}(\text{OMe})_3$ mit Azid, Cyanat oder Thiocyanat sowie eine Folgereaktion von $[n\text{Bu}_3\text{MeN}][\text{B}(\text{OMe})_3(\text{CN})]$ mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{E}$ ($\text{E} = \text{N}, \text{P}$) zum Aufbau neuer Cyanido-Bor-Element-Verbindungen konnte nicht beobachtet werden.

Die Umsetzung von SiCl_4 mit AgCN und $[\text{WCC}]\text{CN}$ ($[\text{WCC}] = [\text{Ph}_4\text{P}], [n\text{Pr}_3\text{MeN}]$) in Acetonitril führte nicht, wie gewünscht, zu einem vollständigen Cl^-/CN^- -Austausch, sondern zu Silikaten des Typs $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{SiCl}_{0.78}(\text{CN})_{5.22}]$. Protonierungen von tertiären Aminen oder Zersetzungsreaktionen der Ammoniummethylcarbonate mit $\text{H}_2\text{SiF}_6(\text{aq.})$ führten zu den Hexafluoridosilikaten $[\text{Alk}_3\text{HN}]_2[\text{SiF}_6]$ ($\text{Alk} = \text{Ethyl}, n\text{-Propyl}$) bzw. $[\text{Alk}_3\text{MeN}]_2[\text{SiF}_6]$, ($\text{Alk} = n\text{-Propyl}, n\text{-Butyl}$). Ohne Verwendung eines zusätzlichen Lösungsmittels konnten durch eine temperaturgesteuerte F^-/CN^- -Austauschreaktion dieser Salze in reinem Cyanotrimethylsilan erstmalig die Cyanido(fluorido)silikatdianionen $[\text{SiF}(\text{CN})_5]^{2-}$ und $[\text{Si}(\text{CN})_6]^{2-}$ synthetisiert werden und somit eine Lücke in der Hauptgruppenchemie der Pseudohalogenidosilikate geschlossen werden. Eine Fällung mit Silbernitrat führte zur Zersetzung des Hexacyanidosilikatdianions. Von diesen Zersetzungsprodukten konnte durch Komplexbildner wie PPh_3 das Silbersalz $\{[\text{Ag}(\text{PPh})_3]_2(\text{CN})\}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ isoliert werden. Durch eine Neutralisationsreaktion des zersetzbaren Kations in $[\text{Alk}_3\text{HN}]_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ mit Metallbasen konnten $\text{M}_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{K}$) synthetisiert werden, die im Vergleich zu den Silikaten mit

Ammoniumkationen thermisch robuster waren und sich erst bei Temperaturen über 218 °C (M = K) bzw. 259 °C (M = Li) undefiniert zersetzten.

Durch anschließende Salzmetathesereaktionen mit funktionalisierten Imidazoliumbromiden wurden Salze des Typs $[\text{R}(n\text{Bu})\text{Im}]_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ (R = Me, 2-MePh, 4-MePh, 2,4,6-MePh = Mes, 2-MeOPh, 2,4-FPh, 4-BrPh) erhalten, von denen das funktionalisierte Imidazoliumsalz mit einer *n*-Butylkette eine IL darstellt. Schließlich führte die Reaktion von $[\text{Mes}(n\text{Bu})\text{Im}]_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ mit einem Überschuss der starken Lewis-Säure $\text{B}(\text{C}_5\text{F}_5)_3$ zu einer vollständigen Absättigung der Lewis-basischen CN-Liganden unter Bildung des sphärischen $\{\text{Si}[(\text{CN})\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_6\}^{2-}$ -Dianions und nicht, wie erhofft, zur Abstraktion eines Cyanidliganden und damit zur Bildung des Pentacyanidosilikats. Erste Untersuchungen, die CN-Liganden mittels Tritylsalzen wie $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ zu abstrahieren, zeigten vielversprechende Ergebnisse; eine Produktisolierung erfolgte jedoch bislang noch nicht. Ziel ist die Synthese eines Cyanidverbrückten $[(\text{NC})_5\text{Si}(\mu\text{-CN})\text{Si}(\text{CN})_5]^{3-}$ -Anions durch Kombination von $[\text{Si}(\text{CN})_6]^{2-}$ und $[\text{Si}(\text{CN})_5]^-$.

Aus gekühlten Reaktionslösungen, bestehend aus reinem HCN und Cyanidsalzen mit symmetrischen Kationen wie $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{CN}$ und $[\text{PPN}]\text{CN}$, konnten erstmals die hochlabilen $[\text{CN}(\text{HCN})_2]^-$ - und $[\text{CN}(\text{HCN})_3]^-$ -Molekülanionen synthetisiert werden. Durch quantenchemische DFT-Rechnungen konnten experimentelle Beobachtungen wie struktureller Aufbau und die Bildung unterschiedlicher Isomere genauer analysiert werden. Versuche, weitere anionische HCN-Pseudohalogenidsolvate herzustellen, waren bereits erfolgreich. Aus gekühlten Reaktionslösungen aus HCN und $[\text{PPN}]\text{X}$ (X = N_3 , OCN, SCN) konnten Y-förmige $[\text{N}_3(\text{HCN})_3]^-$, $[\text{OCN}(\text{HCN})_3]^-$ - und nichtlineare $[\text{SCN}(\text{HCN})_2]^-$ -Solvatanionen synthetisiert werden. Bei $[\text{PPN}]\text{OCP}$ wurde der Abbau zu $[\text{PPN}][\text{P}(\text{CN})_2(\text{HCN})_2]$ beobachtet. Die Ergebnisse hierzu folgen in einer separaten Veröffentlichung.

5 Literaturverzeichnis

- [1] I. M. Riddlestone, A. Kraft, J. Schaefer, I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 13982–14024.
- [2] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [3] P. Walden, *Bull. Acad. Imp. Sci. Saint-Petersbourg*, **1914**, *8*, 405–422.
- [4] M. Freemantle, *Chem. Eng. News* **1998**, *76*, 32–37.
- [5] A. D. Sawant, D. G. Raut, N. B. Darvatkar, M. M. Salunkhe, *Green Chem. Lett. Rev.* **2011**, *4*, 41–54.
- [6] C. M. Gordon, *Appl. Catal. A Gen.* **2001**, *222*, 101–117.
- [7] H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, D. Morvan, *Appl. Catal. A Gen.* **2010**, *373*, 1–56.
- [8] V. I. Pârvulescu, C. Hardacre, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2615–2665.
- [9] G. P. S. Lau, J.-D. Décoppet, T. Moehl, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, P. J. Dyson, *Sci. Rep.* **2016**, *5*, 18158–18165.
- [10] F. Mazille, Z. Fei, D. Kuang, D. Zhao, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, P. J. Dyson, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1585–1590.
- [11] J. Wu, Z. Lan, J. Lin, M. Huang, Y. Huang, L. Fan, G. Luo, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 2136–2173.
- [12] M. C. Buzzeo, R. G. Evans, R. G. Compton, *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 1106–1120.
- [13] I. Osada, H. de Vries, B. Scrosati, S. Passerini, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 500–513.
- [14] H. Shobukawa, H. Tokuda, M. A. B. H. Susan, M. Watanabe, *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 3872–3877.
- [15] S. Seki, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, Y. Ohno, A. Usami, Y. Mita, M. Watanabe, N. Terada, *Chem. Commun.* **2006**, *2*, 544–545.
- [16] M. Knies, M. Kaiser, A. Isaeva, U. Müller, T. Doert, M. Ruck, *Chem. - Eur. J.* **2018**, *24*,

127–132.

- [17] M. Knies, M. Kaiser, M. Lê Anh, A. Efimova, T. Doert, M. Ruck, *Inorganics* **2019**, *7*, 45.
- [18] S. Wolf, W. Klopper, C. Feldmann, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 1217–1220.
- [19] S. Wegner, C. Janiak, *Top. Curr. Chem.* **2017**, *375*, 65.
- [20] L. Schmolke, S. Lerch, M. Bülow, M. Siebels, A. Schmitz, J. Thomas, G. Dehm, C. Held, T. Strassner, C. Janiak, *Nanoscale* **2019**, *11*, 4073–4082.
- [21] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed, P. Shikotra, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6497–6499.
- [22] L. Fischer, T. Falta, G. Koellensperger, A. Stojanovic, D. Kogelnig, M. Galanski, R. Krachler, B. K. Keppler, S. Hann, *Water Res.* **2011**, *45*, 4601–4614.
- [23] N. Hirayama, *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.* **2011**, *18*, 1–14.
- [24] M. Masse, K. Massonne, K. Halbritter, R. Noe, M. Bartsch, W. Siegel, V. Stegmann, M. Flores, O. Huttenloch, M. Becker, BASF, **2003**, *WO 2003/062171 A2*.
- [25] Kenneth R. Seddon, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 363–365.
- [26] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772–3789.
- [27] S. Bekkevoll, I. Svorstøl, H. Høiland, J. Songstad, *Acta Chem. Scand.* **1983**, *37b*, 935–945.
- [28] S. Arlt, *PhD Thesis*, Universität Rostock, **2018**.
- [29] H. Kopp, *Die Entwicklung der Chemie in der neueren Zeit*, Historische Kommission der Königlichen Akademie der Wissenschaften, München, **1873**.
- [30] Gay-Lussac, Gilbert, *Ann. Phys.* **1816**, *53*, 138–183.
- [31] J. Liebig, F. Wöhler, *Ann. Phys.* **1830**, *96*, 369–400.
- [32] J. Liebig, *Ann. Pharm.* **1834**, *10*, 1–47.
- [33] E. Söderbäck, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1919**, *419*, 217–322.
- [34] L. Birckenbach, K. Kellermann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1925**, *58*, 2377–2386.
- [35] L. Birckenbach, K. Kellermann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1925**, *58*, 786–794.
- [36] L. Birckenbach, K. Huttner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1929**, *62*, 153–163.

- [37] L. Birckenbach, K. Huttner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1930**, *190*, 1–26.
- [38] L. Birckenbach, K. Huttner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1930**, *190*, 38–47.
- [39] L. Birckenbach, J. Goubeau, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1931**, *64*, 218–227.
- [40] L. Birckenbach, M. Linhard, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1929**, *62*, 2261–2277.
- [41] L. Birckenbach, *Z. Angew. Chem.* **1930**, *43*, 701–702.
- [42] A. M. Golub, H. Köhler, V. V. Stopenko, *Chemistry of Pseudohalides*, Elsevier, Amsterdam, **1986**.
- [43] D. A. Armitage, J. C. Brand, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 1078–1079.
- [44] G. Becker, W. Schwarz, N. Seidler, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *612*, 72–82.
- [45] F. F. Puschmann, D. Stein, D. Heift, C. Hendriksen, Z. A. Gal, H. F. Grützmacher, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8420–8423.
- [46] A. R. Jupp, M. B. Geeson, J. E. McGrady, J. M. Goicoechea, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 639–648.
- [47] T. Curtius, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, *23*, 3023–3033.
- [48] H. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, *79*, 651–651.
- [49] W. Heininger, K. Polborn, G. Nagorsen, *Z. Naturforsch.* **1988**, *43b*, 857–861.
- [50] G. A. Olah, K. K. Laali, Q. Wang, G. K. S. Prakash, *Onium Ions*, Wiley, New York, **1998**.
- [51] H. Günther, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1972**, *11*, 861–874.
- [52] D. Mootz, K. Bartmann, *Z. Naturforsch.* **1991**, *46b*, 1659–1663.
- [53] D. Mootz, K. Bartmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 391–392.
- [54] S. K. Lee, T. Amano, K. Kawaguchi, M. Oldani, *J. Mol. Spectrosc.* **1988**, *130*, 1–19.
- [55] D. C. McDonald, J. P. Wagner, M. A. Duncan, *Chem. Phys. Lett.* **2018**, *691*, 51–55.
- [56] C. W. Polley, B. Munson, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **1978**, *26*, 49–60.
- [57] G. A. Olah, J. Shen, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3582–3584.
- [58] A. E. Belikov, C. Mullen, M. A. Smith, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 6625–6630.
- [59] K. O. Christe, W. W. Wilson, D. A. Dixon, S. I. Khan, R. Bau, T. Metzenthin, R. Lu, *J.*

Am. Chem. Soc. **1993**, *115*, 1836–1842.

- [60] A. Schmidt, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 2976–2983.
- [61] A. Mertens, K. Lammertsma, M. Arvanaghi, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5657–5660.
- [62] G. A. Olah, T. E. Kiovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4666–4672.
- [63] R. S. Altman, M. W. Crofton, T. Oka, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3911–3912.
- [64] M. Araki, H. Ozeki, S. Saito, *Astrophys. J.* **1998**, *496*, L53–L55.
- [65] M. M. N. Mautner, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4694–4699.
- [66] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7444–7447.
- [67] A. Schulz, A. Villinger, *Chem. - Eur. J.* **2010**, *16*, 7276–7281.
- [68] R. Labbow, D. Michalik, F. Reiß, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7680–7684.
- [69] E. M. Frémy, *Ann. Phys. Chem.* **1856**, *3*, 5–50.
- [70] W. Dilthey, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1903**, *36*, 923–930.
- [71] F. Kaufler, E. Kunz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1909**, *42*, 2482–2487.
- [72] F. Kaufler, E. Kunz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1909**, *42*, 385–392.
- [73] K. M. Harmon, S. D. Alderman, K. E. Benker, D. J. Diestler, P. A. Gebauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1700–1706.
- [74] D. H. McDaniel, R. E. Valleé, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 996–1001.
- [75] J. C. Evans, G. Y. S. Lo, *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 20–25.
- [76] J. W. Nibler, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 710–717.
- [77] J. A. Salthouse, T. C. Waddington, *J. Chem. Soc.* **1964**, *1*, 4664–4666.
- [78] J. A. Salthouse, T. C. Waddington, *J. Chem. Soc.* **1966**, 28–30.
- [79] M. Meot-Ner, S. M. Cybulski, S. Scheiner, J. F. Liebman, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 2738–2745.
- [80] F. Y. Fujiwara, J. S. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7625–7631.
- [81] J. C. Evans, G. Y. S. Lo, *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 543–545.

- [82] S. A. Chacko, I. H. Krouse, L. A. Hammad, P. G. Wenthold, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2006**, *17*, 51–55.
- [83] R. M. Bozorth, *J. Am. Chem. Soc.* **1923**, *45*, 2128–2132.
- [84] F. Rinne, H. Hentschel, J. Leonhardt, *Z. Kristallogr.* **1923**, *58*, 629–641.
- [85] R. Kruh, K. Fuwa, T. E. McEver, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 4256–4258.
- [86] S. I. Troyanov, I. V. Morozov, E. Kemnitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1651–1654.
- [87] S. I. Ivlev, T. Soltner, A. J. Karttunen, M. J. Mühlbauer, A. J. Kornath, F. Kraus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 1436–1443.
- [88] D. Mootz, D. Boenigk, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6634–6636.
- [89] D. Mootz, W. Poll, *Z. Naturforsch.* **1984**, *39b*, 290–297.
- [90] D. Mootz, W. Poll, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *484*, 158–164.
- [91] D. Mootz, U. Ohms, W. Poll, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *479*, 75–83.
- [92] D. Mootz, D. Boenigk, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *544*, 159–166.
- [93] J. L. E. Campbell, K. E. Johnson, J. R. Torkelson, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3340–3345.
- [94] D. Mootz, J. Hocken, *Z. Naturforsch.* **1989**, *44b*, 1239–1246.
- [95] D. Mootz, W. Poll, H. Wunderlich, H. Wussow, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3499–3504.
- [96] R. Rathore, S. V. Lindeman, C. J. Zhu, T. Mori, P. V. R. Schleyer, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 5106–5116.
- [97] J. S. Swanson, J. M. Williams, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1970**, *6*, 271–276.
- [98] J. L. Atwood, S. G. Bott, C. M. Means, A. W. Coleman, H. Zhang, M. T. May, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 467–470.
- [99] L. W. Schroeder, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 594–599.
- [100] G. W. Driver, I. Mutikainen, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10801–10803.
- [101] L. Brewer, A. B. Burg, *Progress in Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, **1967**.
- [102] G. Driver, K. E. Johnson, *Green Chem.* **2003**, *5*, 163–169.
- [103] J. A. A. Ketelaar, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1941**, *60*, 523–555.
- [104] G. Caldwell, P. Kebarle, *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 1399–1406.

- [105] J. W. Larson, T. B. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2944–2950.
- [106] M. F. A. Dove, *Chem. Commun.* **1965**, 23–24.
- [107] S. Nuzzo, B. Twamley, J. A. Platts, R. J. Baker, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 13296–13298.
- [108] S. Arlt, J. Harloff, A. Schulz, A. Stoffers, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 5305–5313.
- [109] B. Neumüller, F. Schmock, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1243–1245.
- [110] J. A. Salthouse, T. C. Waddington, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, *40*, 1696–1698.
- [111] S. Brownstein, *Can. J. Chem.* **1980**, *58*, 1407–1411.
- [112] D. A. Dixon, W. R. Hertler, D. B. Chase, W. B. Farnham, F. Davidson, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4012–4018.
- [113] N. Kurono, M. Yamaguchi, K. Suzuki, T. Ohkuma, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 6530–6532.
- [114] M.-A. Lacour, N. J. Rahier, M. Taillefer, *Chem. - Eur. J.* **2011**, *17*, 12276–12279.
- [115] N. Kurono, K. Arai, M. Uemura, T. Ohkuma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *120*, 6745–6748.
- [116] H. S. Wilkinson, P. T. Grover, C. P. Vandenbossche, R. P. Bakale, N. N. Bhongle, S. A. Wald, C. H. Senanayake, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 553–556.
- [117] M. Hatano, K. Yamakawa, T. Kawai, T. Horibe, K. Ishihara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 4021–4025.
- [118] M. North, M. Omedes-Pujol, C. Young, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 4289–4298.
- [119] M. B. Sassaman, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2016–2018.
- [120] E. D. Soli, A. S. Manoso, M. C. Patterson, P. DeShong, D. A. Favor, R. Hirschmann, A. B. Smith, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3171–3177.
- [121] W. H. Stevenson, S. Wilson, J. C. Martin, W. B. Farnham, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6340–6352.
- [122] A. C. Filippou, P. Portius, G. Schnakenburg, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12396–12397.
- [123] P. Portius, A. C. Filippou, G. Schnakenburg, M. Davis, K.-D. Wehrstedt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8013–8016.

- [124] O. Seiler, C. Burschka, K. Götz, M. Kaupp, S. Metz, R. Tacke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 2667–2670.
- [125] P. Portius, M. Davis, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 527–532.
- [126] W. Heininger, R. Stucka, G. Nagorsen, *Z. Naturforsch.* **1986**, *41b*, 702–707.
- [127] O. Seiler, C. Burschka, K. Götz, M. Kaupp, S. Metz, R. Tacke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1403–1411.
- [128] E. Bär, W. P. Fehlhammer, D. K. Breitingner, J. Mink, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *82*, L17–L19.
- [129] Z. M. Smallwood, M. F. Davis, J. G. Hill, L. J. R. James, P. Portius, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 4583–4591.
- [130] M. Fabris, V. Lucchini, M. Noè, A. Perosa, M. Selva, *Chem. - Eur. J.* **2009**, *15*, 12273–12282.
- [131] L. H. Finger, B. Scheibe, J. Sundermeyer, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 9568–9575.
- [132] L. Cattelan, M. Noè, M. Selva, N. Demitri, A. Perosa, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 3963–3966.
- [133] H. Kobler, R. Munz, G. Al Gasser, G. Simchen, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1978**, *1978*, 1937–1945.
- [134] L. E. Strong, C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 166–171.
- [135] C. Buchanan, N. Buchanan, E. Guzman-Morales, Eastman Chemical Company, **2014**, US 2014/0343271 A1.
- [136] N. Ignatyev, M. Schulte, K. Kawata, J. Sprenger, M. Finze, W. Frank, Merck, **2012**, WO 2012/041434 A1.
- [137] K. Bläsing, S. Ellinger, J. Harloff, A. Schulz, K. Sievert, C. Täschler, A. Villinger, C. Zur Täschler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 1175–1183.
- [138] A. Ouasri, A. Rhandour, M.-C. Dhamelin-court, P. Dhamelin-court, A. Mazzah, *Spectrochim. Acta, Part A* **2003**, *59*, 851–857.
- [139] V. O. Gelmboldt, V. C. Kravtsov, M. S. Fonari, *J. Fluor. Chem.* **2019**, *221*, 91–102.
- [140] B. O. Pray, L. H. Sommer, G. M. Goldberg, G. T. Kerr, P. A. Di Giorgio, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 433–434.

- [141] K. Bläsing, S. Ellinger, J. Harloff, A. Schulz, K. Sievert, C. Täschler, A. Villinger, C. Zur Täschler, *Chem. - Eur. J.* **2016**, *22*, 4175–4188.
- [142] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [143] J. A. Lely, J. M. Bijvoet, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **2010**, *61*, 244–252.
- [144] R. M. Bozorth, *J. Am. Chem. Soc.* **1922**, *44*, 317–323.
- [145] S. Stolte, T. Schulz, C. W. Cho, J. Arning, T. Strassner, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2013**, *1*, 410–418.
- [146] M. Kaliner, A. Rupp, I. Krossing, T. Strassner, *Chem. - Eur. J.* **2016**, *22*, 10044–10049.
- [147] S. Ahrens, A. Peritz, T. Strassner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7908–7910.
- [148] D. W. M. Hofmann, *Acta Cryst.* **2002**, *B57*, 489–493.
- [149] H. Jacobsen, H. Berke, S. Döring, G. Kehr, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, *Organometallics* **1999**, *18*, 1724–1734.
- [150] A. Bernsdorf, H. Brand, R. Hellmann, M. Köckerling, A. Schulz, A. Villinger, K. Voss, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8958–8970.
- [151] K. Bläsing, J. Bresien, R. Labbow, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 9170–9175.
- [152] I. Mamajanov, J. Herzfeld, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*.

6 Ausgewählte Original-Publikationen

Dieses Kapitel beinhaltet die originalen Publikationen zu den im Kapitel 3 vorgestellten Arbeiten. Der eigene Beitrag der jeweiligen Publikation wird hervorgehoben.

Die im Kapitel 3.1 zusammengefasste Publikation „*Pseudo Halide Chemistry in Ionic Liquids with Decomposable Anions*“ wurde zum Teil und die Hintergrundinformation vollständig von mir verfasst, alle Experimente wurden von mir durchgeführt. Der eigene Beitrag liegt bei ca. 80 %.

Das Themengebiet im Kapitel 3.2 erfasst zwei thematisch zusammenhängende Publikationen.

1. „*Cyanidosilicates–Synthesis and Structure*“ Die Publikation wurde zum Teil und die Hintergrundinformation vollständig von mir verfasst. Die quantenchemischen Rechnungen wurden von mir durchgeführt. 60 % der Experimente wurden von mir durchgeführt, der Rest der Experimentalarbeit wurde von Simon Nier im Zuge seiner Bachelor- und Master-Thesis angefertigt, welche von mir betreut wurden. Der eigene Beitrag liegt bei ca. 70 %
2. „*Hexacyanidosilicates with Functionalized Imidazolium Counterions*“ Die Publikation sowie die Hintergrundinformationen wurden von mir verfasst. 25 % der Experimente wurden von mir und 75 % der Experimente wurden von Karoline Charlotte Laatz im Zuge ihrer Bachelor-Thesis durchgeführt, welche von mir betreut wurde. Der eigene Beitrag liegt bei ca. 90 %.

Die im Kapitel 3.3 zusammengefasste Publikation „*Salts of Cyanide HCN-Aggregate-Ions: $[CN(HCN)_2]^-$ and $[CN(HCN)_3]^{2-}$* “ wurde zum Teil und die Hintergrundinformation vollständig von mir verfasst. Die quantenchemischen Rechnungen wurden von Prof. Dr. Axel Schulz und zum Teil von Dr. Kevin Bläsing durchgeführt. Die Experimente wurden von mir durchgeführt. Der eigene Beitrag liegt bei ca. 70 %.

Beachte: In unserem Arbeitskreis werden alle Autoren in Publikationen immer alphabetisch angeordnet, so dass ich formal nicht als Erstautor erscheine.

6.1 Pseudo Halide Chemistry in Ionic Liquids with Decomposable Anions

Jörg Harloff, Axel Schulz, Philip Stoer, Alexander Villinger

Z. Anorg. Allg. Chem. **2019**, 835–839.

DOI: 10.1002/zaac.201900055

Reprinted with permission from John Wiley & Sons, Inc. (Licence No. 4810731237006).

Copyright 2019 John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved.

Pseudo Halide Chemistry in Ionic Liquids with Decomposable Anions

Jörg Harloff,^[a] Axel Schulz,^{*,[a,b]} Philip Stoer,^[a] and Alexander Villinger^[a]

Abstract. Several pseudohalide containing ionic liquids with quaternary ammonium counter cations of the general formula $[R_3MeN]X$ [R = ethyl (**1X**), n -butyl (**2X**) with $X^- = CN^-$, N_3^- , OCN^- , and SCN^-] were synthesized by decomposition of the corresponding trialkylammonium methylcarbonate in the reaction with Me_3Si-X . We also treated **2CN** with $OP(OMe)_3$, yielding $[nBu_3MeN][O_2P(OMe)_2]$

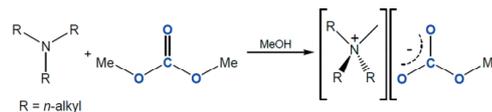
and acetonitrile (Me-CN). The double salt $[nBu_3MeN]_2\{[B(OMe)_3(CN)](CN)\}$ was obtained from the reaction of **2CN** with $B(OMe)_3$, featuring the formation of the monocyanotrimethoxyborate anion, $[B(OMe)_3(CN)]^-$, co-crystallized with $[nBu_3MeN]CN$. $[nBu_3MeN]_2\{[B(OMe)_3(CN)](CN)\}$ was fully characterized including structure elucidation.

Introduction

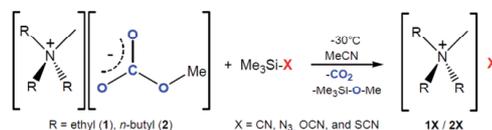
The pseudohalogen concept was first mentioned by *Birkenbach* and *Kellermann* in 1925, followed by further modifications and developments in subsequent years.^[1–5] Molecular entities X can be regarded as classical pseudohalogen when showing halogen-like chemical behavior, e.g. they can form a (i) univalent radical, (ii) singly charged anion, (iii) neutral dimer, which disproportionates and reacts with multiple bonds, (iv) interpseudohalogen compound, (v) hydrogen pseudohalogen acid, (vi) highly insoluble salt with Ag^+ , Pb^{II} , and Hg^I cations, and (vii) complex compound such as $[E(X)_m]^{n-}$.^[6]

Syntheses of pseudohalide-containing ionic liquids (IL)^[7] are usually carried out in biphasic systems, in which different solubilities of salts are utilized, or via salt metathesis reactions, in which a highly insoluble salt (often a silver halide) precipitates.^[8–13] Incomplete cation exchange and dissolved traces of metal halides^[14] in the ionic liquid are known problems for this synthetic route. In addition, long drying times at elevated temperatures are necessary to remove residual water or solvents, often resulting in darkening of the ionic liquid caused by traces of decomposition products. To avoid these problems, ionic liquids containing a methylcarbonatanion^[15–20] have proven to be promising starting materials (Scheme 1). These ionic liquids are accessible by methylation of e.g. tertiary amines with organic carbonate esters (Scheme 1), first men-

tioned in a patent by *Wermtz*^[21] and further discussed and examined in a series of publications.^[22,23] For the introduction of anionic species, carbonate esters can be decomposed in an additional step with Brønsted acids,^[22,24] silylated pseudohalides, or (per)silylated compounds^[25,26] bearing elements of group 15, 16, or 17 (Scheme 2 for halides). This use of decomposable cations or anions provides easy access to pure ionic liquids and low melting salts that are free of traces of metal halides and water in good, near quantitative yields.



Scheme 1. Synthesis of tetraalkylammonium methylcarbonates in methanol with dimethyl carbonate and an alkylated tertiary amine.



Scheme 2. Formation of tetraalkylammonium pseudohalides via nucleophilic desilylation of trimethylsilyl pseudohalogenes by methylcarbonate-containing ILs.

Here we report on the synthesis of ionic liquids and low temperature melting salts, which contain pseudohalide anions such as $[R_3MeN]X$ (R = ethyl (**1X**), n -butyl (**2X**) with $X^- = CN^-$, N_3^- , OCN^- , and SCN^-). Moreover, we examined the reaction of such ILs with $B(OMe)_3$ and $OP(OMe)_3$.

Results and Discussion

Synthesis of $[R_3MeN]X$ [R = ethyl (1**), n -butyl (**2**); $X^- = CN^-$, N_3^- , OCN^- , SCN^-]**

For synthesizing a set of different trialkylmethylammonium pseudohalides (**1X** and **2X**, Scheme 2) we first prepared trialk-

* Prof. Dr. A. Schulz
Fax: +49-381-498-6382
E-Mail: axel.schulz@uni-rostock.de
Homepage: <http://www.schulz.chemie.uni-rostock.de/>

[a] Institut für Chemie
Universität Rostock
Albert-Einstein-Str. 3a
18059 Rostock, Germany

[b] Abteilung Materialdesign
Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock
Albert-Einstein-Str. 29a
18059 Rostock, Germany

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.201900055> or from the author.

ylmethylammonium methylcarbonates $[\text{Et}_3\text{MeN}][\text{CO}_3\text{Me}]$ (**1**) and $[\text{nBu}_3\text{MeN}][\text{CO}_3\text{Me}]$ (**2**) by a slightly changed literature protocol as illustrated in Scheme 1.^[15–20] Subsequently, the syntheses of quaternary ammonium pseudohalides was achieved in the reaction of $[\text{Et}_3\text{MeN}][\text{CO}_3\text{Me}]$ (**1**) and $[\text{nBu}_3\text{MeN}][\text{CO}_3\text{Me}]$ (**2**) with the corresponding trimethylsilyl pseudohalogen compound (Scheme 2), a synthetic approach previously reported by *Sundermeyer* and co-workers^[25] (see Supporting Information for further details). By this method, all pseudohalides **1X** and **2X** ($X^- = \text{CN}^-, \text{N}_3^-, \text{OCN}^-, \text{and } \text{SCN}^-$) could be obtained in nearly quantitative yields (90–99%) as colorless solids.

Thermal Properties: Melting and Decomposition Points

Melting and decomposition temperatures of all salts **1X** and **2X** are listed in Table 1. While both starting materials (**1** and **2**) are ILs, only all **2X** have melting points below 101 °C and hence can be regarded as ILs.^[77,78] Except from **1SCN**, all other **1X** salts do not show a melting point since decomposition starts prior to melting leading always to a brownish/black residue. Interestingly, substitution of ethyl by butyl leads to much lower melting points ($\Delta T_{\text{mp.}} > 100$ °C) and decomposition points ($\Delta T_{\text{dec.}} = 55$ °C CN, 64 °C N₃, 32 °C OCN, and 14 °C SCN).

Table 1. Melting and decomposition points /°C of tetraalkylammonium methylcarbonates and pseudohalides (heating rate 5 K·min⁻¹).

Compound	M.p.	Dec.	Compound	M.p.	Dec.
1	60	170	2	45	190
1CN	– a)	234	2CN	100	179
1N₃	– a)	254	2N₃	57	190
1OCN	– a)	240	2OCN	56	208
1SCN	213	221	2SCN	100	207

a) Decomposition below melting.

Our decomposition and melting points of **1CN** and **2CN**, respectively, are significantly higher than known values reported by *Simchen* et al. (215–220 °C vs. 234 °C and 78–81 °C vs. 100 °C, Table 1).^[29] This is believed to be the result of remaining traces of inorganic salts resulting from salt metathesis reactions. Such impurities can be avoided when the methylcarbonate anion is decomposed with trimethylsilyl pseudohalogen to form the desired pseudohalide salt (Scheme 2). The determined melting point for **2SCN** (100 °C) agrees well with the published value of *Strong* and *Kraus* (101 °C).^[30]

By means of ESI-TOF measurements, it was possible to observe ion pairs for all **1X** and **2X** salts in both the positive and

negative mode as shown in Table 2. This indicates that salts such as **1X** and **2X** can be transferred into the gas phase without decomposing. The main series of peaks correspond to singly charged salt cluster ions of the form $[\text{Cat}_2(\text{X})]^+$ and $[\text{Cat}(\text{X})_2]^-$.^[31] Only for **1CN** we were able to observe a cluster cation of the type $\{[\text{Et}_3\text{MeN}]_3(\text{CN})_4\}^+$ that belongs to the series $[\text{Cat}_n(\text{X})_{n-1}]^+$ with $n = 5$.^[32]

Reaction of $[\text{nBu}_3\text{MeN}]\text{X}$ with $\text{OP}(\text{OMe})_3$ and $\text{B}(\text{OMe})_3$.

To study the Lewis acidity of $\text{OP}(\text{OMe})_3$ and $\text{B}(\text{OMe})_3$ we treated both species with pure $[\text{nBu}_3\text{MeN}]\text{X}$ (**2X**) with the aim to generate ions of the type $[\text{OP}(\text{OMe})_3\text{X}]^-$ and $[\text{B}(\text{OMe})_3\text{X}]^-$, respectively.

Since methylation is preferred over cyanide complexation, treatment of $\text{OP}(\text{OMe})_3$ resulted in quantitative methylation of the cyanide ion, yielding acetonitrile and $[\text{nBu}_3\text{MeN}][\text{O}_2\text{P}(\text{OMe})_2]$ (Scheme 3). After removing all volatiles in vacuo, a light yellow solid was obtained in almost 90% yield. The light yellow solid melts at 66 °C and decomposes above 185 °C (heating rate 5 K·min⁻¹). An alternative strategy to synthesize $[\text{nBu}_3\text{MeN}][\text{O}_2\text{P}(\text{OMe})_2]$ is the methylation of the amine nBu_3N with trimethyl phosphate, reported by *Buchanan* et al.^[33]



Scheme 3. Reaction of pure **2X** with pure $\text{OP}(\text{OMe})_3$ yielding the dimethylphosphate salt and a methylated pseudohalide MeX ($X = \text{pseudohalogen}$).

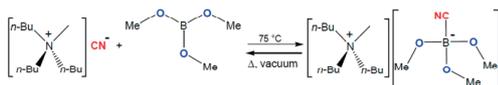
NMR spectroscopic studies of the reaction of $\text{OP}(\text{OMe})_3$ with $[\text{nBu}_3\text{MeN}]\text{X}$ ($X = \text{N}_3, \text{OCN}, \text{SCN}$), also revealed the formation of the $[\text{O}_2\text{P}(\text{OMe})_2]^-$ anion (in addition to Me-X). The $[\text{O}_2\text{P}(\text{OMe})_2]^-$ ion was always detected as a singlet resonance at 1.3 ppm in the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra. In ESI-TOF studies the $\{[\text{nBu}_3\text{MeN}]_2[\text{O}_2\text{P}(\text{OMe})_2]\}^+$ ($m/z = 525$) as well as $\{[\text{nBu}_3\text{MeN}][\text{O}_2\text{P}(\text{OMe})_2]_2\}^-$ ($m/z = 450$) were detected. All methylated pseudohalides were characterized by NMR studies, for example, methyl azide was detected by means of $^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ NMR showing three distinct singlets ($N_\alpha = -173$ ppm, $N_\beta = -130$ ppm, $N_\gamma = -321$ ppm).^[34–39] In the reaction with **2OCN**, methyl isocyanate was formed that trimerized to trimethylcyanuric acid, which was proven by two singlets at $\delta = 29$ ppm and 150 ppm in the $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR

Table 2. Ion pair formation, visible in the analyses of (ESI-TOF)-MS. Values for ion pairs in m/z .

Compound	Positive scan	Negative scan
1CN	$\{[\text{Et}_3\text{MeN}]_3(\text{CN})_4\}^+$	$\{[\text{Et}_3\text{MeN}](\text{CN})_2\}^-$
1N₃	$\{[\text{Et}_3\text{MeN}]_2(\text{N}_3)\}^+$	$\{[\text{Et}_3\text{MeN}](\text{N}_3)_2\}^-$
1OCN	$\{[\text{Et}_3\text{MeN}]_2(\text{OCN})\}^+$	$\{[\text{Et}_3\text{MeN}](\text{OCN})_2\}^-$
1SCN	$\{[\text{Et}_3\text{MeN}]_2(\text{SCN})\}^+$	$\{[\text{Et}_3\text{MeN}](\text{SCN})_2\}^-$
2CN	$\{[\text{nBu}_3\text{MeN}]_2(\text{CN})\}^+$	$\{[\text{nBu}_3\text{MeN}](\text{CN})_2\}^-$
2N₃	$\{[\text{nBu}_3\text{MeN}]_2(\text{N}_3)\}^+$	$\{[\text{nBu}_3\text{MeN}](\text{N}_3)_2\}^-$
2OCN	$\{[\text{nBu}_3\text{MeN}]_2(\text{OCN})\}^+$	$\{[\text{nBu}_3\text{MeN}](\text{OCN})_2\}^-$
2SCN	$\{[\text{nBu}_3\text{MeN}]_2(\text{SCN})\}^+$	$\{[\text{nBu}_3\text{MeN}](\text{SCN})_2\}^-$

spectra.^[40–42] The formation of methyl thiocyanate was detected by the appearance of two singlets in the $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR at 16 and 114 ppm.^[40,41,43] In all three cases, no product isolation was performed. It should be noted that the usual way to synthesize Me-X ($X = \text{CN}, \text{N}_3, \text{OCN}, \text{SCN}$) is to methylate the pseudohalides with dimethylsulfate.^[43] In addition, $\text{OP}(\text{Ph})_3$ was used instead of $\text{OP}(\text{OMe})_3$, but in this case no formation of $[\text{O}_2\text{P}(\text{OPh})_2]^-$ or $[\text{O}_2\text{P}(\text{OPh})_3\text{X}]^-$ could be observed. Even upon activation with ultrasonic irradiation at 80°C for 3 h did not lead to any reaction.

No reaction was observed when $\text{B}(\text{OMe})_3$ was treated with $[\text{nBu}_3\text{MeN}]\text{X}$ ($X = \text{N}_3, \text{OCN}, \text{SCN}$) or $[\text{Et}_3\text{MeN}]\text{CN}$, not even at elevated temperatures of 100°C . However, when $\text{B}(\text{OMe})_3$ was added to $[\text{nBu}_3\text{MeN}]\text{CN}$, a slow reaction was detected. At the beginning of the reaction, a suspension was observed which liquefied with time. This reaction mixture was slowly heated to 75°C for one hour while the mixture was sonicated. After cooling the liquid to ambient temperature, a few crystals of $[\text{nBu}_3\text{MeN}]\{[\text{B}(\text{OMe})_3(\text{CN})](\text{CN})\}$ could be obtained and separated from the yellow-colored and viscous (room temperature) ionic liquid by manual crystal picking. The ionic liquid with the $[\text{B}(\text{OMe})_3(\text{CN})]^-$ anion appears to be very unstable, since heating this compound in vacuo to 70°C leads to decomposition, whereby the starting materials $[\text{nBu}_3\text{MeN}]\text{CN}$ and $\text{B}(\text{OMe})_3$ form again (Scheme 4).



Scheme 4. The synthesis of tri-*n*-butylmethylammonium trimethoxy-cyanido-borate.

Since we realized that depending on the stoichiometry $\text{B}(\text{OMe})_3 : [\text{nBu}_3\text{MeN}]\text{CN}$ either a mono-phasic or a biphasic system is formed, we used NMR techniques to examine these mixtures. A highly viscous oil is received when using an equimolar stoichiometry, leading to a broadening of the cyanide signal in the $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra, which is high-field shifted (singlet for the $\delta(\text{CN}^-) = \text{CN}$ at 136 vs. 167 ppm for $[\text{nBu}_3\text{MeN}]\text{CN}$ in CD_3CN) that gives a hint for the formation of a covalently bound cyanide species (Figure 1) [cf. $[\text{B}(\text{OMe})_2(\text{CN})_2]^-$ 132, $[\text{B}(\text{OMe})(\text{CN})_3]^-$ 129, or $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ 123, $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ 127, $[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$ 130, $[\text{BF}_3(\text{CN})]^-$ 132 ppm.

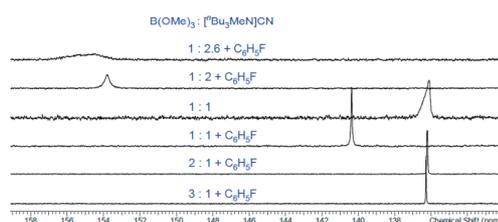


Figure 1. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR experiments of the reaction of $\text{B}(\text{OMe})_3$ and $[\text{nBu}_3\text{MeN}]\text{CN}$ utilizing different stoichiometries. Only cyanide signals are shown for clarity.

Table 3).^[8] A molar ratio of 3:1 and 2:1 results in a biphasic system even at elevated temperatures (75°C). A suspension is formed when adding more equivalents of ammonium cyanide, so fluorobenzene was added for homogenization. The solvent causes a downfield shift of the cyanide signal to 140 ppm in the 1:1 molar ratio. At higher cyanide concentrations (1:2 and 1:2.6) the mixture becomes more viscous and the ^{13}C signal broadens and shifts from 154 to 156 ppm, respectively. The broadening could also arise due to an equilibrium between free and covalently bound cyanide in $[\text{B}(\text{OMe})_3(\text{CN})]^-$.

Table 3. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR chemical shifts for different mixtures of $\text{B}(\text{OMe})_3$ and $[\text{nBu}_3\text{MeN}]\text{CN}$ (chemical shift δ in ppm).

Ratio: $\text{B}(\text{OMe})_3:\text{CN}^-$	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
Pure $\text{B}(\text{OMe})_3$ ^{a)}	18.5 (s)	–
3 : 1 + $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ ^{b)}	12.5 (br)	136.3 (s)
2 : 1 + $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ ^{b)}	9.7 (br)	136.2 (s)
1 : 1 ^{b)}	1.5 (br)	136.2 (br)
1 : 1 + $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ ^{b)}	1.5 (br)	140.4 (s)
1 : 2 + $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ ^{b)}	0.9 (br)	153.8 (br)
1 : 2.6 + $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ ^{b)}	0.9 (br)	156.2 (br)
Pure $[\text{nBu}_3\text{MeN}]\text{CN}$ ^{a)}	–	167 (s)
$[\text{B}(\text{OMe})_3(\text{CN})]^-$ ^{a)}	5.9 (br)	150.3 (s)
$[\text{B}(\text{OMe})_2(\text{CN})_2]^-$ ^{c)}	–5.4 (q)	131.9 (s)
$[\text{B}(\text{OMe})(\text{CN})_3]^-$ ^{c)}	–18.4 (q)	128.5 (s)

a) This work, in $[\text{D}_3]\text{acetone}$. b) This work, no deuterated solvent. c) In $[\text{D}_6]\text{acetone}$ from literature.^[44]

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR studies show an up-field shift, compared to the trimethyl borate signal at $\delta = 19$ ppm, of the boron species at higher cyanide concentrations, starting from 13 (for 3:1) to 10 (for 2:1) to 2 ppm (for 1:1). The largest high-field chemical shift at 1 ppm was observed for a 1:2.6 ratio. A side product, presumably the $[\text{B}(\text{OMe})_2(\text{CN})_2]^-$ at -5.8 ppm in $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum, could be detected. In summary, NMR studies (see Figure 1 and Figure 2) display that a highly dynamic system is observed, especially at high concentrations of $[\text{nBu}_3\text{MeN}]\text{CN}$, which is reflected by a large line width. An excess of $\text{B}(\text{OMe})_3$ results in an up-field shift of the $[\text{B}(\text{OMe})_3(\text{CN})]^-$ signal and the line width decreases. The polarity of the solvent has also a strong influence on the chemical shift, leading to a downfield shift of the $[\text{B}(\text{OMe})_3(\text{CN})]^-$ signal from 136 (neat without solvent) over 140 in fluorobenzene to 150 ppm in acetonitrile.

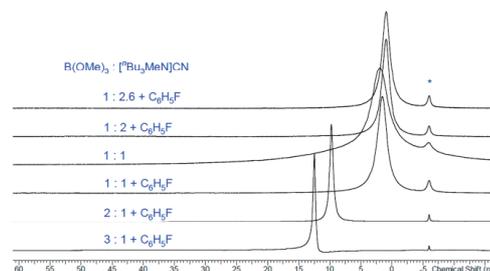


Figure 2. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR experiments of the reaction of $\text{B}(\text{OMe})_3$ and $[\text{nBu}_3\text{MeN}]\text{CN}$ utilizing different stoichiometries. The asterisk marks the assumed $[\text{B}(\text{OMe})_2(\text{CN})_2]^-$ anion.

- Ionischer Feststoffe Oder Gemische Derselben*, **2005**, WO2005/021484A2.
- [25] L. H. Finger, B. Scheibe, J. Sundermeyer, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 9568–9575.
- [26] M. Jost, L. H. Finger, J. Sundermeyer, C. Von Hänisch, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 11646–11648.
- [27] T. J. S. Schubert, *Nachrichten aus der Chemie* **2005**, *53*, 1222–1226.
- [28] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772–3789.
- [29] H. Kobler, R. Munz, G. Al Gasser, G. Simchen, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 1937–1945.
- [30] L. E. Strong, C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 166–171.
- [31] C. Hao, R. E. March, T. R. Croley, J. C. Smith, S. P. Rafferty, *J. Mass Spectrom.* **2001**, *36*, 79–96.
- [32] K. O. Börnsen, *Mass Spectrom. Proteins Pept.* **2014**, 387–404.
- [33] C. Buchanan, N. Buchanan, E. Guzman-Morales, **2014**, US patent 2014/03434271 A1.
- [34] I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 511–520.
- [35] J. Müller, H. F. Schröder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *450*, 149–164.
- [36] W. P. Fehlhammer, W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 1053–1082.
- [37] E. F. V. Scriven, K. Turnbull, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 297–368.
- [38] O. Dimroth, W. Wislicenus, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1905**, *38*, 1573–1576.
- [39] B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch. B* **2011**, *66*, 1079–1082.
- [40] M. Feigel, H. Kessler, A. Walter, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 2947–2959.
- [41] M. L. Tosato, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1984**, *2*, 1593.
- [42] K. H. Stotta, L. Lorenz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1925**, *58*, 1320–1323.
- [43] P. Walden, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1907**, *40*, 3214–3217.
- [44] W. F. N. Ignatyev, M. Schulte, K. Kawata, J. Sprenger, M. Finze, WO 2012/041434A1, **2012**.

Received: March 12, 2019
Published Online: May 16, 2019

6.2 Cyanidosilicates–Synthesis and Structure

Jörg Harloff, Dirk Michalik, Simon Nier, Axel Schulz, Philip Stoer, Alexander Villinger

Angew. Chem. Int. Ed. **2019**, *58*, 5452–5456.

Angew. Chem. **2019**, *131*, 5506–5511.

DOI: 10.1002/anie.201901173

DOI: 10.1002/ange.201901173

Reprinted with permission from John Wiley & Sons, Inc. (Licence No. 4810730888237).

Copyright 2019 John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved.

Cyanidosilicates

International Edition: DOI: 10.1002/anie.201901173
German Edition: DOI: 10.1002/ange.201901173

Cyanidosilicates—Synthesis and Structure

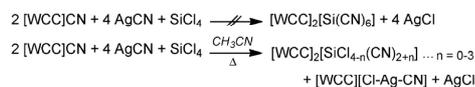
Jörg Harloff, Dirk Michalik, Simon Nier, Axel Schulz,* Philip Stoer, and Alexander Villinger

Abstract: Starting from fluoridosilicate precursors in neat cyanotrimethylsilane, $\text{Me}_3\text{Si-CN}$, a series of different ammonium salts $[\text{R}_3\text{NMe}]^+$ ($\text{R} = \text{Et}$, ^nPr , ^nBu) with the novel $[\text{SiF}(\text{CN})_5]^{2-}$ and $[\text{Si}(\text{CN})_6]^{2-}$ dianions was synthesized in facile, temperature controlled F^-/CN^- exchange reactions. Utilizing decomposable, non-innocent cations, such as $[\text{R}_3\text{NH}]^+$, it was possible to generate metal salts of the type $\text{M}_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ ($\text{M}^+ = \text{Li}^+$, K^+) via neutralization reactions with the corresponding metal hydroxides. The ionic liquid $[\text{BMIm}]_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ (m.p. = 72°C , $\text{BMIm} = 1\text{-butyl-3-methylimidazolium}$) was obtained by a salt metathesis reaction. All the synthesized salts could be isolated in good yields and were fully characterized.

Little is known about neutral binary Si-CN compounds (e.g. Si-CN and $\text{Si}(\text{CN})_2$),^[1-7] which were studied in an argon matrix or observed in the envelope of a star.^[1,3,8] although cyanide-containing silanes, such as the cyanotrimethylsilane ($\text{Me}_3\text{Si-CN}$) are well-known in organic chemistry for their versatile use as cyanosilylation reagents in combination with Lewis acids or bases.^[9-14] The higher substituted dicyanodimethylsilane can be used as protecting group,^[15-17] whereas the tricyanomethylsilane has not been isolated yet, but was assumed to be formed in situ in a reaction of MeSiCl_3 with KCN .^[18] So far, binary $\text{Si}(\text{CN})_x$ has not been synthesized, only a few geometry calculations were published.^[19,20] It has been shown that $\text{Me}_3\text{Si-CN}$ is a particularly valuable reagent for fluoro/cyanido exchange reactions, which serves, for example, for the synthesis of cyanidoborates ($[\text{B}(\text{CN})_{4-n}\text{F}_n]^-$, $n = 0-3$) as well as phosphates ($[\text{P}(\text{CN})_{6-n}\text{F}_n]^-$, $n = 1-5$).^[24] These reactions are thermodynamically favored through the formation of fluorotrimethylsilane ($\text{Me}_3\text{Si-F}$) that has a strong Si-F bond with an high bond dissociation energy ($576 \pm 17 \text{ kJ mol}^{-1}$).^[25] In addition, the equilibrium of the exchange reaction can be influenced by either using $\text{Me}_3\text{Si-CN}$ in large excess or by distilling off $\text{Me}_3\text{Si-F}$ under standard conditions (b.p. 16.0°C). It was also shown that Lewis acids, such as GaCl_3 , can significantly accelerate F^-/CN^- exchange

reactions and also allow working at lower temperatures.^[22,23] Less is known about pentacoordinate silicate monoanions, which contain cyanido ligands.^[26-35] The first observation dates back to 1980, when Brownstein spectroscopically detected the $[\text{SiF}_4(\text{CN})]^-$ anion by means of ^{19}F NMR spectroscopy ($\delta = -130 \text{ ppm}$).^[34] Later, Dixon and co-workers were able to synthesize and isolate $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Me}_3\text{Si}(\text{CN})_2]$ from a solution of $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{CN}$ and $\text{Me}_3\text{Si-CN}$.^[32] Interestingly, $[\text{Me}_3\text{SiF}(\text{CN})]^-$ ions were discussed as strong nucleophilic cyanide source for $\text{S}_\text{N}2$ reactions,^[35] while $[\text{Me}_3\text{Si}(\text{CN})_2]^-$ and $[\text{Me}_3\text{Si}(\text{CN})\text{Cl}]^-$ were reported to be the active species in the enantioselective cyanosilylation reactions of aldehydes and ketones.^[26,28,30,33] Astonishingly, no salts bearing the hexacoordinate cyanidosilicate dianions, $[\text{Si}(\text{CN})_6]^{2-}$, are known, although the analogous hexapseudohalogenido silicates of the azide,^[36] (isocyanate),^[37,38] and thiocyanate^[39] were isolated. Moreover, Fehlhammer et al. reported vibrational data on a suggested $[\text{Si}\{\text{NCCr}(\text{CO})_5\}_6]^{2-}$ ion featuring an $\text{Si}(\text{NC})_6$ core.^[59] Following our interest in pseudohalogen chemistry,^[40] in particular the cyanide/halogenide exchange reactions,^[41,42] we report the synthesis of salts containing the $[\text{SiF}(\text{CN})_5]^{2-}$ and $[\text{Si}(\text{CN})_6]^{2-}$ dianions and close this gap in main-group chemistry.

In a first series of experiments, we tried to synthesize the $[\text{Si}(\text{CN})_6]^{2-}$ dianion by treating an acetonitrile solution of SiCl_4 with two equivalents of $[\text{WCC}]\text{CN}$ and four equivalents of AgCN as depicted in Scheme 1 ($\text{WCC} = \text{weakly coordinat-$



Scheme 1. Reaction of $[\text{WCC}]\text{CN}$ and AgCN with SiCl_4 ($[\text{WCC}]^+ = [\text{Ph}_4\text{P}]^+$, $[\text{Pr}_3\text{NMe}]^+$).

ing cation).^[43] All attempts failed with respect to complete hexa-substitution, even upon using a large excess of both cyanido sources, since only partial CN^-/Cl^- exchange was detected as monitored by ^{13}C and ^{29}Si NMR spectroscopy. For example, we were able to isolate a silicate with the composition $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{SiCl}_{0.78}(\text{CN})_{5.22}] \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$ or when a large excess of AgCN was used, a silver salt containing a $[\text{AgCl}(\text{CN})]^-$ ion was obtained (see Supporting Information, Figure S13). By this method we always obtained chloride/cyanide mixtures with a maximum of five cyanido ligands (Figure 1 left). Therefore, we had to change our synthesis strategy and switched to hexafluoridosilicates^[44-46] as starting materials.

We had to find a suitable synthesis strategy for the production of alkyl-substituted hexafluoridosilicates of the type $[\text{R}_n\text{N}]_2[\text{SiF}_6]$ or $[\text{R}_3\text{NH}]_2[\text{SiF}_6]$. As shown in Scheme 2, two different synthesis pathways (A and B) were followed:

[*] Dr. J. Harloff, Dr. D. Michalik, S. Nier, Prof. Dr. A. Schulz, P. Stoer, Dr. A. Villinger
Institut für Chemie
Universität Rostock
Albert-Einstein-Strasse 3a, 18059 Rostock (Germany)
E-mail: axel.schulz@uni-rostock.de
Homepage: <http://www.schulz.chemie.uni-rostock.de/>
Dr. D. Michalik, Prof. Dr. A. Schulz
Abteilung Materialdesign, Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der
Universität Rostock
Albert-Einstein-Strasse 29a, 18059 Rostock (Germany)

Supporting information and the ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under:
<https://doi.org/10.1002/anie.201901173>.

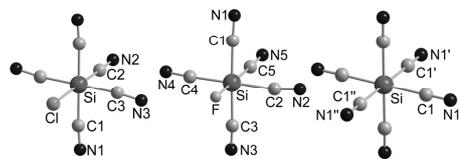
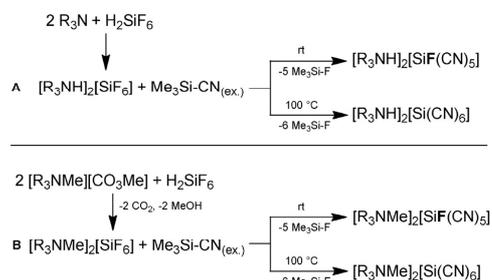


Figure 1. Ball-and-stick representation of the molecular anion structure in the crystal: Left: $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{SiCl}_{0.78}(\text{CN})_{3.22}] \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$. Middle: $[\text{Pr}_3\text{NH}]_2[\text{SiF}(\text{CN})_3]_2^-$. Right: $[\text{Pr}_3\text{NH}]_2[\text{Si}(\text{CN})_6]_2^-$. Cations and solvent molecules are omitted for clarity. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: Left: Si–Cl 2.24(2), Si–C1 1.929(5), Si–C2 1.94(1), Si–C3 1.967(8); Cl–Si–C2 177.060(7); Cl–Si–C3 89.954(6), C2–Si–C3 90.989(7). Middle: Si–F 1.68(1), Si–C1 1.914(9), Si–C2 1.965(9), Si–C3 1.95(2); F–Si–C5 178.9(9), F–Si–C1 92.5(5), C1–Si–C2 88.8(4), C1–Si–C3 177.7(4). Right: Si–C1 1.952(1); C1–Si–C1' 91.24(5), C1–Si–C1'' 88.76(5), C11–Si–C1'' 180.0. Symmetry code: (') 1–y, 1–z, 1–x, (') y, z, x.



Scheme 2. Synthesis of $[\text{R}_3\text{NH}]_2[\text{SiF}_6]$ and $[\text{R}_3\text{NMe}]_2[\text{SiF}_6]$ as well as their conversion into $[\text{R}_3\text{NH}]_2[\text{SiF}(\text{CN})_3]$ / $[\text{R}_3\text{NH}]_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ and $[\text{R}_3\text{NMe}]_2[\text{SiF}(\text{CN})_3]$ / $[\text{R}_3\text{NMe}]_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ (R = ethyl, *n*-propyl, and *n*-butyl). For reasons of clarity, the $[\text{SiF}_3]^-$ impurities in the starting materials were omitted (see Supporting Information).

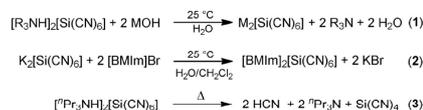
the amines NR_3 (R = ethyl, *n*-propyl) were directly reacted with aqueous hexafluorosilicic acid, H_2SiF_6 , which led to the formation of the corresponding $[\text{R}_3\text{NH}]_2[\text{SiF}_6]$ salts in good yields (ca. 70% route A). Alternatively, ammonium-methyl carbonates, ionic liquids with a decomposable anion,^[47–52] were treated with aqueous H_2SiF_6 , which resulted in the formation of tetra-alkylated ammonium salts $[\text{R}_3\text{NMe}]_2[\text{SiF}_6]$ (R = ethyl, *n*-propyl, and *n*-butyl) in very good yields (90% route B). Note that we always detected (according to ^{19}F NMR experiments) highly dynamic mixtures of $[\text{SiF}_6]^{2-}$, $[\text{SiF}_5]^-$, and F^- in solution (Figure S30), regardless of whether synthesis route A or B was chosen. Therefore, only corresponding mixtures were isolated in the solid.

With hexafluorosilicates in hand, we were now able to work with cyanotrimethylsilane, $\text{Me}_3\text{Si-CN}$, as the cyanation reagent that was always used in a 20-fold excess based on the $[\text{SiF}_6]^{2-}$ salt. Interestingly, when the reactions were carried out at 25 °C for 2 h, we always obtained salts containing the $[\text{SiF}(\text{CN})_3]^{2-}$ ion (besides traces of hexacyanosilicate $[\text{Si}(\text{CN})_6]^{2-}$) in moderate yields (50–60%). However, when the temperature was increased to 100 °C, the reaction led to the formation of $[\text{Si}(\text{CN})_6]^{2-}$ salts in very good yields (60–90%) with a reaction time of 2 h. With small amounts of GaCl_3 as

a Lewis acid catalyst added to the reaction mixture, the reaction time can be shortened.^[22,23] In addition, significantly fewer traces of $[\text{SiF}(\text{CN})_3]^{2-}$ ions were detected. The progress of these stepwise cyanation reactions was readily monitored by ^{19}F NMR experiments in CH_3CN (Figure S83). For example, after one minute small amounts of $\text{Me}_3\text{Si-F}$ ($\delta[^{19}\text{F}] = -157$ ppm), $[\text{SiF}(\text{CN})_3]^{2-}$ (–75 ppm), $[\text{SiF}_2(\text{CN})_4]^{2-}$ (–89 ppm), $[\text{SiF}_3(\text{CN})_3]^{2-}$ (–109 ppm) as well as large amounts of $[\text{SiF}_6]^{2-}$ (–127 ppm, see also Table S14) were detected. With increasing reaction time, the amount of $\text{Me}_3\text{Si-F}$ and $[\text{SiF}(\text{CN})_3]^{2-}$ increases significantly. By means of ^{13}C and ^{29}Si (IG) NMR experiments, the formation of $[\text{Si}(\text{CN})_6]^{2-}$ ($\delta[^{13}\text{C}] = 140.0$ ppm (s); $\delta[^{29}\text{Si}] = -307$ ppm (s)) was shown compared to $[\text{SiF}(\text{CN})_3]^{2-}$ ($\delta[^{13}\text{C}] = 141.6$ (d), 140.3 ppm (d); $\delta[^{29}\text{Si}] = -273$ ppm (d)). Interestingly, when no solvent was used, the conversion into $[\text{SiF}(\text{CN})_3]^{2-}$ at ambient temperature was complete after 1 h, which was not the case, when a solvent such as CH_3CN was used. For this reason, all reactions were carried out without solvent and hence the reaction medium can be regarded as a mixture with the characteristics of an ionic liquid. Work-up included removing of all volatiles such as $\text{Me}_3\text{Si-X}$ (X = F, CN) and re-crystallization from acetonitrile that led usually to the formation of crystals suitable for structure elucidation (see Tables S1–S13 and ORTEP-Figures S1–S15). As depicted in Figure 1, the formation of $[\text{SiF}(\text{CN})_3]^{2-}$ and $[\text{Si}(\text{CN})_6]^{2-}$ salts was unequivocally shown by single-crystal X-ray diffraction.

Starting from $[\text{R}_3\text{NMe}]_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ salts, we attempted to produce metal-cyanidosilicate salts by a salt metathesis reaction. For example, AgNO_3 was treated with $[\text{tBu}_3\text{NMe}]_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ in CH_3CN . This reaction failed because insoluble silver cyanide or Ag–CN complex salts were always formed immediately, for example $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2(\text{CN})][\text{Ag}(\text{CN})_3] \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$, which could be shown by single-crystal structure analysis (Table S8, Figure S11). The great advantage of $[\text{R}_3\text{NH}]_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ over $[\text{R}_3\text{NMe}]_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ salts is that it has a decomposable, non-innocent cation.^[23,24] Therefore, these salts are particularly suitable for the synthesis of metal salts by treating them with corresponding metal bases (Scheme 3 (Eq. 1)). By this procedure, $\text{M}_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ (M = Li, K) could be obtained in good to very good yields (68–90%) and fully characterized (Figures 2–3). $[\text{BMIm}]_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ was synthesized in a salt metathesis reaction with $\text{K}_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ utilizing a biphasic system of water and dichloromethane (yield 91%, Scheme 3 (Eq. 2)).^[53]

Spectroscopic data of synthesized cyanidosilicate species are summarized in Table 1. All isolated cyanidosilicates were thermally stable up to 140 °C. Interestingly, the $[\text{BMIm}]^+$ salt melted at 72 °C and did not start to decompose until



Scheme 3. Eq. (1): synthesis of $\text{M}_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ (M = Li, K), Eq. (2): synthesis of $[\text{BMIm}]_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$, and Eq. (3): decomposition of $[\text{Pr}_3\text{NH}]_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ upon heating.

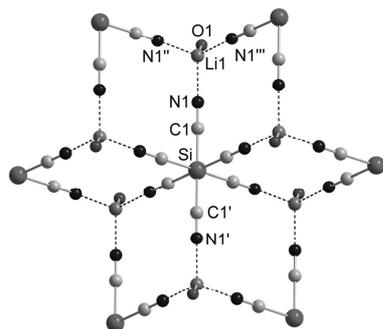


Figure 2. Ball-and-stick representation of a section of the molecular structure in the crystal of $\text{Li}_2[\text{Si}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Hydrogen atoms are omitted for clarity. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: Si–C1 1.947(1), Li1–N1 2.40(2), Li1–O1 1.913(4); C1–Si–C1' 180.0, N1–Li1–N1' 102.2(1). Symmetry code: (') $-x+y, -x, z$; (") $x-y, 1-y, -z$; (""') $1-x, 1-x+y, -z$.

Table 1: Selected spectroscopic data (T_{dec} in °C, $\bar{\nu}_{\text{CN}}$ in cm^{-1}) along with data from ESI-TOF experiments (cat/an = cation/anion of the considered species).

Species	T_{dec}	$\bar{\nu}_{\text{CN}}^{[a]}$	NI-ESI ^[b]	PI-ESI ^[b]
$[\text{Pr}_3\text{NMe}_2][\text{SiF}(\text{CN})_5]$ yield = 50%	175	2172 (2177)	$[\text{Si}(\text{CN})_5\text{F}]^-$ $[\text{Si}(\text{CN})_5]^-$	^[d]
$[\text{Pr}_3\text{NMe}_2][\text{SiF}(\text{CN})_5]$ yield = 56%	170	2170 (2173)	$[\text{Si}(\text{CN})_5\text{F}]^-$ $[\text{Si}(\text{CN})_5]^-$	$\{\text{cat}_3\text{an}_1\}^+$
$[\text{Bu}_3\text{NMe}_2][\text{Si}(\text{CN})_6]$ yield = 66%	200	2164 (2173)	$[\text{Si}(\text{CN})_5]^-$	$\{\text{cat}_3\text{an}_1\}^+$
$[\text{Et}_3\text{NH}][\text{Si}(\text{CN})_6]$ yield = 91%	140	2170 (2171)	$[\text{Si}(\text{CN})_5]^-$	$\{\text{cat}_2[\text{Si}(\text{CN})_5]\}^+$ $\{\text{cat}_3[\text{Si}(\text{CN})_5]\}^+$
$[\text{Pr}_3\text{NH}][\text{Si}(\text{CN})_6]$ yield = 50%	176	2170 (2172)	$[\text{Si}(\text{CN})_5]^-$	^[d]
$\text{Li}_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ yield = 62%	260	2282 (2206)	$[\text{Si}(\text{CN})_5]^-$	^[d]
$\text{K}_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ yield = 68%	219	2185 (2189)	$[\text{Si}(\text{CN})_5]^-$	$\{\text{cat}_3\text{an}_1\}^+$
$[\text{BMIm}][\text{Si}(\text{CN})_6]$ Yield = 91%	220	2168 (2173)	$[\text{Si}(\text{CN})_5]^-$	^[d] $\{\text{cat}_3\text{an}_2\}^-$

[a] Most intensive IR (Raman) band. [b] Species found in NI/PI ESI: negative/positive-ion electron spray ionization. [c] Melting point: 72 °C. [d] No ion pair found.

220 °C. Thus, it can be referred to as ionic liquid. As expected, cyanosilicates containing the decomposable $[\text{R}_3\text{NH}]^+$ ions were considerably less stable than the $[\text{R}_4\text{N}]^+/\text{M}^+$ salts. Combined IR and TGA experiments of $[\text{Pr}_3\text{NH}][\text{Si}(\text{CN})_6]$ showed that, as expected, this salt decomposed into free amine $^{\text{pr}}\text{Pr}_3\text{N}_{(\text{g})}$, $\text{HCN}_{(\text{g})}$ and $\text{Si}(\text{CN})_{4(\text{g})}$ at temperatures above 176 °C (Eq. 3 in Scheme 3, Figure S79). By means of ESI-TOF measurements, it was possible to detect either the $[\text{SiF}(\text{CN})_5]^-$ or $[\text{Si}(\text{CN})_5]^-$ monoanions in case of the $[\text{SiF}(\text{CN})_5]^{2-}$ salts, while for all $[\text{Si}(\text{CN})_6]^{2-}$ salts always the $[\text{Si}(\text{CN})_5]^-$ monoanion was detected in the negative mode. Only for $[\text{BMIm}]_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$, we were able to observe a larger cluster ion $[[\text{BMIm}]_3[\text{Si}(\text{CN})_6]_2]^-$, indicating that this species can be transferred into the gas phase without decomposing the

$[\text{Si}(\text{CN})_6]^{2-}$ dianion. In the positive mode it was possible to detect singly charged salt cluster ions of the composition $\{\text{cat}_2[\text{Si}(\text{CN})_5]\}^+$, $\{\text{cat}_3[\text{Si}(\text{CN})_5]\}^+$, containing a formal $[\text{Si}(\text{CN})_5]^-$ moiety, and both the $\{\text{cat}_2[\text{Si}(\text{CN})_5\text{F}]\}^+$ and the $\{\text{cat}_3[\text{Si}(\text{CN})_6]\}^+$ for some of the studied species (Table 1, cat = specific cation).^[54,55]

Next, we investigated the stability towards moisture, mineral acids and bases. It should be noted that a typical, but weak odor of hydrogen cyanide (HCN) was noticed when adding water to a prepared NMR sample. However, a signal for free HCN ($\delta^{13\text{C}} = 113$ ppm) was only observed after four days and even then most of the $[\text{Si}(\text{CN})_6]^{2-}$ species remained intact. Instant and strong release of $\text{HCN}_{(\text{g})}$ could be detected by a BW GasAlert Detector when a droplet of concentrated aqueous HCl (12M) was added to solid $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{Si}(\text{CN})_6]$. When using less-concentrated HCl (0.1M) evolution of HCN was observed as well, but the anion decomposed much slower and even after two days, most of the $[\text{Si}(\text{CN})_6]^{2-}$ could still be detected beside a small signal for HCN according to time-dependent ^{13}C NMR studies, even at slightly elevated temperatures (50 °C, see Figure S82). Encouraged by this result and in the hope to be able to isolate a H_3O^+ or H_2O_2^+ salt, $\text{K}_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ dissolved in water was rinsed over a column filled with the protic cation exchange resin Amberlyst-15. NMR spectroscopic investigation of the strong acidic solution (pH = 1) revealed a new signal for the proton at 4.3 ppm in ^1H NMR spectra and a still intact $[\text{Si}(\text{CN})_6]^{2-}$ ion according to ^{13}C NMR experiments (Figure S80). The isolation of the free acid in the form of a solid was not successful until now, because the slow evaporation of the solution in a desiccator or the much faster removal of all volatile components in vacuum only led to decomposition caused by the loss of HCN.

All structure determinations of the ammonium silicate salts unequivocally proved the presence of either almost C_{4v} symmetrical $[\text{SiX}(\text{CN})_5]^{2-}$ (X = F, Cl) or octahedral $[\text{Si}(\text{CN})_6]^{2-}$ anions (Figure 1), featuring both a hexacoordinated silicon atom with bond angles close to 90 and 180° (Figure 1, Table S13, and Figures S1–13). These structures consist of separated ions with no significant interionic contacts as expected for a weakly coordinating cation, that is, the silicate dianions are surrounded by the $[\text{WCC}]^+$ ions and vice versa (e.g. see Figures S2 and S4). Both the Si–Cl (2.24(2) Å) and the Si–F (1.68(1) Å) bond lengths are in the expected range of a Si–X single bond (cf. $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Si}-\text{X})$,^[56] 1.78 X = F and 2.15 Å X = Cl). The experimentally determined Si–C bond lengths for the $[\text{SiCl}(\text{CN})_5]^{2-}$ ion are also in the range for a single bond (average 1.945 Å), in accord with those found for $[\text{SiF}(\text{CN})_5]^{2-}$ (average 1.951 Å) and $[\text{Si}(\text{CN})_6]^{2-}$ (1.952 Å, cf. $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Si}-\text{C}) = 1.91$ Å).^[56] Since the $[\text{Si}(\text{CN})_6]^{2-}$ ion is able to form coordination polymers by coordinating with Lewis acidic centers,^[57] it was of interest to crystallize metal salts and investigate their structures (e.g. Li^+ and K^+).

Crystals of $\text{Li}_2[\text{Si}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ suitable for X-ray analysis were received by slow evaporation of a concentrated solution of water in the desiccator (Figure 2). Colorless crystals of $\text{Li}_2[\text{Si}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystallized in the trigonal space group $P\bar{3}m1$ with one formula unit per cell. The octahedral $[\text{Si}(\text{CN})_6]^{2-}$ ion coordinates to six different Li^+ ions, while the distorted tetrahedrally coordinated Li^+ ion is linked via the N

atom of the cyanido ligand with three different adjacent $[\text{Si}(\text{CN})_6]^{2-}$ ions and one water molecule. These coordination modes lead to the formation of planar 12-membered $\text{Li}_2\text{Si}_2(\text{CN})_4$ rings, which are connected either perpendicularly (edge shared at silicon) or coplanar (corner shared). The Si–C bonds are in the expected range (Si–C1 1.947(1), cf. $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Si}-\text{C})=1.91 \text{ \AA}$), while the Li–N donor acceptor bonds are slightly elongated ($d(\text{Li1}-\text{N1})=2.40(2)$, $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Li}-\text{N})=2.04 \text{ \AA}$,^[56] cf. 2.06 Å in LiCN).^[58] Colorless crystals of $\text{K}_2[\text{Si}(\text{CN})_6] \cdot 6\text{CH}_3\text{CN}$ were obtained after re-crystallization from acetonitrile. They crystallized in the monoclinic space group $P2_1/n$ with two formula units per unit cell. The $[\text{Si}(\text{CN})_6]^{2-}$ is octahedrally surrounded by six K^+ ions and always linked by the nitrogen atom. As depicted in Figure 3, each K^+ ion

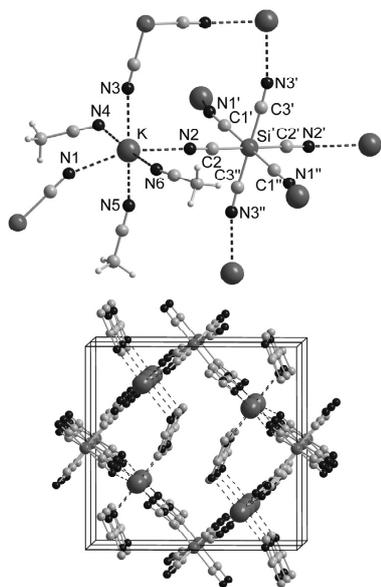


Figure 3. Top: Ball-and-stick representation of a section of the molecular structure in the crystal of $\text{K}_2[\text{Si}(\text{CN})_6] \cdot 6\text{CH}_3\text{CN}$. View of the unit cell along [100]. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: Si–C1 1.946(1), Si–C2 1.9427, Si–C3 1.949(1), K–N1 2.766(1), K–N2 2.776(1), K–N3 2.790(1), K–N4 2.933(2), K–N5 2.819(7), K–N6 2.848(2); C–Si–C 180.0, N1–K–N2 159.42(3), N3–K–N5 166.1(2), N6–K–N4 174.1(6). Symmetry codes: (') $-0.5 + x, 0.5 - y, 0.5 + z$; (") $0.5 - x, 1.5 + y, 1.5 - z$.

coordinates via three nitrogen atoms of three adjacent cyanido ligands to three different $[\text{Si}(\text{CN})_6]^{2-}$ anions ($d(\text{K}-\text{N}_{\text{anion}})$ between 2.766(1) and 2.790(1) Å), in addition to three further, slightly longer $\text{K}^+ \cdots \text{NC}-\text{CH}_3$ donor–acceptor bonds ($d(\text{K}-\text{N}_{\text{acetonitrile}})$ between 2.819(7)–2.933(2) Å). Hence, the coordination around K^+ is best described as [3+3] coordination mode with a strongly distorted KN_6 core ($\chi_1(\text{N1}-\text{K}-\text{N2})=159.42(3)$, $\chi_2(\text{N3}-\text{K}-\text{N5})=166.1(2)$, $\chi_3(\text{N6}-\text{K}-\text{N4})=174.1(6)^\circ$). The main structural motif consists of edge-linked 12-membered and 18-membered rings, finally leading

to the formation of a 3D network, in which the acetonitrile molecules are located inside the large pores ($d_{\text{pore}}=10.4 \text{ \AA}$, Figure 3 bottom, Figure S10).

Finally, we have computed the standard Gibbs energies, $\Delta_{\text{R}}G_{298}^\circ$, for the stepwise formation of the $[\text{Si}(\text{CN})_6]^{2-}$ ion starting from $[\text{SiF}_6]^{2-}$ at 298 K using the PBE1PBE-D3BJ/aug-cc-pVTZ level of theory (for details see Supporting Information). Experimentally, we could show that salts, bearing the $[\text{Si}(\text{CN})_6]^{2-}$ dianion, can be prepared from $[\text{SiF}_6]^{2-}$ and $\text{Me}_3\text{Si}-\text{CN}$ and in agreement with these results the gas-phase Gibbs energies for the consecutive substitution reactions of the first four steps are exergonic, decreasing for $n=1-4$ ($\Delta_{\text{R}}G_{298}^\circ: -5.71, -3.01, -1.70, -0.72 \text{ kcal mol}^{-1}$), but slightly endergonic for $n=5-6$ (1.56 and 3.51 kcal mol^{-1} , Tables S15–16). It should be noted that, although the last two steps are slightly endergonic, the reaction was carried out with a 20-fold excess of $\text{Me}_3\text{Si}-\text{CN}$ and the generated $\text{Me}_3\text{Si}-\text{F}$ was removed constantly from the equilibrium, thereby allowing the formation $[\text{SiF}(\text{CN})_5]^{2-}$ and $[\text{Si}(\text{CN})_6]^{2-}$ ions.

In conclusion, we present here a facile, high yield synthesis and isolation of salts featuring air-stable $[\text{SiF}(\text{CN})_5]^{2-}$ and $[\text{Si}(\text{CN})_6]^{2-}$ dianions. However, as soon as a drop of water or a not-water-free polar solvent is added, the smell of HCN can be perceived. Salts with completely alkylated ammonium cations and one-proton-containing ammonium cations of the general formula $[\text{R}_3\text{NR}]^+$ (R = Et, "Pr", "Bu"; R' = H, Me) were isolated and fully characterized. In particular the $[\text{R}_3\text{NH}]^+$ salts, containing decomposable anions, can be utilized to generate easily metal hexacyanidosilicates simply by using metal bases, such as MOH, which leads to the decomposition of the ammonium ion into R_3N and water as well as the formation of $\text{M}_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ salts. The $[\text{Si}(\text{CN})_6]^{2-}$ ion could also be utilized for the synthesis of $[\text{BMIm}]_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$, an ionic liquid, and as building block for the design of coordination polymers, when Lewis acidic metals were used as counterions. Therefore, we expect that salts, containing $[\text{SiF}(\text{CN})_5]^{2-}$ or $[\text{Si}(\text{CN})_6]^{2-}$ dianions, could be applied as electrolytes, new coordination building blocks for the design of coordination polymers, and for studies of fundamental physical properties (e.g. magnetic properties) with transition-metal ions as counterions.

Experimental Section

Caution! HCN as well as $\text{Me}_3\text{Si}-\text{CN}$ are highly toxic! Appropriate safety precautions (HCN detector, gas mask, low temperatures) should be taken. Experimental details including all spectra and ORTEP representations and CCDC numbers can be found in the Supporting Information.

Acknowledgements

We thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG SCHU 1170/9-2), especially the priority program SPP 1708 for financial support.

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords: cyanides · ionic liquids · silicates · structure elucidation · synthetic methods

How to cite: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 5452–5456
Angew. Chem. **2019**, *131*, 5506–5511

- [1] M. Guélin, J. Cernicharo, C. Kahone, J. Gomez-Gonzalez, *Astron. Astrophys.* **1986**, *157*, L17.
- [2] G. Maier, H. P. Reisenauer, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 2015–2021.
- [3] S. K. Mandal, H. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 6016.
- [4] M. Fukushima, T. Ishiwata, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 9435–9443.
- [5] G. Maier, H. P. Reisenauer, H. Egenolf, J. Glatthaar, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1307–1311.
- [6] M. C. McCarthy, A. J. Apponi, C. A. Gottlieb, P. Thaddeus, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 870–877.
- [7] N. A. Richardson, Y. Yamaguchi, H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12946–12955.
- [8] M. Guélin, S. Muller, J. Cernicharo, M. C. McCarthy, P. Thaddeus, *Astron. Astrophys.* **2004**, *426*, L49–L52.
- [9] H. J. Emeléus, A. G. Maddock, C. Reid, *J. Chem. Soc.* **1941**, 353–358.
- [10] W. C. Groutas, in *Encycl. Reagents Org. Synth.*, Wiley, Chichester, **2006**, pp. 1–6.
- [11] M. R. Booth, S. G. Frankiss, *Anal. Proc.* **1968**, 1347–1348.
- [12] M. North, M. Omedes-Pujol, C. Young, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 4289–4298.
- [13] I. Kalikhman, B. Gostevskii, E. Kertsus, M. Botoshansky, C. A. Tessier, W. J. Youngs, S. Deuerlein, D. Stalke, D. Kost, *Organometallics* **2007**, *26*, 2652–2658.
- [14] T. A. Bither, W. H. Knoth, R. V. Lindsey, W. H. Sharkey, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 4151–4153.
- [15] K. Mai, G. Patil, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3545–3548.
- [16] I. Ryu, in *Encycl. Reagents Org. Synth.*, Wiley, Chichester, **2001**, pp. 5–6.
- [17] I. Ryu, S. Murai, A. Shinonaga, T. Horiike, N. Sonoda, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 780–782.
- [18] F. Duboudin, P. Cazeau, O. Babot, F. Moulines, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 4335–4336.
- [19] C. Glidewell, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *217*, 11–18.
- [20] J. George, R. Dronskowski, *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 1381–1387.
- [21] E. Bernhardt, M. Berkei, H. Willner, M. Schürmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 677–685.
- [22] K. Bläsing, S. Ellinger, J. Harloff, A. Schulz, K. Sievert, C. Täschler, A. Villinger, C. Zur Täschler, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 4175–4188.
- [23] K. Bläsing, S. Ellinger, J. Harloff, A. Schulz, K. Sievert, C. Täschler, A. Villinger, C. Zur Täschler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 1175–1183.
- [24] J. Bresien, S. Ellinger, J. Harloff, A. Schulz, K. Sievert, A. Stoffers, C. Täschler, A. Villinger, C. Zur Täschler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4474–4477; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4556–4559.
- [25] Y.-R. Luo, Y.-R. Luo, *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*, CRC Press, Boca Raton, FL, **2007**.
- [26] H. S. Wilkinson, P. T. Grover, C. P. Vandebosche, R. P. Bakale, N. N. Bhongle, S. A. Wald, C. H. Senanayake, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 553–556.
- [27] N. Kurono, M. Yamaguchi, K. Suzuki, T. Ohkuma, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 6530–6532.
- [28] M. A. Lacour, N. J. Rahier, M. Taillefer, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 12276–12279.
- [29] N. Kurono, K. Arai, M. Uemura, T. Ohkuma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6643–6646; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6745–6748.
- [30] M. B. Sassaman, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2016–2018.
- [31] W. H. Stevenson, S. Wilson, J. C. Martin, W. B. Farnham, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6340–6352.
- [32] D. A. Dixon, W. R. Hertler, D. B. Chase, W. B. Farnham, F. Davidson, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4012–4018.
- [33] M. Hatano, K. Yamakawa, T. Kawai, T. Horibe, K. Ishihara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 4021–4025; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 4089–4093.
- [34] S. Brownstein, *Can. J. Chem.* **1980**, *58*, 1407–1411.
- [35] E. D. Soli, A. S. Manoso, M. C. Patterson, P. DeShong, D. A. Favor, R. Hirschmann, A. B. Smith, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3171–3177.
- [36] A. C. Filippou, P. Portius, G. Schnakenburg, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12396–12397.
- [37] O. Seiler, C. Burschka, K. Götz, M. Kaupp, S. Metz, R. Tacke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 2667–2670.
- [38] P. Portius, M. Davis, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 527–532.
- [39] O. Seiler, R. Bertermann, N. Buggisch, C. Burschka, M. Penka, D. Tebbe, R. Tacke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1403–1411.
- [40] H. Brand, P. Mayer, A. Schulz, T. Soller, A. Villinger, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1050–1058.
- [41] K. Bläsing, J. Bresien, R. Labbow, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 9170–9175; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 9311–9316.
- [42] S. Arlt, J. Harloff, A. Schulz, A. Stoffers, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 16012–16016.
- [43] R. Campbell, M. F. Davis, M. Fazakerley, P. Portius, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 18690–18698.
- [44] J. Aigueperse, P. Mollard, D. Devilliers, M. Chemla, R. Faron, R. Romano, J. P. Cuer, in *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [45] A. Ouasri, A. Rhandour, M. C. Dhamelincourt, P. Dhamelincourt, A. Mazzah, *Spectrochim. Acta Part A* **2003**, *59*, 851–857.
- [46] J. Fábry, J. Chval, V. Petříček, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2001**, *57*, i90–i91.
- [47] Z. Q. Zheng, J. Wang, T. H. Wu, X. P. Zhou, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 1095–1101.
- [48] G. Thielemann, S. Spange, *New J. Chem.* **2017**, *41*, 8561–8567.
- [49] J. D. Holbrey, R. D. Rogers, S. S. Shukla, C. D. Wilfred, *Green Chem.* **2010**, *12*, 407–413.
- [50] T. N. Glasnov, J. D. Holbrey, C. O. Kappe, K. R. Seddon, T. Yan, *Green Chem.* **2012**, *14*, 3071–3076.
- [51] L. H. Finger, J. Sundermeyer, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 4218–4230.
- [52] M. Jost, L. H. Finger, J. Sundermeyer, C. von Hänisch, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 11646–11648.
- [53] When a Mixture of water/CH₂Cl₂ was used as the solvent, [Pr₃(CICH₂)N][Si(CN)₆] was obtained in small yields (see X-Ray data Table S9 and Figure S12), indicating HCl elimination.
- [54] K. O. Börnsen, *Mass Spectrom. Proteins Pept.* **2014**, 387–404.
- [55] C. Hao, R. E. March, T. R. Croley, J. C. Smith, S. P. Rafferty, *J. Mass Spectrom.* **2001**, *36*, 79–96.
- [56] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770–12779.
- [57] E. V. Alexandrov, A. V. Virovets, V. A. Blatov, E. V. Peresypkina, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12286–12319.
- [58] J. A. Lely, J. M. Bijvoet, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **2010**, *61*, 244–252.
- [59] E. Bar, W. P. Fehlhammer, D. K. Breiting, J. Mink, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *82*, L17–L19.

Manuscript received: January 28, 2019
Accepted manuscript online: February 18, 2019
Version of record online: March 15, 2019

6.3 Salts of HCN-Cyanide Aggregates: $[\text{CN}(\text{HCN})_2]^-$ and $[\text{CN}(\text{HCN})_3]^-$

Kevin Bläsing, Jörg Harloff, Axel Schulz, Alrik Stoffers, Philip Stoer, Alexander Villinger

Angew. Chem. Int. Ed. **2020**, *59*, in press.

Angew. Chem. **2020**, *132*, in press.

DOI: 10.1002/anie.201915206

DOI: 10.1002/ange.201915206

Published by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Cyanide Aggregates

How to cite: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 10508–10513
International Edition: doi.org/10.1002/anie.201915206
German Edition: doi.org/10.1002/ange.201915206

Salts of HCN-Cyanide Aggregates: $[\text{CN}(\text{HCN})_2]^-$ and $[\text{CN}(\text{HCN})_3]^-$

Kevin Bläsing, Jörg Harloff, Axel Schulz,* Alrik Stoffers, Philip Stoer, and Alexander Villinger

Abstract: Although pure hydrogen cyanide can spontaneously polymerize or even explode, when initiated by small amounts of bases (e.g. CN^-), the reaction of liquid HCN with $[\text{WCC}]\text{CN}$ (WCC = weakly coordinating cation = Ph_4P , $\text{Ph}_3\text{PNPPPh}_3 = \text{PNP}$) was investigated. Depending on the cation, it was possible to extract salts containing the formal dihydrogen tricyanide $[\text{CN}(\text{HCN})_2]^-$ and trihydrogen tetracyanide ions $[\text{CN}(\text{HCN})_3]^-$ from liquid HCN when a fast crystallization was carried out at low temperatures. X-ray structure elucidation revealed hydrogen-bridged linear $[\text{CN}(\text{HCN})_2]^-$ and Y-shaped $[\text{CN}(\text{HCN})_3]^-$ molecular ions in the crystal. Both anions can be considered members of highly labile cyanide-HCN solvates of the type $[\text{CN}(\text{HCN})_n]^-$ ($n = 1, 2, 3 \dots$) as well as formal polypseudohalide ions.

Ever since the discovery of hydrogen cyanide (HCN) by Scheele in 1782, the chemistry of HCN has been in the focus of organic, inorganic, and industrial chemistry.^[1–9] Scheele generated HCN by heating Prussian blue with sulfuric acid.^[10,11] Modern industrial processes are based on methane and ammonia, which are reacted either with or without oxygen on a Pt contact (BMA, Andrussov process).^[12–15] As a result of its industrial and biological^[16–20] importance, numerous theoretical^[21–28] and experimental^[22,23,29–44] studies on HCN and its aggregates $(\text{HCN})_n$ have been performed, but mostly in the gas phase (microwave rotational spectroscopy, IR or matrix IR spectroscopy). As the smallest pseudohalide,^[45] the cyanide ion, CN^- , was the first ion to be compared with halides. It was Gay-Lussac who prepared NC-CN from $\text{Hg}(\text{CN})_2$ in 1815 and introduced the name hydrogen cyanide by comparison with hydrogen chloride.^[46] Finally, Birckenbach and Kellermann^[47] coined molecular entities pseudohalogens when their chemistry showed strong similarities to

halogens, such as the formation of an acid (HCN), a dimer (NC-CN), poorly soluble silver salts (AgCN), and disproportionation in water ($\text{NC-CN} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{CN}^- + \text{OCN}^- + \text{H}_2\text{O}$). This group of chemical features for a pseudohalogen^[48,49] can be extended to, for example, the formation of the cationic or anionic aggregate series $[\text{H}(\text{HX})_n]^+$ and $[\text{X}(\text{HX})_n]^-$ ($\text{X} = \text{halogen or pseudohalogen}$). For example, $[\text{H}(\text{HF})_n]^+$ ($n = 1, 2$)^[50] and $[\text{F}(\text{HF})_n]^-$ ($n = 1–4$)^[51–54] as well as the pseudohalogen analogues such as $[\text{H}(\text{HN}_3)]^+$ ^[55] and $[\text{N}_3(\text{HN}_3)]^-$ ^[56] have been reported. More recently, salts bearing the polypseudohalides $[\text{SCN}(\text{HSCN})]^-$ have been isolated.^[57,58] The first attempted synthesis of $[\text{CN}(\text{HCN})]^-$ was published by Salthouse and Waddington, who treated $[\text{nPr}_4\text{N}]\text{CN}$ with pure HCN. This yielded an oily liquid after pumping off the excess HCN.^[59] The first experimental report on $[\text{H}(\text{HCN})_n]^+$ ($n = 1–4$) aggregates in the gas phase was published by Moet-Ner, who utilized a pulsed high-pressure mass-spectrometric technique to determine thermochemistry data of these species.^[60] Ten years later, Moet-Ner et al. reported thermochemical measurements and computations for HCN-cyanide aggregates in the gas phase by utilizing the same mass-spectrometric method.^[61] It was found that the aggregate series $[\text{CN}(\text{HCN})_n]^-$ ($n = 1–7$) is formed exothermically in each HCN addition step (ΔH° between -20.7 and -7.6 kcal mol^{-1}). The energy of the hydrogen bond in $[\text{CN}(\text{HCN})]^-$ was also determined from ion cyclotron resonance measurements of CN^-/HCN -exchange equilibria.^[62] The group of Fehlhämmer isolated $[\text{M-CN}\cdots\text{H}\cdots\text{NC-M}]^-$ complexes ($\text{M} = \text{Cr}(\text{CO})_5$) from the reaction of $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]$ and $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNH}]$.^[63] More recently, Riedel and co-workers reported the isolation of pseudohalogen halides of the type $[\text{Br}(\text{BrCN})]^-$ and $[\text{Br}(\text{BrCN})_3]^-$.^[64] As we had recently been studying the stabilization of HCN dimers by strong Lewis acids, we investigated the reaction of Lewis bases such as CN^- and HCN to isolate salts containing HCN-cyanide aggregates of the type $[\text{CN}(\text{HCN})_n]^-$ ($n = 1, 2, 3 \dots$). One of the biggest problems with the use of pure polar $\text{HCN}_{(l)}$ ($\mu = 2.98 \text{ D}$)^[65] is its high toxicity (180–270 ppm are fatal),^[66] low boiling point (b.p.: 25.6°C)^[67] and relatively high melting point (m.p.: -13.4°C)^[67] which leaves only a relatively small temperature window (-12 – $+25^\circ\text{C}$, 1 atm) for working in the liquid phase. In addition, there is a tendency for spontaneous polymerization or even explosion, which can be triggered by small traces of bases. Here we report the reaction of cyanide ions in pure liquid HCN and the problems that needed to be solved, which finally led to the isolation of salts with the $[\text{CN}(\text{HCN})_n]^-$ ions ($n = 2, 3$). Since all the reactions were carried out without further solvent, the reaction medium can be considered as a mixture with the properties of an ionic liquid.^[68]

We started this project with the synthesis of pure cyanides of the type $[\text{WCC}]\text{CN}$ ($[\text{WCC}]^+ = [\text{Et}_3\text{NMe}]^+$, $[\text{nPr}_3\text{NMe}]^+$,

[*] K. Bläsing, Dr. J. Harloff, Prof. Dr. A. Schulz, A. Stoffers, P. Stoer, Dr. A. Villinger
Anorganische Chemie, Institut für Chemie
Universität Rostock
A.-Einstein-Strasse 3a, 18059 Rostock (Germany)
E-mail: axel.schulz@uni-rostock.de

Prof. Dr. A. Schulz
Materialdesign
Leibniz-Institut für Katalyse an der Universität Rostock
A.-Einstein-Strasse 29a, 18059 Rostock (Germany)

Supporting information (Experimental and computational details including all spectra and ORTEP representations) and the ORCID identification numbers for some of the authors of this article can be found under: <https://doi.org/10.1002/anie.201915206>.

© 2020 The Authors. Published by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

$[\text{Ph}_3\text{PMe}]^+$],^[69] which were then treated with an excess of liquid HCN (generated from NaCN and stearic acid (m.p.: 69 °C) at 80–100 °C under vacuum).^[70–72] The addition of an excess of HCN to neat $[\text{WCC}]\text{CN}$ at -10°C led to the cyanide salt dissolving at once and almost instantaneous polymerization was observed with formation of a dark brown highly viscous oil. To avoid fast polymerization, we used $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{CN}$ and $[\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3]\text{CN}$ ($=[\text{PNP}]\text{CN}$), which contain bulkier and more symmetrical cations (cf. $[\text{Et}_3\text{NMe}]^+$ 0.20, $[\text{nPr}_3\text{NMe}]^+$ 0.30, $[\text{Ph}_3\text{PMe}]^+$ 0.38, $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ 0.46, $[\text{PNP}]^+$ 0.70 nm³). Indeed, the reaction of $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{CN}$ with liquid HCN at -10°C led first to a suspension. After allowing this mixture to warm up to 0°C , the immediate dissolution of the cyanide salt and a color change of the liquid phase from colorless to slight yellow were observed. Once the cyanide salt was completely dissolved, the mixture was quickly cooled to -10°C and placed in a refrigerator for a maximum of 3 h to obtain a large number of crystals suitable for X-ray structure elucidation. The same procedure was applied when $[\text{PNP}]\text{CN}$ was treated with liquid HCN, which also resulted in the formation of a reasonable quantity of colorless crystals after 15 min. Fast crystallization is essential, otherwise the process of decomposition progresses too quickly. We had to try several times to obtain suitable crystals within this time limit. Interestingly, while X-ray studies revealed unequivocally the presence of hydrogen-bridged linear $[\text{CN}(\text{HCN})_2]^-$ ions in the case of the $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ salt (1), Y-shaped $[\text{CN}(\text{HCN})_3]^-$ anions were found with $[\text{PNP}]^+$ (2) as the counterion (Figures 1 and 2). Moreover, we also suspended $[\text{WCC}]\text{CN}$ ($[\text{WCC}]^+ = [\text{nPr}_3\text{PMe}]^+$, $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$) in TMS–CN and added methanol for the in situ generation of HCN. In neither case were we able to observe the formation of any HCN–cyanide aggregates. However, for $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{CN}$ we noticed the precipitation of traces of a black amorphous solid, probably as a result of the polymerization of HCN.

Both salts, $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{CN}(\text{HCN})_2]$ (1) and $[\text{PNP}][\text{CN}(\text{HCN})_3]$ (2), are very labile, that is, they decompose immediately they are removed from the HCN solution. Even in the HCN solvent at -10°C , increasing decomposition was observed, which eventually resulted in high viscosity, black material.^[73,74] Therefore, it was very difficult to obtain further analytical data. Solution NMR data (with pure HCN as solvent) at -12°C showed

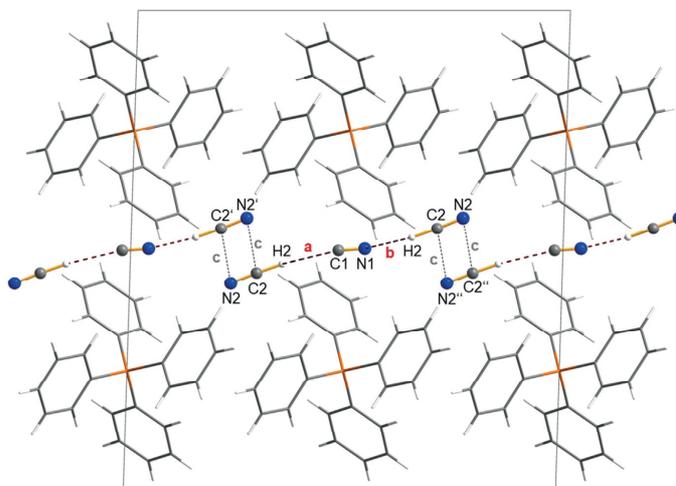


Figure 1. Ball-and-stick (anions) and wireframe (cations) representations of the molecular structure of $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{CN}(\text{HCN})_2]$ (1) in the crystal. View along $[010]$. The linear molecular anion is formed by two hydrogen bridges (a and b). A chain is formed when short contacts (c) are considered. A section of such a chain is shown. Selected distances are given in Å, non-hydrogen atom distance in the H-bridges: C1–C2 3.32(1), N1–C2 2.95(1); $a = 2.27$, $b = 1.90$. Short interionic distances c: C2–N2' 3.713(9). Disorder is not shown (see Figure S2). Only the major isomer, the thermodynamically most favored isomer, is depicted.^[87]

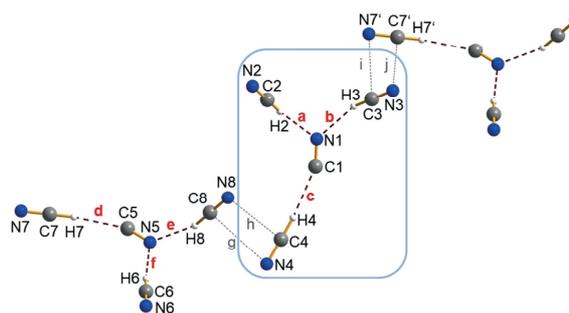


Figure 2. Ball-and-stick representation of the $[\text{CN}(\text{HCN})_3]^-$ ion in a crystal of $[\text{PNP}][\text{CN}(\text{HCN})_3]$. The Y-shaped molecular anion is formed by three hydrogen bridges (a–c and d–f). A chain is formed when short contacts (g–j) are considered. A section of such a chain is shown, while the cations are omitted for clarity. Selected distances are given in Å, non-hydrogen atom distance in the H-bridges: N1–C2 3.082(3), N1–C3 3.074(2), C1–C4 3.148(3), N5–C6 3.082(3), N5–C8 3.083(3), C5–C7 3.141(3). $a = 2.15$, $b = 2.16$, $c = 2.20$, $d = 2.20$, $e = 2.16$, $f = 2.14$. Short interionic distances: i C3–N7' 3.477(3), j N3–C7' 3.575(3), g C8–N4 3.504(3), h N8–C4 3.602(3).^[87]

a resonance in the ^{13}C NMR spectrum for the solvated $[\text{CN}(\text{HCN})_n]^-$ ion at -169.2 ppm, while in the ^1H NMR spectrum only a very broad resonance was found at 4.66 ppm (half-width: $\Delta\nu_{1/2} = 1160$ Hz; cf. 4.00 ppm with $\Delta\nu_{1/2} = 1000$ Hz for HCN in CD_2Cl_2 ; see Figures S11 and

S12 in the Supporting Information). Raman data of both salts were obtained from the crystals used for the X-ray structure elucidation as well as from the reaction mixture in an HCN (and DCN) solution. Besides experimental problems, as a result of the highly dynamic systems with respect to the hydrogen bonding and the position of the central CN⁻ ion (see below), it is very difficult to obtain reasonable spectra for the hydrogen as well as of the deuterated systems. Only very weak and broad bands could be detected for the deuterated species at 2519 ([Ph₄P]⁺) and 2504 cm⁻¹ ([PNP]⁺; cf. 2575 cm⁻¹ for DCN...DCN-B(C₆F₅)₃)^[72] for the ν_{C-D} stretching frequencies, which could not be further resolved.^[75-77] Broad bands for the ν_{CN} stretch appear in the expected region 2081/2057(br) ([CN(HCN)₂]⁻) and 2073/2055(br) cm⁻¹ ([CN(HCN)₃]⁻), which are shifted to smaller wavenumbers on H/D exchange (2071/1906(br) and 2070/1906(br) cm⁻¹; cf. 2097 cm⁻¹ for pure HCN, 1895 cm⁻¹ for pure DCN, both reference materials at 233 K).

Crystals of [Ph₄P][CN(HCN)₂] (**1**) and [PNP][CN(HCN)₂] (**2**) were selected at -20 °C and -10 °C, respectively, from an open HCN solution. *Note:* Mounting of the crystals from liquid HCN has to be done under a point fume cupboard since highly toxic HCN has a rather high vapor pressure even at this temperature. **1** crystallized in the monoclinic space group *C2/c* with four formula units per cell. As depicted in Figure 1, the cell contains well-separated cations and anions. Interestingly, between the linear [CN(HCN)₂]⁻ anions there is a head-to-tail arrangement of the two terminal CN groups, thereby leading to a four-membered centrosymmetric dimer (N2...C2'/C2...N2'), however with rather long distances ($d(\text{N}2\cdots\text{C}2') = d(\text{C}2\cdots\text{N}2') = 3.713 \text{ \AA} = c$). This might be attributed to very weak van der Waals interactions resulting in the formation of [[CN(HCN)₂]⁻]_∞ chains along the *a*-axis. In fact, this effect can be considered secondary, since the arrangement of the bulky cations seems to be the primary effect responsible for the size of the cavities, in which the anions are located. For comparison, structural studies of HCN also indicated that HCN forms linear hydrogen-bonded aggregates in all its phases.^[41,78,79] For example, there are infinite, parallel, linear H-bridged chains in HCN crystals.^[80] The most prominent structural feature is the topology of the nearly linear [CN(HCN)₂]⁻ anions. As a consequence of disorder, different connectivities can be discussed: NC-H...NC-H-CN (73%), NC-H...NC...H-NC (12%)/NC-H...CN...H-NC (12%), and CN-H...CN...H-NC (3%) in accord with the computed relative thermodynamic stability of these isomers in the gas phase (see Figures 3 and 4 as well as Figure S2 in the Supporting Information; isomers **L**₀**1**-**L**₀**3**). In addition, all the hydrogen atoms were localized to form a molecular [CN(HCN)₂]⁻ anion with a formal central CN⁻ ion (C1-N1), which is terminally coordinated through one CN...H-C (**a**, $d(\text{N}1\cdots\text{C}2) = 2.95(1) \text{ \AA}$) and one NC...H-C hydrogen bond (**b**, $d(\text{C}1\cdots\text{C}2) = 3.32(1) \text{ \AA}$) by one HCN molecule each. A (non-hydrogen atom) hydrogen-bond distance of 2.95(1) Å compared to 3.18 Å in solid HCN^[80] or 3.04(3) Å in HCN...HCN-B(C₆F₅)₃^[72] indicates a bond of considerable strength. The C-H...CN hydrogen bond at 3.32(1) Å is in the range of a medium-strength C-H...C interaction^[81] and comparable with that found in a biscarbene-proton complex reported by

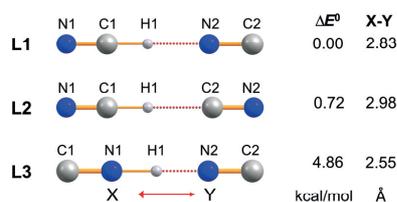


Figure 3. Computed isomers of the monosolvate ion [CN(HCN)]⁻ along with the relative energies (pbe0/aug-cc-pvtz, see Table S5).

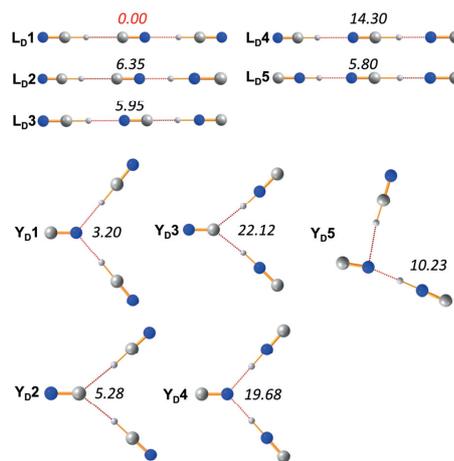


Figure 4. Computed isomers of the disolvate ion [CN(HCN)₃]⁻ along with relative energies (pbe0/aug-cc-pvtz, in italics) in kcal mol⁻¹ (see Table S6).

Arduengo et al. (3.20(5) Å).^[82] The disolvate ion [CN(HCN)₂]⁻ can also be regarded as a monosolvate ion (Figure 3) that is further stabilized by weak coordination of a second HCN molecule.

[PNP][CN(HCN)₃] (**2**) crystallized in the triclinic space group *P* $\bar{1}$ with four formula units per cell. As the [PNP]⁺ cations are considerably larger than the [Ph₄P]⁺ ions (0.70 versus 0.46 nm³), larger voids are formed in the crystal, now filled with larger hydrogen-bonded, Y-shaped [CN(HCN)₃]⁻ ions. Again, well-separated cation and anions are found; however, the Y-shaped, hydrogen-bridged trisolvate ions exhibit four very weak head-to-tail interactions (*i/j* and *g/h*) that lead to the formation of anion strands (Figure 2 and see Figure S4). The [CN(HCN)₃]⁻ anion can be imagined as being formed from the disolvate ion [CN(HCN)₂]⁻ by the addition of another HCN molecule (because of the larger void) to the central nitrogen atom of the formal CN⁻ ion. Consistent with the calculated thermodynamically most preferred isomer (see below), each trisolvate anion has three coordinated HCN molecules with three covalent C-H bonds that form three hydrogen bonds, two C-H...NC (**a/b** and **e/f**) and one C-H...CN (**c** and **d**). The non-hydrogen atom distances in

the two C–H⋯NC hydrogen bridges at 3.07(1) and 3.08(1) Å are a little elongated compared to the one in the [CN(HCN)₂][−] ion. This can be attributed to the increase in the coordination number at the central N atom of the CN[−] ion. Interestingly, the C–H⋯C distance decreased to 3.14(1) Å. In contrast to the computed gas-phase structure, both structures show the [CN(HCN)₂][−] ions in **1** and the formal [CN(HCN)₃][−] units in **2** to deviate slightly from linearity, and the [CN(HCN)₃][−] ions also slightly from planarity. This can be attributed to very weak energy potentials^[62] for slight changes in the angles and dihedral angles. It should be mentioned that a linear structure with an association degree of $n = 3$ was also determined experimentally for the liquid HCN phase. In addition, density and heat capacity measurements of HCN gas proved the presence of (HCN)_n oligomers, especially dimeric and trimeric (HCN)_n, at 25 °C and 1 atm, which were always characterized as hydrogen-bonded linear species by means of rotational spectroscopy.^[23–25, 34, 35, 41, 77–79, 83]

To obtain consistent structural data of all possible isomers from the isolated HCN-cyanide aggregates in addition to the thermodynamic data, DFT (pbe0+dispersion corrections) and CCSD(T) calculations utilizing an aug-cc-pvtz basis set were performed (see the Supporting Information). In the following, we will only discuss the DFT results. In accord with other theoretical studies,^[61, 62, 84–86] there are three possible stable linear isomers of the monosolvate [CN(HCN)][−] (Figure 3). As shown in Figure 3, isomer **L1** with one covalent C–H and one H⋯N bridge is the thermodynamically favored isomer; however, the energy difference between **L1** and **L2** is rather small at 0.72 kcal mol^{−1}. For the disolvate isomers (Figure 4), linear, C_{∞v}-symmetric isomer **Lp1**, which can be derived from the most stable monosolvate structure **L1**, is the thermodynamically favored structure. Interestingly, all other linear structures are significantly less favored (> 5.8 kcal mol^{−1}). However, a nonlinear, second type of structure was found to be a stable minimum, which represents either a C_{2v}- or C_s-symmetric, hydrogen-bridged Y-shaped species. The lowest energy Y-shaped isomer (**Yp1**) is only 3.20 kcal mol^{−1} less favored, which becomes important in the case of the trisolvate structures, where such a Y-shaped structure (**Y1**) is now the energetically best minimum structure amongst all (found 32) isomers, in accord with our X-ray data (Figures 4 and 5). The lowest energy linear structure (**L13**), however, is only 1.39 kcal mol^{−1} less favored. Furthermore, a new, non-planar type of structure (**C**) was found which is only 3.65 kcal mol^{−1} less favored (**C1**). Two things can be generalized from these thermodynamic considerations: i) The energetically preferred isomer is always the one with the maximum number of covalent NC–H bonds, the largest number of C–H⋯N hydrogen bonds, and the lowest number of isonitrile groups. ii) All favored isomers are those that were also found in the X-ray structures. With respect to the non-hydrogen atom distance of the hydrogen bond, the N–H⋯N hydrogen bonds are usually shorter ($d(\text{N}⋯\text{N}) = 2.53\text{--}2.76$ Å) than the C–H⋯N hydrogen bonds ($d(\text{C}⋯\text{N}) = 2.72\text{--}3.14$ Å), while the C–H⋯C distances are usually the longest ($d(\text{C}⋯\text{C}) = 2.90\text{--}3.20$ Å).

Meot-Ner et al.^[61] had already indicated by ab initio computations on [CN(HCN)_n][−] ions that very flat potentials

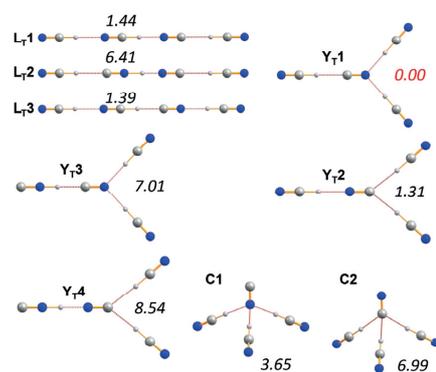


Figure 5. A selection of computed isomers of the trisolvate ion [CN(HCN)₃][−] along with the relative energies (pbe0/aug-cc-pvtz, in italics) in kcal mol^{−1}. Only those isomers are listed which contain exclusively H–CN bonds, as they always represent the energetically favored isomers (see Table S8).

can be assumed for slight changes in the geometry, such as angles and dihedral angles, as well as for the migration of a proton. We had a closer look at the rotation potential of the central CN[−] ion in a flexible (HCN)_n framework ($n = 2, 3$; see Figures S14 and S15). These computations show that a 360° rotation is associated by an activation barrier of 7.0 ($n = 2$) and 3.7 kcal mol^{−1} ($n = 3$); that is, the central CN[−] ion in [CN(HCN)_n][−] ions may rotate almost freely in these aggregates at ambient temperatures. This suggests a nearly spherical character of the anion within these complexes, which might be one of the major reasons for the observed disorder in the solid-state structure of [Ph₄P][CN(HCN)₂]. The stepwise formation of the HCN solvates [CN(HCN)_n][−] were computed to be exothermic and exergonic for $n = 1\text{--}3$ (Table S10); however, the larger the value of n , the less negative are the $\Delta_n H_{298}^\circ / \Delta_n G_{298}^\circ$ values ($\Delta_n H_{298}^\circ$: $-23.6, -18.7, \text{ and } -13.0$; $\Delta_n G_{298}^\circ$: $-15.9, -11.1, \text{ and } -7.0$ kcal mol^{−1}; cf. from mass spectrometry: $\Delta_1 H_{298}^\circ = -20.1 \pm 1.6$,^[84] and -20.7 ,^[61] as well as $\Delta_2 H_{298}^\circ = -16.4$, and $\Delta_3 H_{298}^\circ = -12.6$ kcal mol^{−1}).^[61]

In conclusion, we have isolated and structurally characterized the first examples of HCN-cyanide aggregates, [CN(HCN)_n][−] ($n = 2, 3$), in the solid state. As a consequence of the hydrogen bonding within the anions of the title compounds, these may be regarded as fragments of the solid structure of HCN upon (partial) deprotonation. In accord with computations, linear [CN(HCN)₂][−] can be regarded as a cyanide ion stabilized by two hydrogen-bonded HCN molecules, while Y-shaped [CN(HCN)₃][−] is energetically slightly preferred over an analogous linear isomer. There is always only a small change in the stability when CN[−] and HCN do not form a linear complex, thus indicating a highly dynamic system at ambient temperatures, as proven by computed rotational potentials within either a linear or a Y-shaped HCN framework. With this study we want to close a gap in HCN main group pseudohalogen chemistry that began with the discovery of HCN over two centuries ago.

Experimental Section

Caution! HCN is highly toxic and can decompose explosively under various conditions! Appropriate safety precautions (HCN detector, gas mask, low temperatures) should be taken.

Acknowledgements

We thank Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG SCHU 1170/9-2), especially the priority program SPP 1708, for financial support. We also like to thank the University of Rostock for access to the cluster computer and especially Malte Willert for technical support.

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords: hydrogen bonding · hydrogen cyanide · solvates · structure elucidation

- [1] F. von Ittner, *Beiträge Zur Geschichte Der Blausäure Mit Versuchen Über Ihre Verbindungen Und Wirkungen Auf Den Thierischen Organismus*, 1809.
- [2] B. Soto-Blanco, *Cyanide: Occurrence, Characteristics and Applications*, Nova Science Publishers, New York, 2013.
- [3] J. Park, *The Cyanide Process Of Gold Extraction*, Nabu Press, London, 2014.
- [4] H. Andreas, *Mitt. GDCh* 2017, 25, 47–56.
- [5] T. K. Brotherton, J. W. Lynn, *Chem. Rev.* 1959, 59, 841–883.
- [6] B. Corain, *Coord. Chem. Rev.* 1982, 47, 165–200.
- [7] A. Rubo, R. Kellens, J. Reddy, N. Steier, W. Hasenpusch, in *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [8] E. Gail, S. Gos, R. Kulzer, J. Lorösch, A. Rubo, M. Sauer, R. Kellens, J. Reddy, N. Steier, W. Hasenpusch, in *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, Wiley-VCH, Weinheim, 2011.
- [9] J.-T. Yu, F. Teng, J. Cheng, *Adv. Synth. Catal.* 2017, 359, 26–38.
- [10] C. W. Scheele, *Neue Schwed. Akad. Abhandl.* 1782, 3, 256–266.
- [11] A. Kraft, *Prussian Blue-Type Nanoparticles and Nanocomposites: Synthesis Devices, and Applications*, Jenny Stanford Publishing, Singapore, 2019.
- [12] J. Gómez-Díaz, N. López, *J. Phys. Chem. C* 2011, 115, 5667–5674.
- [13] V. A. Kondratenko, G. Weinberg, M.-M. Pohl, D. S. Su, *Appl. Catal. A* 2010, 381, 66–73.
- [14] *Compr. Org. Name React. Reagents*, Wiley, Hoboken, 2010.
- [15] J. Sauer, M. Bewersdorf, M. Koestner, M. Rinner, D. Wolf, in *Handb. Heterog. Catal.*, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- [16] R. M. Kliss, C. N. Matthews, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 1962, 48, 1300–1306.
- [17] J. P. Ferris, W. J. Hagan, *Tetrahedron* 1984, 40, 1093–1120.
- [18] D. A. Jones, *Phytochemistry* 1998, 47, 155–162.
- [19] P. H. Abelson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 1966, 55, 1365.
- [20] G. H. Loew, *J. Theor. Biol.* 1971, 33, 121–130.
- [21] M. N. Ramos, C. A. Taft, J. G. R. Tostes, W. A. Lester, *J. Mol. Struct.* 1988, 175, 303–306.
- [22] I. J. Kurnig, H. Lischka, A. Karpfen, *J. Chem. Phys.* 1990, 92, 2469–2477.
- [23] K. W. Jucks, R. E. Miller, *J. Chem. Phys.* 1988, 88, 2196–2204.
- [24] B. F. King, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* 1995, 103, 333–347.
- [25] A. Johansson, P. Kollman, S. Rothenberg, *Theor. Chim. Acta* 1972, 26, 97–100.
- [26] J. Pacansky, *J. Phys. Chem.* 1977, 81, 2240–2243.
- [27] A. Karpfen, *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 13474–13486.
- [28] J. B. Moffat, K. F. Tang, *J. Theor. Biol.* 1976, 58, 83–95.
- [29] W. F. Giauque, R. A. Ruehrwein, *J. Am. Chem. Soc.* 1939, 61, 2626–2633.
- [30] R. D. Brown, P. D. Godfrey, D. A. Winkler, *J. Mol. Spectrosc.* 1981, 89, 352–355.
- [31] H. S. Gutowsky, T. C. Germann, J. D. Augspurger, C. E. Dykstra, *J. Chem. Phys.* 1992, 96, 5808–5816.
- [32] A. C. Legon, D. J. Millen, P. J. Mjöberg, *Chem. Phys. Lett.* 1977, 47, 589–591.
- [33] E. Knözinger, *J. Chem. Phys.* 1986, 85, 4881.
- [34] O. Schrems, M. Huth, H. Kollhoff, R. Wittenbeck, E. Knözinger, *Ber. Bunsen-Ges.* 1987, 91, 1261–1266.
- [35] D. S. Anex, E. R. Davidson, C. Douketis, G. E. Ewing, *J. Phys. Chem.* 1988, 92, 2913–2925.
- [36] M. Meot-Ner, C. V. Speller, *J. Phys. Chem.* 1989, 93, 3663–3666.
- [37] J. C. Earnshaw, N. Ireland, *J. Mol. Struct.* 1995, 348, 273–276.
- [38] B. A. Wofford, J. W. Bevan, W. B. Olson, W. J. Lafferty, *J. Phys. Chem.* 1986, 85, 105.
- [39] P. W. Fowler, A. C. Legon, S. A. Peebles, *Chem. Phys. Lett.* 1994, 226, 501–508.
- [40] T. Volker, *Angew. Chem.* 1960, 72, 379–384.
- [41] P. Beichert, D. Pfeiler, E. Knözinger, *Ber. Bunsen-Ges.* 1995, 99, 1469–1478.
- [42] A. Al-Azmi, A. Z. A. Elassar, B. L. Booth, *Tetrahedron* 2003, 59, 2749–2763.
- [43] Y. Sun, M. V. Metz, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* 2000, 19, 1625–1627.
- [44] K. Nauta, R. E. Miller, N. Series, N. Mar, *Science* 1999, 283, 1895–1897.
- [45] V. V. Stopenko, A. M. Golub, H. Köhler, *Chemistry of Pseudohalides*, Elsevier, Amsterdam, 1986.
- [46] J. L. Gay-Lussac, *Ann. Chim.* 1815, XCV, 136–199.
- [47] L. Birckenbach, K. Kellermann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1925, 58, 786–794.
- [48] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 7444–7447; *Angew. Chem.* 2009, 121, 7580–7583.
- [49] A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* 2010, 16, 7276–7281.
- [50] D. Mootz, K. Bartmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1988, 27, 391–392; *Angew. Chem.* 1988, 100, 424–425.
- [51] R. M. Bozorth, *J. Am. Chem. Soc.* 1923, 45, 2128–2132.
- [52] R. Kruh, K. Fuwa, T. E. McEver, *J. Am. Chem. Soc.* 1956, 78, 4256–4258.
- [53] S. I. Troyanov, I. V. Morozov, E. Kemnitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2005, 631, 1651–1654.
- [54] S. I. Ivlev, T. Soltner, A. J. Karttunen, M. J. Mühlbauer, A. J. Kornath, F. Kraus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2017, 643, 1436–1443.
- [55] K. O. Christe, W. W. Wilson, D. A. Dixon, S. I. Khan, R. Bau, T. Metzenthin, R. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 1836–1842.
- [56] B. Neumüller, F. Schmock, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1999, 625, 1243–1245.
- [57] S. Nuzzo, B. Twamley, J. A. Platts, R. J. Baker, *Chem. Commun.* 2016, 52, 13296–13298.
- [58] S. Arlt, J. Harloff, A. Schulz, A. Stoffers, A. Villinger, *Inorg. Chem.* 2019, 58, 5305–5313.
- [59] J. A. Salthouse, T. C. Waddington, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1978, 40, 1696–1698.
- [60] M. Meot-Ner, *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 4694–4699.
- [61] M. Meot-Ner, S. M. Cybulski, S. Scheiner, J. F. Liebman, *J. Phys. Chem.* 1988, 92, 2738–2745.
- [62] J. W. Larson, T. B. McMahon, *Inorg. Chem.* 1984, 23, 2029–2033.
- [63] E. Bär, J. Fuchs, D. Rieger, F. Aguilar-Parrilla, H.-H. Limbach, W. P. Fehlhammer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 88–90; *Angew. Chem.* 1991, 103, 88–90.
- [64] B. Schmidt, B. Schröder, K. Sonnenberg, S. Steinhauer, S. Riedel, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019, 58, 10340–10344; *Angew. Chem.* 2019, 131, 10448–10452.

- [65] R. L. DeLeon, J. S. Muentzer, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3992–3999.
- [66] *Acute Exposure Guideline Levels for Selected Airborne Chemicals*, The National Academies Press, Washington, **2002**. www.nap.edu.
- [67] <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=74908>.
- [68] J. Harloff, D. Michalik, S. Nier, A. Schulz, P. Stoer, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 5452–5456; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 5506–5511.
- [69] C. J. Price, H.-Y. Chen, L. M. Launer, S. A. Miller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 956–959; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 974–977.
- [70] P. Günther, R. Meyer, F. Müller-Skjöld, *Z. Phys. Chem. Abt. A* **1935**, *175*, 154–169.
- [71] R. Labbow, D. Michalik, F. Reiß, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7680–7684; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 7811–7815.
- [72] K. Bläsing, J. Bresien, R. Labbow, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 9170–9175; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 9311–9316.
- [73] T. J. Henderson, D. B. Cullinan, *Magn. Reson. Chem.* **2007**, *45*, 954–961.
- [74] I. Mamajanov, J. Herzfeld, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 1–6.
- [75] J. Bendtsen, H. G. M. Edwards, *J. Raman Spectrosc.* **1974**, *2*, 407–421.
- [76] K. Choi, E. Barker, *Phys. Rev.* **1932**, *42*, 777–785.
- [77] M. Pézolt, R. Savoie, *Can. J. Chem.* **1969**, *47*, 3041–3048.
- [78] M. Khazaei, Y. Liang, M. S. Bahramy, F. Pichierri, K. Esfarjani, Y. Kawazoe, *J. Phys. Condens. Matter* **2011**, *23*, 405403.
- [79] R. S. Ruoff, T. Emilsson, T. D. Klots, C. Chuang, H. S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 138–148.
- [80] W. J. Dulmage, W. N. Lipscomb, *Acta Crystallogr.* **1951**, *4*, 330–334.
- [81] G. R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond*, Oxford University Press, Oxford, **1999**.
- [82] A. J. Arduengo, S. F. Gamper, M. Tamm, J. C. Calabrese, F. Davidson, H. A. Craig, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 572–573.
- [83] K. Aoki, B. J. Baer, H. C. Cynn, M. Nicol, *Phys. Rev. B* **1990**, *42*, 4298–4303.
- [84] S. A. Chacko, I. H. Krouse, L. A. Hammad, P. G. Wenthold, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2006**, *17*, 51–55.
- [85] M. Sánchez, P. F. Provasi, G. A. Aucar, I. Alkorta, J. Elguero, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 18189–18194.
- [86] P. Kollman, J. McKelvey, A. Johansson, S. Rothenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 955–965.
- [87] CCDC 1966284 and 1966285 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data are provided free of charge by The Cambridge Crystallographic Data Centre.

Manuscript received: November 28, 2019
Revised manuscript received: January 15, 2020
Accepted manuscript online: February 6, 2020
Version of record online: April 21, 2020

6.4 Hexacyanidosilicates with Functionalized Imidazolium Counterions

Jörg Harloff, Karoline Charlotte Laatz, Swantje Lerch, Axel Schulz, Philip Stoer, Thomas Strassner, Alexander Villinger

Eur. J. Inorg. Chem. **2020**, 2457–2464.

DOI: 10.1002/ejic.2020000281

Published by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Imidazolium Hexacyanosilicates

Hexacyanosilicates with Functionalized Imidazolium Counterions

Jörg Harloff,^[a] Karoline Charlotte Laatz,^[a] Swantje Lerch,^[c] Axel Schulz,^{*,[a,b]} Philip Stoer,^[a] Thomas Strassner,^{*,[c]} and Alexander Villinger^[a]

Abstract: Functionalized imidazolium cations were combined with the hexacyanosilicate anion, $[\text{Si}(\text{CN})_6]^{2-}$, by salt metathesis reactions with $\text{K}_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$, yielding novel ionic compounds of the general formula $[\text{R}-\text{Ph}(\text{nBu})\text{Im}]_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ {R = 2-Me (1), 4-Me (2), 2,4,6-Me = Mes (3), 2-MeO (4), 2,4-F (5), 4-Br (6); Im = imidazolium}. All synthesized imidazolium hexacyanosilicates decompose upon thermal treatment above 95 °C (96 – 164 °C). Furthermore, the hexa-borane-adduct $[\text{Mes}(\text{nBu})\text{Im}]_2-$

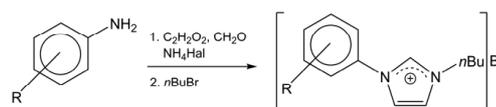
$\{\text{Si}[(\text{CN})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_6\}-6\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (7), which is thermally stable up to 215 °C, was obtained from the reaction of 3 with Lewis acidic $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. In CH_3CN solution, decomposition of the hexaadduct to the Lewis-acid-base adduct $\text{CH}_3\text{CN}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ and $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}(\mu\text{-CN})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ was observed. All synthesized compounds were isolated in good yields and were completely characterized including single crystal structure elucidations.

Introduction

It was Paul Walden in 1914, who synthesized $[\text{EtH}_3\text{N}]\text{NO}_3$ (m.p. 12 °C), one of the first known ionic liquids (IL).^[1] Due to weak Coulomb interactions between organic cations and organic or inorganic anions, such salts usually possess a low melting point (< 100 °C) and are also referred to as *room temperature ionic liquids* (RTILs) if the melting point is below 25 °C. By combining cations and anions in a wide variety of ways, or by selectively modifying organic groups of the ions, physical properties such as melting point, viscosity, high thermal stability, volatility and acidity can be influenced, which is why ILs are also called "designer solvents".^[2] Due to these variable properties, ILs have been extensively investigated in recent years and have been used, for example, as solvents in organic and catalytic syntheses,^[3–5] as electrolyte liquids in batteries,^[6–9] as addi-

tives in dye cells,^[10–12] as extraction media for metals^[13–15] or for the synthesis of nanoparticles^[16,17] and metal clusters.^[18–20] Furthermore, they are used in processes such as dissolving of cellulose^[21] or for the synthesis of alkoxyphenyl-phosphines in the industrial BASIL™ process.^[22,23]

One class of cations in IL chemistry, which are often used, are imidazolium cations, as they can easily be substituted at the nitrogen atoms and / or at the C–H acidic position of the five-membered ring with linear or branched alkyl chains of different lengths.^[24] So called *tunable aryl alkyl ionic liquids* (TAAILs) allow a much greater diversity as they exhibit an aryl and an alkyl moiety at the heteroatoms of the imidazolium cation. They offer interesting electronic effects, which can be introduced at the phenyl ring system by changing type, number and position of the substituents. The TAAILs are easily accessible by a two-step synthesis protocol. First, an aniline derivative, glyoxal, formaldehyde and an ammonium halide are converted in an one-pot reaction. In a second step a nucleophilic substitution of the imidazole leads to the imidazolium halide salt (Scheme 1).^[25–27]



R = e.g. alkyl, alkoxy, carboxy, halide, nitro

Scheme 1. Syntheses of Tunable Aryl Alkyl Ionic Liquids (TAAILs).

We were interested to synthesize new ionic liquids by combining the properties of the low-melting TAAILs with the hexacyanosilicate dianion, $[\text{Si}(\text{CN})_6]^{2-}$. Just recently, we reported on the successful synthesis of the cyanido(fluorido)-silicate dianions. Via temperature controlled F^- / CN^- exchange reactions of ammonium fluorosilicates in an excess of neat $\text{Me}_3\text{Si}-\text{CN}$,

[a] Dr. J. Harloff, K. C. Laatz, Prof. Dr. A. Schulz, P. Stoer, Dr. A. Villinger
Anorganische Chemie, Institut für Chemie, Universität Rostock
18059 Rostock, A.-Einstein-Str. 3a, Germany
E-mail: axel.schulz@uni-rostock.de
<https://www.schulz.chemie.uni-rostock.de/>

[b] Prof. Dr. A. Schulz
Materialdesign, Leibniz-Institut für Katalyse an der Universität Rostock
18059 Rostock, A.-Einstein-Str. 29a, Germany

[c] S. Lerch, Prof. Dr. T. Strassner
Physikalische Organische Chemie, Technische Universität Dresden
01069 Dresden, Bergstraße 66, Germany
E-mail: thomas.strassner@chemie.tu-dresden.de
<https://tu-dresden.de/mn/chemie/oc/oc3/die-professur/prof-dr-thomas-strassner/index>

Supporting information and ORCID(s) from the author(s) for this article are available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/ejic.202000281>.

© 2020 The Authors. Published by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution NonCommercial-NoDerivs License, which permits use and distribution in any medium, provided the original work is properly cited, the use is non-commercial and no modifications or adaptations are made.

we were able to form salts with $[\text{Si}(\text{CN})_5]^{2-}$ and $[\text{Si}(\text{CN})_6]^{2-}$ as counter anions. A facile neutralization reaction in water of KOH with protic ammonium salts, such as $[\text{nPr}_3\text{NH}]_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$, enabled access to amorphous, solvent free potassium hexacyanidosilicate after drying in vacuo. Crystallization at low temperatures from a concentrated acetonitrile solution led to formation of $\text{K}_2[\text{Si}(\text{CN})_6] \cdot 6\text{CH}_3\text{CN}$. In a subsequent salt metathesis of the solvent free $\text{K}_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ with $[\text{BIm}]\text{Br}$ ($\text{BIm} = 3\text{-Butyl-1-methyl-imidazolium}$), the ionic liquid $[\text{BIm}]\text{K}[\text{Si}(\text{CN})_6]$ ($T_{\text{m.p.}} 72\text{ }^\circ\text{C}$) was obtained.^[28]

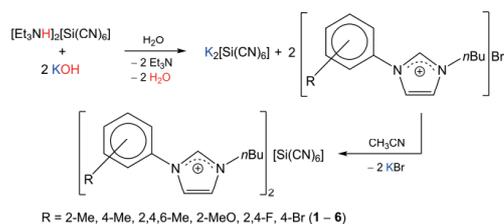
Simultaneously to our publication, Portius and co-workers reported on a further synthesis strategy for the preparation of $[\text{PPN}]_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ ($[\text{PPN}]^+ = \text{Bis}(\text{triphenylphosphine})\text{iminium}$) as well as on the heavier homologues of germanium and tin ($[\text{PPN}]_2[\text{Ge}(\text{CN})_6]$ and $[\text{PPN}]_2[\text{Sn}(\text{CN})_6]$).^[29]

Here we report on the solvent free structure of $\text{K}_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ and on the synthesis of different substituted phenyl-*n*-butylimidazolium hexacyanidosilicate salts. None of these salts can be classified as IL, since only decomposition of the compounds was observed at elevated temperatures. Furthermore, we examined the reaction of $[\text{Mes}(\text{nBu})\text{Im}]_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ towards the Lewis acid $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ that led to the formation of a very bulky hexa-adduct.

Results and Discussion

Synthesis and Properties of $[\text{R-Ph}(\text{nBu})\text{Im}]_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ {R = 2-Me (1), 4-Me (2), 2,4,6-Me = Mes (3), 2-MeO (4), 2,4-F (5), 4-Br (6)} and $[\text{Mes}(\text{nBu})\text{Im}]_2[\text{Si}(\text{CN})_6] \cdot 6\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (7)

We started this project with the synthesis of $\text{K}_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ by treating $[\text{Et}_3\text{NH}]_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ with two equivalents of KOH in water (Scheme 2), according to a slightly changed literature known process mentioned above.^[28] The potassium salt was isolated by fractional crystallization from the mother lye. Single crystals could be obtained, suitable for X-ray analysis (Figure 1) which revealed the formation of a solvent-free structure. According to EA, the water content amounts to approx. 1.4 wt.-% $\{\text{K}_2[\text{Si}(\text{CN})_6] \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}\}$. All following imidazolium hexacyanidosilicates, generalized as $[\text{R-Ph}(\text{nBu})\text{Im}]_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ {R = 2-Me (1), 4-Me (2), 2,4,6-Me = Mes (3), 2-MeO (4), 2,4-F (5), 4-Br (6)} were prepared by facile salt metathesis reactions of $\text{K}_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ with two equivalents of $[\text{R-Ph}(\text{nBu})\text{Im}]\text{Br}$ in acetonitrile (Scheme 2). The compounds were purified by filtering off KBr and isolated



Scheme 2. Synthesis of $\text{K}_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ and subsequent formation of imidazolium hexacyanidosilicates by salt metathesis reactions in acetonitrile.

by crystallization (specifications in experimental details). Since all obtained imidazolium salts tend to decompose at elevated temperatures without melting, none of these salts can be regarded as IL. Yields and decomposition points are listed in Table 1.

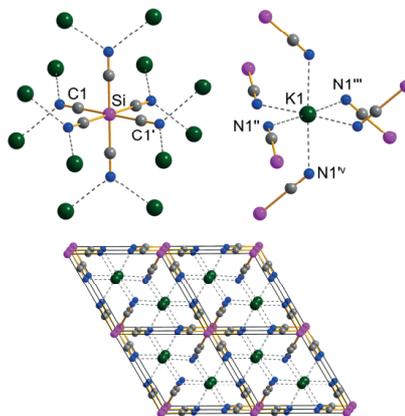


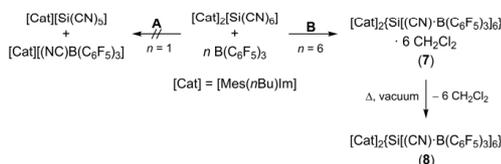
Figure 1. Ball-and-stick representation of the octahedral environment of $[\text{Si}(\text{CN})_6]^{2-}$ (top left), K^+ (top right) of the molecular ions in the crystal structure of $\text{K}_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$. Bottom: view along *c*-axis of a $2 \times 2 \times 2$ cells representation of the 3D network. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: Si–C1 1.9506(8), N1^{II}–K1 2.836(1); C1–Si1–C1^I 180.0, N1^{II}–K1–N1^{III} 177.57(3), N1^{II}–K1–N1^{IV} 87.05(3). Symmetry code: (I) $-x + y, -x, 1 - z$; (II) $x, x - y, 2 - z$; (III) $-x + y, -x, 1 + z$; (IV) $x, -1 + y, 1 + z$.

Table 1. Decomposition temperatures [$^\circ\text{C}$] (heating rate 5 K min^{-1}) and yields [%] of all synthesized compounds.

# (R)	$T_{\text{dec.}}$	yield	# (R)	$T_{\text{dec.}}$	yield
1 (2-Me)	164	67	5 (F)	96	43
2 (4-Me)	119	55	6 (Br)	138	69
3 (Mes)	146	54	7	215	/
4 (2-MeO)	125	55	8	230	80

Besides the synthesis of imidazolium hexacyanidosilicates, we were also interested in studying the reactivity of the hexacyanidosilicate anion towards strong Lewis acids such as $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. This Lewis-acid-base reaction was hampered in the past, since ammonium hexacyanidosilicate salts were only soluble in polar solvents such as acetonitrile, which itself forms a Lewis-acid-base adduct with the borane.^[30] Therefore, $[\text{Mes}(\text{nBu})\text{Im}]_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ was chosen as starting material because the cation allows the salt to dissolve in non-Lewis basic solvents such as dichloromethane. Initially, we aimed to synthesize pentavalent $[\text{Si}(\text{CN})_5]^-$ salts by abstracting a cyanide moiety with $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (Scheme 3, route A). Thus, one equivalent of $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ and $[\text{Mes}(\text{nBu})\text{Im}]_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ were dissolved in dichloromethane. However, only different substitution patterns of silicate-borane adducts and remaining hexacyanidosilicate were observed by means of $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ and $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR experiments but no product species could be isolated from the mixture. Hence, the procedure was repeated but with an excess ($n = 6$) of $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$

(Scheme 3, route **B**). The starting materials were dissolved in dichloromethane and both solutions were combined afterwards. The mixture was immediately placed at a non vibrating location which led to the formation of small crystals of $[\text{Mes}(n\text{Bu})\text{Im}]_2[\text{Si}(\text{CN})_6\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_n \cdot 6\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**7**) within several minutes in good yields (see Table 1).



Scheme 3. Reaction of **3** with different equivalents of $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ($n = 1$ or 6). Route **A**: Assumed synthesis of $[\text{Si}(\text{CN})_6]^{2-}$ and $[(\text{NC})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^{2-}$ containing salts ($n = 1$). Route **B**: Complete hexa-substitution of $[\text{Si}(\text{CN})_6]^{2-}$ by $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ($n = 6$) forming the $[\text{Si}(\text{CN})_6\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^{2-}$ anion as CH_2Cl_2 solvate (**7**) which can be transferred to the solvent-free form **8** upon drying at elevated temperatures.

Crystals of **7** were investigated by X-ray (Figure 4) and thermogravimetric analysis (TGA). The compound decomposes at elevated temperature ($T_{\text{dec.}} = 215^\circ\text{C}$) and due to TGA experiments, loss of co-crystallized CH_2Cl_2 was observed (Heating rate 5 K min^{-1} , ESI Figure S41). The solvent-free form **8** ($T_{\text{dec.}} = 230^\circ\text{C}$) was obtained when **7** was gently dried at 100°C under reduced pressure as proven by EA. Furthermore, the salt was characterized in solution by means of NMR experiments. Since **8** is only sparingly soluble in $[\text{D}_2]$ dichloromethane, no $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ / $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR signals for the $[\text{Si}(\text{CN})_6]$ core were observed. The $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR resonance for the coordinating $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ moieties was found at -9.9 ppm with a large line width of $\Delta\nu_{1/2} = 1060$ Hz. A broad signal shape is a well-known phenomenon for compounds in which the $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ moieties coordinate to the nitrogen of the nitriles.^[31–33] The effect of broadening might be further enhanced due to a slowed rotational reorientation due to the significant size of the anion. With respect to uncoordinated, naked $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (59.1 ppm in CD_2Cl_2),^[34] this signal is considerably shifted to lower frequencies but found in the expected region as reported for other 4-coordinated cyanidoborates (Table 2).^[34]

Table 2. Selected bond lengths [Å], $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR [ppm] and Raman [cm^{-1}] spectroscopic data of **3** and **7** along with reference materials [dca_2B],^[a] [tcm_3B]^[b] and [tcb_4B]^[c] as [EMIm]⁺ (1-ethyl-3-methylimidazolium) salt.

	3	7	[dca_2B] ^[d]	[tcm_3B] ^[d]	[tcb_4B] ^[d]
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$	–	$-9.9^{[a]}$	$-11.8^{[f]}$	$-10.1^{[f]}$	$-8.5^{[f]}$
Raman	2164,	2268	2365	2297 ^[g]	2323
ν_{CN}	2172 ^[g]			2353	
$d(\text{C}–\text{N})^{[h]}$	1.151(2)	1.136(8)	1.135(6)	1.138(3)	1.136(2)

[a] $[\text{N}(\text{CN})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2 \cdot [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$. [b] $[\text{CN}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3 \cdot [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$. [c] $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_4 \cdot [\text{Si}(\text{CN})_6]^{2-}$. [d] From Reference.^[34] [e] In CD_2Cl_2 . [f] In CDCl_3 . [g] Most intense. [h] Average.

8 undergoes reaction with acetonitrile which can be observed nicely with $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR. At room temperature a broad and low-field shifted resonance at -11.3 and a sharper signal at -22 ppm ($\Delta\nu_{1/2} = 100$ Hz) are observed. When the temperature is increased, the first resonance can be recognized as a superposition of two distinct signals at -11.3 and -12.2 ppm (see ESI Figure S39). Cleavage of the N–B donor–acceptor bonds of **8**

results in formation of the borane- $[\text{D}_3]$ acetonitrile adduct $\text{CD}_3\text{CN}–\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, which can be assigned to the most low-field shifted resonance at -11.3 ppm (cf. -10.3 ppm in benzene).^[30] The signals at -12.2 and -22 ppm can be assigned to $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}(\mu\text{-CN})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$, which is in good accordance with values known from the literature.^[32,33] This means that at least one CN ligand is abstracted from the $[\text{Si}(\text{CN})_6]$ scaffold, which could lead to the formation of $[\text{Si}(\text{CN})_5]^-$ and lower substituted silicon species. However, no new signals for any of these species could be observed by means of $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ and $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR and no product material could be isolated from the reaction mixture so far.

N–B-bond cleavage was also noticed when the sample was analyzed by (ESI-TOF)-MS due to the reaction with the column eluent methanol. As a result, new ions were detected with $m/z = 529$ and 543 for $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{OH}]^-$ and $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{OMe})]^-$, respectively. The Raman spectrum of **8** shows a single sharp resonance at 2268 cm^{-1} for the ν_{CN} vibration. The signal is shifted to higher wavenumbers with respect to **3** at 2172 cm^{-1} (strongest), indicating a strengthening of the CN triple bond. The band is located in the similar region as for the cyanidoborates mentioned above (Table 2). However, no band could be detected by means of IR analysis for ν_{CN} stretching vibrations.

Structure Elucidation

The colorless, block-shaped crystals of solvent-free $\text{K}_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ crystallizes isotypically to known $\text{Li}_2[\text{Si}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[28] in the trigonal space group $P\bar{3}m1$ with one formula unit per cell, shown in Figure 1. The octahedral $[\text{Si}(\text{CN})_6]^{2-}$ ion coordinates to twelve different K^+ ions (each N atom to two K^+ ions), while the slightly distorted octahedrally surrounded K^+ ion is linked to N atoms of cyanide ligands of six different adjacent $[\text{Si}(\text{CN})_6]^{2-}$ ions (Figure 1, top). Main motifs in the crystal structure are planar four-membered K_2N_2 assemblies, twelve-membered $\text{K}_2\text{Si}_2(\text{CN})_4$ entities in chair conformation, connecting two different $[\text{Si}(\text{CN})_6]^{2-}$ ions, and bent eight-membered $\text{K}_2\text{NSi}(\text{CN})_2$ units, building a 3D network (Figure 1, bottom). The Si–C bonds are in the expected range [$d(\text{Si}–\text{C}) = 1.9506(8)$ Å, cf. $\Sigma r_{\text{cov.}}(\text{Si}–\text{C}) = 1.91$ Å],^[35] while the K–N contacts with $2.836(1)$ Å are slightly elongated compared to the sum of the covalent radii [cf. $\Sigma r_{\text{cov.}}(\text{K}–\text{N}) = 2.67$ Å]^[35] and shortened compared to the K–N distance in KCN with 3.00 Å.^[36]

All imidazolium hexacyanidosilicates crystallize as block-shaped and colorless crystals. Only weak anion–cation contacts, built by C–H⋯N hydrogen bonds, were found in all structures according to single-crystal X-ray analysis [heavy atom distances, shortest given $d(\text{C}_{\text{cation}}\cdots\text{N}_{\text{anion}})$ [Å]: **6** $3.151(4) \approx \mathbf{4}$ $3.161(3) \approx \mathbf{3}$ $3.173(2) < \mathbf{5}$ $3.199(3) < \mathbf{1}$ $3.291(2) < \mathbf{2}$ $3.331(2)$ Å]. No cation–cation contacts were found in the imidazolium salts **1**, **2** and **6**, therefore no coordination polymer in the crystal was recognized. Interestingly, only in the structures of compound **3** and **4**, π - π -stacking of the substituted phenyl rings of the imidazolium cations in adjacent planes can be observed. In **3** a parallel-displaced and in **4** a sandwich conformation is found with centroid-to-centroid distances of $4.2929(5)$ Å and $3.7882(4)$ Å, respectively. These interactions lead to a wave-

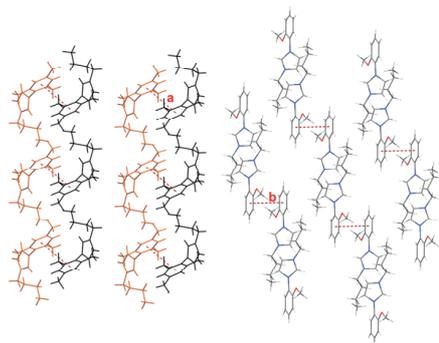


Figure 2. Wires-and-sticks representations of a section of the crystal structures of **3** (left) and **4** (right). The $[\text{Si}(\text{CN})_6]^{2-}$ ions are omitted for reasons of clarity. View along the a axis (both). Selected centroid to centroid distances [Å]: $a = 4.2929(5)$, $b = 3.7882(4)$.

shaped pattern in **3** or to a step-shaped arrangement in **4** of the cations in the crystal structure (Figure 2).

In the 2,4-difluoro-substituted compound **5**, a layered motif (ABAB) is formed in the crystal structure, stabilized by C–H...F hydrogen bonds which are formed between adjacent imidazolium cations (Figure 3). The *para*-F atoms are exclusively connected to an imidazolium ring in the same layer [e: $d(p\text{-F-C}) = 3.106(3)$ Å], while the *ortho*-F atoms are linked to a butyl chain [c: $d(o\text{-F-C}) = 3.329(3)$ Å] of an adjacent imidazolium cation in the same layer and also to the C–H-acidic position of a cation in a second one [d: $d(o\text{-F-C}) = 3.251(2)$ Å].

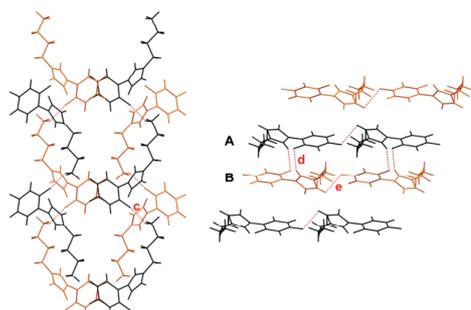


Figure 3. Wires-and-sticks representations of a section of the crystal structures of **5**. View along a -axis (left) and b -axis (right). The $[\text{Si}(\text{CN})_6]^{2-}$ ions are omitted for clarity. Selected distances in Å, heavy-atom distance in the H-bridges: c F1–C16 3.329(3), d F1–C4 3.251(2), e F2–C6 3.106(3).

$[\text{Mes}(n\text{Bu})\text{Im}]_2[\text{Si}(\text{CN})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_6 \cdot 6\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**7**) crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ with one formula unit per cell. The octahedral $[\text{Si}(\text{CN})_6]$ core links via the N atoms to six $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ molecules, forming a bulky, spherical anion (Figure 4). Due to the poor quality of the data ($wR_2 = 33\%$), we would like to point out that a discussion regarding to structural parameter such as bond length and angles should be handled with care. However, the N–B donor-acceptor bonds are in the range of a covalent

single bond [$d(\text{N-B}) = 1.598(1)$ Å (average), cf. $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{N-B}) = 1.56$ Å]^[35] and of similar strength compared to the N–B bond(s) in $\text{CH}_3\text{CN-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ with 1.616(3) Å,^[30] $\text{HCN-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ with 1.606(3) Å^[37] or in $\{\text{B}[(\text{CN})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_4\}^-$ with 1.606(2) Å (average),^[34] as the structural data clearly demonstrate. The C–N triple bond with 1.136(8) Å (average) is shortened compared to the C–N distance in **3** that nicely correlates to observations of Raman analyses (Table 2). The cyanide ligands are slightly bent away from the Si center with $(\text{Si-C-N}) = 173.3(6)^\circ$, $172.3(6)^\circ$, $175.2(5)^\circ$ [cf. $178.1(1)^\circ$ (average) in **3**], probably due to the steric stress and the electrostatic repulsion of the F atoms between the bulky $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ molecules [$d(\text{F}\cdots\text{F}) = 2.78(1)$ Å (shortest)]. Weak anion...cation interactions can be considered, formed by C–H...F hydrogen bonds between the anion and different H atoms ("at-oms" ist merkwürdig getrennt im gedruckten Text) of the $[\text{Mes}(n\text{Bu})\text{Im}]^+$ ion [non-hydrogen atom distances and only A-layer of the disorder is discussed: $(\text{F}\cdots\text{C}_{\text{alkyl}})$: 3.24(2), 3.27(3), 3.39(2); $(\text{F}\cdots\text{C}_{\text{Mes}})$: 3.09(2), 3.28(3); $(\text{F}\cdots\text{C}_{\text{Im}})$: 3.00(2) Å].

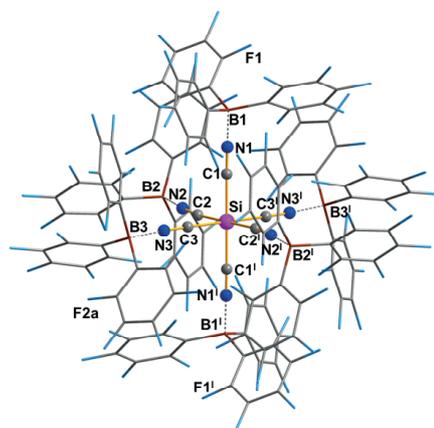


Figure 4. Molecular structure of the $[\text{Si}(\text{CN})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_6^{2-}$ anion in the crystal structure of **7**. The $[\text{Si}(\text{CN})_6]^{2-}$ core is represented as ball-and-stick model, while the $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ molecules are shown as wires-and-sticks model. The $[\text{Mes}(n\text{Bu})\text{Im}]^+$ cations, as well as disorders are omitted for reasons of clarity. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: Si–C1 1.958(6), Si–C2 1.945(6), Si–C1 1.957(7), C1–N1 1.138(7), C2–N2 1.137(8), C3–N3 1.131(9), N1–B1 1.608(8), N2–B2 1.589(9), N3–B3 1.597(9); Si–C1–N1 172.3(6), Si–C2–N2 173.3(6), Si–C3–N3 175.2(5), C1–Si–C1' 180.0, C1–Si–C2' 90.1(3). Symmetry code: (i) $1 - x$, $1 - y$, $1 - z$.

Conclusion

In conclusion, we present facile salt metathesis reactions of $\text{K}_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ with different substituted imidazolium bromides of the type $[\text{R-Ph}(n\text{Bu})\text{Im}]\text{Br}$, leading to imidazolium hexacyanidosilicate salts in moderate yields (43–69%), which decompose at elevated temperatures and thus cannot be regarded as ILs. X-ray structure elucidation of the solvent-free $\text{K}_2[\text{Si}(\text{CN})_6]$ revealed the formation of a 3D network. The crystal structures of the imidazolium hexacyanidosilicates show depending on the substituents either well-separated molecular ions (**1**, **2** and **6**) or

have structural motifs like a wave-shaped (**3**) or stepped (**4**) arrangement due to π - π interactions of the phenyl system. In case of **5** the cations are arranged in ABAB layers, stabilized by intermolecular F...H hydrogen bridges. The reaction of the Lewis acidic borane $B(C_6F_5)_3$ with the $[Si(CN)_6]^{2-}$ dianion led to complete functionalization of the cyanide ligands and the voluminous $\{Si[(CN)B(C_6F_5)_3]_6\}^{2-}$ anion in form of its $[Mes(nBu)Im]^+$ salt was obtained. The compound is only sparingly soluble in CH_2Cl_2 and readily decomposes under N-B bond cleavage when polar solvents such as CH_3CN or MeOH are used. This new anion could possibly be used as a very bulky, weakly coordinating anion when it is combined with transition metals and could increase its catalytic activity due to reduced ion pairing.

Experimental Section

Caution! TMS-CN is highly toxic! Appropriate safety precautions (HCN detector, gas mask, low temperature) should be taken. Experimental spectra and additional crystal structure representations can be found in the Supporting Information.

General Information: All manipulations were carried out in oxygen- and moisture-free conditions in an argon atmosphere using standard Schlenk or dry-box techniques if not mentioned otherwise.

NMR spectra were recorded on Bruker spectrometers (AVANCE 250, AVANCE 300 or AVANCE 500) and were referenced internally to the deuterated solvent (^{13}C : CD_2Cl_2 $\delta_{ref} = 54.0$ ppm, CD_3CN $\delta_{ref,1} = 1.3$ ppm, $\delta_{ref,2} = 118.3$ ppm), to protic impurities in the deuterated solvent (1H : $CHDCl_2$ $\delta_{ref} = 5.32$ ppm, CHD_2CN $\delta_{ref} = 1.94$ ppm)^[38] or externally (^{19}F : $CFCl_3$ $\delta_{ref} = 0$ ppm, ^{29}Si : $SiMe_4$ $\delta_{ref} = 0$ ppm). All measurements were carried out at ambient temperature unless denoted otherwise. IR spectra were recorded with a Bruker Alpha II FT-IR spectrometer with ATR device. For Raman spectroscopy a LabRAM HR 800 Horiba Jobin YVON equipped with an Olympus BX41 microscope with variable lenses were used. The samples were excited by a red laser (633 nm, 17 mW, air-cooled HeNe laser), a green laser (532 nm, 50 mW, air-cooled, frequency-doubled Nd:YAG solid-state laser) or a blue laser (473 nm, 20 mW, air-cooled solid-state laser). All measurements were carried out at ambient temperature unless stated otherwise. CHN analyses were recorded using an Elementar vario Micro cube CHNS analyser. For TGA, samples were analyzed using a Setaram Instrumentation Labsys analyzer. Melting points (uncorrected) were measured with a Stanford Research Systems [heating rate 5 K min⁻¹ (clearing-points are reported)]. Mass spectra were recorded with a Xevo G2-XS TOF system coupled with a LC from Waters or with an Agilent Technologies 6130 Quadrupole system coupled with a LC from Agilent Technologies 1260 Infinity system.

X-ray Structure Determination: X-ray quality crystals of all compounds were selected in Kel-F-oil (Riedel de Haen) at ambient temperatures. Single crystals were measured on a Bruker D8 Quest or a Bruker Apex Kappa II CCD diffractometer using graphite-monochromated Mo- K_{α} radiation ($\lambda = 0.71073$). The structures were solved by iterative methods (SHELXT)^[39] and refined by full-matrix least-squares procedures (SHELXL).^[40] Semi-empirical absorption corrections were applied (SADABS).^[41] All non-hydrogen atoms were refined anisotropically and hydrogen atoms were included in the refinement at calculated positions using a riding model.

Deposition Numbers 1984754 – 1984761 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data are provided

free of charge by the joint Cambridge Crystallographic Data Centre and Fachinformationszentrum Karlsruhe Access Structures service www.ccdc.cam.ac.uk/structures.

Compound Syntheses: Bromide salts $[R-Ph(nBu)Im]Br$ with R = 2-Me, 4-Me, 2,4,6-Me and 2-MeO were prepared according to the literature.^[25–27,42] The synthesis of the starting compounds $K_2[Si(CN)_6]$, $[2,4-FPh(nBu)Im]Br$ and $[4-BrPh(nBu)Im]Br$ can be found in the supporting information.

General Synthesis of Imidazolium Hexacyanidosilicates (1–6): $K_2[Si(CN)_6]$ (1 equiv.) and $[R-Ph(nBu)Im]Br$ (2 equiv.) were placed in a Schlenk-flask. The solids were suspended in 50 mL of acetonitrile and stirred for 16 hours at room temperature. The suspension was filtered with a glass frit and acetonitrile was removed in vacuo.

[2-MePh(nBu)Im]₂[Si(CN)₆] (1): 0.9 g (3.4 mmol) of potassium hexacyanidosilicate and 1.9 g (6.8 mmol, 2 equiv.) of $[2-MePh(nBu)Im]Br$ was used. The product was crystallized from a mixture of acetonitrile and CH_2Cl_2 at -30 °C leading to formation of colorless crystals in yields of 67% (1.4 g, 2.2 mmol). $T_{dec.} = 164$ °C. EA % calcd. (found) %: C 66.42 (65.51); H 6.23 (5.81); N 22.78 (22.24). (ESI)-MS (m/z) pos.: 215 ($[2-MePh(nBu)Im]^+$); neg.: 106 ($[Si(CN)_3]^-$); 158 ($[Si(CN)_5]^-$). 1H NMR (300 K, CD_3CN , 250.13 MHz): $\delta = 0.99$ (t, 6H, CH_2CH_3 , $^3J(^1H-^1H) = 7.3$ Hz), 1.33–1.51 (m, 4H, CH_2CH_3), 1.92–2.01 (m, 4H, CH_2CH_2), 2.23 (s, 6H, Ph-CH₃), 4.28 (t, 4H, NCH_2 , $^3J(^1H-^1H) = 7.3$ Hz), 7.38–7.55 (m, 8H, C_{ArYl}), 7.55–7.60 (m, 2H, $NCHCHN-nBu$), 7.62–7.67 (m, 2H, $NCHCHN-nBu$), 8.67–8.71 (m, 2H, $NCHN$). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (300 K, CD_3CN , 62.9 MHz): $\delta = 13.7$ (s, CH_2CH_3), 17.5 (s, o- CH_3), 20.1 (s, CH_2CH_3), 32.4 (s, CH_2CH_2), 50.8 (s, NCH_2), 123.7 (s, $NCHCHN-nBu$), 125.0 (s, $NCHCHN-nBu$), 127.5 (s, C_{ArYl}), 128.4 (s, C_{ArYl}), 132.0 (s, C_{ArYl}), 132.7 (s, C_{ArYl}), 134.9 (s, *ipso*-CN), 135.2 (s, C_{ArYl}), 137.0 (s, $NCHN$), 140.0 (s, $Si(CN)_6$). $^{29}Si\{IG\}$ NMR (300 K, CD_3CN , 99.3 MHz) not observed ($Si(CN)_6$). IR (ATR, 298 K, 32 scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 420$ (w), 441 (w), 451 (w), 464 (w), 569 (vs), 624 (vw), 637 (vw), 655 (w), 678 (vw), 717 (w), 750 (w), 762 (m), 775 (w), 800 (vw), 824 (vw), 859 (w), 884 (vw), 958 (vw), 1026 (vw), 1047 (vw), 1076 (w), 1121 (w), 1191 (m), 1212 (w), 1249 (vw), 1271 (vw), 1300 (vw), 1337 (vw), 1368 (vw), 1381 (vw), 1391 (vw), 1416 (vw), 1449 (w), 1461 (w), 1494 (w), 1554 (w), 1568 (w), 1636 (vw), 1655 (vw), 1714 (vw), 2166 (vw), 2875 (vw), 2932 (vw), 2961 (w), 3093 (w), 3118 (vw), 3126 (vw), 3140 (w). Raman (laser: 633 nm, accumulation time: 4 s, 16 scans, 298 K, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 71$ (4), 80 (6), 105 (6), 145 (6), 194 (1), 277 (1), 306 (1), 322 (1), 369 (0), 406 (1), 453 (1), 468 (2), 549 (2), 554 (2), 627 (1), 656 (1), 659 (1), 682 (1), 718 (1), 752 (1), 801 (2), 825 (1), 885 (1), 962 (3), 999 (1), 1028 (1), 1046 (2), 1078 (1), 1120 (1), 1161 (1), 1212 (1), 1250 (1), 1274 (1), 1307 (1), 1338 (1), 1359 (1), 1372 (2), 1391 (1), 1419 (2), 1436 (1), 1448 (1), 1464 (1), 1497 (1), 1556 (1), 1585 (1), 1610 (1), 2118 (1), 2164 (3), 2171 (10), 2735 (1), 2875 (2), 2915 (2), 2933 (3), 2966 (3), 2989 (1), 3009 (1), 3068 (2), 3081 (2), 3130 (2), 3158 (1).

[4-MePh(nBu)Im]₂[Si(CN)₆] (2): 0.5 g (1.9 mmol) of the potassium hexacyanidosilicate and 1.8 g (3.8 mmol, 2 equiv.) of $[4-MePh(nBu)Im]Br$ was used. The product was crystallized from CH_2Cl_2 leading to formation of colorless crystals in yields of 55% (0.7 g, 1.1 mmol). $T_{dec.} = 119$ °C. EA % calcd. (found) %: C 66.42 (66.19); H 6.23 (6.23); N 22.78 (22.65). (ESI)-MS (m/z) pos.: 215 ($[4-MePh(nBu)Im]^+$); neg.: 106 ($[Si(CN)_3]^-$); 158 ($[Si(CN)_5]^-$). 1H NMR (300 K, CD_3CN , 300.13 MHz): $\delta = 0.98$ (t, 6H, CH_2CH_3 , $^3J(^1H-^1H) = 7.4$ Hz), 1.35–1.48 (m, 4H, CH_2CH_3), 1.87–2.00 (m, 4H, CH_2CH_2), 2.43 (s, 6H, *ph*-CH₃), 4.26 (t, 4H, NCH_2 , $^3J(^1H-^1H) = 7.4$ Hz), 7.40–7.47 (m, 4H, *m*-CH), 7.41–7.55 (m, 4H, o-CH), 7.59–7.60 (m, 2H, $NCHCHN-nBu$), 7.74–7.75 (m, 2H, $NCHCHN-nBu$), 8.98–9.03 (m, 2H, $NCHN$). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (300 K, CD_3CN , 75.5 MHz): $\delta = 13.7$ (s, CH_2CH_3), 20.0 (s, CH_2CH_3), 21.1 (s, Ph-CH₃), 32.4 (s, CH_2CH_2), 50.8 (s, NCH_2), 122.7

(s, NCHCHN-*n*Bu), 123.2 (s, *m*-CH) 124.1 (s, NCHCHN-*n*Bu), 131.7 (s, *o*-CH), 133.5 (s, *ipso*-CN), 135.4 (s, NCHN), 140.0 (s, Si(CN)₆) 141.7 (s, *ipso*-C_{ortho}). ²⁹Si(IG) NMR(300 K, CD₃CN, 99.3 MHz) not observed (Si(CN)₆). IR (ATR, 298 K, 32 scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 422 (w), 437 (w), 464 (w), 530 (s), 569 (vs), 639 (w), 657 (w), 705 (vw), 721 (vw), 742 (w), 773 (m), 800 (vw), 816 (m), 830 (w), 857 (w), 884 (vw), 907 (vw), 958 (vw), 1020 (vw), 1047 (vw), 1078 (vw), 1117 (w), 1125 (vw), 1205 (m), 1236 (vw), 1271 (vw), 1300 (vw), 1333 (vw), 1381 (w), 1414 (vw), 1459 (w), 1471 (w), 1510 (w), 1556 (w), 1568 (w), 1638 (vw), 1651 (vw), 1710 (vw), 1904 (vw), 2164 (vw), 2875 (w), 2932 (w), 2955 (w), 2965 (vw), 3097 (w), 3118 (vw), 3142 (w). Raman (laser: 633 nm, accumulation time: 4 s, 20 scans, 298 K, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 80 (5), 89 (5), 143 (4), 237 (1), 270 (1), 292 (1), 302 (1), 326 (1), 341 (1), 361 (1), 385 (1), 406 (1), 467 (2), 531 (1), 607 (1), 629 (1), 640(1), 658 (1), 706 (1), 722 (1), 775 (1), 800 (3), 818 (1), 831 (1), 859 (1), 908 (1), 959 (5), 1009 (1), 1021 (1), 1033 (1), 1079 (1), 1117 (1), 1183 (2), 1206 (1), 1218 (1), 1265 (1), 1272 (1), 1302 (1), 1309 (1), 1334 (1), 1370 (1), 1380 (1), 1414 (2), 1446 (1), 1463 (1), 1473 (1), 1513 (1), 1558 (1), 1571 (1), 1612 (1), 2117 (1), 2123 (1), 2164 (2), 2171 (10), 2742 (1), 2873 (1), 2929 (1), 2949 (1), 2964 (1), 2990 (1), 3017 (1), 3046 (1), 3075 (2), 3130 (1), 3155 (1).

[Mes(*n*Bu)Im]₂[Si(CN)₆] (3): 0.8 g (3.0 mmol) of the potassium hexacyanidosilicate and 1.9 g (6.1 mmol, 2 equiv.) of [Mes(*n*Bu)Im]Br was used. The product was crystallized from a mixture of diethyl ether and CH₂Cl₂ at -30 °C leading to formation of colorless crystals in yields of 54 % (1.1 g, 1.6 mmol). *T*_{dec.} = 146 °C. EA % calcd. (found) %: C 68.03 (68.37); H 6.91 (7.54); N 20.88 (20.75). (ESI)-MS (*m/z*) pos.: 243 ([Mes(*n*Bu)Im]⁺); neg.: 106 ([Si(CN)₃]⁻); 158 ([Si(CN)₅]⁻). ¹H NMR (298.5 K, CD₃CN, 300.13 MHz): δ = 0.98 (t, 6H, CH₂CH₃, ³J(¹H-¹H) = 7.2 Hz), 1.32–1.44 (m, 4H, CH₂CH₃), 1.94–1.98 (m, 4H, CH₂CH₂), 2.04 (s, 12H, *o*-CH₃), 2.36 (s, 6H, *p*-CH₃), 4.27–4.32 (m, 4H, NCH₂), 7.12 (s, 4H, *m*-CH), 7.44–7.47 (m, 2H, NCHCHN-*n*Bu), 7.66–7.69 (m, 2H, NCHCHN-*n*Bu), 8.60–8.66 (m, 2H, NCHN). ¹³C{¹H} NMR (298.5 K, CD₃CN, 75.5 MHz): δ = 13.7 (s, CH₂CH₃), 17.4 (s, *o*-CH₃), 20.0 (s, CH₂CH₃), 21.1 (s, *p*-CH₃), 32.2 (s, CH₂CH₂), 50.9 (s, NCH₂), 124.2 (s, NCHCHN-*n*Bu), 125.1 (s, NCHCHN-*n*Bu) 130.4 (s, *ipso*-C_{ortho}), 132.0 (s, *ipso*-C_{para}), 135.7 (s, *m*-CH), 137.2 (s, NCHN), 140.0 (s, Si(CN)₆) 142.2 (s, *ipso*-CN). ²⁹Si(IG) NMR (300 K, CD₃CN, 99.3 MHz) not observed (Si(CN)₆). IR (ATR, 298 K, 32 scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 431 (m), 569 (vs), 641 (w), 672 (m), 732 (w), 754 (m), 818 (vw), 849 (w), 861 (w), 894 (vw), 936 (vw), 968 (vw), 1018 (vw), 1039 (w), 1067 (w), 1088 (w), 1119 (vw), 1158 (w), 1203 (w), 1292 (vw), 1329 (vw), 1381 (w), 1442 (w), 1461 (w), 1484 (w), 1548 (w), 1566 (w), 1609 (w), 2168 (vw), 2862 (w), 2875 (vw), 2934 (w), 2959 (w), 3093 (vw), 3142 (w), 3165 (vw). Raman (laser: 633 nm, accumulation time: 12 s, 25 scans, 298 K, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 96 (10), 148 (4), 235 (2), 320 (2), 335 (2), 352 (1), 408 (2), 445 (1), 467 (2), 501 (1), 512 (1), 556 (1), 577 (4), 821 (1), 893 (1), 946 (1), 970 (3), 1020 (1), 1059 (1), 1070 (1), 1090 (2), 1263 (1), 1297 (1), 1331 (2), 1364 (2), 1374 (2), 1380 (2), 1415 (3), 1442 (2), 1551 (2), 1568 (1), 1611 (2), 2120 (2), 2164 (5), 2172 (10), 2736 (2), 2865 (3), 2878 (3), 2924 (5), 2941 (4), 2957 (3), 2968 (3), 2971 (3), 2976 (3), 2999 (3), 3007 (3), 3010 (3), 3014 (3), 3022 (3), 3026 (3), 3033 (3), 3077 (2), 3080 (2), 3083 (2), 3113 (2), 3117 (2), 3146 (3), 3149 (3), 3168 (3).

[2-MeOPh(*n*Bu)Im]₂[Si(CN)₆] (4): 0.5 g (1.9 mmol) of potassium hexacyanidosilicate and 1.2 g (3.9 mmol, 2 equiv.) of [2-MeOPh(*n*Bu)Im]Br was used. The product was crystallized from CH₂Cl₂ at room temperature leading to formation of colorless crystals in yields of 55 % (0.7 g, 1.1 mmol). *T*_{dec.} = 125 °C. EA % calcd. (found) %: C 63.13 (62.75); H 5.92 (6.37); N 21.65 (21.39). (ESI)-MS(*m/z*) pos.: 231 ([2MeOPh(*n*Bu)Im]⁺); neg.: 106 ([Si(CN)₃]⁻); 158 ([Si(CN)₅]⁻). ¹H NMR (300 K, CD₃CN, 250.13 MHz): δ = 1.00 (t, 6H, CH₂CH₃, ³J(¹H-¹H) = 7.4 Hz), 1.34–1.52 (m, 4H, CH₂CH₃), 1.95–2.00

(m, 4H, CH₂CH₂), 3.94 (s, 6H, OCH₃), 4.30 (t, 4H, NCH₂, ³J(¹H-¹H) = 7.3 Hz), 7.14–7.36 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.48–7.65 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.59–7.62 (m, 2H, NCHCHN-*n*Bu), 7.66–7.71 (m, 2H, NCHCHN-*n*Bu), 8.84–8.91 (m, 2H, NCHN). ¹³C{¹H} NMR (300 K, CD₃CN, 75.5 MHz): δ = 13.7 (s, CH₂CH₃), 20.0 (s, CH₂CH₃), 32.4 (s, CH₂CH₂), 50.8 (s, NCH₂), 57.1 (s, OCH₃), 114.1 (s, C_{Ar}), 122.2 (s, C_{Ar}), 123.1 (s, C_{Ar}), 124.5 (s, *ipso*-CN), 124.6 (s, NCHCHN-*n*Bu), 126.7 (s, C_{Ar}), 132.8 (s, NCHCHN-*n*Bu), 137.3 (s, NCHN), 140.0 (s, Si(CN)₆), 153.4 (s, COCH₃). ²⁹Si(IG) NMR (300 K, CD₃CN, 99.3 MHz) not observed (Si(CN)₆). IR (ATR, 198 K, 32 scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 424 (m), 476 (m), 530 (m), 567 (vs), 628 (w), 651 (w), 668 (w), 723 (w), 754 (m), 769 (m), 791 (w), 861 (w), 958 (w), 979 (vw), 1020 (m), 1047 (vw), 1065 (w), 1107 (w), 1125 (w), 1162 (w), 1185 (m), 1197 (w), 1257 (m), 1286 (w), 1302 (w), 1335 (w), 1379 (w), 1422 (vw), 1440 (w), 1461 (w), 1471 (w), 1502 (m), 1554 (w), 1566 (w), 1605 (w), 1933 (vw), 2166 (vw), 2359 (vw), 2846 (vw), 2862 (vw), 2879 (vw), 2941 (w), 2963 (w), 3107 (w), 3140 (w), 3151 (w). Raman (laser: 532 nm, accumulation time: 3 s, 13 scans, 298 K, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 129 (4), 346 (1), 411 (1), 465 (2), 794 (4), 885 (4), 959 (4), 985 (4), 1024 (5), 1047 (5), 1163 (5), 1261 (6), 1336 (6), 1361 (6), 1383 (6), 1423 (7), 1461 (7), 1500 (6), 1553 (7), 1595 (8), 2055 (7), 2163 (8), 2167 (8), 2176 (10), 2511 (7), 2851 (6), 2939 (6), 2961 (6), 3087 (6), 3163 (6).

[2,4-FPh(*n*Bu)Im]₂[Si(CN)₆] (5): 0.8 g (2.9 mmol) of potassium hexacyanidosilicate and 1.9 g (5.9 mmol, 2 equiv.) of [2,4-FPh(*n*Bu)Im]Br was used. The product was crystallized from acetonitrile at room temperature leading to formation of colorless crystals in yields of 43 % (0.8 g, 1.3 mmol). *T*_{dec.} = 96 °C. EA % calcd. (found) %: C 58.35 (57.46); H 4.59 (4.73); N 21.26 (20.77). (ESI)-MS (*m/z*) pos.: 237 ([2,4FPh(*n*Bu)Im]⁺); neg.: 106 ([Si(CN)₃]⁻); 158 ([Si(CN)₅]⁻). ¹H NMR (298.1 K, CD₃CN, 300.13 MHz): δ = 1.00 (t, 6H, CH₂CH₃, ³J(¹H-¹H) = 7.5 Hz), 1.39–1.47 (m, 4H, CH₂CH₃), 1.95–2.00 (m, 4H, CH₂CH₂), 4.31 (t, 4H, NCH₂, ³J(¹H-¹H) = 7.3 Hz), 7.24–7.30 (m, 2H, *m*-CH), 7.31–7.37 (m, 2H, FCCHCF), 7.65–7.68 (m, 2H, NCHCHN-*n*Bu), 7.70–7.72 (m, 2H, NCHCHN-*n*Bu), 7.72–7.78 (m, 2H, *o*-CH), 8.88–8.97 (m, 2H, NCHN). ¹³C{¹H} NMR (298.1 K, CD₃CN, 75.5 MHz): δ = 13.7 (s, CH₂CH₃), 20.0 (s, CH₂CH₃), 32.3 (s, CH₂CH₂), 51.0 (s, NCH₂), 106.7 (dd, FCCHCF, ²J(¹³C-¹⁹F) = 24 Hz, ²J(¹³C-¹⁹F) = 28 Hz), 113.9 (dd, *m*-CH, ²J(¹³C-¹⁹F) = 4 Hz, ⁴J(¹³C-¹⁹F) = 23 Hz), 120.6 (dd, *ipso*-CN, ²J(¹³C-¹⁹F) = 4 Hz, ²J(¹³C-¹⁹F) = 11 Hz), 124.0 (s, NCHCHN-*n*Bu), 124.6 (s, NCHCHN-*n*Bu), 129.2 (d, *o*-CH, ³J(¹³C-¹⁹F) = 11 Hz), 137.4 (br, NCHN), 140.1 (s, Si(CN)₆), 156.8 (dd, *o*-CF, ³J(¹³C-¹⁹F) = 13 Hz, ¹J(¹³C-¹⁹F) = 254 Hz), 164.5 (dd, *p*-CF, ³J(¹³C-¹⁹F) = 12 Hz, ¹J(¹³C-¹⁹F) = 252 Hz). ¹⁹F{¹H} NMR (298.1 K, CD₃CN, 282.37 MHz): δ = -120.5 (d, 1F, CF, ⁴J(¹⁹F-¹⁹F) = 9 Hz), -106.8 (d, 1F, CF, ⁴J(¹⁹F-¹⁹F) = 9 Hz). ²⁹Si(IG) NMR (300 K, CD₃CN, 99.3 MHz) not observed (Si(CN)₆). IR (ATR, 298 K, 32 scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 429 (m), 482 (m), 509 (m), 571 (vs), 604 (w), 616 (w), 628 (w), 653 (w), 707 (vw), 721 (vw), 738 (w), 777 (m), 802 (vw), 822 (m), 843 (m), 851 (m), 907 (vw), 944 (w), 975 (m), 1014 (vw), 1032 (vw), 1074 (m), 1105 (m), 1121 (w), 1142 (m), 1185 (m), 1195 (m), 1218 (w), 1236 (w), 1271 (m), 1298 (vw), 1348 (w), 1366 (vw), 1383 (w), 1445 (w), 1461 (w), 1506 (m), 1558 (m), 1572 (w), 1611 (w), 1618 (w), 2172 (vw), 2866 (vw), 2879 (vw), 2938 (w), 2965 (w), 3079 (vw), 3112 (w), 3136 (w), 3149 (w). Raman (laser: 473 nm, accumulation time: 4 s, 13 scans, 298 K, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 162 (2), 247 (3), 270 (2), 319 (2), 355 (3), 414 (3), 431 (3), 467 (3), 569 (3), 742 (5), 947 (4), 977 (5), 1032 (4), 1074 (4), 1119 (4), 1274 (4), 1348 (5), 1367 (6), 1415 (6), 1511 (5), 1561 (5), 1619 (6), 2173 (9), 2179 (10), 2880 (8), 2904 (8), 2925 (8), 2942 (8), 2967 (8), 2973 (8), 2986 (8), 3092 (9), 3111 (8), 3132 (7), 3138 (7), 3149 (7), 3160 (8).

[4-BrPh(*n*Bu)Im]₂[Si(CN)₆] (6): 0.7 g (2.7 mmol) of potassium hexacyanidosilicate and 1.9 g (5.4 mmol, 2 equiv.) of [4-BrPh(*n*Bu)Im]Br was used. The product was crystallized from a mixture of acetonitrile and CH₂Cl₂ at -30 °C leading to formation of colorless crystals

in yields of 69 % (1.4 g, 1.8 mmol). $T_{dec.} = 138$ °C. EA % calcd. (found) %: C 51.62 (51.18); H 4.33 (3.98); N 18.81 (18.34). (ESI)-MS (m/z) pos.: 279 ([4-BrPh(*n*Bu)Im]⁺); neg.: 106 ([Si(CN)₃]⁻); 158 ([Si(CN)₃]⁻). ¹H NMR (300 K, CD₃CN, 250.13 MHz): $\delta = 1.00$ (t, 6H, CH₂CH₃, ³J(¹H-¹H) = 7.3 Hz), 1.34–1.55 (m, 4H, CH₂CH₃), 1.95–2.05 (m, 4H, CH₂CH₂), 4.29 (t, 4H, NCH₂, ³J(¹H-¹H) = 7.4 Hz), 7.55–7.62 (m, 4H, *m*-CH), 7.62–7.68 (m, 2H, NCHCHN-*n*Bu), 7.76–7.82 (m, 4H, *o*-CH), 7.83–7.88 (m, 2H, NCHCHN-*n*Bu), 8.99–9.12 (m, 2H, NCHN). ¹³C{¹H} NMR (300 K, CD₃CN, 75.5 MHz): $\delta = 13.7$ (s, CH₂CH₃), 20.0 (s, CH₂CH₃), 32.4 (s, CH₂CH₂), 51.0 (s, NCH₂), 122.7 (s, NCHCHN-*n*Bu), 124.4 (s, NCHCHN-*n*Bu), 124.4 (s, *ipso*-C-Br), 125.4 (s, C_{Ar}), 134.3 (s, *ipso*-CN), 135.2 (s, C_{Ar}), 135.7 (s, NCHN), 140.0 (s, Si(CN)₃). ²⁹Si{IG} NMR (300 K, CD₃CN, 99.3 MHz) not observed (Si(CN)₃). IR (ATR, 298 K, 32 scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu} = 422$ (w), 435 (w), 455 (w), 470 (w), 519 (s), 567 (vs), 633 (w), 647 (w), 703 (w), 750 (m), 789 (vw), 826 (m), 857 (w), 956 (w), 975 (vw), 1010 (w), 1045 (w), 1065 (m), 1100 (vw), 1121 (vw), 1131 (vw), 1195 (m), 1212 (w), 1255 (vw), 1282 (vw), 1294 (vw), 1319 (vw), 1331 (w), 1370 (w), 1389 (vw), 1412 (w), 1424 (w), 1436 (vw), 1459 (w), 1490 (m), 1548 (m), 1564 (w), 1607 (w), 1900 (vw), 2170 (vw), 2357 (vw), 2862 (vw), 2928 (w), 2967 (w), 3077 (w), 3097 (w), 3142 (w), 3165 (vw). Raman (laser: 633 nm, accumulation time: 4 s, 25 scans, 298 K, cm⁻¹): $\tilde{\nu} = 78$ (5), 96 (7), 125 (6), 223 (1), 242 (1), 272 (0), 314 (1), 324 (1), 376 (1), 408 (1), 464 (2), 522 (1), 621 (1), 631 (1), 648 (1), 701 (1), 729 (2), 750 (1), 758 (1), 818 (1), 857 (1), 880 (1), 956 (4), 974 (1), 1011 (1), 1024 (1), 1065 (1), 1076 (2), 1099 (1), 1131 (1), 1185 (1), 1196 (1), 1254 (1), 1301 (1), 1330 (1), 1340 (1), 1349 (1), 1360 (4), 1388 (1), 1410 (1), 1425 (4), 1437 (2), 1457 (1), 1491 (1), 1550 (1), 1563 (1), 1591 (4), 2122 (1), 2162 (1), 2172 (10), 2862 (1), 2878 (1), 2899 (1), 2913 (1), 2919 (1), 2922 (1), 2929 (1), 2940 (1), 2964 (1), 3066 (1), 3076 (1), 3117 (1), 3141 (1), 3167 (1).

[Mes(*n*Bu)Im]₂[Si{(CN)B(C₆F₅)₃}]₂ (**8**): 0.07 g (0.10 mmol) of **3** is dissolved in 7 mL of dichloromethane. 0.37 g (0.73 mmol, 7 equiv.) of B(C₆F₅)₃ is dissolved in 8 mL of dichloromethane and added to the silicate solution with a syringe. Stirring the mixture at room temperature for one hour leads to formation of a white precipitate which is filtered off and washed three times with 5 mL of *n*-hexane to remove excess of B(C₆F₅)₃. Crystals of the dichloromethane hexa-solvate [Mes(*n*Bu)Im]₂[Si{(CN)B(C₆F₅)₃}]₆·6CH₂Cl₂ (**7**) can be obtained by recrystallization from hot dichloromethane. Drying the crystals at 100 °C in vacuo leads to 0.30 g (0.08 mmol) of colorless and solvate-free product (**8**) in yields of 80 %. Note: Crystals of **7** can be obtained when combining a dichloromethane solution of both starting materials and placing the mixture at a vibration-free place. $T_{dec.} = 230$ °C (**8**), $T_{dec.} = 215$ °C (**7**). EA % calcd. (found) %: C 46.85 (47.15); H 1.24 (1.05); N 3.74 (3.79). (ESI)-MS (m/z) pos.: 243 ([Mes(*n*Bu)Im]⁺); neg.: *n.o.* ([anion]⁻)*; 528 ([{(HO)B(C₆F₅)₃}]⁻)*; 543 ([{(MeO)B(C₆F₅)₃}]⁻)*. ¹H NMR (300 K, CD₂Cl₂, 500.13 MHz): $\delta = 0.98$ (t, 6H, CH₂CH₃, ³J(¹H-¹H) = 7.2 Hz), 1.32–1.44 (m, 4H, CH₂CH₃), 1.91–1.98 (m, 4H, CH₂CH₂), 2.02 (s, 12H, *o*-CH₃), 2.35 (s, 6H, *p*-CH₃), 4.30 (t, 4H, NCH₂, ³J(¹H-¹H) = 7.3 Hz), 7.08 (s, 4H, *m*-CH), 7.34–7.36 (m, 2H, NCHCHN-*n*Bu), 7.52–7.54 (m, 2H, NCHCHN-*n*Bu), 8.18–8.20 (m, 2H, NCHN). ¹¹B{¹H} NMR (298 K, CD₂Cl₂, 160.5 MHz) -9.9 (br, $\Delta\nu_{1/2} = 1060$ Hz, B(C₆F₅)₃). ¹³C{¹H} NMR (298.1 K, CD₂Cl₂, 125.7 MHz): $\delta = 13.3$ (s, CH₂CH₃), 17.2 (s, *o*-CH₃), 19.7 (s, CH₂CH₃), 21.1 (s, *p*-CH₃), 32.2 (s, CH₂CH₂), 51.2 (s, NCH₂), 114.4–115.0 (m, *ipso*-CB); 123.1 (s, NCHCHN-*n*Bu), 124.9 (s, NCHCHN-*n*Bu), 129.2 (s, *ipso*-C_{para}), 130.0 (s, *m*-CH), 133.9 (s, *ipso*-C_{ortho}), 134.3 (s, NCHN), 135.6–138.2 (dm, *m*-CF); 138.9–141.4 (dm, *p*-CF); 142.5 (s, *ipso*-CN); 146.6–149.2 (*o*-CF); *n.o.* (Si(CN)₃). ¹⁹F{¹H} NMR (298 K, CD₂Cl₂, 470.5 MHz) -135.2 to -134.6 (m, *o*-CF), -158.6 to -158.1 (m, *p*-CF); -165.7 to -165.1 (m, *m*-CF). ²⁹Si{IG} NMR (300 K, CD₃CN, 99.3 MHz) not observed (Si(CN)₃). IR (ATR, 298 K, 32 scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu} = 406$ (w), 445 (w), 470

(m), 488 (w), 501 (w), 556 (w), 575 (s), 587 (m), 616 (m), 631 (m), 686 (s), 729 (w), 742 (m), 771 (m), 797 (m), 843 (w), 863 (m), 874 (w), 973 (vs), 1012 (w), 1069 (w), 1102 (s), 1156 (vw), 1195 (w), 1286 (m), 1385 (m), 1457 (vs), 1519 (s), 1550 (vw), 1562 (vw), 1609 (vw), 1646 (m), 1710 (vw), 1743 (vw), 2271 (vw), 2322 (vw), 2361 (vw), 2374 (vw), 2413 (vw), 2559 (vw), 2576 (vw), 2582 (vw), 2644 (vw), 2749 (vw), 2868 (vw), 2914 (vw), 2938 (vw), 2967 (vw), 2978 (vw), 3101 (vw), 3153 (vw), 3165 (vw). Raman (laser: 633 nm, accumulation time: 10 s, 25 scans, 298 K, cm⁻¹): $\tilde{\nu} = 120$ (2), 143 (2), 155 (2), 162 (2), 181 (2), 241 (2), 285 (2), 307 (2), 333 (2), 348 (1), 353 (2), 395 (4), 426 (1), 447 (6), 455 (1), 473 (2), 481 (4), 485 (3), 509 (6), 535 (1), 553 (1), 571 (2), 580 (4), 585 (10), 615 (1), 624 (1), 658 (1), 682 (1), 688 (1), 706 (1), 730 (1), 746 (2), 777 (1), 807 (4), 821 (2), 864 (1), 881 (1), 891 (1), 969 (2), 1025 (1), 1050 (1), 1069 (1), 1104 (1), 1111 (1), 1118 (1), 1125 (1), 1139 (1), 1160 (1), 1235 (1), 1248 (1), 1285 (1), 1314 (1), 1331 (1), 1340 (1), 1362 (1), 1372 (1), 1388 (2), 1394 (2), 1410 (1), 1452 (1), 1458 (1), 1477 (1), 1485 (1), 1521 (1), 1548 (1), 1609 (1), 1647 (2), 2219 (1), 2268 (9), 2347 (1), 2532 (1), 2750 (1), 2867 (1), 2880 (2), 2938 (2), 2968 (2), 2983 (2), 3039 (1), 3149 (1), 3173 (1).

Annotation: *Anion could not be detected, due to too large m/z ratio. Peaks at 528 and 543 are products that occur during sample preparation with MeOH (column eluent). †Species were not detected since concentration of the salt in the solvent is too low.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgments

We thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG SCHU 1170/9-2, STR526/20-2), especially the priority program SPP 1708 for financial support. Open access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Keywords: Cyanides · Ion pairs · Silicates · Structure elucidation · Synthetic methods

- [1] P. Walden, *Bull. l'Académie impériale des Sci. Saint-Petersbourg* **1914**, *8*, 405–422.
- [2] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [3] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772–3789; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3926–3945.
- [4] H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, D. Morvan, *Appl. Catal. A* **2010**, *373*, 1–56.
- [5] A. D. Sawant, D. G. Raut, N. B. Darvatkar, M. M. Salunkhe, *Green Chem. Lett. Rev.* **2011**, *4*, 41–54.
- [6] S. Seki, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, Y. Ohno, A. Usami, Y. Mita, M. Watanabe, N. Terada, *Chem. Commun.* **2006**, 544–545.
- [7] I. Osada, H. de Vries, B. Scrosati, S. Passerini, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 500–513; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 510.
- [8] M. C. Buzzeeo, R. G. Evans, R. G. Compton, *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 1106–1120.
- [9] H. Shobukawa, H. Tokuda, S.-I. Tabata, M. Watanabe, *Electrochim. Acta* **2004**, *50*, 305–309.
- [10] G. P. S. Lau, J.-D. Décoppet, T. Moehl, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, P. J. Dyson, *Sci. Rep.* **2016**, *5*, 18158.
- [11] F. Mazille, Z. Fei, D. Kuang, D. Zhao, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, P. J. Dyson, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1585–1590.
- [12] J. Wu, Z. Lan, J. Lin, M. Huang, Y. Huang, L. Fan, G. Luo, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 2136–2173.
- [13] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed, P. Shikotra, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6497–6499.

- [14] L. Fischer, T. Falta, G. Koellensperger, A. Stojanovic, D. Kogelnig, M. Galanski, R. Krachler, B. K. Keppler, S. Hann, *Water Res.* **2011**, *45*, 4601–4614.
- [15] N. Hirayama, *Solvent Extr. Res. Dev. Jpn.* **2011**, *18*, 1–14.
- [16] L. Schmolke, S. Lerch, M. Bülow, M. Siebels, A. Schmitz, J. Thomas, G. Dehm, C. Held, T. Strassner, C. Janiak, *Nanoscale* **2019**, *11*, 4073–4082.
- [17] a) S. Wegner, C. Janiak, *Top. Curr. Chem.* **2017**, *375*, 65. b) L. Schmolke, S. Lerch, M. Bülow, M. Siebels, A. Schmitz, J. Thomas, G. Dehm, C. Held, T. Strassner, C. Janiak, *Nanoscale*, **2019**, *11*, 4073–4082.
- [18] M. Knies, M. Kaiser, A. Isaeva, U. Müller, T. Doert, M. Ruck, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 127–132.
- [19] S. Wolf, W. Klopfer, C. Feldmann, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 1217–1220.
- [20] M. Knies, M. Kaiser, M. Lê Anh, A. Efimova, T. Doert, M. Ruck, *Inorganics* **2019**, *7*, 45.
- [21] R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4974–4975.
- [22] K. R. Seddon, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 363–365.
- [23] M. Masse, K. Massonne, K. Halbritter, R. Noe, M. Bartsch, W. Siegel, V. Stegmann, M. Flores, O. Huttenloch, M. Becker, WO03/062171A2, **2003**.
- [24] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1263–1264.
- [25] S. Ahrens, A. Peritz, T. Strassner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7908–7910; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8048.
- [26] M. Kaliner, A. Rupp, I. Krossing, T. Strassner, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 10044–10049.
- [27] S. Stolte, T. Schulz, C. W. Cho, J. Arning, T. Strassner, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2013**, *1*, 410–418.
- [28] J. Harloff, D. Michalik, S. Nier, A. Schulz, P. Stoer, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 5452–5456; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 5506.
- [29] Z. M. Smallwood, M. F. Davis, J. G. Hill, L. J. R. James, P. Portius, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 4583–4591.
- [30] H. Jacobsen, H. Berke, S. Döring, G. Kehr, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, *Organometallics* **1999**, *18*, 1724–1735.
- [31] K. Spannhoff, R. Rojas, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Organometallics* **2011**, *30*, 2377–2384.
- [32] I. C. Vei, S. I. Pascu, M. L. H. Green, J. C. Green, R. E. Schilling, G. D. W. Anderson, L. H. Rees, *Dalton Trans.* **2003**, 2550–2557.
- [33] J. Zhou, S. J. Lancaster, D. A. Walker, S. Beck, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 223–237.
- [34] A. Bernsdorf, H. Brand, R. Hellmann, M. Köckerling, A. Schulz, A. Villinger, *K. Voss, J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8958–8970.
- [35] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770–12779.
- [36] R. M. Bozorth, *J. Am. Chem. Soc.* **1922**, *44*, 317–323.
- [37] K. Bläsing, J. Bresien, R. Labbow, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 9170–9175; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 9311.
- [38] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [39] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A Found. Adv.* **2015**, *71*, 3–8.
- [40] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3–8.
- [41] G. M. Sheldrick, *SADABS*, **2004**.
- [42] F. Schroeter, J. Soellner, I. Strassner, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 2527–2537.

Received: March 22, 2020

Persönliche Daten

Name: Philip Stoer
Geburtsdatum/-ort: 13.12.1991 in Pritzwalk
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: Deutsch

Hochschulstudium

- seit 01/2017** **Promotionsstudent**, Universität Rostock
- Arbeitsschwerpunkte AG Prof. A. Schulz: Anorganische Molekül- und Pseudohalogenchemie, Ionische Flüssigkeiten
 - Promotionsthema: „*Synthese und Charakterisierung neuer cyanidhaltiger Anionen*“
- 10/2014 – 09/2016** **Master of Science**, Universität Rostock
- Arbeitsschwerpunkte AG Prof. A. Schulz: Anorganische Molekül- und Pseudohalogenchemie, Ionische Flüssigkeiten
 - Thema der Abschlussarbeit: „*Versuche zur Synthese des Hexacyanidophosphats in ionischen Flüssigkeiten und Reaktionen von Nichtmetallen und Nichtmetalloxiden mit azidhaltigen ionischen Flüssigkeiten*“
- 10/2011 – 07/2014** **Bachelor of Science**, Universität Rostock
- Arbeitsschwerpunkte AG Prof. A. Schulz: Anorganische Molekül- und Pseudohalogenchemie, Ionische Flüssigkeiten
 - Thema der Abschlussarbeit: „*Untersuchung des Lösungsverhaltens von Natrium- und Silberhalogeniden sowie einiger Pniktogenhalogenide in ionischen Flüssigkeiten*“

Schulische Ausbildung

08/2004 – 06/2011 **Allgemeine Hochschulreife**, Städtisches Gymnasium Wittstock

Tagungsbeiträge

- 06/2020**
verschoben (Covid-19) **Posterbeitrag**, 19th International Symposium on Silicon Chemistry (ISOS XIX), Toulouse: „Pseudohalogen Chemistry– Novel Cyanidosilicates“
- 04/2020**
verschoben (Covid-19) **Vortrag**, Abschlusskonferenz DFG „Material Synthesis near Room Temperature“ im Rahmen des SPP 1708, Berlin: „Pseudohalogen Chemistry in ILs with Reactive Cations and Anions“
- 04/2020**
verschoben (Covid-19) **Posterbeitrag**, Abschlusskonferenz DFG „Material Synthesis near Room Temperature“ im Rahmen des SPP 1708, Berlin: „HCN-Pseudohalide-Aggregates $[X(\text{HCN})_n]^-$ ($X = \text{CN}^-, \text{OCN}^-, \text{SCN}^-$, $n = 2 - 3$)“

- 07/2019** **Vortrag**, Board Meeting Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, Rostock: „Pseudohalogen Chemistry–Synthesis of Cyanidosilicates“
- 09/2018** **Posterbeitrag** Norddeutsches Doktorandenkolloquium, Braunschweig: „Pseudohalogen Chemistry–Synthesis of Novel Cyanidosilicates“

Publikationen

1. "Pseudo Halide Chemistry in Ionic Liquids with Decomposable Anions" J. Harloff, A. Schulz, P. Stoer, Alexander Villinger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2019**, 835–839.
2. "Cyanidosilicates–Synthesis and Structure" J. Harloff, D. Michalik, S. Nier, A. Schulz, P. Stoer, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 5452–5456; *Angew. Chem.* **2019**, 131, 5506–5511.
3. "Salts of Cyanide HCN-Aggregate-Ions: $[CN(HCN)_2]^-$ and $[CN(HCN)_3]^-$ " Kevin Bläsing, Jörg Harloff, Axel Schulz, Alrik Stoffers, Philip Stoer, Alexander Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 10508–10513; *Angew. Chem.* **2020**, 132, 10594–10599.
4. "Hexacyanidosilicates with Functionalized Imidazolium Counterions" J. Harloff, K. C. Laatz, S. Lerch, A. Schulz, P. Stoer, T. Strassner, A. Villinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 2457–2464.
5. "Pseudohalide HCN aggregate ions: $[N_3(HCN)_3]^-$, $[OCN(HCN)_3]^-$, $[SCN(HCN)_2]^-$ and $[P(CN \cdot HCN)_2]^-$ " J. Harloff, A. Schulz, P. Stoer, A. Villinger, *Dalton Trans.* **2020**, 49, 13345–13351.
6. "Pseudohalogen Chemistry in Ionic Liquids with Non-innocent Cations and Anions" S. Arlt, K. Bläsing, J. Harloff, K. C. Laatz, D. Michalik, S. Nier, A. Schulz, P. Stoer, A. Stoffers, A. Villinger, *ChemistryOpen* **2020**, in press.
7. "Trapping of Brønsted Acids with a Phosphorus-centered Biradical – Synthesis of Hydrogen Pseudohalide Addition Products" H. Beer, K. Bläsing, J. Bresien, L. Chojetzki, A. Schulz, P. Stoer, A. Villinger, *Dalton Trans.* **2020**, 49, 13655–13662.