Synthese und Charakterisierung neuer schwach koordinierender Anionen

Diplomarbeit aus dem Fachgebiet

Anorganische Chemie

vorgelegt von:

cand. chem. Sebastian Lorenz

geboren am 02.02.1988

in Leinefelde

für die Diplomhauptprüfung in der Chemie an der

Universität Rostock

Die vorliegende Arbeit wurde am Lehrstuhl für Anorganische und Elementorganische Chemie der Universität Rostock von Oktober 2010 bis Juli 2011 unter der Betreuung von Prof. Dr. Axel Schulz angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Axel Schulz

2. Gutachter: Dr. Jörg Harloff

Erklärung:

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

……..

Sebastian Lorenz

Rostock, den 12. Juli 2011

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

Ein weiterer besonderer Dank gilt Herrn Dr. Jörg Harloff für die wertvollen Hilfestellungen und Ideen im Verlauf dieser Arbeit sowie für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Des Weiteren möchte ich mich ganz herzlich bei Markus Karsch, Thomas Jantz und Jonas Bresien für die gute Zusammenarbeit und das tolle Arbeitsklima bedanken. Speziell Markus danke ich für die Einarbeitung in dieses Themengebiet und die tatkräftige Unterstützung im Laboralltag.

Auch möchte ich mich bei Herrn Dr. Alexander Villinger für die Vermessung der Einkristalle und die aufwendige Lösung bzw. Verfeinerung der Strukturen danken.

Bedanken möchte ich mich an dieser Stelle auch bei allen weiteren Mitarbeitern des Arbeitskreises für die freundliche Aufnahme und die vielen unterstützenden Hilfen.

Ein großer Dank geht auch an die analytische Abteilung des Hauses und des LIKATs für die gute und problemlose Zusammenarbeit. Vor allem danke ich Herrn Dr. Michalik, Frau Goronzi und Frau Borgwaldt für die Durchführung zahlreicher NMR-Experimente sowie die Einarbeitung in diese Analysemethode, Frau Weihs für die Messung der IR-Spektren und der DSC sowie Frau Pries für die Anfertigung der Elementaranalysen.

Ich möchte auch nicht vergessen, mich bei meinen Freunden und Kommilitonen für die Unterstützung während des Studiums und die tolle Zeit auch außerhalb der Hörsäle und Labore zu bedanken.

Vor allem aber danke ich meinen Eltern, meinen Schwestern und der gesamten Familie für ihr Verständnis und die immerwährende Unterstützung, ohne die dieses Studium nicht möglich gewesen wäre.

Vielen herzlichen Dank!

Meiner Familie

Zusammenfassung:

Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit dem Versuch, Salze mit dem Anion $[B(C_6H_4\text{-}CN)_4]^-$ durch eine Palladium-katalysierte Cyanierung von $[B(C_6H_4\text{-}I)_4]^-$ darzustellen, welche dann als Ausgangsverbindung für die Umsetzung mit einer sterisch anspruchsvollen Lewis-Säure wie $B(C_6F_5)_3$ dienen könnten, wodurch neue Salze mit Lewis-Säure-Lewis-Base-Addukt-Anionen entstehen könnten.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wird auf eine neue Syntheseroute eingegangen, indem 4-Iodbenzonitril bzw. 4-Brombenzonitril zunächst mit *n*-BuLi lithiiert und anschließend mit $BF_3{\cdot}OEt_2$ beziehungsweise BCl_3 umgesetzt werden. Dabei entsteht allerdings nicht das erwartete Anion $[B(C_6H_4\text{-}CN)_4]^-$, sondern das dreifach substituierte Anion $[HO\text{-}B(C_6H_4\text{-}CN)_3]^-$, was noch nicht in der Literatur beschrieben wurde.

Der dritte Teil beschäftigt sich dann mit der Synthese neuer Salze des $[HO\text{-}B(C_6H_4\text{-}CN)_3]^-$-Anions, indem ein einfacher Kationenaustausch durch Salzmetathese in organischen Lösungsmitteln durchgeführt wurde. Dabei ergibt sich bei der Umsetzung von $Li[HO\text{-}B(C_6H_4\text{-}CN)_3]$ mit $[NEt_4]Cl$ ein neues Anion der Zusammensetzung $[H\{HO\text{-}B(C_6H_4\text{-}CN)_3\}_2]^-$ das man auch als zweifach Lewis-Säure-stabilisiertes $[H_3O_2]^-$-Anion betrachten kann.

Inhaltsverzeichnis:

1. Zielsetzung 1

2. Grundlagen - Schwach koordinierende Anionen 2

2.1. Allgemeines 2

2.2. Borate 3

2.3. Carborate 4

2.4. Alkyloxy- und Aryloxymetallate 5

2.5. Teflate 6

2.6. Addukt-Anionen 7

3. Ergebnisse und Diskussion 11

3.1. Synthese des $K[B(C_6H_4\text{-}CN)_4]$ über $Li[B(C_6H_4\text{-}I)_4$ 11

3.1.1. Einleitung 11

3.1.2. Darstellung und Charakterisierung von $Li[B(C_6H_4\text{-}I)_4]$ 11

3.1.3. Darstellung und Charakterisierung von $K[B(C_6H_4\text{-}CN)_4]$ durch Pd-katalysierte Cyanierung von $Li[B(C_6H_4\text{-}I)_4$ 13

3.1.4. Versuch der Darstellung von $Li[B(C_6H_4\text{-}CN)_4]$ durch Umsetzung von $Li[B(C_6H_4\text{-}I)_4]$ mit CuCN 16

3.2. Versuch der Direktsynthese des $Li[B(C_6H_4\text{-}CN)_4]$ durch Umsetzung von BX_3 (X = F, Cl) mit $Y\text{-}C_6H_4\text{-}CN$ (Y = I, Br) und *n*-BuLi 17

3.2.1. Einleitung 17

3.2.2. Darstellung und Charakterisierung von $I\text{-}C_6H_4\text{-}CN$ 17

3.2.3. Umsetzung von $BF_3{\cdot}OEt_2$ mit $I\text{-}C_6H_4\text{-}CN$ und n-BuLi 18

3.2.4. Darstellung und Charakterisierung von $Li[HO\text{-}B(C_6H_4\text{-}CN)_3]$ 19

3.3. Salze des $[HO\text{-}B(C_6H_4\text{-}CN)_3]^-$ 27

3.3.1. Einleitung 27

3.3.2. Darstellung und Charakterisierung von $[NEt_4][H\{HO\text{-}B(C_6H_4\text{-}CN)_3\}_2]$ 27

3.3.3. Darstellung und Charakterisierung von $[PPh_4][HO\text{-}B(C_6H_4\text{-}CN)_3]$ 31

3.3.4. Darstellung und Charakterisierung von [BMIm][HO-B(C6H4-CN)3] 33

3.3.5. Darstellung und Charakterisierung von [EMIm][HO-B(C6H4-CN)3] 35

3.3.6. Versuch zur Darstellung des Ag[HO-B(C6H4-CN)3] 36

3.4. Zusammenfassung und Ausblick 38

4. Experimenteller Teil 39
4.1. Arbeitstechnik 39
4.2. Analysemethoden 39
4.3. Darstellung und analytische Daten zu den Verbindungen 41
4.3.1. Lithium-Tetrakis(4-iodophenyl)borat Li[B(C_6H_4-I)$_4$] 41
4.3.2. Kalium-Tetrakis(4-cyanophenyl)borat K[B(C_6H_4-CN)$_4$] 43
4.3.3. 4-Iodbenzonitril I-C_6H_4-CN 44
4.3.4. Lithium-Hydroxytris(4-cyanophenyl)borat Li[HO-B(C_6H_4-CN)$_3$] 45
4.3.5. [NEt_4][H{HO-B(C_6H_4-CN)$_3$}$_2$] 47
4.3.6. Tetraphenylphosphonium-Hydroxytris(4-cyanophenyl)borat 48
[PPh_4][HO-B(C_6H_4-CN)$_3$] 48
4.3.7. 1-Butyl-3-methlimidazolium-Hydroxytris(4-cyanophenyl)borat 49
[BMIm][HO-B(C_6H_4-CN)$_3$] 49
4.3.8. 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Hydroxytris(4-cyanophenyl)borat 51
[EMIm][HO-B(C_6H_4-CN)$_3$] 51
5. Anhang 52
5.1. Daten zur Einkristallröntgenstrukturanalytik 52
5.2. Abbildungsverzeichnis 54
5.3. Gleichungsverzeichnis 55
5.4. Schemataverzeichnis 55
5.5. Tabellenverzeichnis 55
5.6. Literaturverzeichnis 56

Abkürzungen:

ATR	*attenuated total reflection*	m	Multiplett [NMR]
BMIm	1-Butyl-3-Methylimidazolium	m	*medium* [IR]
br	*broad* [IR]	Me	Methyl-
bzw.	beziehungsweise	m/z	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis
CCD	*charge-coupled device*	*n*-BuLi	*n*-Butyllithium
δ	chemische Verschiebung	NMR	*nuclear magnetic resonance*
d	Dublett [NMR]	*o*	ortho
dd	Dublett von Dubletts [NMR]	OAc	-Acetat
DMF	Dimethylformamid	*p*	para
DMSO	Dimethylsulfoxid	Ph	Phenyl-
DSC	*difference scanning calorimetry*	q	Quartett [NMR]
EMIm	1-Ethyl-3-Methylimidazolium	Raman	Raman-Spektroskopie
ESI-TOF	Elektrospray-Ionisation-Time-Of-Flight(-Massenspektrometrie)	s	strong [IR]
		s	Singulett [NMR]
eq.	Äquivalente	Smp.	Schmelzpunkt
Et	Ethyl-	t	Triplett [NMR]
et. al.	*et alii / et aliae*	THF	Tetrahydrofuran
etc.	*et cetera*	TMEDA	Tetramethylethylendiamin
evtl.	eventuell	Tr.	Tropfen
HRMS	*high resolution mass spectrometry*	tt	Triplett von Tripletts [NMR]
i-Pr	Isopropyl-	vgl.	vergleiche
IR	Infrarotspektroskopie	WCA	*weakly coordinating anion*
J	Kopplungskonstante	w	*weak* [IR]
konz.	konzentriert(e)	z.B.	zum Beispiel
m	meta	ν	Wellenzahl

Einheiten:

Å	Ångstrom	mbar	Millibar
°C	Grad Celsius	MHz	Megahertz
cm^{-1}	reziproke Zentimeter	min	Minute
g	Gramm	ml	Milliliter
$g \cdot mol^{-1}$	Gramm pro Mol	mmol	Millimol
h	Stunde	mW	Milliwatt
Hz	Hertz	nm	Nanometer
K	Kelvin	ppm	*parts per million*

1. Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit war es, neue Salze mit schwach koordinierenden Anionen zu synthetisieren. Dazu sollten zunächst Salze des Tetrakis(4-cyanophenyl)borat $[B(C_6H_4\text{-}CN)_4]^-$ als großes Anion mit mehreren terminalen Lewis-basischen CN-Gruppen synthetisiert werden. Salze mit diesem Anion könnten dann als Ausgangssubstanz für die weitere Umsetzung mit starken und sterisch anspruchsvollen Lewis-Säuren zu sogenannten Lewis-Säure-Lewis-Base-Addukt-Anionen dienen, die aufgrund der gut delokalisierten Ladung über ein großes Volumen einen schwach koordinierenden Charakter haben dürften. Die vollständige Charakterisierung sollte dabei zum einen durch spektroskopische Methoden (NMR, IR, Raman), zum anderen durch die Einkristallröntgenstrukturanalyse erfolgen.

2. Grundlagen - Schwach koordinierende Anionen

2.1. Allgemeines

Als schwach koordinierende Anionen (englisch: *weakly coordinating anions*, WCAs) werden solche Anionen bezeichnet, die nur sehr schwache Wechselwirkungen mit anderen elektrophilen Molekülen oder Kationen eingehen. Dieses Verhalten resultiert aus der Delokalisation der negativen Ladung über ein großes Volumen, wodurch diese Anionen nur eine geringe Nukleophilie aufweisen. Außerdem sind sie durch eine hohe chemische Inertheit gekennzeichnet.

In der anfänglichen Forschung bezeichnete man einige komplexe Anionen, deren Ladung durch Mesomerie stabilisiert ist, wie z. B. $[CF_3SO_3]^-$, $[BF_4]^-$, $[ClO_4]^-$, $[AlX_4]^-$, oder $[MF_6]^-$ (X = Cl-I; M = P, As, Sb, etc.) als „nicht koordinierende Anionen“.[1] Allerdings erwies sich durch den Einzug der Röntgenstrukturanalyse in die moderne Forschung, dass diese Anionen immer noch relativ starke Wechselwirkungen mit Kationen eingehen.[2] Nichtsdestotrotz zeigte sich ihr positiver Einfluss bei der Olefinpolymerisation, da sie als Gegenionen die positiv geladenen Katalysatorkomplexe stabilisieren können. Auf diese Weise waren diese Ionen nicht mehr nur im Bereich der Grundlagenforschung, sondern auch in der angewandten Chemie von großem Interesse.[3,4] Sie fanden folglich auch Anwendung bei der Synthese sogenannter Ionischer Flüssigkeiten, die wiederum als Lösungsmittel oder Elektrolyte fungieren können. Auch sind sie in Brennstoff- und Solarzellen einsetzbar.[1,5,6,7,8] In den letzten Jahrzehnten wurde die Forschung an schwach koordinierenden Anionen stark intensiviert, da sie eine hohe Anwendungsbreite bieten. So wurden die Volumina der Anionen stets vergrößert, um einen noch schwächer koordinierenden Charakter zu generieren. Auf diese Weise entstanden einige wichtige Klassen heute gebräuchlicher WCAs, die chemisch inert sind und nur eine sehr geringe Nukleophilie aufweisen. Auf diese wird nun im Folgenden eingegangen.

2.2. Borate

Borate sind eine Weiterentwicklung des $[BF_4]^-$-Anions. Durch die gezielte Vergrößerung des Volumens konnte eine geringere Nukleophilie erreicht werden. In Abbildung 1 ist das $[B(C_6F_5)_4]^-$ als Vertreter der Borate dargestellt.

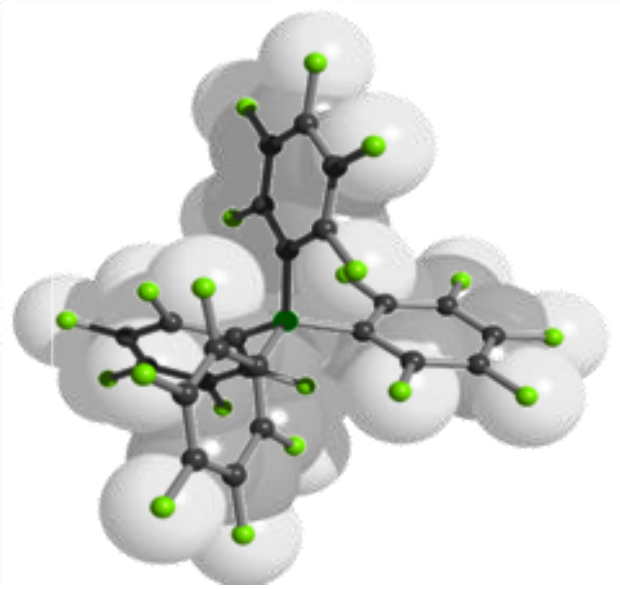


Abbildung 1: Molekülstruktur des $[B(C_6F_5)_4]^-$ als Vertreter der Borat-Anionen als Überlagerung einer *ball-and-stick*- und einer *space-filling*-Darstellung. Farbkodierung: C schwarz, B dunkelgrün, F hellgrün.

Ein Austausch der Fluoratome gegen Phenylreste führte zu größeren Boraten, allerdings zeigte sich, dass diese eine relativ hohe Nukleophilie aufweisen.[9] In Analogie zum C_6F_6, das ein deutlich schwächer koordinierender Neutralligand als C_6H_6 ist, konnte die Nukleophilie auch beim Borat durch Austausch von Phenyl- gegen perfluorierte Phenylreste deutlich reduziert werden. Auf diese Weise entstanden neben dem $[B(C_6F_5)_4]^-$ auch andere Borate mit fluorierten aromatische Resten wie z.B. $[B(C_6H_3\text{-}3,5\text{-}(CF_3)_2)_4]^-$.[10,11] Sie sind kommerziell erhältlich und werden beispielsweise in der homogenen Katalyse eingesetzt.[3] Eine Darstellungsmöglichkeit für das $[B(C_6F_5)_4]^-$ ist in der Gleichung 1 gegeben.[10a]

$$C_6F_5Br + n\text{-BuLi} \xrightarrow[-78\ °C]{Et_2O} C_6F_5Li + n\text{-BuBr}$$

$$C_6F_5Li + B(C_6F_5)_3 \xrightarrow[-78\ °C]{Et_2O,\ Pentan} LiB(C_6F_5)_4$$

Gleichung 1: Darstellungsmöglichkeit des Borates $[B(C_6F_5)_4]^-$.

2.3. Carborate

Eine weitere wichtige Gruppe schwachkoordinierender Anionen sind die Carborate, die Anionen der Carborane. Sie wurden erstmals 1961 von Knoth *et. al.* publiziert.[12,13] Carborate sind Bor-Kohlenstoff-Käfigverbindungen verschiedener Zusammensetzung, von denen jene mit einer Ikosaederstruktur am stabilsten sind.[14,15,16] In Abbildung 2 ist $[CB_{11}F_{12}]^-$ als typischer Vertreter der Carborat-Anionen dargestellt.

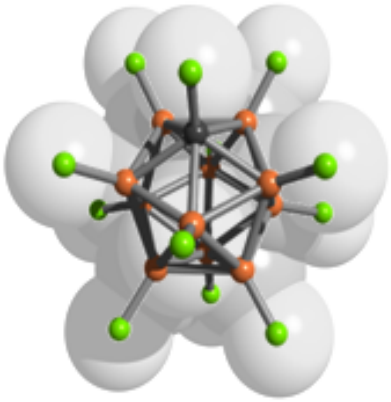


Abbildung 2: Molekülstruktur des $[CB_{11}F_{12}]^-$ als Vertreter der Carborat-Anionen als Überlagerung einer *ball-and-stick*- und einer *space-filling*-Darstellung. Farbkodierung: C dunkelgrau, B braun, F hellgrün.

Mitte der 1980er-Jahre zeigte sich, dass eine Halogenierung der ohnehin schon recht schwach koordinierenden exohedralen B-H-Einheiten zu einer weiteren Abschwächung der Nukleophilie sowie zu einer Erhöhung der Stabilität gegenüber Oxidationsmitteln führt.[3] Eine Darstellungsmöglichkeit von Carboraten ist in der Gleichung 2 gezeigt.[13]

$$B_{10}H_{12}CN(CH_3)_3 + Na \xrightarrow[Rf.]{THF} NaB_{10}H_{12}CH + NaB_{10}H_{10}CH$$

$$2\ CsB_{10}H_{12}CH \xrightarrow{300 - 320\ °C} Cs\text{-}1\text{-}B_9H_9CH + CsB_{11}H_{11}CH + 2\ H_2$$

Gleichung 2: Darstellungsmöglichkeit verschiedener Carborate aus Carboranen.

Bei NMR-Untersuchungen mit dem Kation $[i\text{-}Pr_3\text{-}Si]^+$ zeigte sich, dass das von Strauss *et. al.* synthetisierte $[1\text{-}R\text{-}CB_{11}F_{11}]^-$ (R = Me, Et) das am schwächsten koordinierende, bisher bekannte WCA darstellt.[17,18,19] Anwendung finden Carborate vor allem in der Grundlagenforschung aufgrund ihrer Eigenschaft, besonders stabile schwach koordinierende Anionen zu sein. So war es mithilfe der Carborat-Ionen unter anderem möglich, die Fulleren-

Kationen $[C_{60}]^+$ und $[HC_{60}]^+$, Aluminium-Kationen des Typs $[AlEt_2]^+$ sowie protonierte Benzol- und Toluolsalze zu isolieren.[20,21,22]

2.4. Alkyloxy- und Aryloxymetallate

Alkyloxy- und Aryloxymetallate stellen eine weitere Klasse der schwach koordinierenden Anionen dar. Sie gehen auf die Arbeiten von Strauss *et. al.* zurück, der 1996 das Aluminat $[Al(OC(Ph)(CF_3)_2)_4]^-$ publizierte.[23] $[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$ als ein typischer Vertreter dieser Klasse ist in Abbildung 3 zu sehen.

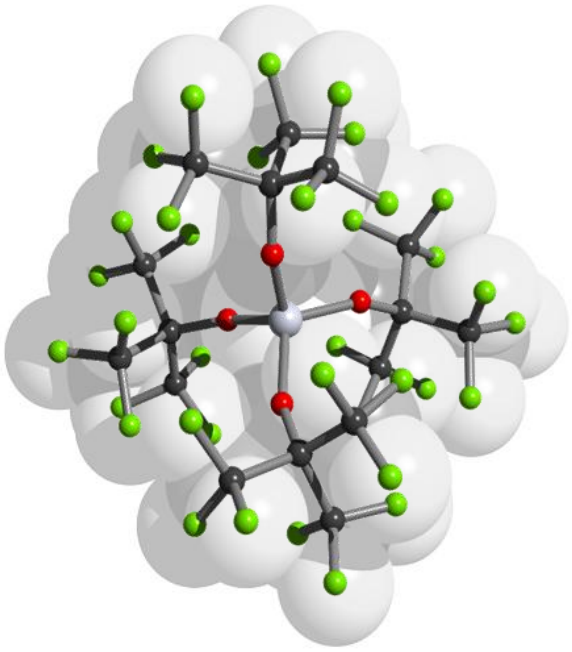


Abbildung 3: Molekülstruktur des $[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$ als Vertreter der Alkyloxymetallate als Überlagerung einer *ball-and-stick*- und einer *space-filling*-Darstellung. Farbkodierung: C schwarz, Al grau, F hellgrün, O rot.

Die Darstellung der Aluminate kann, wie in der Gleichung 3 gezeigt, durch Umsetzung von Lithiumaluminiumhydrid mit den fluorierten Alkoholen unter Wasserstoff-Entwicklung, der als Triebkraft der Reaktion gilt, geschehen.[23]

$$4\ HOC(Ph)(CF_3)_2 + LiAlH_4 \xrightarrow{\text{Toluol}} LiAl(OC(Ph)(CF_3)_2)_4 + 4\ H_2$$

Gleichung 3: Darstellung des Aluminats $[Al(OC(Ph)(CF_3)_2)_4]^-$.

Seitdem wurden weitere schwach koordinierende Aluminate synthetisiert, von denen sich das $[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$, welches von Krossing *et. al.* 2001 dargestellt wurde, als besonders stabil

erwiesen.[24] So ist sogar eine Handhabung in konz. Salpetersäure ohne Hydrolyse möglich.[24] Auch konnte eine sehr schwach ausgeprägte Nukleophilie des Anions gezeigt werden, indem schwache Lewis-Base-Komplexe des Silber-Kations mit P_4, P_4S_3, S_8 und C_2H_4 stabilisiert werden konnten.[25,26,27,28] Weitere Aryloxymetallat-Anionen der Zusammensetzung $[M(OC_6F_5)_6]^-$ (M = Nb oder Ta) weisen eine solche Stabilität allerdings nicht auf.[29]

2.5. Teflate

Teflate sind anionische Komplexe, bei denen mehrere Teflat-Gruppen (-$OTeF_5$) ein zentrales Element umgeben, so dass eine negative Ladung generiert wird, die über das gesamte Anion verteilt ist. So konnten durch Austausch der Fluor-Atome gegen Teflat-Gruppen im $[BF_4]^-$ das $[B(OTeF_5)_4]^-$ und analog Anionen der Zusammensetzung $[M(OTeF_5)_6]^-$ (M = As, Bi, Sb und Nb) dargestellt werden.[30,31,32,33,34] Ein Vertreter der Teflate, das $[Sb(OTeF_5)_6]^-$, ist in Abbildung 4 aufgeführt.

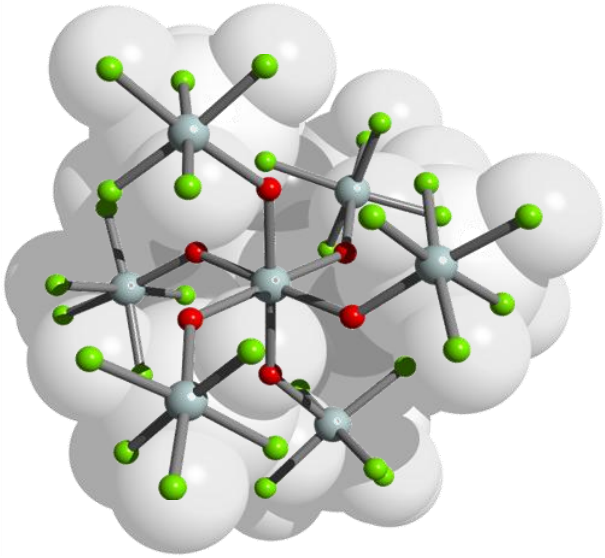


Abbildung 4: Molekülstruktur des $[Sb(OTeF_5)_6]^-$ als Vertreter der Teflat-basierten Anionen als Überlagerung einer *ball-and-stick*- und einer *space-filling*-Darstellung. Farbkodierung: F hellgrün, O rot, Sb grau, Te stahlgrau.

Voluminöse Teflate lassen sich beispielsweise aus dem Silberteflat und dem ungeladenen Bortris(pentafluorooxotellurat) darstellen, wie in der Gleichung 4 zu sehen ist.[30]

$$Ag^+OTeF_5^- \quad + \quad B(OTeF_5)_3 \xrightarrow{\text{1,2-Dichlorethan}} Ag^+[B(OTeF_5)_4]^-$$

Gleichung 4: Darstellung des Teflats $[B(OTeF_5)_4]^-$.

Es konnte gezeigt werden, dass jene Teflate, die eine Koordinationszahl von 6 aufweisen, eine höhere Stabilität gegenüber starken Elektrophilen besitzen.[30] Anwendung fanden die Teflate in der Stabilisierung ungewöhnlicher bzw. hochreaktiver Kationen wie $[Ag(CO)]^+$ bzw. $[Ag(CO)_2]^+$, $[AsX_4]^+$ und $[SbX_4]^+$ (X = Cl, Br).[35,36,37]

2.6. Addukt-Anionen

Eine weitere Synthesestrategie für schwach koordinierende Anionen ist es, ein Lewis-Base-Anion mit einer neutralen Lewis-Säure umzusetzen, um so schwach koordinierende Lewis-Säure-Lewis-Base-Addukt-Anionen zu erhalten. Das erste so erhaltene Addukt-Anion war das 1969 von Brownstein publizierte $[As_2F_{11}]^-$-Ion.[38],[39] Einige ähnliche Addukt-Anionen, wie das $[Sb_2F_{11}]^-$, das $[Sb_3F_{16}]^-$ oder das $[Sb_4F_{21}]^-$, die eine höhere Stabilität als das $[As_2F_{11}]^-$ aufweisen, konnten in der Folge dargestellt werden.[40,41] $[Sb_2F_{11}]^-$ ist als Vertreter der Addukt-Anionen in Abbildung 5 dargestellt.

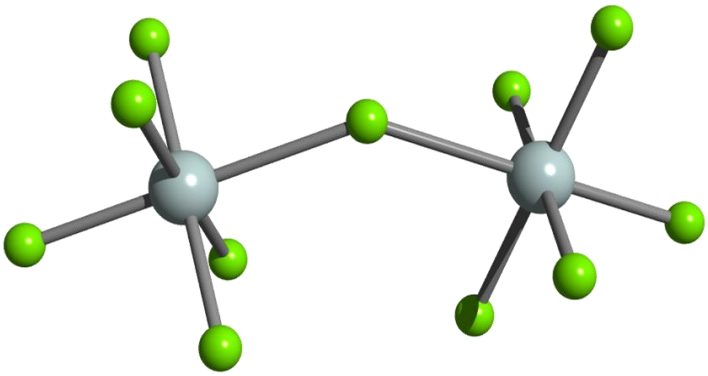


Abbildung 5: Molekülstruktur des $[Sb_2F_{11}]^-$ als Vertreter der Addukt-Anionen als *ball-and-stick*-Darstellung. Farbkodierung: F hellgrün, Sb grau.

Eine einfachere Methode zur Synthese schwachkoordinierender Addukt-Anionen ist die Umsetzung kleiner, harter Basen mit möglichst harten, sterisch anspruchsvollen Lewis-Säuren. So konnten Bochmann *et. al.* 1999 Anionen des Typs $[(F_5C_6)_3B(\mu\text{-}X)B(C_6F_5)_3]^-$ (X = CN, NH_2) darstellen und publizieren.[42,43] Des Weiteren konnte das Boran-Addukt vom Imidazolyl-Anion erhalten werden.[44],[45] Aufbauend auf diese Arbeiten konnten 2009 in der Arbeitsgruppe Schulz neue Lewis-Säure-Lewis-Base-Addukt-Anionen nach folgendem Konzept entwickelt werden.[46]

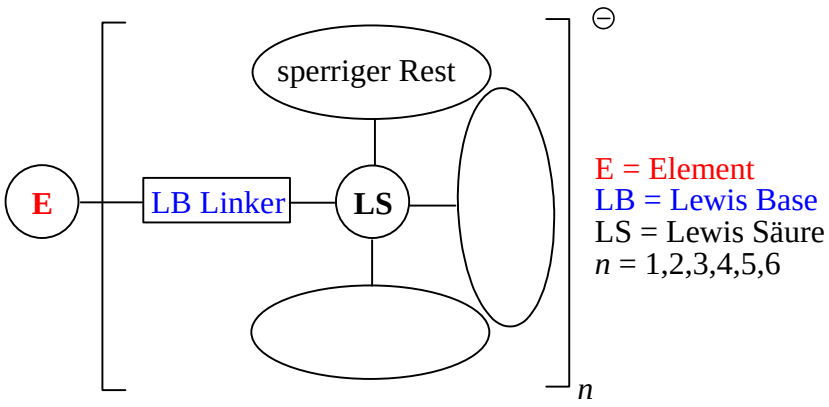


Abbildung 6: Konzept zur Darstellung schwach koordinierender Lewis-Säure-Lewis-Base-Addukt-Anionen.

Dieses Konzept beinhaltet den schematischen Aufbau von Addukt-Anionen, in dem ein zentrales Element von *n* Lewis-Base-Linkern umgeben ist, an welche dann sperrige Lewis-Säuren koordinieren und eine dative Bindung ausbilden können. Das Konzept findet seinen Ursprung in dem Grimm´schen Hydridverschiebungssatz, der besagt, dass ein Atom, das *n* Wasserstoffatome aufnimmt, die Eigenschaften der im Periodensystem der Elemente um *n* Gruppen rechts neben ihm stehenden Elemente erhält.[47] Daraus resultieren die Pseudohalogenide $[BH_4]^-$, $[CH_3]^-$ und $[NH_2]^-$. Eine Substitution der H-Atome durch Lewis-Base-Linker führt zu den Grundgerüsten, die jedoch aufgrund der hohen Nukleophilie noch nicht zu den WCAs gehören. Durch Variation des Elements (B, C, N, Al, …), des Linkers (CN, OH, NR_2, …) und der Lewis-Säure ($B(C_6F_5)_3$, $B(C_6H_5)_3$, …) können so unterschiedliche Addukt-Anionen erhalten werden. Als zentrale Elemente wurden Bor, Kohlenstoff und Stickstoff verwendet, als Lewis-Base-Linker wurden CN-Gruppen gewählt. Als Lewis-Säure wurde $B(C_6F_5)_3$ aufgrund des großen sterischen Anspruchs sowie dessen Inertheit verwendet. Somit konnten die Addukt-Anionen $[N(CN{\cdot}B(C_6F_5)_3)_2]^-$ ([dca_2b]$^-$), $[C(CN{\cdot}B(C_6F_5)_3)_3]^-$ ([tcm_3b]$^-$) und $B(CN{\cdot}B(C_6F_5)_3)_4]^-$ ([tcb_4b]$^-$) erhalten werden, die in Abbildung 7 gezeigt sind.

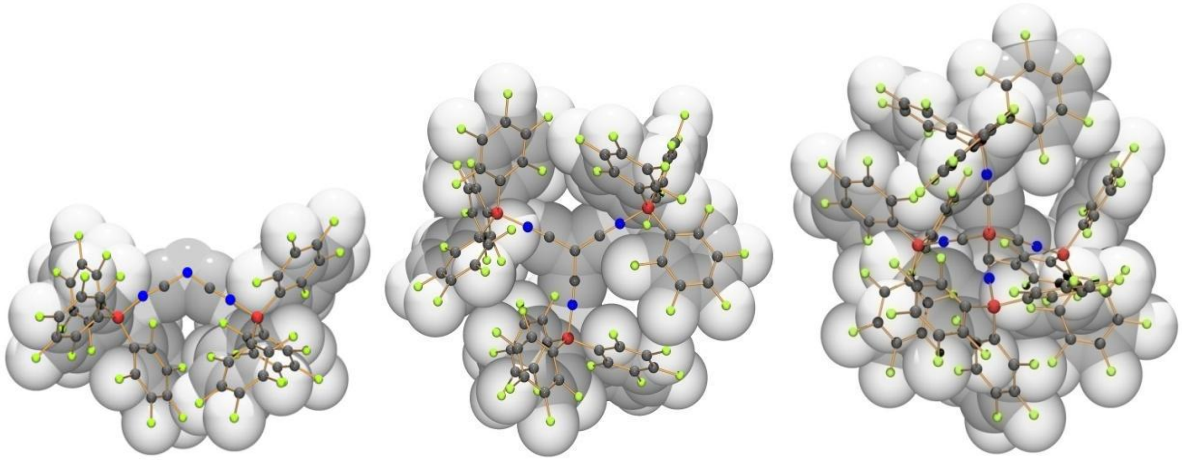


Abbildung 7: Molekülstruktur des dca_2b-Anions in K[dca_2b], des tcm_3b-Anions in [K(18-crown-6)][tcm_3b] und des tcb_4b-Anions in [K(Et_2O)4][tcb_4b] als Überlagerung von *ball-and-stick*- und *space-filling*-Darstellungen. Farbkodierung: C dunkelgrau, B rot, F hellgrün, N blau. Grafiken aus Referenz [46].

Beim Dicyanamid-Boran-Addukt $[dca_2b]^-$, dem Tricyanmethanid-Boran-Addukt $[tcm_3b]^-$ und dem Tetracyanidoborat-Boran-Addukt $[tcb_4b]^-$ handelt es sich im Gegensatz zu den Grundgerüsten Dicyanamid [dca], Tricyanmethanid [tcm] und Tetracyanidoborat [tcb] um schwach koordinierende Anionen, deren Ladungen über das gesamte Molekül delokalisiert sind. Eine Erweiterung dieses Konzeptes wurde 2010 in der Arbeitsgruppe Schulz untersucht.[48,49]

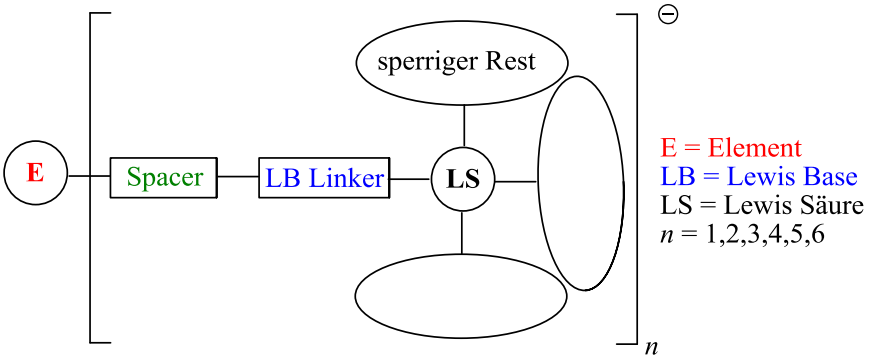


Abbildung 8: Um einen Platzhalter (*Spacer*) erweitertes Konzept zur Darstellung schwach koordinierender Lewis-Säure-Lewis-Base-Addukt-Anionen.

Dabei wurde ein Platzhalter zwischen Element und Lewis-Base-Linker eingeführt, um noch voluminösere Addukt-Anionen zu generieren. Als Linker fungierten dabei unter anderem Phenoxygruppen. Durch Umsetzung von $Li[Al(O\text{-}C_6H_4\text{-}CN)_4]$ bzw. $Na[B(O\text{-}C_6H_4\text{-}CN)_4]$ mit 5 eq. $B(C_6F_5)_3$ sollten die Addukt-Anionen $[Al(O\text{-}C_6H_4\text{-}CN{\cdot}B(C_6F_5)_3)_4]^-$ und $[B(O\text{-}C_6H_4\text{-}CN{\cdot}B(C_6F_5)_3)_4]^-$ dargestellt werden. Im Laufe der Versuche zeigte sich jedoch, dass diese Addukt-Anionen nicht stabil bleiben, sondern in kleinere Fragmente zerfallen. So konnten das

$Al(O\text{-}C_6H_4\text{-}CN{\cdot}B(C_6F_5)_3)_3$, welches durch zweifache Koordination von THF-Molekülen stabilisiert wird, sowie das $Na[(F_5C_6)_3B{\cdot}O\text{-}C_6H_4\text{-}CN{\cdot}B(C_6F_5)_3]$ isoliert werden.

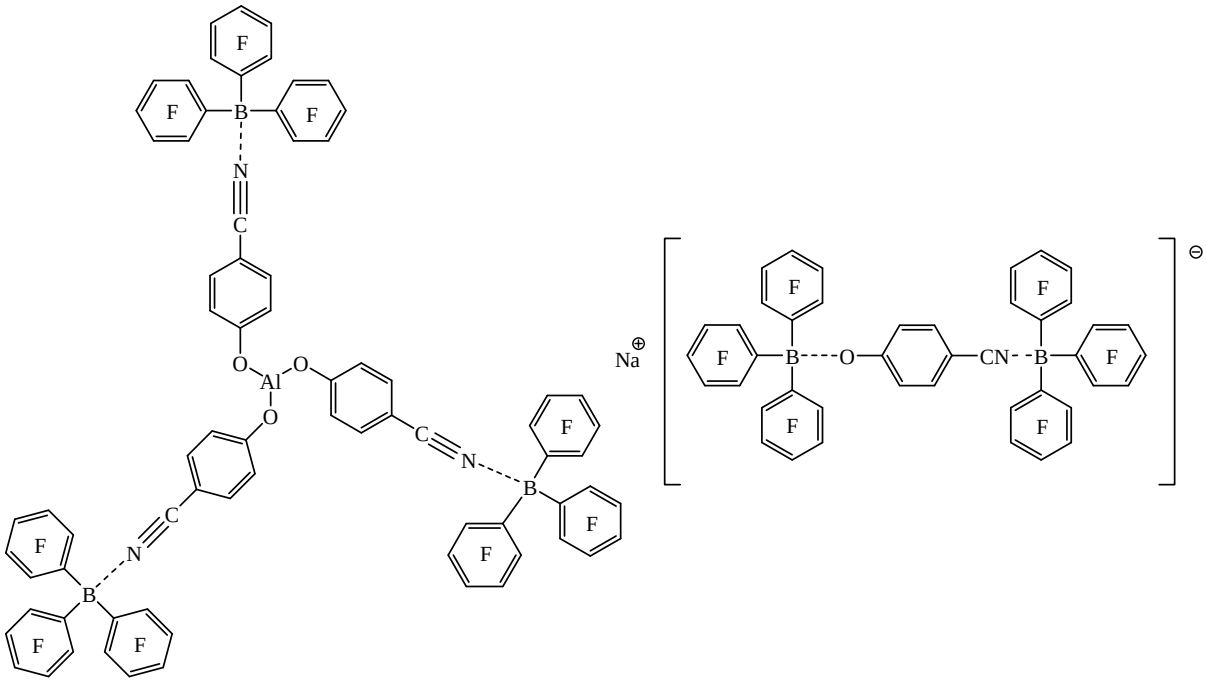


Abbildung 9: Schematische Darstellung der Fragmente $Al(O\text{-}C_6H_4\text{-}CN{\cdot}B(C_6F_5)_3)_3$ (links) und $Na[(F_5C_6)_3B{\cdot}O\text{-}C_6H_4\text{-}CN{\cdot}B(C_6F_5)_3]$ (rechts).

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Synthese des K[B(C_6H_4-CN)$_4$] über Li[B(C_6H_4-I)$_4$

3.1.1. Einleitung

Um die genannte Fragmentierung der Addukt-Anionen zu verhindern, sollte die offenbar labile Element-Sauerstoff-Bindung umgangen werden. Bezogen auf das erweiterte Konzept (vgl. Abbildung 8) bedeutet dies, dass als Spacer nun statt der Phenoxy- eine Phenylgruppe eingeführt werden soll:

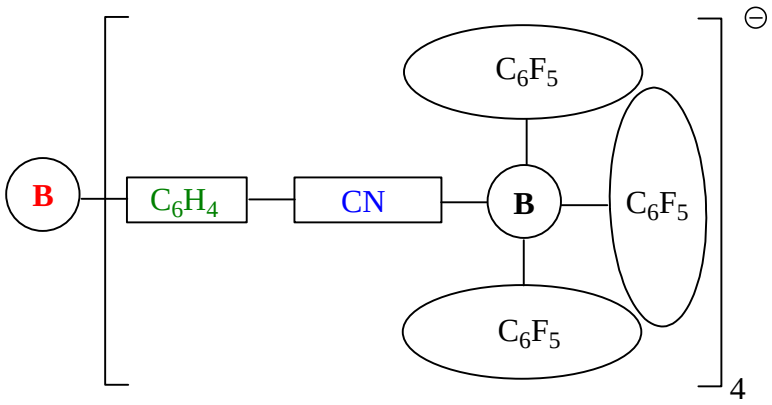


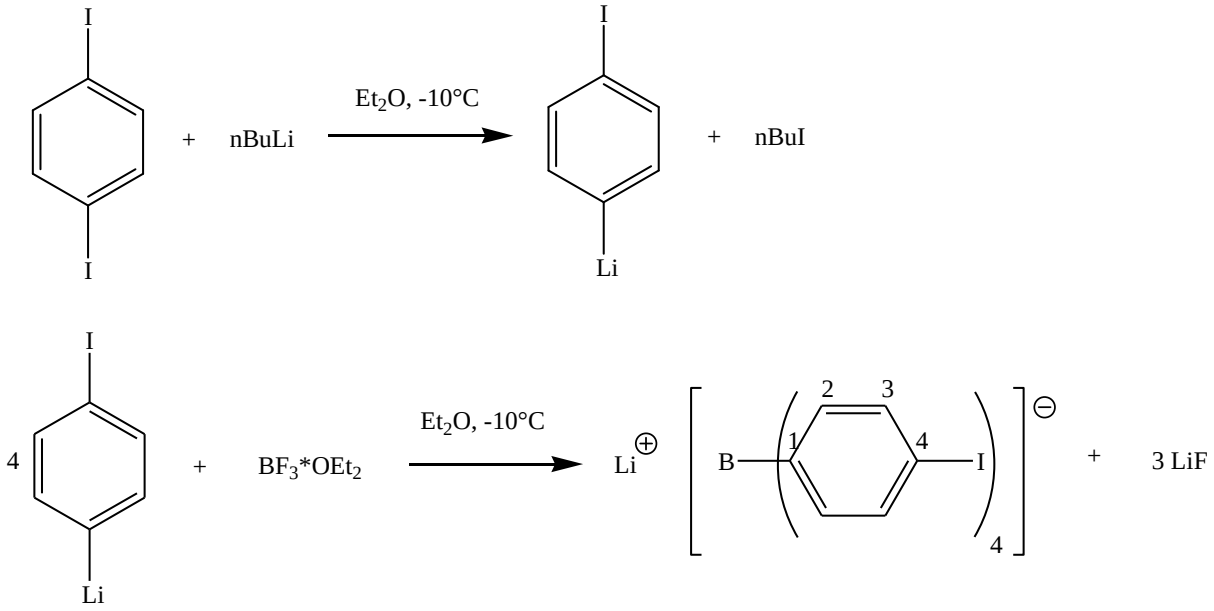
Abbildung 10: [B(C_6H_4-CN·B(C_6F_5)$_3$)$_4$]$^-$ als Zielanion dieser Arbeit analog zur Darstellung des erweiterten Konzeptes für schwach koordinierende Lewis-Säure-Lewis-Base-Addukt-Anionen.

Das Grundgerüst dieses Addukt-Anions, das [B(C_6H_4-CN)$_4$]$^-$, wurde bisher erst einmal in der Literatur erwähnt. Im Jahre 2004 konnten Wuest *et. al.* das Kalium-Salz synthetisieren und publizieren.[50] In etwas abgeänderter Form zur Wuest-Synthese sollte zunächst versucht werden, das K[B(C_6H_4-CN)$_4$] in zwei Stufen über das Li[B(C_6H_4-I)$_4$ darzustellen.

3.1.2. Darstellung und Charakterisierung von Li[B(C_6H_4-I)$_4$]

Zur Darstellung von Li[B(C_6H_4-I)$_4$] wurde 1,4-Diiodbenzol I-C_6H_4-I mittels eines Äquivalentes *n*-BuLi einfach lithiiert und als Überschuss (5.4 eq.) mit BF_3-Etherat (BF_3·OEt_2) versetzt. Der Überschuss ist nötig, um eine vollständige Vierfachkoordination des Bors zu gewährleisten. Unter Lithiumfluorid-Ausfall, der als Triebkraft für diese Reaktion gilt,

wurden so vier Bor-Kohlenstoff-Bindungen gebildet, wodurch das Produkt $Li[B(C_6H_4\text{-}I)_4]$ entstand.



Schema 1: Darstellung des $Li[B(C_6H_4\text{-}I)_4]$.

Als Lösungsmittel wurde Diethylether verwendet, in dem sich alle Edukte gut lösen und in dem das Lithiumfluorid sowie das gewünschte Produkt so gut wie nicht löslich sind. Die Temperatur wurde relativ niedrig gehalten (etwa -10 °C), um mögliche Nebenreaktionen, wie die Kupplung eines lithiierten mit einem unlithiierten Aromaten unter Lithiumiodid-Bildung zu unterdrücken. Das nach $BF_3{\cdot}OEt_2$-Zugabe ausgefallene Feststoffgemisch wurde daraufhin abfiltriert und mit Diethylether gewaschen, um restliche Edukte vollständig abzutrennen. Durch anschließende Feststoffextraktion mit Dichlormethan, in dem nur das $Li[B(C_6H_4\text{-}I)_4]$, nicht aber das LiF löslich ist, konnte das gewünschte Produkt erhalten werden.

Die Ausbeute bei diesem Versuch lag bei etwa 46 %, die in der Literatur[50] genannte Ausbeute von 85 % wurde nicht erreicht. Vermutlich liegt dies an der abgeänderten Aufarbeitung, da in diesem Fall eine Feststoffextraktion des Produktes mit Aceton nicht erfolgreich war.

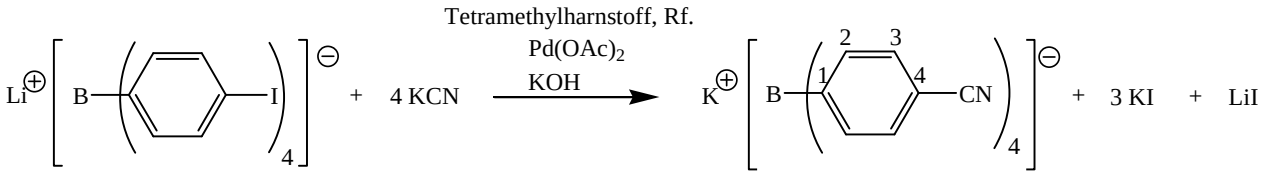
Die Züchtung von Einkristallen für die Röntgenstrukturanalyse sowohl aus konzentrierter THF- als auch aus gesättigter Dichlormethan-Lösung bei -40 °C gelang nicht, auch wurden bisher in der Literatur noch keine Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse veröffentlicht. NMR-, IR- und Elementaranalyse-Daten lassen aber den Schluss zu, dass das $Li[B(C_6H_4\text{-}I)_4]$ in hoher Reinheit erhalten wurde.

NMR: Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt ein Dublett der beiden chemisch äquivalenten *m*-Protonen, die jeweils mit den *o*-Protonen koppeln bei 7.29 ppm und ein Septett der ebenfalls chemisch äquivalenten *o*-Protonen, die sowohl mit den *m*-Protonen, als auch mit dem ^{11}B-Kern (I = 3/2) koppeln bei 6.88 ppm im Integral-Verhältnis von 1:1. Die Kopplungskonstante des Dubletts liegt mit 8.0 Hz im typischen Bereich einer $^{3}J_{H\text{-}H}$-Kopplung. Im ^{13}C-NMR-Spektrum sind ein 1:1:1:1-Quartett der vier direkt an den Bor gebundenen, chemisch äquivalenten Kohlenstoff-Kerne bei 161.1 ppm zu sehen, wobei die Kopplungskonstante $^{1}J_{C\text{-}B}$ = 49.4 Hz im typischen Bereich für eine $^{1}J_{C\text{-}B}$-Kopplung liegt. Außerdem sind zwei Singuletts der übrigen Kohlenstoff-Kerne bei 137.8 (C-3) und 88.3 ppm (C-4) zu erkennen. Die große Hochfeldverschiebung des C-4 ergibt sich aus der direkten Bindung an das Iod. Das Signal bei 134.3 ppm (C-2) spaltet zu einem Quartett auf und ergibt sich aus einer $^{2}J_{C\text{-}B}$-Kopplung, wobei die Kopplungskonstante 2.7 Hz beträgt. Die Zuordnung der Signale erfolgte unter Zuhilfenahme der Inkrementsysteme für substituierte Aromaten, bei dem jedem Substituenten ein einzelner Beitrag (Inkrement) zur chemischen Verschiebung der aromatischen Protonen bzw. Kohlenstoff-Kerne in Abhängigkeit seiner Position zugeordnet wird. Das ^{11}B-NMR-Spektrum zeigt nur ein scharfes Singulett bei -7.30 ppm, welches im typischen Bereich für vierfach koordiniertes Bor liegt. Die Werte stimmen sehr gut mit den Literaturwerten überein.[50] Außerdem wurde ein ^{19}F-NMR-Spektrum angefertigt, durch das gezeigt wurde, dass kein LiF mehr im Produkt enthalten ist.

IR: Im IR-Spektrum sind die aromatischen C-H-Valenzschwingungen bei etwa 3000 cm^{-1} sowie die aromatischen C-C-Valenzschwingungen im Bereich von 1500 bis 1600 cm^{-1} zu erkennen.

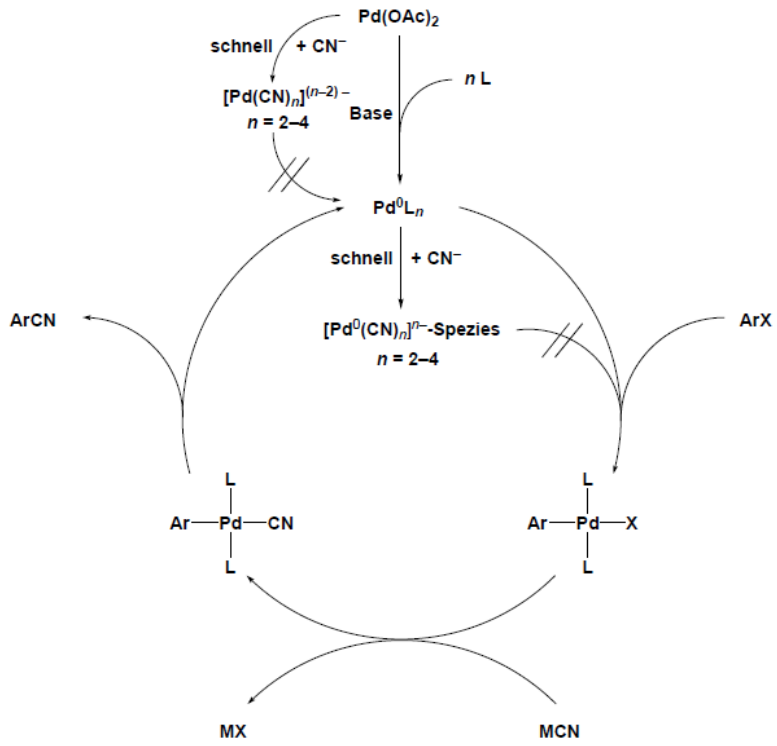
3.1.3. Darstellung und Charakterisierung von K[B(C$_6$H$_4$-CN)$_4$] durch Pd-katalysierte Cyanierung von Li[B(C$_6$H$_4$-I)$_4$

Ausgehend vom Li[B(C_6H_4-I)$_4$] sollte nun wie von Wuest *et. al.* berichtet das K[B(C_6H_4-CN)$_4$] durch palladiumkatalysierte Cyanierung am Aromaten im basischen Milieu erhalten werden.[50] Dazu wurden Kaliumcyanid im Überschuss (11 eq.), das Li[B(C_6H_4-I)$_4$] (1 eq.) sowie etwas Katalysator $Pd(OAc)_2$ und KOH als Cokatalysator unter Rückfluss gekocht, wodurch vier Cyanidgruppen gegen das Iod getauscht werden sollten.



Gleichung 5: Darstellung des $K[B(C_6H_4\text{-}CN)_4]$ durch Pd-katalysierte Cyanierung von $Li[B(C_6H_4\text{-}I)_4]$.

Die Reaktion wurde in möglichst wenig eines hochsiedenden, polaren Lösungsmittels (hier Tetramethylharnstoff) durchgeführt, um zum einen das Kaliumcyanid zu lösen und zum anderen die nötige Aktivierungsenergie für den Cyanid-Halogen-Austausch aufzubringen. Nach 18 h Erhitzen unter Rückfluss wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum abgezogen und der Feststoff mit Wasser und Dichlormethan gewaschen, um restliche Edukte, das entstandene Kaliumiodid und Lithiumiodid zu entfernen. Das $K[B(C_6H_4\text{-}CN)_4]$ konnte daraufhin durch Feststoffextraktion mit heißem Acetonitril erhalten werden, wobei in der Kälte ein gräulicher Feststoff, höchstwahrscheinlich Reste des Katalysators ausfiel. Auch nach viermaligem Wiederholen der Extraktion und jeweiliger Abtrennung des Feststoffs fiel weiterer braun-grauer Feststoff in der Kälte aus. Es wurden jeweils Elementaranalysen zur Bestimmung der Reinheit angefertigt, allerdings zeigte sich, dass diese dadurch nicht näher an die theoretisch berechneten Werte für Kohlenstoff und Stickstoff herankamen. Dies lässt den Schluss zu, dass Reste des Katalysators eine sehr ähnliche Löslichkeit wie das $K[B(C_6H_4\text{-}CN)_4]$ in Acetonitril besitzen, wodurch eine weitere Aufreinigung nicht möglich war. Die Ausbeute liegt mit etwa 29 % ebenfalls deutlich unter der in der Literatur genannten von 82 %.[50] Eine Erklärung hierfür könnte möglicherweise der postulierte Reaktionsmechanismus einschließlich der Katalysatorinhibierung durch Cyanid-Ionen liefern, den Beller *et. al.* im Jahre 2003 publiziert haben:[51]



Schema 2: Postulierter Reaktionsmechanismus der allgemeinen Palladium-katalysierten Cyanierung von Arylhalogeniden. (Grafik aus Referenz [51].)

Eine zu hohe Cyanidkonzentration im Reaktionsgemisch führt demnach zu einer Bildung der inaktiven Katalysatorspezies $[Pd^{II}(CN)_n]^{(n-2)-}$ bzw. $[Pd^0(CN)_n]^{n-}$, wodurch der Katalysezyklus unterbrochen wird und die Ausbeute somit stark abnimmt.

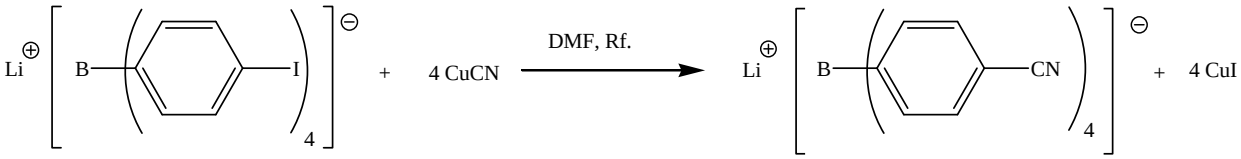
Leider konnten wiederum keine Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse erhalten werden, die Röntgenkristallstruktur des $K[B(C_6H_4\text{-}CN)_4]$ wurde wie die des $Li[B(C_6H_4\text{-}I)_4]$ bisher noch nicht publiziert. Durch NMR- und IR-Studien kann jedoch die Bildung des gewünschten Produktes nachgewiesen werden.

NMR: Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt wiederum das Dublett der *m*-Protonen bei 7.44 ppm ($^3J_{H\text{-}H}$ = 7.9 Hz) und das Septett der *o*-Protonen bei 7.22 ppm, die damit etwas tieffeldverschoben im Vergleich zum $Li[B(C_6H_4\text{-}I)_4]$ liegen, im Integral-Verhältnis von 1:1. Im ^{13}C-NMR-Spektrum sind fünf Signale zu erkennen: Bei 166.5 ppm (C-1), 133.5 ppm (C-3), 129.6 ppm (C-2) und 120.2 ppm (C-4) liegen die aromatischen Kohlenstoff-Kerne bis auf das C-4 in einem ähnlichen Bereich wie im $Li[B(C_6H_4\text{-}I)_4]$. Das C-4, welches nicht mehr an das Iod gebunden ist, ist nun deutlich tieffeldverschoben. Zusätzlich ist eine Resonanz bei 105.5 ppm zu erkennen, die der CN-Gruppe zugeordnet werden kann. Das Singulett im ^{11}B-NMR-Spektrum liegt mit -6.37 ppm etwas tieffeldverschoben im Vergleich zum Signal vom $Li[B(C_6H_4\text{-}I)_4]$, aber immer noch im Bereich vierfach koordinierter Bor-Kerne. Alle Resonanzen stimmen sehr gut mit den in der Literatur beschriebenen überein.[50]

IR: Neben den C-H- (etwa bei 3000 cm^{-1}) bzw. den C-C-Valenzschwingungen (1500 bis 1600 cm^{-1}) ist deutlich eine charakteristische, scharfe Bande bei 2222 cm^{-1} zu erkennen, die der CN-Valenzschwingung zugeordnet werden kann. Da im Vergleich das Kaliumcyanid eine CN-Bande bei etwa 2080 cm^{-1} aufweist, kann davon ausgegangen werden, dass eine Übertragung der Cyanid-Gruppe auf das aromatische System erfolgt ist.

3.1.4. Versuch der Darstellung von Li[B(C_6H_4-CN)$_4$] durch Umsetzung von Li[B(C_6H_4-I)$_4$] mit CuCN

Aufgrund der mäßigen Ausbeute und ungenügenden Reinheit sollte im Folgenden ein anderer Weg gefunden werden, um zum K[B(C_6H_4-CN)$_4$] zu gelangen. Dazu wurde eine „Rosenmund- von Braun"-Synthese analog einer Publikation von Hoskins und Robson aus dem Jahre 1990 gewählt, in der das isoelektronische Tetrakis(4-cyanophenyl)methan C(C_6H_4-CN)$_4$ durch Reaktion von C(C_6H_4-Br)$_4$ mit CuCN dargestellt wurde.[52]



Gleichung 6: Darstellung des Li[B(C_6H_4-CN)$_4$] durch Umsetzung von Li[B(C_6H_4-I)$_4$] mit CuCN.

Dazu wurden CuCN im Überschuss (5.3 eq.) und Li[B(C_6H_4-I)$_4$] über 5 h in einem polaren, hochsiedenden Lösungsmittel (hier: DMF) unter Rückfluss erhitzt, um die hohe Aktivierungsenergie aufzubringen. Nach Abfiltrieren des Feststoffs, Waschen mit DMF und Dichlormethan sowie einer Feststoffextraktion mit THF wurde sehr wenig eines hellbraunen Feststoffes erhalten. Der Mechanismus dieser Reaktion beinhaltet wahrscheinlich zwei Schritte: In einem ersten Schritt erfolgt eine oxidative Addition des CuCN in die C-I-Bindung des Aromaten, wodurch eine Cu(III)-Spezies entsteht. Nachfolgende reduktive Eliminierung von CuI ergibt dann die cyanierte aromatische Spezies.

Allerdings konnte die Bildung des Li[B(C_6H_4-CN)$_4$] durch die angefertigten Spektren ausgeschlossen werden:

NMR: Im ^{13}C-NMR-Spektrum fehlen die erwarteten Signale des gewünschten Produkts.

IR: Im IR-Spektrum fehlt die charakteristische CN-Bande zwischen 2200 und 2300 cm^{-1}.

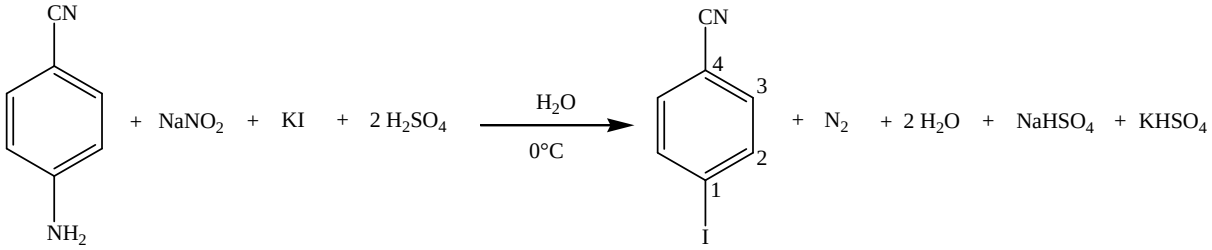
3.2. Versuch der Direktsynthese des $Li[B(C_6H_4\text{-}CN)_4]$ durch Umsetzung von BX_3 (X = F, Cl) mit $Y\text{-}C_6H_4\text{-}CN$ (Y = I, Br) und *n*-BuLi

3.2.1. Einleitung

Da die vorherigen Versuche über das $[B(C_6H_4\text{-}I)_4]^-$ zum $[B(C_6H_4\text{-}CN)_4]^-$ zu gelangen nicht befriedigend verliefen, sollte nun ein neuer, einfacherer Syntheseweg gefunden werden. Dazu sollte zunächst eine Direktsynthese des $Li[B(C_6H_4\text{-}CN)_4]$ in Analogie zu der Synthese des $Li[B(C_6H_4\text{-}I)_4]$ (vgl. Abschnitt 3.1.2) erfolgen, indem das 4-Iodbenzonitril lithiiert und anschließend mit BF_3-Etherat umgesetzt werden soll.

3.2.2. Darstellung und Charakterisierung von $I\text{-}C_6H_4\text{-}CN$

Da das 4-Iodbenzonitril im Einkauf relativ teuer ist, wurde es in einer etwas abgeänderten Form in Analogie zur Synthesevorschrift von Stillings *et. al.* dargestellt.[53]



Gleichung 7: Darstellung des $I\text{-}C_6H_4\text{-}CN$.

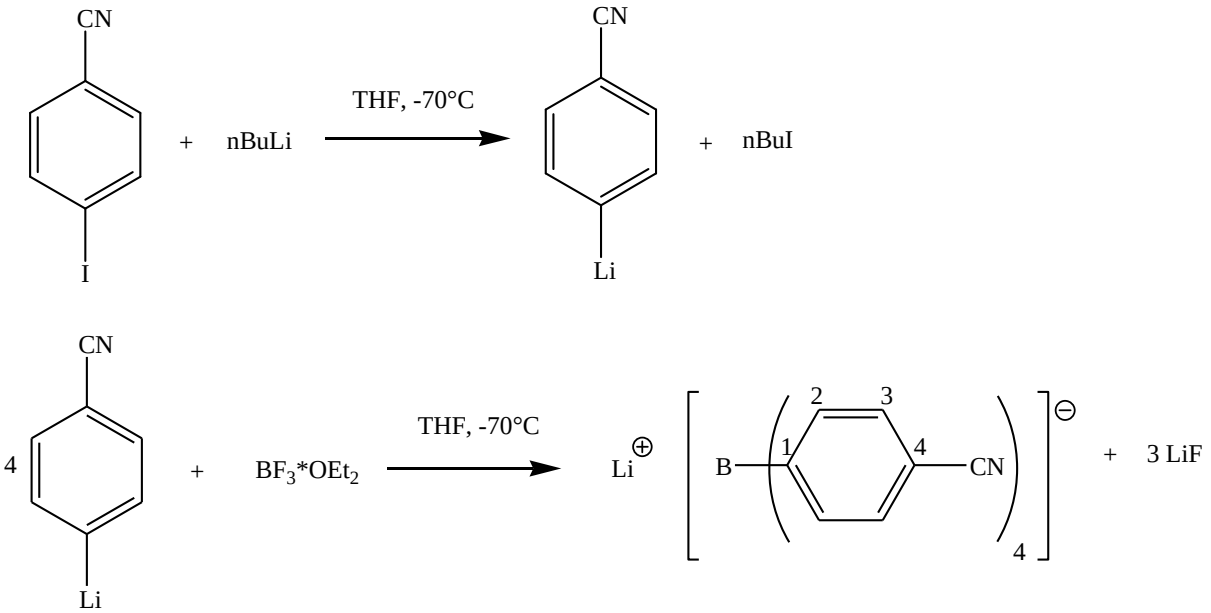
Bei dieser Reaktion wird 4-Cyanoanilin mit $NaNO_2$ und KI in 35 %-iger wässriger H_2SO_4 bei Temperaturen unterhalb von 5 °C umgesetzt. Der Reaktionsmechanismus kann so erklärt werden, dass dabei das Nitrit-Ion zweifach protoniert und anschließend dehydratisiert wird und das dabei resultierende Nitrosyl-Kation eine Diazotierung an der Aminofunktion des Aromaten vornimmt. Unter Stickstoffentstehung kann dann das Iodid nukleophil am Aromaten angreifen und es bildet sich das $I\text{-}C_6H_4\text{-}CN$. Anschließend wird das gewünschte Produkt mit Dichlormethan extrahiert und mit wässriger $Na_2S_2O_3$-Lösung zur Entfernung von entstandenem Iod bzw. Wasser gewaschen. Durch zweifache Sublimation im Hochvakuum kann das gewünschte Produkt in hoher Reinheit und einer Ausbeute von 65 % erhalten werden.

NMR: Im ^{1}H-NMR-Spektrum sind die zwei Dubletts der *o*- und *m*-Protonen, die jeweils mit den *m*- bzw. *o*-Protonen koppeln, bei 7.85 und 7.37 ppm zu erkennen. Die Kopplungskonstante beträgt jeweils 8.4 Hz und liegt damit im typischen Bereich einer $^{3}J_{H\text{-}H}$-Kopplung. Das ^{13}C-NMR-Spektrum zeigt die fünf Signale der fünf Kohlenstoff-Kerne bei 138.5 ppm (C-2), 133.1 ppm (C-3), 118.2 ppm (C-4), 111.7 ppm (CN) und 100.3 ppm (C-1). Die Werte für die chemischen Verschiebungen sowie die Kopplungskonstanten stimmen allesamt sehr gut mit Vergleichswerten aus der Literatur überein.[54,55]

IR: Im IR-Spektrum sind die aromatischen C-H-Valenzschwingungen bei 3000 cm^{-1} und die aromatischen C-C-Valenzschwingungen im Bereich von 1500 bis 1600 cm^{-1} zu sehen. Außerdem ist eine scharfe CN-Bande bei 2226 cm^{-1} zu erkennen.

3.2.3. Umsetzung von BF_3·OEt_2 mit I-C_6H_4-CN und n-BuLi

Zur versuchten Darstellung von Li[B(C_6H_4-CN)$_4$] wurde 4-Iodbenzonitril I-C_6H_4-CN mittels eines Äquivalentes *n*-BuLi, welches das aromatische System durch einen Metall-Halogen-Austausch lithiiert und als Überschuss (5.5 eq.) mit BF_3-Etherat (BF_3·OEt_2) versetzt. Der Überschuss ist nötig, um eine vollständige Vierfachkoordination des Bors zu gewährleisten. Unter Lithiumfluorid-Ausfall, der als Triebkraft für diese Reaktion gilt, sollten so vier Bor-Kohlenstoff-Bindungen gebildet werden, wodurch das Produkt Li[B(C_6H_4-CN)$_4$] entstehen sollte.



Schema 3: Darstellung des Li[B(C_6H_4-CN)$_4$] durch Umsetzung von para-lithiiertem Benzonitril mit BF_3-Etherat.

Als Lösungsmittel wurde THF verwendet, in dem sich die Edukte auch bei den niedrigen Temperaturen gut lösen. Diethylether ist hierfür ungeeignet, da die Löslichkeit des I-C_6H_4-CN bei -70 °C stark sinkt und eine Suspension entsteht. Die Temperatur wurde niedrig gehalten, um mögliche Nebenreaktionen, vor allem den elektrophilen Angriff des *n*-BuLi´s auf die CN-Gruppe, zu unterdrücken. Nach Zugabe des $BF_3 \cdot OEt_2$ fiel jedoch nicht wie erwartet ein Feststoff aus, die nach *n*-BuLi-Zugabe zunächst rötliche Lösung wurde aber erkennbar dunkler, bis sie nach Aufwärmen auf Raumtemperatur eine dunkelbraune Färbung annahm. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Hochvakuum entstand ein dunkelbrauner Feststoff, der mit Diethylether gewaschen wurde. Zur weiteren Aufreinigung wurde zum einen eine Extraktion mit Acetonitril versucht, zum anderen eine fraktionierte Kristallisation, indem zu einer THF-Lösung langsam Diethylether gegeben wurde. Allerdings konnte die Bildung des Li[B(C_6H_4-CN)$_4$] durch die angefertigten Spektren ausgeschlossen werden:

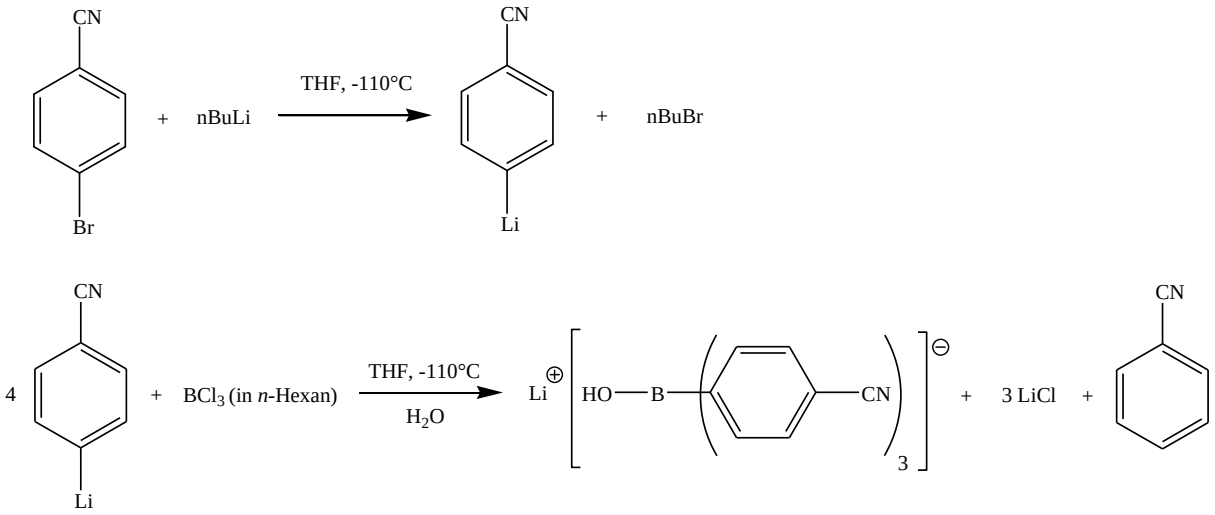
NMR: Im ^{11}B-NMR-Spektrum des Acetonitril-Extraktes ist kein Bor-Signal, im ^{11}B-NMR-Spektrum der unterschiedlichen Fraktionen sind jeweils drei nah beieinander liegende Bor-Signale im Bereich vierfach koordinierter Bor-Kerne zu sehen.

IR: In den IR-Spektren sind jeweils keine signifikanten CN-Banden zu sehen.

3.2.4. Darstellung und Charakterisierung von Li[HO-B(C_6H_4-CN)$_3$]

Da bei der Umsetzung von BF_3-Etherat mit dem 4-Iodbenzonitril bei mehreren Versuchen keine befriedigenden Ergebnisse erzielt wurden, sollte nun mit der stärkeren Lewis-Säure BCl_3 gearbeitet werden. Dies sollte in Analogie zu einer Publikation von Liu und Tilley geschehen, die das isovalenzelekronische Si(C_6H_4-CN)$_4$ durch Umsetzung von Br-C_6H_4-CN mit *n*-BuLi und $SiCl_4$ darstellen konnten.[56] Br-C_6H_4-CN ist kommerziell günstiger erhältlich als das I-C_6H_4-CN.

Zur versuchten Darstellung des Li[B(C_6H_4-CN)$_4$] wurde 4-Iodbenzonitril I-C_6H_4-CN mittels eines Äquivalentes *n*-BuLi lithiiert und im Mol-Verhältnis von 4:1 mit BCl_3 (54.7 %-ige Lösung in n-Hexan) versetzt. So sollten vier Bor-Kohlenstoff-Bindungen gebildet werden, wodurch das Produkt Li[B(C_6H_4-CN)$_4$] entstehen sollte. Es zeigte sich jedoch, dass statt des erwarteten Produkts das Li[HO-B(C_6H_4-CN)$_3$] entstand.



Schema 4: Darstellung des Li[HO-B(C_6H_4-CN)$_3$] durch Umsetzung von para-lithiiertem Benzonitril mit BCl_3.

Als Lösungsmittel wurde wiederum THF verwendet, in dem sich die Edukte auch bei den niedrigen Temperaturen gut lösen. Die Temperatur wurde unter -100 °C gehalten, um mögliche Nebenreaktionen, vor allem den elektrophilen Angriff des *n*-BuLi´s auf die CN-Gruppe, zu unterdrücken. Nach Zugabe von BCl_3 und langsamen Aufwärmen färbte sich die zuvor hellorange Lösung bei etwa -70 °C etwas dunkler. Bei etwa -60 °C wurde nun entionisiertes Wasser zugegeben, um sowohl restliche lithiierte Spezies abreagieren zu lassen als auch das entstandene Lithiumchlorid abzutrennen. Dabei entfärbte sich die Lösung sofort bis zu einem ganz blassen Gelbton. Nach dem Aufwärmen und der Trennung der zwei Phasen konnte das restliche Produkt mittels Diethylether aus der wässrigen Phase extrahiert werden. Durch Trockenziehen der vereinigten Etherphasen wurde ein gelblicher Feststoff erhalten, der einen typischen Geruch nach Benzonitril aufwies. Durch dreifaches Waschen mit Dichlormethan kann ein farb- und geruchloses Pulver in sehr guter Ausbeute von 95 % erhalten werden, welches sehr gut in Acetonitril, Wasser und THF löslich, hingegen in Dichlormethan und Diethylether nur sehr schwer löslich ist.

Durch langsames Einkondensieren von Diethylether über eine Brücke in eine gesättigte THF-Lösung konnten farblose Kristalle der Zusammensetzung Li[HO-B(C_6H_4-CN)$_3$]·0.5H_2O·0.89Et_2O erhalten werden.

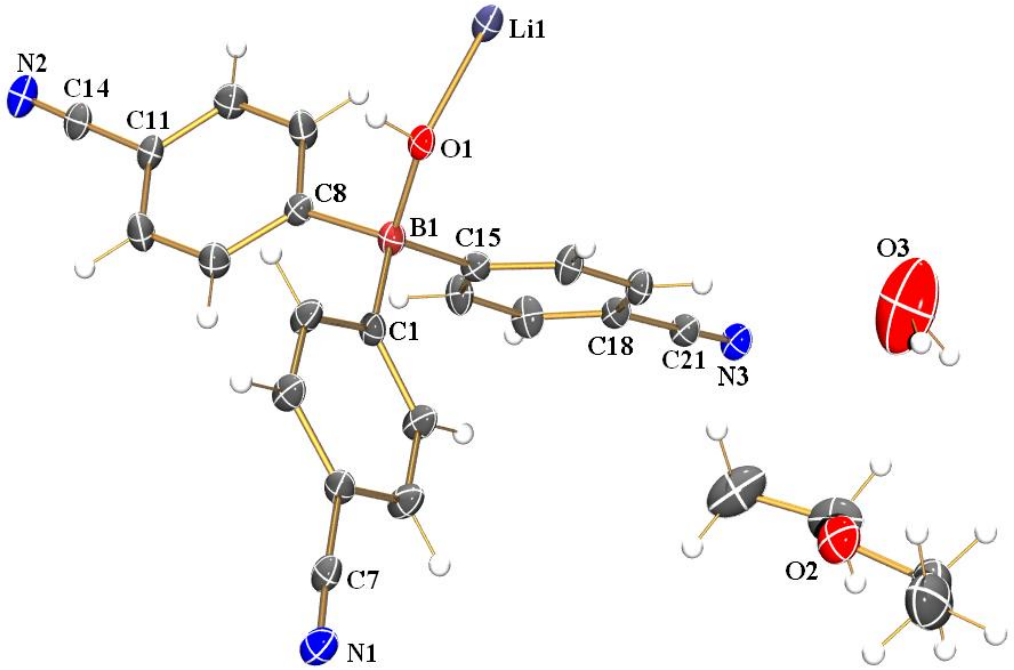


Abbildung 11: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von Li[HO-B(C_6H_4-CN)$_3$]. Thermische Ellipsoide entsprechen 30 % Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Farbkodierung: C dunkelgrau, H weiß, B braun, Li kornblumenblau, N blau, O rot.

Li[HO-B(C_6H_4-CN)$_3$ kristallisiert zusammen mit H_2O und Diethylether in der triklinen Raumgruppe P-1 mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle, die ein Volumen von 1221.9(2) $Å^3$ besitzt. Das Lithium-Kation wird hierbei von zwei Sauerstoff-Atomen der Hydroxylgruppe am Bor koordiniert, weshalb dimere Strukturen ausgebildet werden, wie in Abbildung 12 dargestellt ist, wo allerdings die zusätzliche Koordination zweier CN-Gruppen an ein Lithium-Kation nicht abgebildet ist.

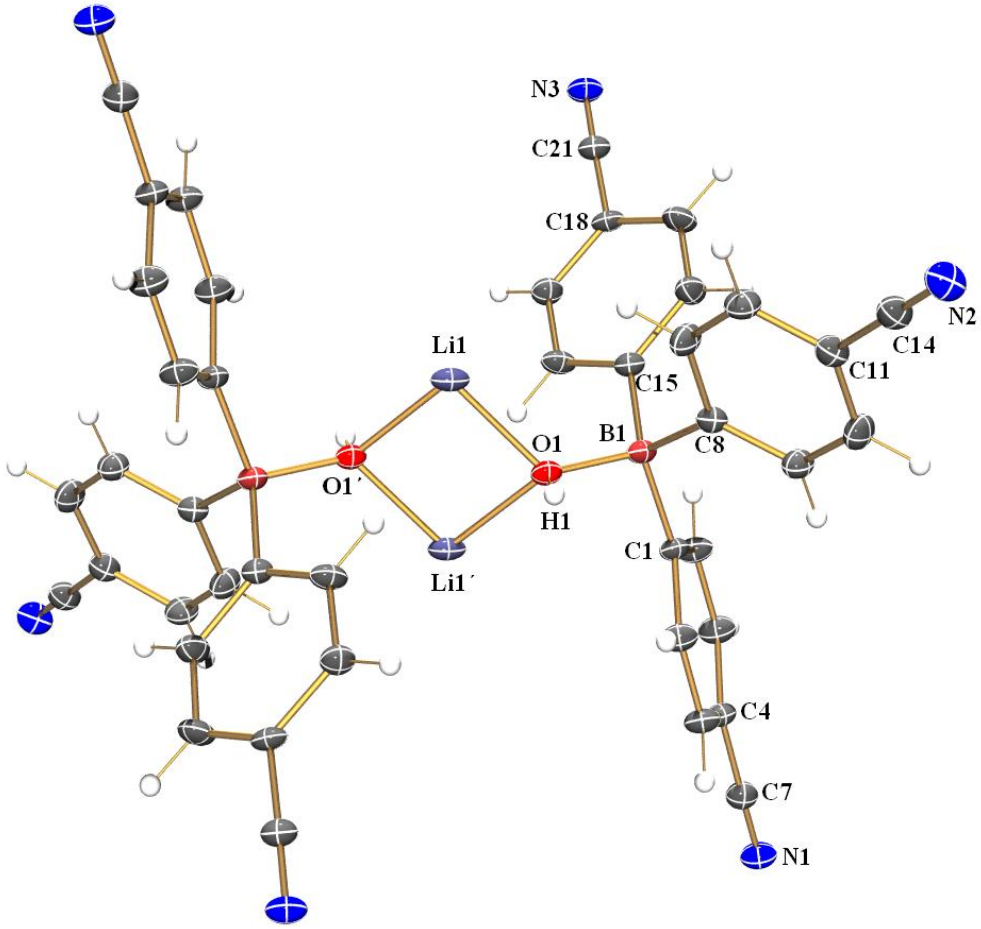


Abbildung 12: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von Li[HO-B(C_6H_4-CN)$_3$] als Dimer. Thermische Ellipsoide entsprechen 30 % Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Farbkodierung: C dunkelgrau, H weiß, B braun, Li kornblumenblau, N blau, O rot. Von außen koordinierende Gruppen sowie Lösungsmittelmoleküle wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Li1-O1 1.968(5), Li1´-O1 1.979(4), B1-O1 1.545(3), O1-H1 0.78(3), B1-C1 1.631(4), B1-C8 1.632(4), B1-C15 1.624(3), C4-C7 1.439(4), C11-C14 1.440(4), C18-C21 1.446(3), N1-C7 1.145(3), N2-C14 1.135(3), N3-C21 1.142(3); O1-Li1-O1´ 93.4(2), Li1-O1-Li1´ 86.6(2), B1-O1-H1 109(2), B1- O1- Li1 128.0(2), B1-O1-Li1´ 127.4(2), O1-B1-C1 107.4(2), O1-B1-C8 107.0(2), O1-B1-C15 107.9(2), C1-B1-C8 112.7(2), C15-B1-C1 111.4(2), C15-B1-C8 110.1(2), N1-C7-C4 176.9(3), N2-C14-C11 179.2(3), N3-C21-C18 177.8(3); C1-B1-O1-Li1 161.0(2), C8-B1-O1-Li1 -77.8(3), C15-B1-O1-Li1 40.7(3)

Die B-C-Bindungslängen von durchschnittlich 1.629(4) Å liegen im Bereich der Summe der Kovalenzradien einer B-C-Einfachbindung (Σr_{kov}(B-C) = 1.63 Å). Die B-O-Bindungslänge von 1.545(3) Å ist hingegen etwas vergrößert im Vergleich zur Summe der Kovalenzradien einer B-O-Einfachbindung (Σr_{kov}(B-O) = 1.48 Å). Das zentrale Bor-Atom ist nahezu tetraedrisch von den Phenylringen und der Hydroxylgruppe umgeben. Die drei O-B-C-Winkel liegen dabei im gleichen Bereich von 107 bis 107.9 ° und sind damit etwas kleiner als der ideale Tetraederwinkel. Die drei C-B-C-Winkel sind mit 110.1 bis 112.7 ° hingegen aufgrund des verhältnismäßig hohen Platzbedarfs der Phenylgruppen etwas aufgeweitet. Mit den drei C-C-N-Winkeln eines Monomers von 176.9 bis 179.2 ° stehen die CN-Gruppen fast linear zu

den Phenylringen. Mit durchschnittlich 1.141(3) Å entspricht der CN-Abstand der Summe der Kovalenzradien einer C-N-Dreifachbindung (Σr_{kov}(C≡N) = 1.14 Å). Die O1-Li1-O1´-Li1´-Einheit ist planar, die Summe der Innenwinkel beträgt exakt 360 °. In Abbildung 13 ist die Koordinationsumgebung des Lithium-Kations Li1 dargestellt.

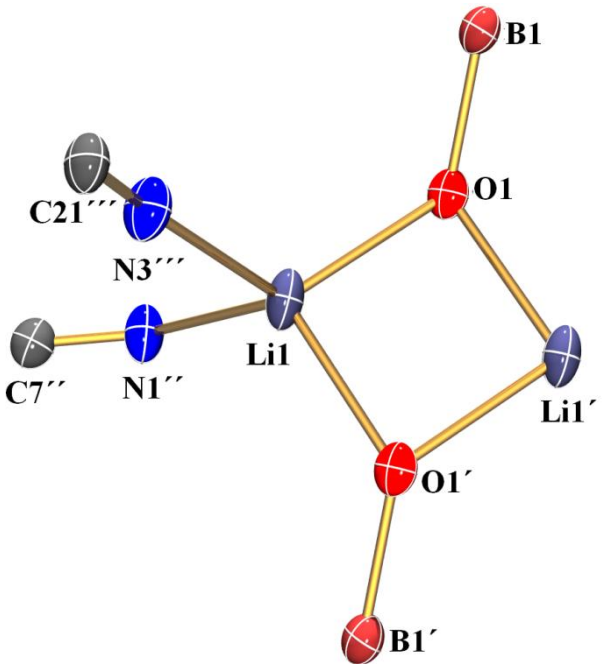


Abbildung 13: Koordinationsumgebung des Li^+-Kations Li1 im Li[HO-B(C_6H_4-CN)$_3$] als ORTEP-Darstellung. Thermische Ellipsoide entsprechen 30 % Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Farbkodierung: C dunkelgrau, B braun, Li kornblumenblau, N blau, O rot. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Li1-O1 1.968(5), Li1´-O1 1.979(4), B1-O1 1.545(3), N1´´-C7´´ 1.145(3), N3´´´-C21´´´ 1.142(3), N1´´-Li1 2.080(5), N3´´´-Li1 2.033(4); O1-Li1-O1´ 93.4(2), Li1-O1-Li1´ 86.6(2), B1- O1- Li1 128.0(2), B1-O1-Li1´ 127.4(2), C7´´-N1´´-Li1 135.4(2), C21´´´-N3´´´-Li1 164.1(2), N3´´´-Li1-N1´´ 96.9(2), O1-Li1-N1´´ 116.8(2), O1-Li1-N3´´´ 120.6(2)

Die Lithium-Kationen werden wie erwähnt zusätzlich zu den zwei Sauerstoffatomen der Hydroxylgruppen auch von zwei Stickstoffatomen zweier CN-Gruppen jeweils verschiedener Anionen koordiniert. Mit C-N-Li-Winkeln von 164.1 bzw. 135.4 ° ist das Lithium-Kation dabei verschieden koordiniert. Die Koordinationsumgebung am Lithium stellt einen verzerrten Tetraeder dar, die N-Li-N- und O-Li-O-Winkel sind mit 96.9 bzw. 93.4 ° deutlich kleiner als der ideale Tetraederwinkel, die beiden N-Li-O-Winkel sind hingegen deutlich größer (116.8 bzw. 120.6 °). Durch diese verzerrt tetraedrische Koordination des Kations sowie der fast tetraedrischen des Bors ergibt sich eine regelmäßige dreidimensionale Vernetzung, ein Ausschnitt davon ist in Abbildung 14 dargestellt.

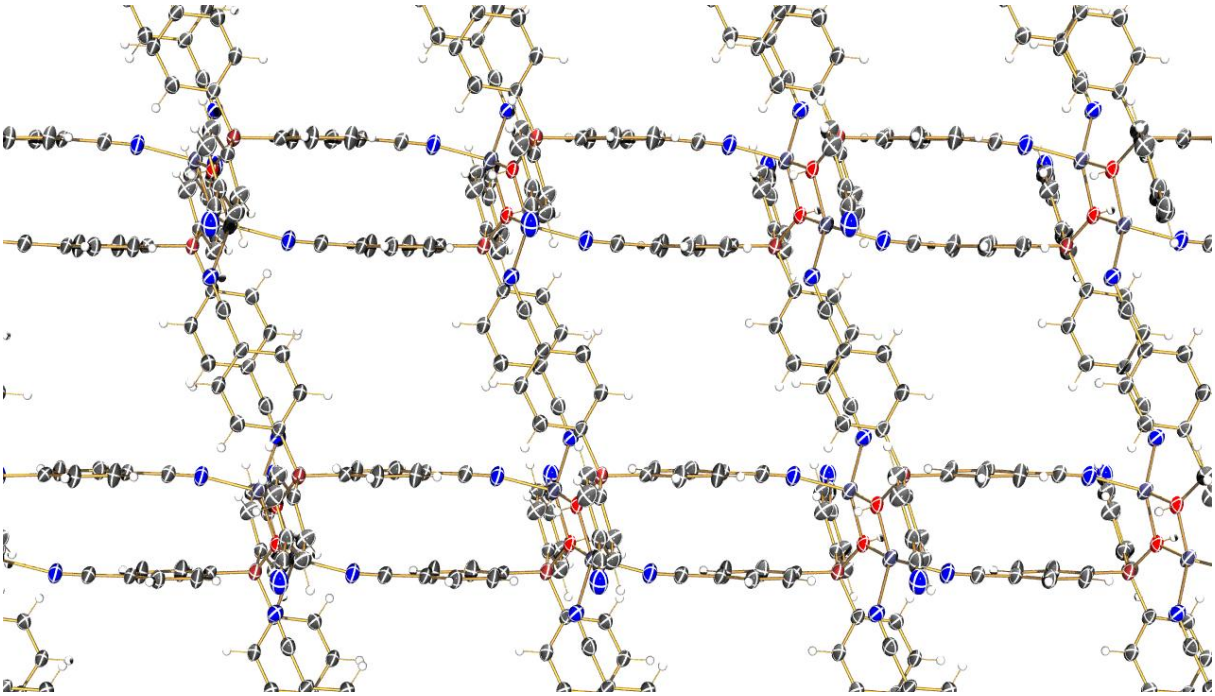
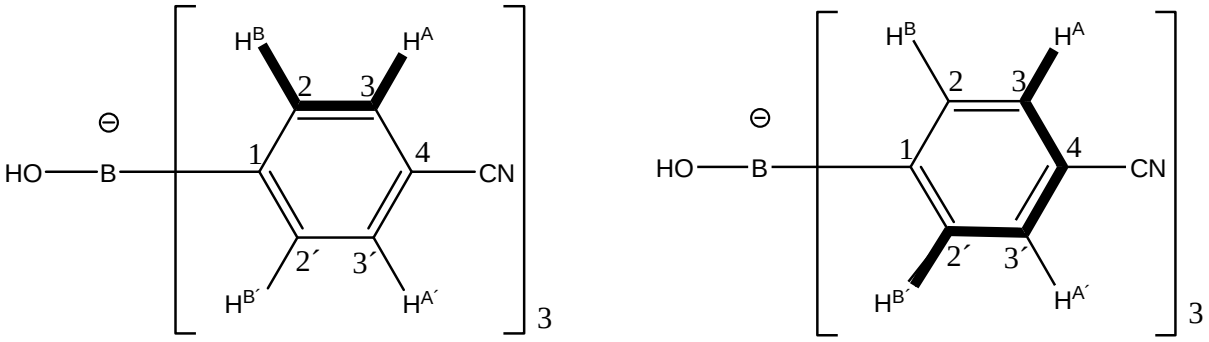


Abbildung 14: ORTEP-Darstellung der Li[HO-B(C_6H_4-CN)$_3$]-Schichtstruktur. Thermische Ellipsoide entsprechen 30 % Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Fehlgeordnete Lösungsmittelmoleküle wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Farbkodierung: C dunkelgrau, H weiß, B braun, N blau, Li kornblumenblau, O rot.

NMR: Im ^{1}H-NMR-Spektrum ist ein Singulett bei 1.28 ppm zu erkennen, welches dem OH-Proton zugeordnet werden kann. Ein Vergleichswert aus der Literatur für das Salz [Et_3NH][HO-B(C_6F_5)$_3$] liefert eine chemische Verschiebung von 2.47 ppm für das Proton der Hydroxylgruppe in $CDCl_3$.[57] Die Lage des Signals ist jedoch auch stark abhängig vom gewählten Lösungsmittel, da Wasserstoffbrücken zu einer schwächeren Abschirmung der Protonen und somit zu einer Tieffeldverschiebung führen. Außerdem ist ein „Quartett“ im aromatischen Bereich zu beobachten, was eine Besonderheit von *p*-substituierten Aromaten darstellt. Dabei handelt es sich um ein AA´BB´-Spinsystem, da sowohl die beiden *m*- als auch die beiden *o*-Protonen zwar chemisch, nicht aber magnetisch äquivalent sind: Dies ist der Fall, da es zwei unterschiedliche Kopplungskonstanten gibt, wie in Abbildung 15 dargestellt ist. Dadurch wird ein Spektrum höherer Ordnung erhalten.



ortho-Kopplung $^{3}J_{HA\text{-}HB}$ para-Kopplung $^{5}J_{HA\text{-}HB´}$

Abbildung 15: Darstellung der unterschiedlichen Kopplungskonstanten im AA´BB´-Spinsystem.

Das ^{13}C-NMR-Spektrum zeigt Signale bei 171.8 ppm (C-1), 133.3 ppm (C-3), 129.2 ppm (C-2), 120.4 ppm (C-4) und 105.3 ppm (CN). Das Signal bei 171.8 ppm sticht allerdings kaum aus dem Untergrundrauschen heraus, so dass keine Aufspaltung des Signals bestimmbar ist. Vermutlich ist die Intensität sowohl wegen der Aufspaltung zum 1:1:1:1-Quartett aufgrund der Kopplung mit dem ^{11}B-Kern (I = 3/2) als auch durch Relaxationseffekte so gering. Dies wird auch in vielen anderen Publikationen bestätigt.[58] Im ^{11}B-NMR-Spektrum ist ein scharfes Signal bei -1.63 ppm zu erkennen, was auf einen vierfach koordinierten Bor-Kern hindeutet.

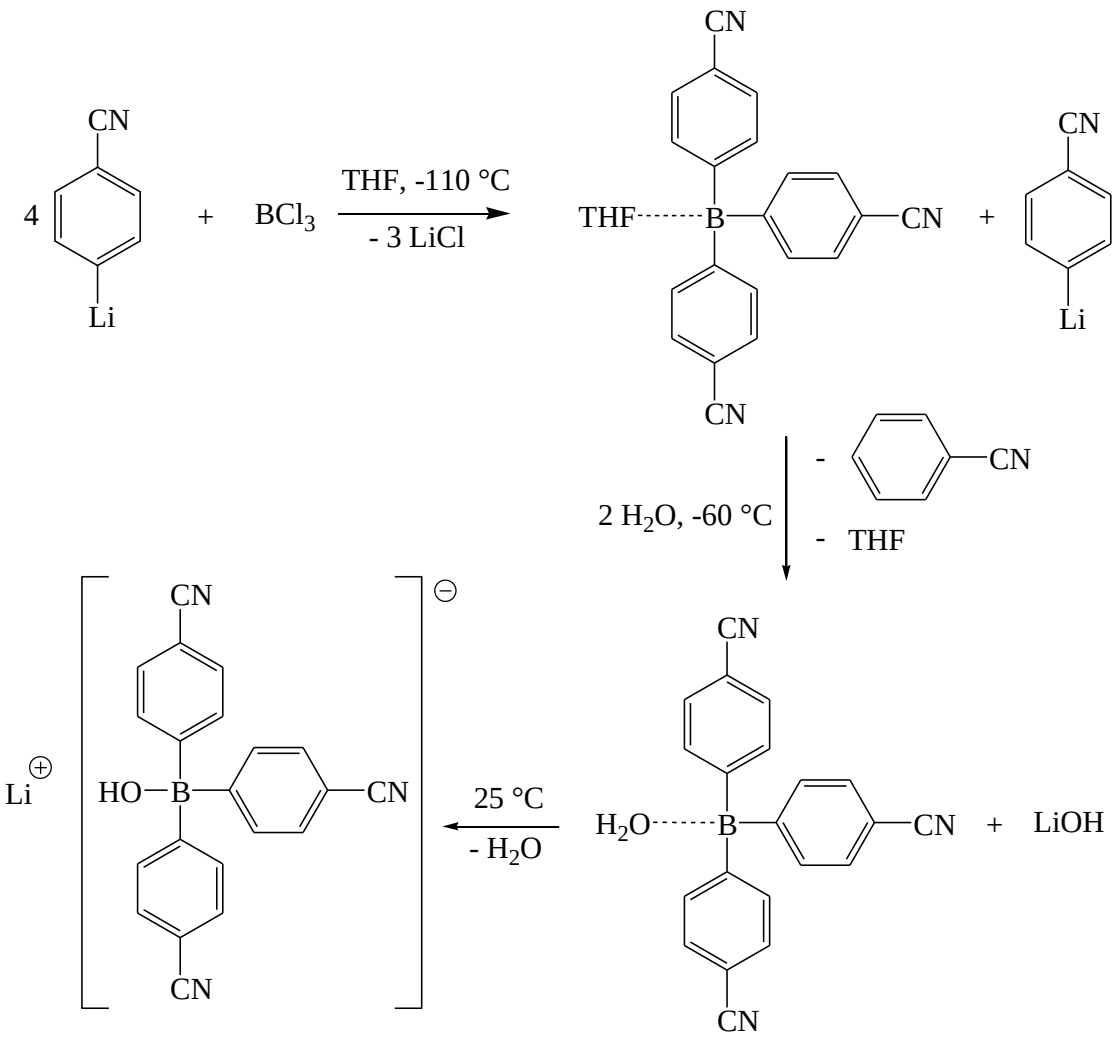
IR: Im IR-Spektrum sind neben den Banden der aromatischen C-H- (bei etwa 3000 cm^{-1}) bzw. C-C-Valenzschwingungen (im Bereich von 1500 bis 1600 cm^{-1}) ein charakteristischer, scharfer Peak der CN-Valenzschwingung bei 2233 cm^{-1} sowie eine breite Bande der OH-Valenzschwingung bei 3418 cm^{-1} zu erkennen.

Raman: Im Raman-Spektrum ist die CN-Bande bei 2244 cm^{-1} und die Bande der aromatischen C-C-Streckschwingung bei 1591 cm^{-1} zu sehen.

HRMS: Zur Bestimmung der Molmasse des Anions wurde ein hochauflösendes Massenspektrometrie-Experiment (HRMS) durchgeführt. Die Ionisation erfolgt dabei durch Elektrosprayionisation (ESI), wodurch Anionen detektiert werden können. Die Auftrennung der Anionen nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis erfolgte durch ein Flugzeitmassenspektrometer (TOF). Der gemessene Molpeak besitzt ein Masse-zu-Ladungs-Verhältnis von 334.1169 und stimmt sehr genau mit der berechneten Molmasse des Anions von 334.1157 $g \cdot mol^{-1}$ überein.

Aufgrund der noch guten Koordination sowohl über die Hydroxyl- als auch über die Cyanidgruppen an das Lithium kann man bei dem $[HO\text{-}B(C_6H_4\text{-}CN)_3]^-$ noch nicht von einem schwach koordinierendem Charakter sprechen.

Ein möglicher Mechanismus, der die Erklärung liefert, warum das dreifach substituierte- und nicht das vierfach substituierte Borat entstanden ist, ist in folgendem Schema gezeigt:



Schema 5: Möglicher Mechanismus der Bildung des $Li[HO\text{-}B(C_6H_4\text{-}CN)_3]$.

Dieser Erklärungsversuch besagt, dass zunächst unter Feuchtigkeitsausschluss das THF-Boran-Addukt gebildet wird, welches bei Zugabe von entionisiertem Wasser *in situ* ein Wasser-Addukt bildet, welches in der basischen Lösung mit LiOH zu dem $[HO\text{-}B(C_6H_4\text{-}CN)_3]$ reagiert, da das Hydroxid-Ion ein stärkerer Elektronendonor als das Wasser ist. Um diesen vermuteten Mechanismus zu überprüfen, wurde ein ^{11}B-NMR-Spektrum aus der Reaktionslösung, in die $Li\text{-}C_6H_4\text{-}CN$ im Überschuss gegeben wurde (5 eq.), gemessen. Das Signal bei -0.14 ppm ist sehr breit, was die Vermutung zulässt, dass ein Elektronendonor am

Bor-Zentrum koordiniert, wie es ähnlich in der Literatur beschrieben ist.[42b] Auch die Lage spricht für ein Addukt, ein Vergleichswert der chemischen Verschiebung von 3.3 ppm lässt sich für das $THF{\cdot}B(C_6F_5)_3$ finden.[59] Das Signal liegt also näher an diesem Wert als am Literaturwert für das $K[B(C_6H_4\text{-}CN)_4]$ von -5.92 ppm.[50] Daraufhin wurde versucht, die Reaktivität des Adduktes zu steigern, indem die Lösung, welche noch nicht mit Wasser versetzt wurde, mehrere Stunden unter Rückfluss erhitzt wurde, aber es zeigte sich keine Änderung im ^{11}B-NMR-Spektrum. Außerdem wurde versucht, die Reaktivität des Li-C_6H_4-CN durch Zugabe des Chelatliganden TMEDA zu erhöhen, wodurch durch Komplexierung des Lithiums die Nukleophilie des aromatischen Kohlenstoffs gesteigert werden sollte, um den nukleophilen Angriff am Bor zu ermöglichen. Dies führte allerdings auch nicht zu einer Änderung des ^{11}B-NMR-Spektrums.

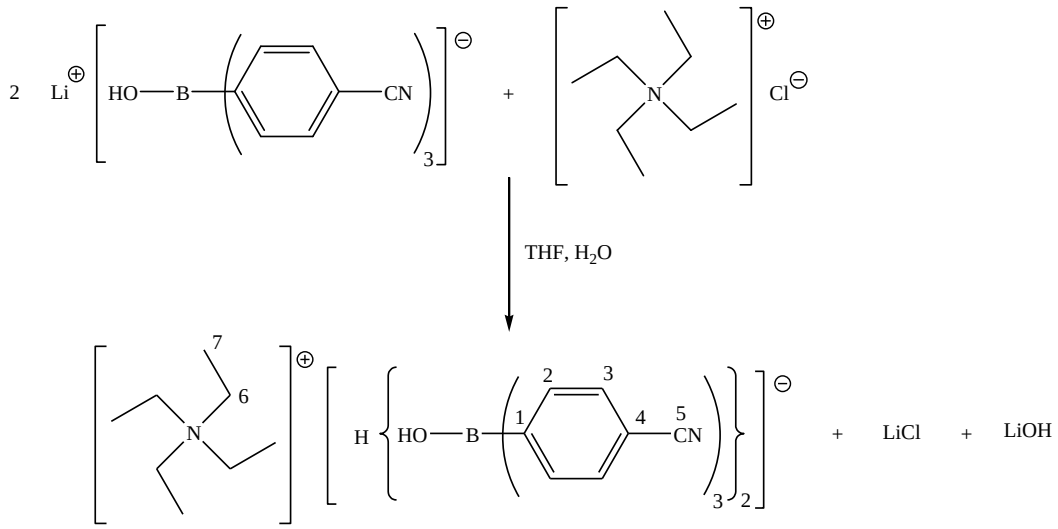
3.3. Salze des $[HO\text{-}B(C_6H_4\text{-}CN)_3]^-$

3.3.1. Einleitung

Da das $[HO\text{-}B(C_6H_4\text{-}CN)_3]^-$ bislang noch keine Erwähnung in der Literatur fand, sollten im Folgenden einige neue Salze des Anions dargestellt werden. Dies geschah durch einfache Salzmetathese-Reaktionen in organischen Lösungsmitteln.

3.3.2. Darstellung und Charakterisierung von $[NEt_4][H\{HO\text{-}B(C_6H_4\text{-}CN)_3\}_2]$

Durch die Umsetzung von $Li[HO\text{-}B(C_6H_4\text{-}CN)_3]$ mit NEt_4Cl sollte unter LiCl-Ausfall, der als Triebkraft der Reaktion gilt, das $[NEt_4][HO\text{-}B(C_6H_4\text{-}CN)_3]$ entstehen. Es zeigte sich jedoch, dass das $[NEt_4][H\{HO\text{-}B(C_6H_4\text{-}CN)_3\}_2]$ entstanden ist.



Gleichung 8: Darstellung des $[NEt_4][H\{HO\text{-}B(C_6H_4\text{-}CN)_3\}_2]$.

Zu einer Suspension von $NEt_4Cl \cdot H_2O$ in THF wurde bei Raumtemperatur portionsweise eine Lösung von $Li[HO\text{-}B(C_6H_4\text{-}CN)_3]$ in THF im Mol-Verhältnis von 1:1 gegeben, wodurch sich die Suspension fast komplett auflöste. Anhand der Auflösung der Suspension kann gut der Fortschritt der Reaktion beobachtet werden. Nach Filtration der nicht gelösten Bestandteile und Trocknung des Filtrats wurde der entstandene Feststoff dreimal mit entionisiertem Wasser gewaschen, um das entstandene Lithiumchlorid abzutrennen. Auf diese Weise konnte ein farbloser bis leicht gelblicher Feststoff in moderater Ausbeute von 58 %, aber guter Reinheit erhalten werden. Aus der wässrigen Waschlösung bildeten sich nach 3 Tagen farblose Kristalle der Zusammensetzung $[NEt_4][H\{HO\text{-}B(C_6H_4\text{-}CN)_3\}_2]$, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren.

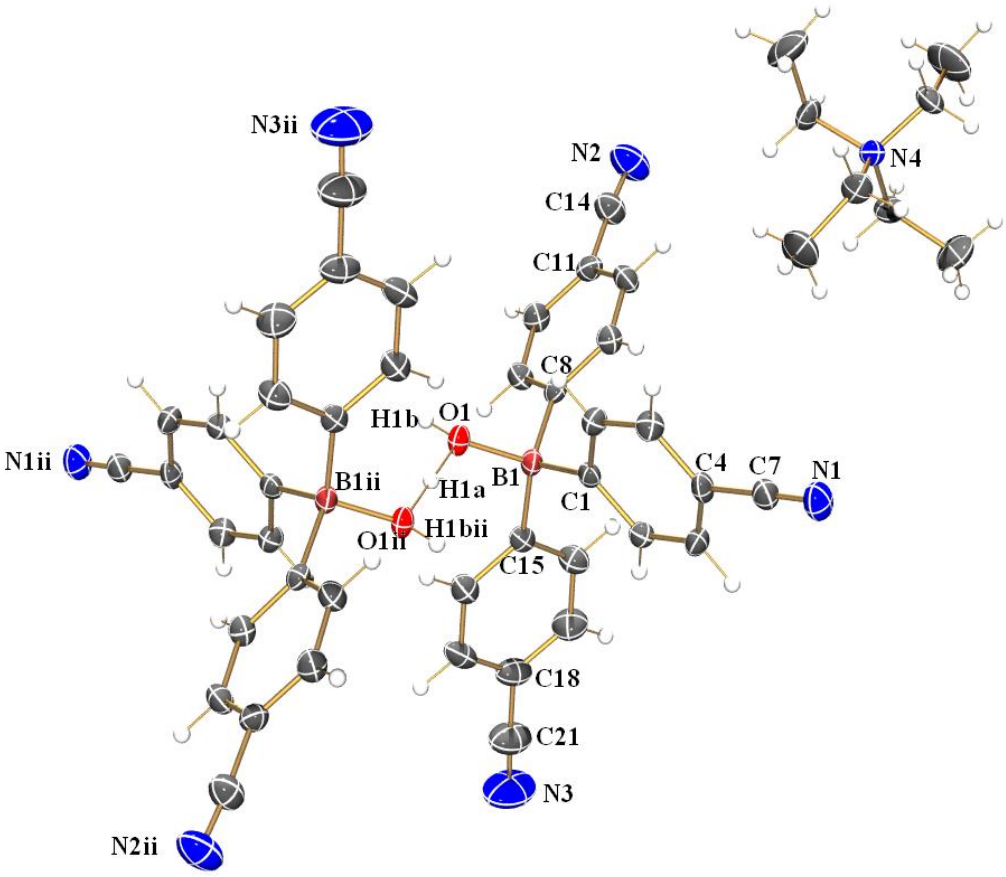


Abbildung 16: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $[[NEt_4][H\{HO\text{-}B(C_6H_4\text{-}CN)_3\}_2]$. Thermische Ellipsoide entsprechen 30 % Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Farbkodierung: C dunkelgrau, H weiß, B braun, N blau, O rot. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°):O1-H1a 1.215(2), O1-H1b 0.87(2), B1-O1 1.543(2), B1-C1 1.626(3), B1-C8 1.638(3), B1-C15 1.625(3), C4-C7 1.440(3), C11-C14 1.450(3), C18-C21 1.443(3), N1-C7 1.148(2), N2-C14 1.141(3), N3-C21 1.140(3); H1A-O1-H1B 110(2), B1-O1-H1A 120.8(2), B1-O1-H1B 118(2), O1-B1-C1 106.0(2), O1-B1-C8 106.6(2), O1-B1-C15 110.3(2), C1-B1-C8 110.8(2), C15-B1-C1 111.7(2), C15-B1-C8 111.3(2), N1-C7-C4 177.7(2), N2-C14-C11 175.8(2), N3-C21-C18 178.2(3)

Das $[NEt_4][H\{HO\text{-}B(C_6H_4\text{-}CN)_3\}_2]$ kristallisiert ohne Lösungsmittelmoleküle in der monoklinen Raumgruppe C 2/c mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle, die ein Volumen von 4418.2(4) $Å^3$ besitzt. Zwei Sauerstoff-Atome der Hydroxylgruppen koordinieren hierbei im Abstand von 1.215(2) Å an ein freies Proton H1a, welches wahrscheinlich aus dem Wasser stammt. Dieses freie Proton liegt auf einem Inversionszentrum im Kristall. Die Abstände zu den kovalent gebundenen Wasserstoff-Atomen H1b bzw. H1bii liegen dagegen mit 0.87(2) Å etwa im Bereich der Summe der Kovalenzradien (Σr_{kov}(O-H) = 0.95 Å). Die B-C-Bindungslängen von durchschnittlich 1.630(3) Å liegen im Bereich der Summe der Kovalenzradien einer B-C-Einfachbindung (Σr_{kov}(B-C) = 1.63 Å). Die B-O-Bindungslänge von 1.543(2) Å ist hingegen etwas vergrößert im Vergleich zur Summe der Kovalenzradien einer B-O-Einfachbindung (Σr_{kov}(B-O) = 1.48 Å). Die Bindungslängen unterscheiden sich kaum von denen des Lithium-Salzes. Ähnlich ist es bei der Koordinationsumgebung des Bor-

Atoms, welches wiederum durch drei O-B-C-Winkel im Bereich von 106.0 bis 110.3 ° und drei C-B-C-Winkeln von 110.8 bis 111.7 ° verzerrt tetraedrisch koordiniert ist.

Mit den drei C-C-N-Winkeln von 175.8 bis 178.2 ° stehen die CN-Gruppen ebenfalls fast linear zu den Phenylringen. Die C-N-Bindungslängen von durchschnittlich 1.143(3) Å entsprechen wiederum der Summe der Kovalenzradien einer C-N-Dreifachbindung ($\Sigma r_{kov}(C{\equiv}N)$ = 1.14 Å). Man könnte dieses Anion auch als zweifach Lewis-Säure-stabilisiertes $[H_3O_2]^-$-Anion auffassen. Ein ähnliches Molekül wurde 2005 von Sironi *et. al.* dargestellt.[60] Dabei wurde das $[HNEt_3][H\{HO\text{-}B(C_6F_5)_3\}_2]$ durch Umsetzung von $[HNEt_3][(F_5C_6)_3B(\mu\text{-}OH)B(C_6F_5)_3]$ mit H_2O und durch Umsetzung von $H_2O{\cdot}B(C_6F_5)_3$ mit $[HNEt_3][HO\text{-}B(C_6F_5)_3]$ synthetisiert.

Beim $[NEt_4][H\{HO\text{-}B(C_6H_4\text{-}CN)_3\}_2]$ bildet sich im Gegensatz zum $Li[HO\text{-}B(C_6H_4\text{-}CN)_3]$ kein 3-dimensional verknüpftes Netzwerk aus, die Elementarzelle entlang der b-Achse ist in Abbildung 17 dargestellt.

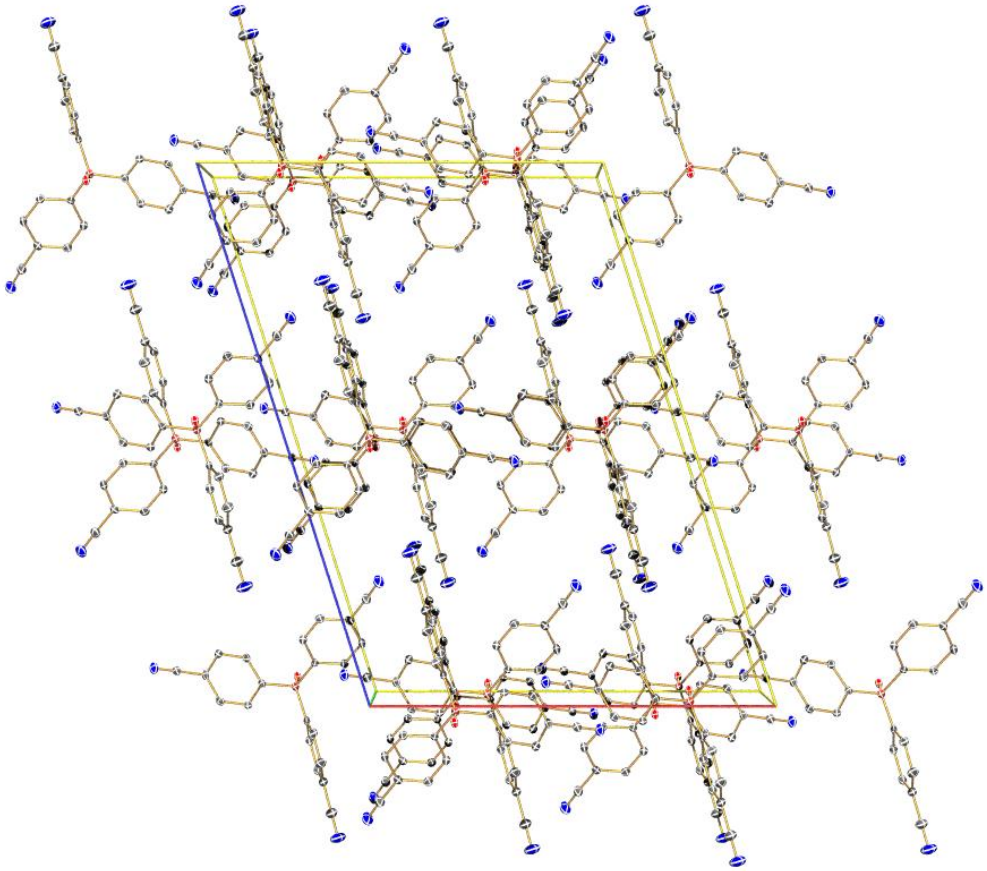


Abbildung 17: Elementarzelle des $[NEt_4][H\{HO\text{-}B(C_6H_4\text{-}CN)_3\}_2]$ in der ORTEP-Darstellung entlang der b-Achse (010). Thermische Ellipsoide entsprechen 30 % Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Farbkodierung: C dunkelgrau, B braun, N blau, O rot.

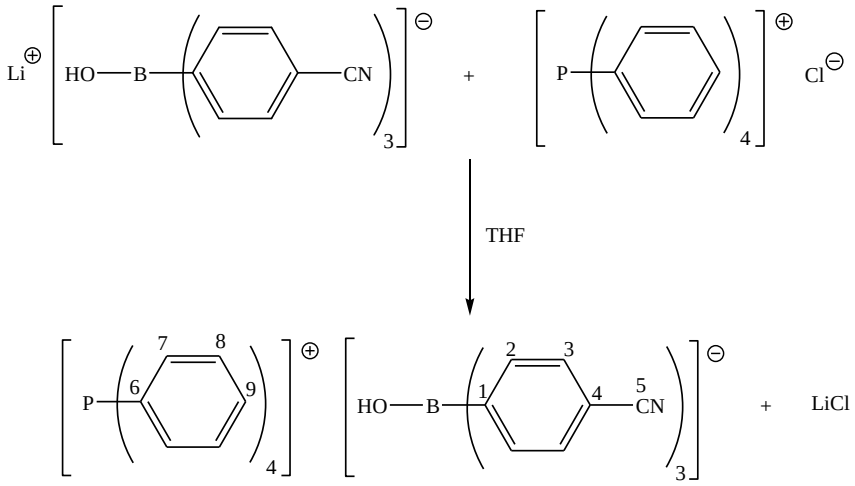
NMR: Im ^{1}H-NMR-Spektrum ist neben einem Singulett bei 1.36 ppm, welches dem OH-Proton zugeordnet werden kann, wieder ein „Quartett“ des AA´BB´-Systems im aromatischen Bereich zu beobachten. Außerdem ist bei 3.20 ppm ein Quartett der CH_2-Protonen der Ethylgruppen, die mit den drei Methylprotonen koppeln, zu sehen. Die Kopplungskonstante von 7.3 Hz liegt im typischen Bereich einer $^{3}J_{H\text{-}H}$-Kopplung. Das Signal bei 1.15 ppm, was den Methylprotonen zuzuordnen ist, spaltet zu einem Triplett von Tripletts auf, was sich einerseits aus der Kopplung mit den CH_2-Protonen und andererseits aus der Kopplung mit dem ^{14}N-Kern (I = 1) ergibt. Des Weiteren ist ein Singulett bei 2.18 ppm zu sehen, welches eventuell dem freien Proton H1a, welches von zwei Hydroxylgruppen koordiniert ist, zugeordnet werden kann. Im ^{13}C-NMR-Spektrum sind die erwarteten Signale bei 133.3 ppm (C-3), 129.2 ppm (C-2), 120.4 ppm (C-4), 105.3 ppm (CN), 51.4 ppm als Triplett aufgrund der Kopplung mit dem ^{14}N-Kern (C-6, $^{1}J_{C\text{-}N}$ = 3.0 Hz) und 7.0 ppm (C-7) zu sehen. Einzig das Signal für C-1 ist nicht zu erkennen, vermutlich ist die Intensität sowohl wegen der Aufspaltung zum 1:1:1:1-Quartett aufgrund der Kopplung mit dem ^{11}B-Kern (I = 3/2) als auch durch Relaxationseffekte zu gering, um aus dem Untergrund herauszutreten. Das ^{11}B-NMR-Spektrum zeigt eine scharfe Resonanz bei -1.58 ppm, die im gleichen Bereich wie die des Lithium-Salzes liegt.

IR: Im IR-Spektrum ist die breite OH-Bande bei 3395 cm^{-1}, die aromatische C-H-Valenzschwingung bei etwa 3000 cm^{-1} sowie die aromatische C-C-Valenzschwingung im Bereich von 1500 bis 1600 cm^{-1} zu sehen. Das scharfe Signal der CN-Valenzschwingung liegt bei 2217 cm^{-1} und ist somit aufgrund der geringeren Koordination und somit stärkeren C-N-Dreifachbindung im Vergleich zum Lithium-Salz um 16 cm^{-1} hin zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben.

Raman: Im Raman-Spektrum ist die CN-Bande von 2221 cm^{-1} ebenfalls bei einer kleineren Wellenzahl im Vergleich zum Lithium-Salz und die Bande der aromatischen C-C-Streckschwingung bei 1591 cm^{-1} zu sehen.

3.3.3. Darstellung und Charakterisierung von [PPh_4][HO-B(C_6H_4-CN)$_3$]

Durch die Umsetzung von Li[HO-B(C_6H_4-CN)$_3$] mit PPh_4Cl sollte unter LiCl-Ausfall, der als Triebkraft der Reaktion gilt, das [PPh_4][HO-B(C_6H_4-CN)$_3$] entstehen.



Gleichung 9: Darstellung des $[PPh_4][HO\text{-}B(C_6H_4\text{-}CN)_3]$.

Zu einer farblosen Suspension von $PPh_4Cl \cdot H_2O$ in THF wurde bei Raumtemperatur portionsweise eine Lösung von $Li[HO\text{-}B(C_6H_4\text{-}CN)_3]$ in THF im Mol-Verhältnis von 1:1.2 gegeben, wodurch sich die Suspension vollständig auflöste. Anhand der Auflösung der Suspension kann sehr gut der Fortschritt der Reaktion beobachtet werden. Das Lösungsmittel wurde daraufhin im Hochvakuum verdampft und das gewünschte Produkt mit wenig THF extrahiert, wobei es größtenteils vom LiCl befreit wurde. Nach dreimaligem Waschen mit entionisiertem Wasser konnte ein farbloser Feststoff in moderater Ausbeute von etwa 53 % erhalten werden. Dieser besitzt eine geringe Dichte und eine sehr gute Löslichkeit in Dichlormethan, Aceton und THF. Leider konnten bisher weder durch Abkühlen einer gesättigten Dichlormethan-Lösung im Tiefkühlschrank bis auf -34 °C, noch durch langsames Verdampfen des Dichlormethans oder durch Einkondensieren von Diethylether in eine gesättigte THF-Lösung Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Durch die NMR- und IR-Studien kann jedoch die Bildung des gewünschten Produktes nachgewiesen werden, allerdings zeigt die Elementaranalyse deutlich zu niedrige Werte für Kohlenstoff und Stickstoff. Möglicherweise sind noch größere Mengen Wasser oder LiCl im Produkt enthalten.

NMR: Im ^{1}H-NMR-Spektrum ist neben einem Singulett bei 1.35 ppm, welches dem OH-Proton zugeordnet werden kann, wieder ein „Quartett“ des AA´BB´-Systems im aromatischen Bereich zu beobachten. Weitere Multipletts bei 7.96 und 7.77 ppm können den aromatischen Protonen der Phenylringe am Phosphor zugeordnet werden. Im ^{13}C-NMR-Spektrum sind die Signale des Anions bei 133.3 ppm (C-3), 129.2 ppm (C-2), 120.5 ppm (C-4) und 105.4 ppm (CN) als Singuletts zu sehen. Einzig das Signal für C-1 ist nicht zu erkennen, vermutlich ist die Intensität sowohl wegen der Aufspaltung zum 1:1:1:1-Quartett aufgrund der Kopplung mit

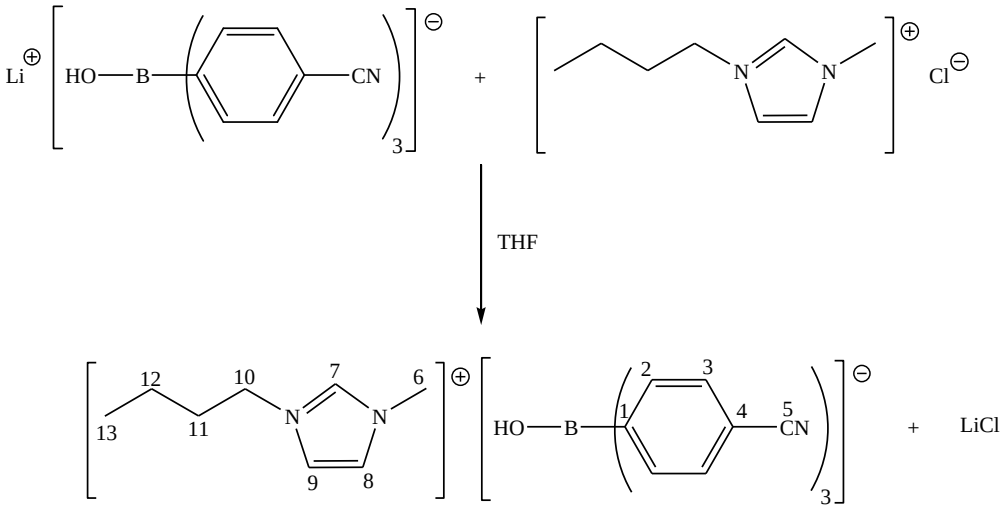
dem ^{11}B-Kern (I = 3/2) als auch durch Relaxationseffekte zu gering, um aus dem Untergrund herauszutreten. Die Signale des Tetraphenylphosphonium-Kations sind alle aufgrund der Kopplung mit dem ^{31}P-Kern als Dubletts aufgespalten. Dabei kann eine einfache Zuordnung der Signale aufgrund der unterschiedlichen Kopplungskonstanten erfolgen. Die Resonanzen liegen bei 135.3 ppm (C-9, $^{4}J_{C\text{-}P}$ = 3.0 Hz), 134.5 ppm (C-8, $^{3}J_{C\text{-}P}$ = 10.4 Hz), 130.4 ppm (C-7, $^{2}J_{C\text{-}P}$ = 12.9 Hz) sowie 117.7 ppm (C-6, $^{1}J_{C\text{-}P}$ = 89.2 Hz), wobei die jeweiligen Kopplungskonstanten charakteristisch für eine ^{4}J-, ^{3}J-, ^{2}J- und ^{1}J-Kopplung des ^{13}C-Kerns mit dem ^{31}P-Kern sind. Das ^{11}B-NMR-Spektrum zeigt eine scharfe Resonanz bei -1.70 ppm, die damit im gleichen Bereich wie die des Lithium-Salzes liegt und auf einen vierfach koordinierten ^{11}B-Kern hindeutet. Im ^{31}P-NMR-Spektrum liegt die Resonanz des ^{31}P-Kerns vom Tetraphenylphosphonium-Kation bei 22.32 ppm, was typisch für vierfach substituierte ^{31}P-Kerne wie im Phosphonium-Kation ist.

IR: Im IR-Spektrum ist die breite OH-Bande bei 3391 cm^{-1}, die aromatische C-H-Valenzschwingung bei etwa 2960 cm^{-1} sowie die aromatische C-C-Valenzschwingung im Bereich von 1500 bis 1600 cm^{-1} zu sehen. Das scharfe Signal der CN-Valenzschwingung liegt bei 2217 cm^{-1} und ist somit aufgrund der geringeren Koordination und somit stärkeren C-N-Dreifachbindung im Vergleich zum Lithium-Salz um 16 cm^{-1} hin zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben.

Raman: Im Raman-Spektrum ist die CN-Bande von 2219 cm^{-1} ebenfalls bei einer kleineren Wellenzahl im Vergleich zum Lithium-Salz und die Bande der aromatischen C-C-Streckschwingung bei 1589 cm^{-1} zu sehen.

3.3.4. Darstellung und Charakterisierung von [BMIm][HO-B(C_6H_4-CN)$_3$]

Durch die Umsetzung von Li[HO-B(C_6H_4-CN)$_3$] mit BMImCl sollte unter LiCl-Ausfall, der als Triebkraft der Reaktion gilt, das [BMIm][HO-B(C_6H_4-CN)$_3$] entstehen.



Gleichung 10: Darstellung des [BMIm][HO-B(C_6H_4-CN)$_3$].

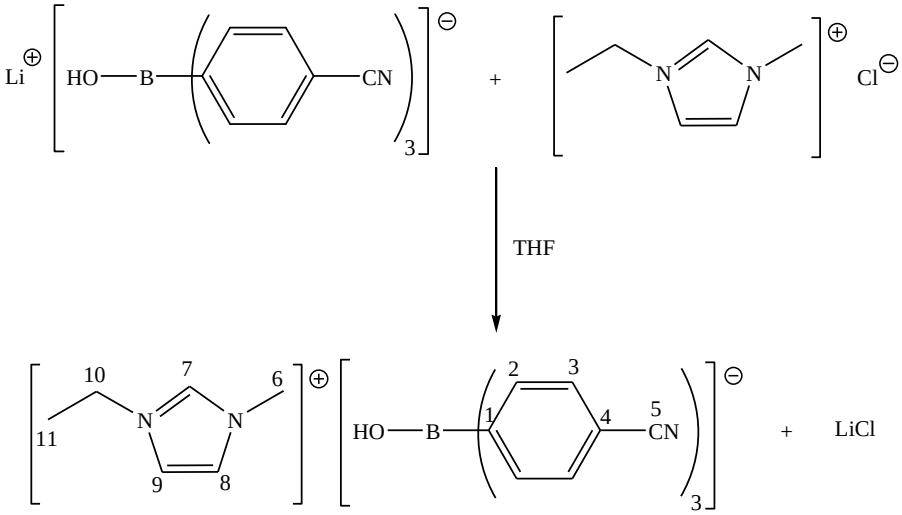
Zu einer farblosen Suspension von BMImCl in THF wurde bei Raumtemperatur portionsweise eine Lösung von Li[HO-B(C_6H_4-CN)$_3$] in THF im Mol-Verhältnis von 1:1.3 gegeben, wodurch sich die Suspension fast komplett auflöste. Nach Erhitzen unter Rückfluss für 30 min war die Suspension vollständig gelöst. Anhand der Auflösung der Suspension kann sehr gut der Fortschritt der Reaktion beobachtet werden. Das Lösungsmittel wurde daraufhin im Hochvakuum verdampft und das gewünschte Produkt mit wenig THF extrahiert, wobei es größtenteils vom LiCl befreit wurde. Nach Trocknung des Filtrats bei 100 °C im Hochvakuum erhält man eine farblose bis leicht gelbliche sehr zähflüssige Substanz. Durch Zugabe von 5 ml Diethylether als Schleppmittel und anschließender erneuter Trocknung bei 100 °C im Hochvakuum kann ein farbloser, an einigen Stellen leicht gelblicher Feststoff in moderater Ausbeute von 41 % erhalten werden. Durch NMR-Spektroskopie konnte die Bildung des [BMIm][HO-B(C_6H_4-CN)$_3$] bestätigt werden. Das Produkt zeigte allerdings einen sehr starken hygroskopischen Charakter, wodurch es bislang nicht möglich war, weitere sinnvolle analytische Methoden anzuwenden. Dies wird unter wasserfreien Bedingungen nachgeholt.

NMR: Im ^{1}H-NMR-Spektrum ist neben einem Singulett bei 1.35 ppm, welches dem OH-Proton zugeordnet werden kann, wieder ein „Quartett“ des AA´BB´-Systems im aromatischen Bereich zu beobachten. Das BMIm-Kation zeigt weitere Signale im ^{1}H-Spektrum: Das Signal bei 9.23 ppm ist dem aromatischen Proton (H(C-7)) zuzuordnen. Bei 7.78 (H(C-8)) und 7.71 ppm (H(C-9) sind die weiteren aromatischen Protonen zu erkennen. Die Resonanzen bei 4.14 ppm (CH_2(C-10)), 1.75 ppm (CH_2(C-11)), 1.24 ppm (CH_2(C-12)) und 0.88 ppm (CH_3(C-13)) zeigen die typischen Kopplungsaufspaltungen der Butylgruppe des BMIm-Kations, die Resonanz bei 3.84 ppm kann der Methylgruppe am C-6 zugeordnet werden. Im ^{13}C-NMR-

Spektrum sind die Resonanzen des Anions bei 133.4 ppm (C-3), 129.2 ppm (C-2), 120.5 ppm (C-4) und 105.4 ppm (CN) als Singuletts zu erkennen. Das ^{13}C-Signal bei 170.0 ppm (C-1) sticht kaum aus dem Untergrundrauschen heraus, so dass keine Aufspaltung des Signals bestimmbar ist, vermutlich ist die Intensität sowohl wegen der Aufspaltung zum 1:1:1:1-Quartett aufgrund der Kopplung mit dem ^{11}B-Kern (I = 3/2) als auch durch Relaxationseffekte so gering. Die weiteren Singulett-Signale bei 136.6 ppm (C-7), 123.6 ppm (C-8), 122.2 ppm (C-9), 48.8 ppm (C-10), 35.7 ppm (C-6), 31.3 ppm (C-11), 18.7 ppm (C-12) und 13.2 ppm (C-13) können dem BMIm-Kation zugeordnet werden. Im ^{11}B-NMR-Spektrum ist ein scharfes Signal bei -1.74 ppm zu sehen, welches wie beim Lithium-Salz im Bereich vierfach koordinierter ^{11}B-Kerne liegt.

3.3.5. Darstellung und Charakterisierung von [EMIm][HO-B(C_6H_4-CN)$_3$]

Durch die Umsetzung von Li[HO-B(C_6H_4-CN)$_3$] mit EMImCl sollte unter LiCl-Ausfall, der als Triebkraft der Reaktion gilt, das [EMIm][HO-B(C_6H_4-CN)$_3$] entstehen.



Gleichung 11: Darstellung des [EMIm][HO-B(C_6H_4-CN)$_3$].

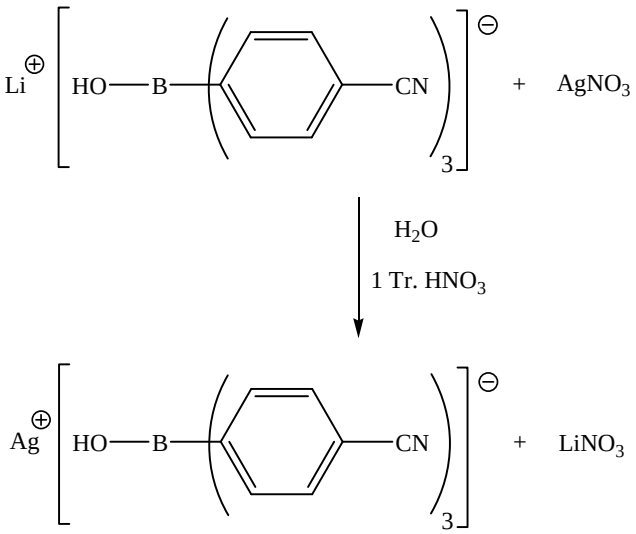
Zu einer farblosen Suspension von EMImCl in THF wurde bei Raumtemperatur portionsweise eine Lösung von Li[HO-B(C_6H_4-CN)$_3$] in THF im Mol-Verhältnis von 1:1.3 gegeben. Nach Erhitzen unter Rückfluss für 30 min war die Suspension fast vollständig gelöst. Anhand der Auflösung der Suspension kann gut der Fortschritt der Reaktion beobachtet werden. Nach Filtration und Trockenziehen des Filtrats im Hochvakuum konnte ein farbloser, glasartiger Feststoff erhalten werden. Durch dreifache Feststoffextraktion mit

Dichlormethan und anschließender Trocknung bei 160 °C im Hochvakuum wurde eine farblose, sehr zähflüssige Substanz in moderater Ausbeute von 43 % erhalten. Durch NMR-Spektroskopie konnte die Bildung des [EMIm][HO-B(C_6H_4-CN)$_3$] bestätigt werden. Das Produkt zeigte allerdings einen sehr starken hygroskopischen Charakter, wodurch es bislang nicht möglich war, weitere sinnvolle analytische Methoden anzuwenden. Dies wird unter wasserfreien Bedingungen nachgeholt.

NMR: Im ^{1}H-NMR-Spektrum ist neben einem Singulett bei 1.36 ppm, welches dem OH-Proton zugeordnet werden kann, wieder ein „Quartett“ des AA´BB´-Systems im aromatischen Bereich zu beobachten. Das EMIm-Kation zeigt weitere Signale im ^{1}H-Spektrum: Das Signal bei 9.11 ppm ist dem aromatischen Proton (H(C-7)) zuzuordnen. Bei 7.77 (H(C-8)) und 7.68 ppm (H(C-9) sind die weiteren aromatischen Protonen zu erkennen. Die Resonanzen bei 4.11 (CH_2(C-10)) und 1.40 ppm (CH_3(C-11)) zeigen die typischen Kopplungsaufspaltungen der Ethylgruppe des EMIm-Kations, die Resonanz bei 3.83 ppm kann der Methylgruppe am C-6 zugeordnet werden. Im ^{13}C-NMR-Spektrum sind die Resonanzen des Anions bei 133.3 ppm (C-3), 129.2 ppm (C-2), 120.4 ppm (C-4) und 105.3 ppm (CN) als Singuletts zu erkennen. Das ^{13}C-Signal für C-1 ist nicht zu erkennen, vermutlich ist die Intensität sowohl wegen der Aufspaltung zum 1:1:1:1-Quartett aufgrund der Kopplung mit dem ^{11}B-Kern (I = 3/2) als auch durch Relaxationseffekte zu gering um aus dem Untergrund herauszutreten. Die weiteren Singulett-Signale bei 136.2 ppm (C-7), 123.5 ppm (C-8), 121.9 ppm (C-9), 44.1 ppm (C-10), 35.7 ppm (C-6) und 15.1 ppm (C-11) können dem BMIm-Kation zugeordnet werden. Im ^{11}B-NMR-Spektrum ist ein scharfes Signal bei -1.65 ppm zu sehen, welches wie beim Lithium-Salz im Bereich vierfach koordinierter ^{11}B-Kerne liegt.

3.3.6. Versuch zur Darstellung des Ag[HO-B(C_6H_4-CN)$_3$]

Bei einer Umsetzung von Li[HO-B(C_6H_4-CN)$_3$] mit $AgNO_3$ im Wässrigen sollte das Silbersalz Ag[HO-B(C_6H_4-CN)$_3$] ausfallen. Silbersalze sind gute Edukte für den weiteren Kationenaustausch, weil sie mit Halogeniden schwerlösliche Niederschläge bilden, die als Triebkraft für die Salzmetathesen dienen.



Gleichung 12: Darstellung des Ag[HO-B(C_6H_4-CN)$_3$].

Dazu wurden je ein eq. $AgNO_3$ und Li[HO-B(C_6H_4-CN)$_3$] jeweils einzeln in entionisiertem Wasser gelöst, zu der $AgNO_3$-Lösung wurde 1 Tropfen konz. HNO_3 gegeben. Anschließend wurden die beiden Lösungen unter Rühren bei Raumtemperatur zusammengegeben, wobei sofort ein farbloser Niederschlag ausfiel, der abfiltriert und mit Wasser gewaschen wurde. Nach der Trocknung für 4 h im Hochvakuum wurde der Feststoff über Nacht im Dunkeln aufbewahrt. Aufgrund der Lagerung wurde der Feststoff grau und roch stark nach Benzonitril, höchstwahrscheinlich hat sich elementares Silber abgeschieden und das Anion hat sich zersetzt. Demzufolge waren analytische Methoden nicht mehr sinnvoll anwendbar. Obwohl das Ag[HO-B(C_6H_4-CN)$_3$] also wahrscheinlich nicht stabil lagerbar ist, könnte man es als *in-situ*-Reagens zur weiteren Salzmetathese unter Bildung von Silberhalogeniden einsetzen, was eine starke Triebkraft für die Reaktion bedeuten würde.

3.4. Zusammenfassung und Ausblick

Bei den Versuchen, Salze des Tetrakis(4-cyanophenyl)borats $[B(C_6H_4\text{-}CN)_4]^-$ darzustellen, stellte sich heraus, dass die Palladium-katalysierte Cyanierung des $Li[B(C_6H_4\text{-}I)_4]$ zwar das gewünschte Produkt liefert, jedoch war es nicht möglich, den Katalysator abzutrennen und so das $K[B(C_6H_4\text{-}CN)_4]$ zu isolieren. Auch die Ausbeute war nicht zufriedenstellend, so dass versucht wurde, eine neue und einfachere Syntheseroute zu finden, um zu Salzen des Anions $[B(C_6H_4\text{-}CN)_4]^-$ zu gelangen, durch dessen weitere Umsetzung mit sterisch anspruchsvollen Lewis-Säuren neue schwach koordinierende Lewis-Säure-Lewis-Base-Addukt-Anionen gewonnen werden könnten.
Die Lithiierung von 4-Brombenzonitril mit *n*-BuLi und anschließender Umsetzung mit BCl_3 lieferte ebenfalls nicht die erwartete Verbindung $Li[B(C_6H_4\text{-}CN)_4]$. Stattdessen kam es nur zu einer Dreifachsubstitution am Bor-Atom, wodurch letztlich im Wässrigen das $Li[HO\text{-}B(C_6H_4\text{-}CN)_3]$ isoliert wurde.
Daraus konnten durch einfache Salzmetathese-Reaktionen verschiedene neue Salze dargestellt werden, die allerdings teilweise noch vollständig charakterisiert werden müssen. Es stellte sich heraus, dass das Tetraethylammonium-Salz nicht mit dem einfachen Anion $[HO\text{-}B(C_6H_4\text{-}CN)_3]^-$ auskristallisiert, sondern ein Proton von zwei Borat-Anionen zum $[H\{HO\text{-}B(C_6H_4\text{-}CN)_3\}_2]^-$ koordiniert wird, woraus sich insgesamt eine einfach negative Ladung ergibt.

Eine Möglichkeit, das $Li[HO\text{-}B(C_6H_4\text{-}CN)_3]$ zu nutzen, könnte eine Umsetzung dessen mit einer sterisch anspruchsvollen Lewis-Säure wie $B(C_6F_5)_3$ sein. Da die OH-Gruppe auch einen Lewis-basischen Charakter besitzt, könnten auf diese Weise unter Umständen andere Addukt-Anionen entstehen, die einen schwach koordinierenden Charakter besitzen könnten.
Eine andere Möglichkeit zum weiteren Gebrauch des $Li[HO\text{-}B(C_6H_4\text{-}CN)_3]$ könnte die Umsetzung mit verschiedenen Metallen aus dem Bereich der Nebengruppenelemente sein. Auf diese Weise könnten eventuell verschiedene, neue 3-dimensional vernetzte Strukturen entstehen, die wiederum als Trägermaterialien beispielsweise in der heterogenen Katalyse eine Rolle spielen könnten.

4. Experimenteller Teil

4.1. Arbeitstechnik

Synthesen, bei denen hydrolyseempfindliche Edukte wie beispielsweise Bortrifluorid-Etherat, Bortrichlorid (einkondensiert in *n*-Hexan) oder *n*-BuLi (als Lösung in *n*-Hexan) verwendet wurden, wurden unter einer Schutzgasatmosphäre aus Argon mittels Schlenk- bzw. Gloveboxtechnik durchgeführt.

Für diese Synthesen wurden die Lösungsmittel getrocknet und vor Gebrauch frisch destilliert. Dichlormethan wurde zunächst über P_4O_{10} vorgetrocknet und anschließend über CaH_2 getrocknet. Diethylether und THF wurden über Natrium und Benzophenon getrocknet. *n*-Hexan wurde über Natrium getrocknet. Acetonitril, DMF und Tetramethylharnstoff wurden über P_4O_{10} getrocknet. Tetramethylharnstoff wurde dabei direkt auf Molsiebe (3 Å) destilliert.

Bortrifluorid und Bortrichlorid wurden zur besseren Handhabung Lösungsmittel einkondensiert. Bortrifluorid bildet mit Diethylether ein stabiles Addukt und kann durch Destillation unter leicht vermindertem Druck gereinigt werden. Bortrichlorid wurde direkt aus der Gasflasche über einen Stahlrechen in ein Schlenkrohr eingefroren, entgast und in frisch destilliertem *n*-Hexan gelöst. Durch Auswägen wurde der Massengehalt an BCl_3 in der Lösung auf 54.7 % bestimmt.

4.2. Analysemethoden

Einkristallröntgenstrukturanalyse:

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden in Fomblin YR-1800-Öl (Alfa Aesar) ausgewählt und zu Beginn der Messung auf eine Temperatur von etwa 173 K abgekühlt. Vermessen wurden die Einkristalle mit einem Bruker-Nonius Kappa CCD-Diffraktometer bzw. einem Bruker-Nonius Apex X8 CCD-Diffraktometer mit Graphit-monochromatischer Mo-K_α-Strahlung (λ = 0.71073 Å). Die Strukturen wurden durch direkte Methoden gelöst (SHELXL-97) und anschließend mittels *full-matrix-least-squares*-Verfahren verfeinert (SHELXS-97).[61,62] Semiempirische Absorptionskorrekturen wurden angewendet

(SADABS).[63] Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoffatome wurden bis auf jenes der OH-Gruppe, das frei verfeinert wurde, in idealisierten Lagen berechnet.

NMR-Spektroskopie:

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte auf Bruker-Geräten verschiedener Feldstärken: AVANCE 250 (250 MHz) und AVANCE 300 (300 MHz). Chemische Verschiebungen sind in ppm angegeben und tragen ein positives Vorzeichen entsprechend einer Tieffeldverschiebung relativ zum Standard. Kopplungskonstanten sind in Absolutwerten in Hz angegeben. Alle Spektren wurden bei Raumtemperatur gemessen. Die Spektren wurden intern auf das deuterierte Lösemittel (^{13}C: DMSO-d_6: δ_{Ref} = 39.50 ppm, $CDCl_3$: δ_{Ref} = 77.00 ppm) oder auf protische Spezies im deuterierten Lösemittel (^{1}H: DMSO-d_5: δ_{Ref} = 39.50 ppm, $CHCl_3$: δ_{Ref} = 7.26 ppm) kalibriert. Als externer Standard für die ^{11}B-Messung wurde $B(OH)_3$, für die ^{31}P-Messung 85%-ige wässrige H_3PO_4 mit jeweils δ_{Ref} = 0 ppm verwendet.

Infrarot-Spektroskopie:

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

Raman-Spektroskopie:

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

Elementaranalyse:

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

Schmelzpunkte:

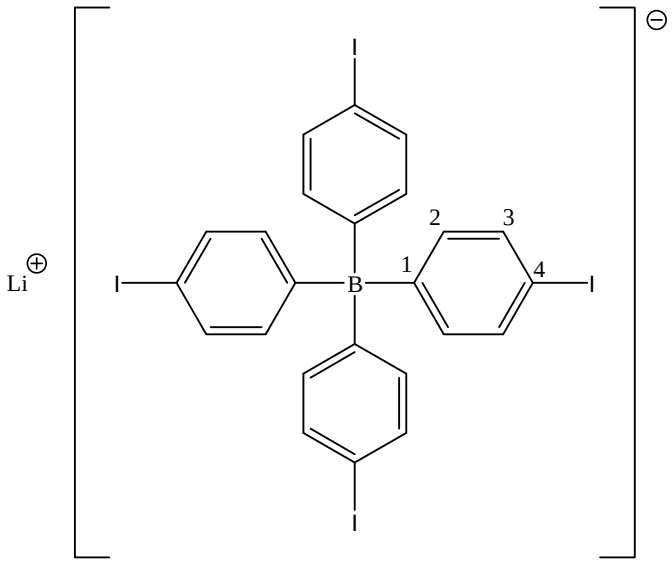
Schmelzpunkte wurden mit einer DSC 823e der Firma Mettler-Toledo ermittelt. Die Wärmestromkalibrierung erfolgte an der Schmelzwärme von In (28.45 ± 0.6 J g^{-1}) die Temperaturkalibrierung an den Schmelzpunkten von In (156.6 ± 0.3 °C), und Zn (419.6 ± 0.7 °C). Zur Messung wurden ca. 2 bis 8 mg in einen Al-Tiegel eingewogen. Die Proben wurden in einem Temperaturbereich von 25 bis 600 °C mit einer Heizrate von 5 °C min^{-1} untersucht. Beim Li[HO-B(C_6H_4-CN)$_3$] wurde der Zersetzungspunkt optisch mit einem EZ-Melt der Firma Stanford Research Systems bestimmt. (Heizrate: 20 °C min^{-1}, nicht korrigiert.)

Massenspektrometrie:

Es wurde ein Finnigan MAT 95-XP von Thermo Electron verwendet.

4.3. Darstellung und analytische Daten zu den Verbindungen

4.3.1. Lithium-Tetrakis(4-iodophenyl)borat Li[B(C_6H_4-I)$_4$]



5.00 g (15.15 mmol, 5.41 eq.) 1,4-Diiodbenzol werden in einem 250-ml-Zweihalskolben mit Hahnansatz in 125 ml Diethylether gelöst. Die Lösung wird mittels einer NaCl-Eis-

Kühlmischung auf etwa -10 °C abgekühlt und tropfenweise mit 6.06 ml (1.15 mmol, 5.41 eq.) einer 2.5-molaren Lösung *n*-BuLi in *n*-Hexan versetzt, wobei eine klare, gelbe Lösung entsteht. Nach Zugabe von 0.40 g (2.8 mmol, 1 eq.) Bortrifluorid-Etherat, wodurch sofort eine Trübung eintritt, wird das Reaktionsgemisch nach Aufwärmen auf Raumtemperatur 16 h gerührt. Anschließend wird der ausgefallene Niederschlag über eine G4-Fritte abfiltriert und noch einmal mit 100 ml Diethylether gewaschen, um noch vorhandene Edukte abzutrennen. Durch anschließende dreimalige Feststoffextraktion mit 20 ml Dichlormethan und Trocknung im Hochvakuum bei 200 °C kann $Li[B(C_6H_4\text{-}I)_4]$ als farbloser Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 1.072 g (1.29 mmol entsprechen 46.14 %)

Elementaranalyse $C_{24}H_{16}BI_4Li$ (829.77 $g \cdot mol^{-1}$) [berechnet in % (gefunden)]: C 34.74 (33.12), H 1.94 (3.81)

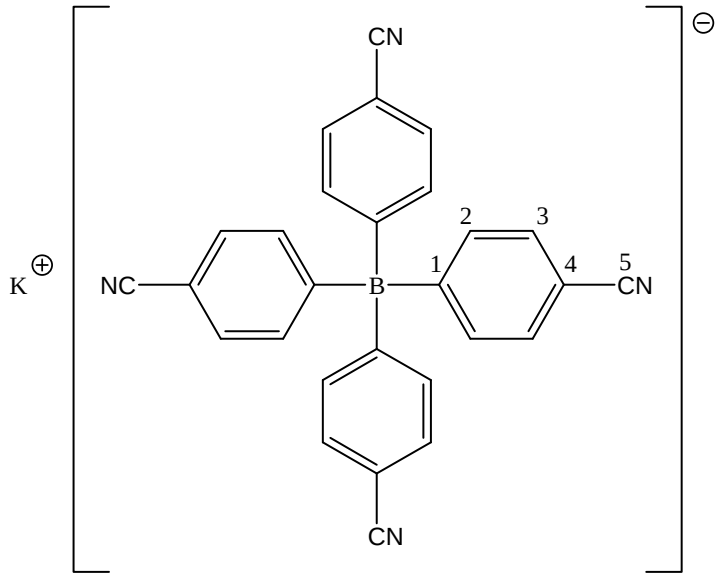
^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300.13 MHz, δ in ppm): 7.29 (d, *m*-H, 8 H, $^{3}J_{H\text{-}H}$ = 8.0 Hz), 6.88 (m, *o*-H, 8 H)

^{13}C-NMR (DMSO-d_6, 75.48 MHz, δ in ppm): 161.1 (q, C-1, 4 C, $^{1}J_{C\text{-}B}$ = 49.4 Hz), 137.8 (s, C-3, 8 C), 134.3 (q, C-2, 8 C, $^{2}J_{C\text{-}B}$ = 2.7 Hz), 88.3 (s, C-4, 4 C)

^{11}B-NMR (DMSO-d_6, 96.29 MHz, δ in ppm): -7.30 (s, 1 B)

IR (ATR-Messung, 32 Scans, ν in cm^{-1}): 3599 (m), 3535 (m), 3099 (), 3047 (w), 3017 (w), 2976 (m), 2930 (w), 2888 (w), 1907 (w), 1607 (m), 1570 (m), 1557 (m), 1538 (m), 1468 (m), 1446 (m), 1375 (m), 1302 (w), 1252 (m), 1184 (m), 1150 (m), 1090 (m), 1059 (m), 999 (s), 947 (m), 911 (w), 887 (m), 874 (m), 856 (m), 786 (s), 731 (m), 720 (m), 705 (m), 653 (m), 634 (m), 625 (m)

4.3.2. Kalium-Tetrakis(4-cyanophenyl)borat K[B(C_6H_4-CN)$_4$]



In einen 25-ml-Schlenkkolben werden 0.809 g (0.97 mmol, 1 eq.) Li[B(C_6H_4-I)$_4$], 0.740 g (11.39 mmol, 11.74 eq.) KCN, 0.009 g $Pd(OAc)_2$ und 0.013 g KOH gegeben und in 1.6 ml Tetramethylharnstoff suspendiert. Das Reaktionsgemisch wird anschließend 18 h unter Rückfluss erhitzt, wobei sich das anfangs noch rötliche Gemisch allmählich braun färbt. Im Anschluss wird das Lösungsmittel über eine kleine Brücke bei 100 °C im Hochvakuum abgezogen. Der hellbraune Feststoff wird nun zunächst gründlich mit entionisiertem Wasser (10 x 30 ml), dann dreimal mit je 30 ml Dichlormethan gewaschen, um Edukte bzw. KI oder LiI abzutrennen. Durch anschließende Zugabe von heißem Acetonitril kann das gewünschte Produkt extrahiert werden, allerdings fällt in der Kälte wenig grauer Niederschlag aus. Nach dessen Abtrennung durch Filtration über eine G4-Fritte, Verdampfen des Lösungsmittels und Trocknung bei 80 °C im Hochvakuum wird ein bräunlich-grauer Feststoff erhalten. Aufgrund der unstimmigen Elementaranalyse wird der Vorgang der Extraktion mit Acetonitril insgesamt noch viermal wiederholt, wobei jeweils im Kühlschrank über Nacht etwas grauer Niederschlag ausfällt, der jedes Mal abgetrennt wird. Allerdings hat dies keine große Auswirkung auf die Genauigkeit der Elementaranalyse:

Ausbeute: 0.129 g (0.28 mmol entsprechen 29.03 %)

Elementaranalyse $C_{28}H_{16}BKN_4$ (458.11 g·mol^{-1}) [berechnet in % (gefunden)]: C 73.37 (62.69), H 3.52 (4.08), N 12.22 (7.31)

^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300.13 MHz, δ in ppm): 7.44 (d, *m*-H, 8 H, $^{3}J_{H-H}$ = 7.9 Hz), 7.22 (m, *o*-H, 8 H)

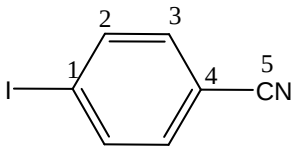
^{13}C-NMR (DMSO-d_6, 75.48 MHz, δ in ppm): 166.5 (C-1, 4 C), 133.5 (s, C-3, 8 C), 129.6 (s, C-2, 8 C), 120.2 (s, C-4, 4 C), 105.5 (s, CN, 4 C)

^{11}B-NMR (DMSO-d_6, 96.29 MHz, δ in ppm): -6.37 (s, 1 B)

Hinweis: Die Intensität der ^{13}C-Signale ist in diesem Spektrum allgemein sehr gering. Besonders das Signal bei 166.5 ppm sticht kaum aus dem Untergrundrauschen heraus, so dass keine Aufspaltung des Signals bestimmbar ist.

IR (ATR-Messung, 32 Scans, ν in cm^{-1}): 3062 (w), 3014 (w), 2959 (w), 2222 (m), 1927 (w), 1603 (w), 1585 (m), 1537 (w), 1487 (m), 1454 (w), 1390 (m), 1307 (w), 1259 (m), 1208 (w), 1178 (m), 1137 (m), 1062 (m), 1019 (m), 1003 (m), 958 (w), 806 (s), 767 (m), 758 (m), 704 (m), 644 (m), 557 (s)

4.3.3. 4-Iodbenzonitril I-C_6H_4-CN



In einen 250-ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Thermometer werden 5.00 g (42.35 mmol, 1eq.) *p*-H_2N-C_6H_4-CN in 28 ml entionisiertem Wasser und 8.5 ml konz. H_2SO_4 suspendiert und weitere 14 ml Wasser zugegeben. Die farblose Suspension wird mit einem Eisbad auf etwa 2 °C abgekühlt und eine Lösung aus 3.11 g (45.09 mmol, 1 eq.) $NaNO_2$ in 8.5 ml Wasser über eine halbe Stunde zugetropft, wobei sich nitrose Gase bilden und die Suspension sich leicht gelblich färbt. Nach 45 min Rühren bei 0 bis 5 °C wird eine Lösung aus 10.27 g (61.92 mmol, 1.5 eq.) KI in 56.5 ml Wasser über 35 min bei 0 °C zugetropft. Anfangs entstehen dabei wiederum nitrose Gase und die Suspension färbt sich sofort dunkelrot bis bräunlich. Nach weiterem Rühren bei 0 °C für 1 h und Erwärmen auf Raumtemperatur bildet sich eine braune, ölartige Substanz an der Oberfläche, die mit viermal je 40 ml Dichlormethan extrahiert werden kann. Die organische Phase wird anschließend mit dreimal je 40 ml 10 %-iger wässriger $Na_2S_2O_3$-Lösung und dreimal mit 30 ml Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels wird das

Lösungsmittel am Rotationsverdampfer verdampft und man erhält einen braunen Feststoff mit einem für Benzonitrile typischen mandelartigen Geruch. Restlich entstandenes Iod lässt sich durch Sublimation bei 90 °C und Normaldruck abtrennen. Das gewünschte Produkt kann dann durch Sublimation im Hochvakuum (0.005 mbar) und 70 °C als zunächst leicht gelblicher, nach zweiter Sublimation farbloser Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 6.282 g (27.44 mmol entsprechen 64.78 %)

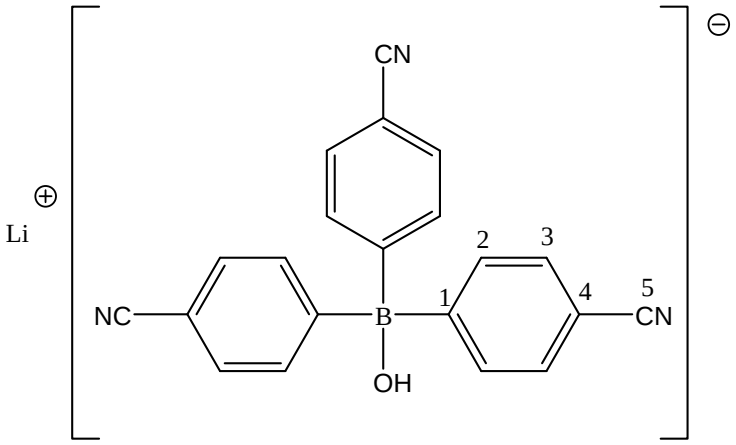
Elementaranalyse C_7H_4IN (228.94 g·mol^{-1}) [berechnet in % (gefunden)]: C 36.71 (37.04), H 1.76 (2.40), N 6.12 (6.29)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 250.13 MHz, δ in ppm): 7.85 (d, *o*-H, 2 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 8.4 Hz), 7.37 (d, *m*-H, 2 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 8.4 Hz)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 62.90 MHz, δ in ppm): 138.5 (s, C-2, 2 C), 133.1 (s, C-3, 2 C), 118.2 (s, C-4, 1 C), 111.7 (s, CN, 1 C), 100.3 (s, C-1, 1 C)

IR (ATR-Messung, 32 Scans, ν in cm^{-1}): 3077 (w), 3027 (w), 2958 (w), 2772 (w), 2659 (w), 2295 (w), 2226 (m), 2175 (w), 2104 (w), 2062 (w), 1909 (w), 1788 (w), 1766 (w), 1714(w), 1694 (w), 1667 (w), 1644 (w), 1577 (m), 1537 (w), 1494 (w), 1474 (m), 1391 (m), 1369 (w), 1301 (w), 1274 (w), 1244 (w), 1111 (w), 1090 (w), 1055 (m), 1010 (m), 961 (w), 816 (s), 765 (m), 699 (m), 538 (s)

4.3.4. Lithium-Hydroxytris(4-cyanophenyl)borat Li[HO-B(C_6H_4-CN)$_3$]



In einem 250-ml-Zweihalskolben mit großem Schliff und Hahnansatz werden 6.705 g (37.05 mmol, 4 eq.) Br-C_6H_4-CN in 95 ml THF gelöst. Die Lösung wird mit einem Diethylether-Kühlbad auf unter -100 °C abgekühlt. Zu der Lösung werden über 10 min 14.82 ml (37.05 mmol, 4 eq.) einer 2.5-molaren Lösung *n*-BuLi in *n*-Hexan tropfenweise zugegeben, wodurch

die Lösung sich zunächst leicht gelblich, dann hellorange färbt. Die Lösung wird noch 15 min bei -100 °C gerührt, bevor 1.963 g (9.26 mmol, 1 eq.) einer 54.7 %-igen Lösung BCl_3 in *n*-Hexan schnell zugegeben wird. Anschließend wird das Reaktionsgemisch langsam erwärmt, wobei sich die Lösung ab etwa -70 °C zu einem rötlicher wird. Hat sich die Lösung auf -60 °C erwärmt, so wird 24 ml entionisiertes Wasser zugegeben, wodurch sich die Lösung schlagartig aufhellt und das Wasser gefriert. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur und Zugabe einiger Tropfen Diethylether bilden sich zwei Phasen aus. Die wässrige Phase verliert durch dreimaliges Extrahieren mit je 20 ml Diethylether ihre Trübung. Die vereinigten organischen Phasen werden am Rotationsverdampfer eingeengt und im Hochvakuum bei 100 °C getrocknet, wodurch ein gelblicher, glasartiger Feststoff erhalten wird, der einen mandelartigen Geruch nach Benzonitril(derivaten) besitzt. Durch dreimaliges Waschen des Feststoffs mit je 25 ml Dichlormethan kann ein farb- und geruchloses, feines Pulver erhalten werden, das sehr gut in THF, Acetonitril und Wasser löslich ist.

Ausbeute: 2.987 g (8.76 mmol entsprechen 94.57 %)

Hinweis: Durch langsames Einkondensieren von Diethylether in eine gesättigte THF-Lösung können Einkristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse erhalten werden.

Elementaranalyse $C_{21}H_{13}BLiN_3O$ (341.10 $g \cdot mol^{-1}$) [berechnet in % (gefunden)]: C 73.94 (72.61), H 3.84 (4.33), N 12.32 (11.68)

Zersetzung: 370.4 °C (Zersetzung ohne Schmelzen) (EZ-Melt)

^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 250.13 MHz, δ in ppm): 7.46, 7.43, 7.41, 7.37 (AA´BB´-Muster, C_6H_4, 12 H), 1.28 (s, OH, 1 H)

^{13}C-NMR (DMSO-d_6, 62.90 MHz, δ in ppm): 171.8 (C-1, 3 C), 133.3 (s, C-3, 6 C), 129.2 (s, C-2, 6 C), 120.4 (s, C-4, 3 C), 105.3 (s, CN, 3 C)

^{11}B-NMR (DMSO-d_6, 80.25 MHz, δ in ppm): -1.63 (s, 1 B)

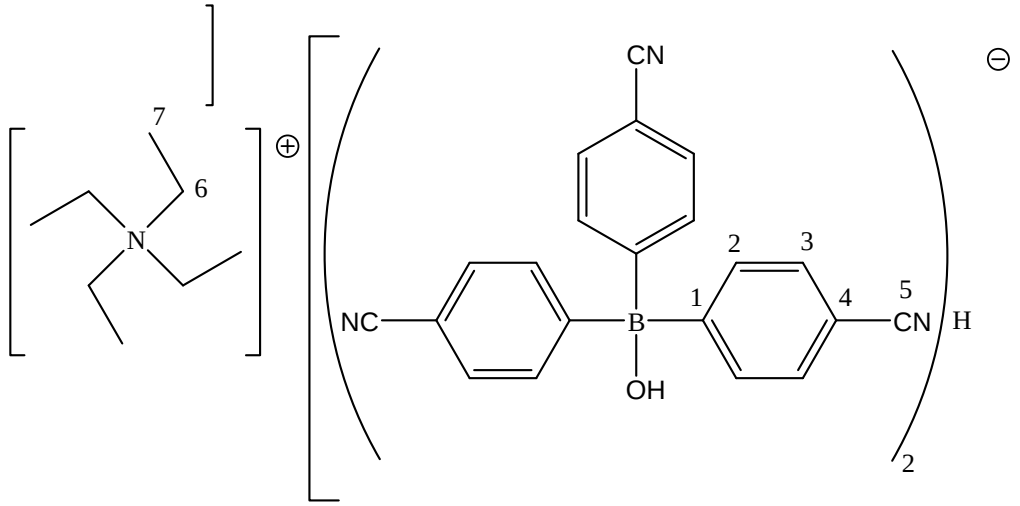
Hinweis: Das ^{13}C-Signal bei 171.8 ppm sticht kaum aus dem Untergrundrauschen heraus, so dass keine Aufspaltung des Signals bestimmbar ist.

IR (ATR-Messung, 32 Scans, ν in cm^{-1}): 3626 (w), 3418 (br), 3015 (w), 2233 (m), 1633 (w), 1588 (m), 1538 (w), 1489 (w), 1390 (m), 1179 (m), 1069 (w), 1019 (w), 960 (w), 918 (m), 808 (s), 754 (m), 705 (m), 646 (m), 556 (s)

Raman (70 mW, 785 nm, 3 Scans, 25 °C, ν in cm^{-1}): 2244 (10), 1591 (8), 1210 (2), 1179 (7), 1107 (2), 777 (4), 645 (3), 517 (1)

HRMS (ESI-TOF, MeOH/ 0.1 % HCOOH in H_2O 9:1) [berechnet für $[C_{21}H_{13}BN_3O]^-$ (gefunden)]: m/z = 334.1157 (334.1169)

4.3.5. [NEt$_4$][H{HO-B(C$_6$H$_4$-CN)$_3$}$_2$]



In einem 100-ml-Rundkolben werden 0.102 g (0.557 mmol, 1 eq.) Tetraethylammoniumchlorid-Monohydrat $NEt_4Cl \cdot H_2O$ in 20 ml THF suspendiert. Zu dieser Suspension wird unter Rühren eine Lösung von 0.190 g (0.557 mmol, 1 eq.) Li[HO-B(C_6H_4-$CN)_3$] in 20 ml THF portionsweise zugegeben, wodurch sich die Suspension fast vollständig auflöst. Durch 30-minütiges Erhitzen unter Rückfluss wird die Lösung klar, in der Kälte erfolgt jedoch wieder eine Trübung. Nach der Filtration bzw. Einengen des Filtrats und Trocknung im Hochvakuum erhält man als Rohprodukt einen Feststoff, der dreimal mit je 20 ml entionisiertem Wasser gewaschen wird, um noch vorhandenes LiCl abzutrennen. Noch Trocknung bei 100 °C im Hochvakuum erhält man das gewünschte Produkt als farblosen bis leicht gelblichen Feststoff.

Ausbeute: 0.15 g (0.32 mmol entsprechen 57.99%)

Hinweis: Aus der wässrigen Waschlösung fielen nach 3 Tagen farblose Kristalle der Zusammensetzung [NEt$_4$][H{HO-B(C_6H_4-$CN)_3$}$_2$] aus, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Elementaranalyse $C_{50}H_{47}B_2N_7O_2$ (799.58 g·mol^{-1}) [berechnet in % (gefunden)]: C 75.11 (73.61), H 5.92 (6.35), N 12.26 (11.79)

DSC: Smp. (onset) 228.7 °C, (peak) 229.9 °C

^{1}H-NMR (DMSO-d$_6$, 300.13 MHz, δ in ppm): 7. 46, 7.43, 7.40, 7.37 (AA´BB´-Muster, C_6H_4, 12 H), 3.20 (q, CH_2, 8 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 7.3 Hz), 2.18 (s), 1.36 (s, OH, 1 H), 1.15 (tt, CH_3, 12 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 7.3 Hz, $^3J_{H\text{-}N}$ = 1.8 Hz)

^{13}C-NMR (DMSO-d$_6$, 75.48 MHz, δ in ppm): 133.3 (s, C-3, 6 C), 129.2 (s, C-2, 6 C), 120.4 (s, C-4, 3 C), 105.3 (s, CN, 3 C), 51.4 (t, C-6, 4 C, $^1J_{C\text{-}N}$ = 3.0 Hz), 7.0 (s, C-7, 4 C)

^{11}B-NMR (DMSO-d_6, 96.29 MHz, δ in ppm): -1.58 (s, 1 B)

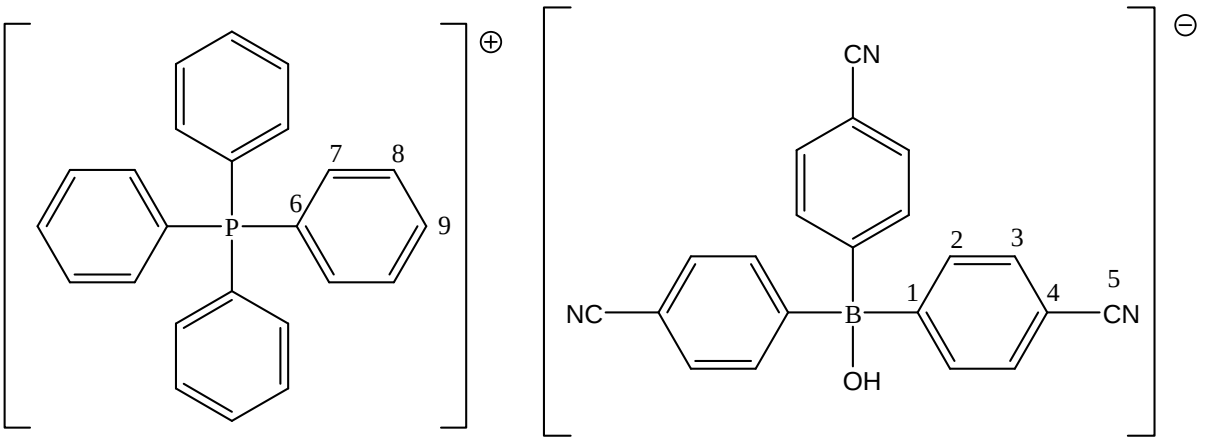
Hinweis: Das ^{13}C-Signal für C-1 ist nicht zu erkennen.

IR (ATR-Messung, 32 Scans, ν in cm^{-1}): 3395 (br), 3176 (w), 3063 (w), 3012 (w), 2959 (w), 2871 (w), 2217 (s), 2168 (w), 1937 (w), 1587 (m), 1538 (w), 1485 (m), 1461 (w), 1454 (w), 1440 (w), 1391 (m), 1366 (w), 1306 (w), 1260 (w), 1233 (w), 1204 (w), 1179 (m), 1100 (m), 1069 (m), 1018 (m), 1000 (m), 960 (w), 928 (m), 864 (w), 851 (w), 809 (s), 788 (s), 753 (m), 732 (m), 705 (m), 666 (m), 644 (m), 560 (s), 553 (s)

Raman (70 mW, 785 nm, 3 Scans, 25 °C, ν in cm^{-1}): 2221 (10), 1591 (6), 1208 (1), 1180 (4), 1117 (2), 875 (1), 815 (1), 773 (2), 675 (1), 645 (1), 503 (1), 423 (1)

4.3.6. Tetraphenylphosphonium-Hydroxytris(4-cyanophenyl)borat

[PPh_4][HO-B(C_6H_4-CN)$_3$]



In einem 100-ml-Rundkolben werden 0.077 g (0.21 mmol, 1 eq.) Tetraphenylphosphoniumchlorid PPh_4Cl in 18 ml THF suspendiert. Zu dieser Suspension wird unter Rühren eine Lösung von 0.088 g (0.26 mmol, 1.23 eq.) Li[HO-B(C_6H_4-CN)$_3$] in 19 ml THF portionsweise zugegeben, wodurch sich die Suspension vollständig auflöst. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum verdampft und 10 ml THF auf die farblose bis leicht gelbliche zähflüssige Substanz gegeben, wodurch eine Suspension entsteht, die filtriert wird, um nicht gelöstes LiCl abzutrennen. Nach Trocknung des Filtrates bei 100 °C im Hochvakuum erhält man einen farblosen Feststoff sehr geringer Dichte. Da die Elementaranalyse zunächst nicht stimmig ist, wird der Feststoff noch dreimal mit je 15 ml

entionisiertem Wasser gewaschen, was jedoch zu keiner Verbesserung der Übereinstimmung von berechneten und gefundenen Werte führte:

Ausbeute: 0.075 g (0.11 mmol entsprechen 53.02 %)

Elementaranalyse 1 $C_{45}H_{33}BN_3OP$ (673.55 g·mol^{-1}) [berechnet in % (gefunden)]: C 80.24 (62.82), H 4.94 (5.90), N 6.24(4.76)

Elementaranalyse 2 $C_{45}H_{33}BN_3OP$ (673.55 g·mol^{-1}) [berechnet in % (gefunden)]: C 80.24 (61.14), H 4.94 (5.82), N 6.24 (4.39)

DSC: Smp. (onset) 207.1 °C, (peak) 207.7 °C

^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300.13 MHz, δ in ppm): 7.96 (m, H(C-9), 4 H), 7.77 (m, H(C-8) + H(C-7), 16 H), 7.45, 7.42, 7.40, 7.37 (AA´BB´-Muster, C_6H_4, 12 H), 1.35 (s, OH, 1 H)

^{13}C-NMR (DMSO-d_6, 75.48 MHz, δ in ppm): 135.3 (d, C-9, 4 C, $^{4}J_{C\text{-}P}$ = 3.0 Hz), 134.5 (d, C-8, 8 C, $^{3}J_{C\text{-}P}$ = 10.4 Hz), 133.3 (s, C-3, 6 C), 130.4 (d, C-7, 8 C, $^{2}J_{C\text{-}P}$ = 12.9 Hz), 129.2 (s, C-2, 6 C), 120.5 (s, C-4, 3 C), 117.7 (d, C-6, 4 C, $^{1}J_{C\text{-}P}$ = 89.2 Hz), 105.4 (s, CN, 3 C)

^{11}B-NMR (DMSO-d_6, 96.29 MHz, δ in ppm): -1.70 (s, 1 B)

^{31}P-NMR (DMSO-d_6, 121.51 MHz, δ in ppm): 22.32 (s, 1 P)

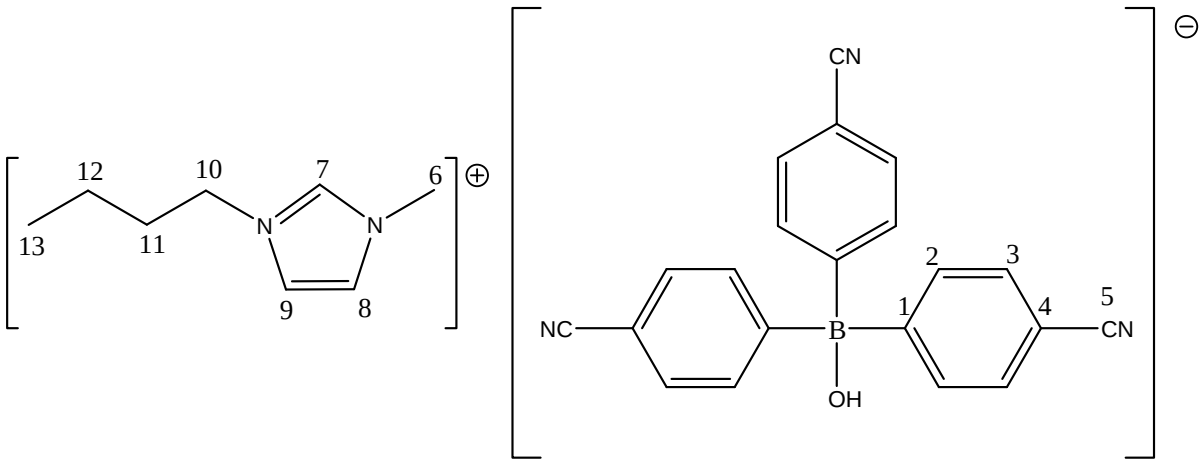
Hinweis: Das ^{13}C-Signal für C-1 ist nicht zu erkennen.

IR (ATR-Messung, 32 Scans, ν in cm^{-1}): 3391 (br), 2962 (w), 2217 (m), 1587 (w), 1485 (w), 1436 (m), 1389 (w), 1259 (m), 1179 (w), 1105 (s), 1017 (s), 865 (w), 796 (s), 753 (m), 722 (s), 688 (s), 560 (m)

Raman (70 mW, 785 nm, 3 Scans, 25 °C, ν in cm^{-1}): 2219 (10), 1589 (7), 1178 (6), 1098 (3), 1027 (2), 1000 (8), 772 (5)

4.3.7. 1-Butyl-3-methlimidazolium-Hydroxytris(4-cyanophenyl)borat

[BMIm][HO-B(C_6H_4-CN)$_3$]



In einem 50-ml-Rundkolben werden 0.100 g (0.574 mmol, 1 eq.) 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid (BMImCl) in 22 ml THF suspendiert. Zu dieser Suspension wird unter Rühren eine Lösung von 0.247 g (0.72 mmol, 1.26 eq.) Li[HO-B(C_6H_4-CN)$_3$] in 10 ml THF portionsweise zugegeben, wodurch sich die Suspension fast vollständig auflöst. Durch 30-minütiges Erhitzen unter Rückfluss löst sich die Suspension vollständig. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum verdampft und 15 ml THF zugegeben, wodurch eine Suspension entsteht, die filtriert wird, um nicht gelöstes LiCl abzutrennen. Nach Trocknung des Filtrats bei 100 °C im Hochvakuum erhält man eine farblose bis leicht gelbliche sehr zähflüssige Substanz. Durch Zugabe von 5 ml Diethylether als Schleppmittel und anschließender erneuter Trocknung bei 100 °C im Hochvakuum kann ein farbloser, an einigen Stellen leicht gelblicher Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 0.112 g (0.237 mmol entsprechen 41.29 %)

^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 250.13 MHz, δ in ppm): 9.23 (s, H(C-7), 1 H), 7.78 („t“, H(C-8), 1 H, *J* = 1.7 Hz), 7.71 („t“, H(C-9), 1 H, *J* = 1.7 Hz), 7.47, 7.44, 7.41, 7.38 (AA´BB´-Muster, C_6H_4, 12 H), 4.14 (t, CH_2(C-10), 2 H, $^{3}J_{H\text{-}H}$ = 7.2 Hz), 3.84 (s, CH_3(C-6), 3 H), 1.75 (m, CH_2(C-11), 2 H), 1.35 (s, OH, 1 H), 1.24 (m, CH_2(C-12), 2 H), 0.88 (t, CH_3(C-13), 3 H, $^{3}J_{H\text{-}H}$ = 7.3 Hz)

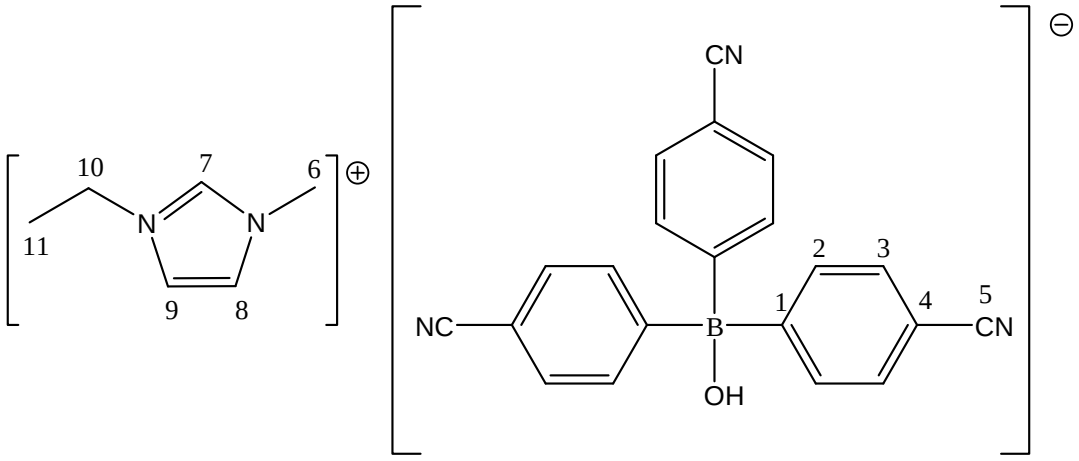
^{13}C-NMR (DMSO-d_6, 62.90 MHz, δ in ppm): 170.0 (C-1, 3 C), 136.6 (s, C-7, 1 C), 133.4 (s, C-3, 6 C), 129.2 (s, C-2, 6 C), 123.6 (s, C-8, 1 C), 122.2 (s, C-9, 1 C), 120.5 (s, C-4, 3 C), 105.4 (s, CN, 3 C), 48.4 (s, C-10, 1 C), 35.7 (s, C-6, 1 C), 31.3 (s, C-11, 1 C), 18.7 (s, C-12, 1 C), 13.2 (s, C-13, 1 C)

^{11}B-NMR (DMSO-d_6, 80.25 MHz, δ in ppm): -1.74 (s, 1 B)

Hinweis: Das ^{13}C-Signal bei 170.0 ppm sticht kaum aus dem Untergrundrauschen heraus, so dass keine Aufspaltung des Signals bestimmbar ist. Das Produkt zeigte einen sehr starken hygroskopischen Charakter, wodurch es bislang nicht möglich war, weitere sinnvolle analytische Methoden anzuwenden.

4.3.8. 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Hydroxytris(4-cyanophenyl)borat

[EMIm][HO-B(C_6H_4-CN)$_3$]



In einem 50-ml-Rundkolben werden 0.239 g (1.63 mmol, 1 eq.) 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid (EMImCl) und 0.694 g (2.03 mmol, 1.25 eq.) Li[HO-B(C_6H_4-CN)$_3$] in 18 ml THF suspendiert. Nach 30 min Erhitzen unter Rückfluss löst sich die Suspension fast vollständig. Nach Filtration und Trockenziehen des Filtrats im Hochvakuum erhält man einen farblosen, glasartigen Feststoff. Durch dreimalige Feststoffextraktion mit je 20 ml Dichlormethan und anschließender Trocknung zunächst bei 100 °C, dann bei 160 °C im Hochvakuum wird eine farblose, sehr zähflüssige Substanz erhalten.

Ausbeute: 0.312 g (0.700 mmol entsprechen 43.06 %)

^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300.13 MHz, δ in ppm): 9.11 (s, H(C-7), 1 H), 7.77 („t“, H(C-8), 1 H, *J* = 1.8 Hz), 7.68 („t“, H(C-9), 1 H, *J* = 1.8 Hz), 7.47, 7.44, 7.41, 7.38 (AA´BB´-Muster, C_6H_4, 12 H), 4.18 (q, CH_2(C-10), 2 H, $^3J_{H-H}$ = 7.3 Hz), 3.83 (s, CH_3(C-6), 3 H), 1.40 (t, CH_3(C-11), 3 C, $^3J_{H-H}$ = 7.3 Hz), 1.36 (s, OH, 1 H)

^{13}C-NMR (DMSO-d_6, 75.48 MHz, δ in ppm): 136.2 (s, C-7, 1 C), 133.3 (s, C-3, 6 C), 129.2 (s, C-2, 6 C), 123.5 (s, C-8, 1 C), 121.9 (s, C-9, 1 C), 120.4 (s, C-4, 3 C), 105.3 (s, CN, 3 C), 44.1 (s, C-10, 1 C), 35.7 (s, C-6, 1 C), 15.1 (s, C-11, 1 C)

^{11}B-NMR (DMSO-d_6, 96.29 MHz, δ in ppm): -1.65 (s, 1 B)

Hinweis: Das ^{13}C-Signal für C-1 ist nicht zu erkennen. Das Produkt zeigte einen sehr starken hygroskopischen Charakter, wodurch es bislang nicht möglich war, weitere sinnvolle analytische Methoden anzuwenden.

5. Anhang

5.1. Daten zur Einkristallröntgenstrukturanalytik

Verbindung	Li[HO-B(C_6H_4-CN)$_3$·0.5H_2O·0.89Et_2O
Formeleinheit	$C_{24.56}H_{22.90}BLiN_3O_{2.39}$
Rel. Molmasse [g·mol^{-1}]	416.07
Farbe	Farblos
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P-1
a [Å]	10.151(2)
b [Å]	10.902(2)
c [Å]	11.480(2)
α [°]	97.047(6)
β [°]	96.745(5)
γ [°]	101.579(5)
V [Å^3]	1221.9(2)
Z	2
$\rho_{ber.}$ [g cm^{-3}]	1.131
μ [mm^{-1}]	0.072
$\lambda_{MoK\alpha}$ [Å]	0.71073
T [K]	173(2)
Gemessene Reflexe	22217
Unabhängige Reflexe	5277
Reflexe mit I > 2σ(I)	2484
$R_{int.}$	0.1033
F(000)	437
*R*1 (R [$F^2 > 2\sigma(F^2)$])	0.0656
wR_2 (alle Daten)	0.1491
GooF	0.904
Zahl der freien Parameter	315

Tabelle 1: Daten zur Einkristallröntgenstrukturanalytik der Verbindung Li[HO-B(C_6H_4-CN)$_3$·0.5H_2O·0.89Et_2O.

Verbindung	$[NEt_4][H\{HO\text{-}B(C_6H_4\text{-}CN)_3\}_2]$
Formeleinheit	$C_{50}H_{47}B_2N_7O_2$
Rel. Molmasse [g·mol^{-1}]	799.57
Farbe	farblos
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C 2/c
a [Å]	18.119(2)
b [Å]	10.6986(5)
c [Å]	24.063(2)
α [°]	90.00
β [°]	108.709(2)
γ [°]	90.00
V [Å^3]	4418.2(4)
Z	4
$\rho_{ber.}$ [g cm^{-3}]	1.202
μ [mm^{-1}]	0.074
$\lambda_{MoK\alpha}$ [Å]	0.71073
T [K]	173(2)
Gemessene Reflexe	19602
Unabhängige Reflexe	5081
Reflexe mit I > 2σ(l)	2909
$R_{int.}$	0.0747
F(000)	1688
$R1$ (R [$F^2 > 2\sigma(F^2)$])	0.0563
wR_2 (alle Daten)	0.1340
GooF	0.958
Zahl der freien Parameter	302

Tabelle 2: Daten zur Einkristallröntgenstrukturanalytik der Verbindung $[NEt_4][H\{HO\text{-}B(C_6H_4\text{-}CN)_3\}_2]$.

5.2. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Molekülstruktur des $[B(C_6F_5)_4]^-$als Vertreter der Borat-Anionen. 3
Abbildung 2: Molekülstruktur des $[CB_{11}F_{12}]^-$ als Vertreter der Carborat-Anionen 4
Abbildung 3: Molekülstruktur des $[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$ als Vertreter der Alkyloxymetallate 5
Abbildung 4: Molekülstruktur des $[Sb(OTeF_5)_6]^-$ als Vertreter der Teflat-basierten Anionen. 6
Abbildung 5: Molekülstruktur des $[Sb_2F_{11}]^-$ als Vertreter der Addukt-Anionen. 7
Abbildung 6: Konzept zur Darstellung schwach koordinierender Lewis-Säure-Lewis-Base-Addukt-Anionen. 8
Abbildung 7: Molekülstruktur des dca_2b-Anions in K[dca_2b], des tcm_3b-Anions in [K(18-crown-6)][tcm_3b] und des tcb_4b-Anions in $[K(Et_2O)4][tcb_4b]$ 9
Abbildung 8: Um einen Platzhalter (*Spacer*) erweitertes Konzept zur Darstellung schwach koordinierender Lewis-Säure-Lewis-Base-Addukt-Anionen. 9
Abbildung 9: Schematische Darstellung der Fragmente $Al(O\text{-}C_6H_4\text{-}CN\cdot B(C_6F_5)_3)_3$ (links) und $Na[(F_5C_6)_3B\cdot O\text{-}C_6H_4\text{-}CN\cdot B(C_6F_5)_3]$ (rechts). 10
Abbildung 10: $[B(C_6H_4\text{-}CN\cdot B(C_6F_5)_3)_4]^-$ als Zielanion dieser Arbeit analog zur Darstellung des erweiterten Konzeptes für schwach koordinierende Lewis-Säure-Lewis-Base-Addukt-Anionen. 11
Abbildung 11: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $Li[HO\text{-}B(C_6H_4\text{-}CN)_3]$.. 21
Abbildung 12: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $Li[HO\text{-}B(C_6H_4\text{-}CN)_3]$ als Dimer. 22
Abbildung 13: Koordinationsumgebung des Li^+-Kations Li1 im $Li[HO\text{-}B(C_6H_4\text{-}CN)_3]$ als ORTEP-Darstellung 23
Abbildung 14: ORTEP-Darstellung der $Li[HO\text{-}B(C_6H_4\text{-}CN)_3]$-Schichtstruktur. 24
Abbildung 15: Darstellung der unterschiedlichen Kopplungskonstanten im AA´BB´-Spinsystem. 25
Abbildung 16: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $[[NEt_4][H\{HO\text{-}B(C_6H_4\text{-}CN)_3\}_2]$. 29
Abbildung 17: Elementarzelle des $[NEt_4][H\{HO\text{-}B(C_6H_4\text{-}CN)_3\}_2]$ in der ORTEP-Darstellung entlang der b-Achse (010).. 30

5.3. Gleichungsverzeichnis

Gleichung 1: Darstellungsmöglichkeit des Borates $[B(C_6F_5)_4]^-$. 3
Gleichung 2: Darstellungsmöglichkeit verschiedener Carborate aus Carboranen. 4
Gleichung 3: Darstellung des Aluminats $[Al(OC(Ph)(CF_3)_2)_4]^-$ 5
Gleichung 4: Darstellung des Teflats $[B(OTeF_5)_4]^-$ 6
Gleichung 5: Darstellung des $K[B(C_6H_4\text{-}CN)_4]$ durch Pd-katalysierte Cyanierung von $Li[B(C_6H_4\text{-}I)_4]$. 14
Gleichung 6: Darstellung des $Li[B(C_6H_4\text{-}CN)_4]$ durch Umsetzung von $Li[B(C_6H_4\text{-}I)_4]$ mit CuCN. 16
Gleichung 7: Darstellung des $I\text{-}C_6H_4\text{-}CN$. 17
Gleichung 8: Darstellung des $[NEt_4][H\{HO\text{-}B(C_6H_4\text{-}CN)_3\}_2]$. 28
Gleichung 9: Darstellung des $[PPh_4][HO\text{-}B(C_6H_4\text{-}CN)_3]$. 32
Gleichung 10: Darstellung des [BMIm][HO-$B(C_6H_4$-$CN)_3$]. 34
Gleichung 11: Darstellung des [EMIm][HO-$B(C_6H_4$-$CN)_3$]. 35
Gleichung 12: Darstellung des $Ag[HO\text{-}B(C_6H_4\text{-}CN)_3]$ 37

5.4. Schemataverzeichnis

Schema 1: Darstellung des $Li[B(C_6H_4\text{-}I)_4]$. 12
Schema 2: Postulierter Reaktionsmechanismus der allgemeinen Palladium-katalysierten Cyanierung von Arylhalogeniden. (Grafik aus Referenz [51].) 15
Schema 3: Darstellung des $Li[B(C_6H_4\text{-}CN)_4]$ durch Umsetzung von para-lithiiertem Benzonitril mit BF_3-Etherat. 18
Schema 4: Darstellung des $Li[HO\text{-}B(C_6H_4\text{-}CN)_3]$ durch Umsetzung von para-lithiiertem Benzonitril mit BCl_3. 20
Schema 5: Möglicher Mechanismus der Bildung des $Li[HO\text{-}B(C_6H_4\text{-}CN)_3]$. 26

5.5. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Daten zur Einkristallröntgenstrukturanalytik der Verbindung $Li[HO\text{-}B(C_6H_4\text{-}CN)_3\cdot 0.5H_2O\cdot 0.89Et_2O$. 52
Tabelle 2: Daten zur Einkristallröntgenstrukturanalytik der Verbindung $[NEt_4][H\{HO\text{-}B(C_6H_4\text{-}CN)_3\}_2]$ 53

5.6. Literaturverzeichnis

[1] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066.

[2] W. Beck, K. H. Sünkel, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1405.

[3] a) C. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 133.
b) S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927.

[4] E. Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391.

[5] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in synthesis*, Wiley-VCH: **2003.**

[6] H. Shobukawa, H. Tokuda, A. B. H. Susan, M. Watanabe, *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 3872.

[7] H. Shobukawa, H. Tokuda, S.-I. Tabata, M. Watanabe, *Electrochim. Acta* **2004**, *50*, 305.

[8] S. Seki, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, Y. Ohno, A. Usami, Y. Mita, M. Watanabe, N. Terada, *Chem. Commun.* **2006**, *544.*

[9] a) K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1025.
b) M. Bochmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1181.

[10] a) A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 245.
b) H. J. Frohn, N. Y. Adonin, V. V. Bardin, V. F. Starichenko, *J. Fluorine Chem.* **2002**, *117*, 115.
c) V. V. Bardin, S. G. Idemskaya, H. J. Frohn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 883.

[11] J. H. Golden, P. F. Mutolo, E. B. Lobrovski, F. J. DiSalvo, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5374.

[12] W. H. Knoth, E. L. Muetterties, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, *20*, 66.

[13] W. H. Knoth, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 1274.

[14] Z. Xie, C.-W. Tsang, E. Tung-Po Sze, Q. Yang, D. T. W. Chan, T. C. W. Mak, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6444.

[15] Z. Xie, C.-W. Tsang, F. Xue, T. C. W. Mak, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *577*, 197.

[16] C.-W. Tsang, Q. Yang, E. Tung-Po Sze, T. C. W. Mak, D. T. W. Chan, Z. Xie, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5851.

[17] S.M. Ivanova, S.V. Ivanov, S.M. Miller, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3756.

[18] S. V. Ivanov, J. J. Rockwell, O. G. Polyakov, C. M. Gaudinski, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4224.

[19] D. Stasko, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1148.

[20] C. A. Reed, K.-C. Kim, R. D. Bolskar, L. J. Mueller, *Science* **2000**, *289*, 101.

[21] K.-C. Kim, C. A. Reed, G. S. Long, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7662.

[22] C. A. Reed, K.-C. Kim, E. S. Stoyanov, D. Stasko, F. S. Tham, L. J. Mueller, P. D.W. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1796.

[23] T. J. Barbarich, S. T. Handy, S. M. Miller, O. P. Anderson, P. A. Grieco, S. H. Strauss, *Organometallics* **1996**, *15 (18)*, 3776.

[24] I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 490.

[25] a) I. Krossing, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4603.
b) I. Krossing, L. van Wüllen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 700.

[26] A. Adolf, M. Gonsior, I. Krossing, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7111.

[27] T. S. Cameron, A. Decken, I. Dionne, Min Fang, I. Krossing, J. Passmore, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3386.

[28] I. Krossing, A. Reisinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5725.

[29] a) Y. Sun, M. V. Metz, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **2000**, *19*, 1625.
b) M. V. Metz, Y. Sun, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **2002**, *21*, 3691.

[30] D. M. Van Seggen, P. K. Hurtburt, M. D. Noirot, O. P. Anderson, S.H. Strauss, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1423.

[31] H. P. A. Mercier, J. C. P. Sanders, G. T. Schrobilgen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2921.

[32] D. M. Van Seggen, P. K. Hurlburt, O. P. Anderson, S.H. Strauss, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3453.

[33] T. S. Cameron, I. Krossing, J. Passmore, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2001.

[34] K. Moock, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *561*, 132.

[35] P. K. Hurlburt, J. J. Rack, J. S. Luck, S. F. Dec, J. D. Webb, O. P. Anderson, S.H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10003.

[36] M. Gerken, P. Kolb, A. Wegner, H. P. A. Mercier, H. Borrmann, D. A. Dixon, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2813.

[37] W. J. Casteel, Jr., P. Kolb, N. LeBlond, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 929.

[38] a) S. Brownstein, *Can. J. Chem.* **1969**, *47*, 605.
b) K. O. Christe, W. Maya, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1253.
c) P. A. W. Dean, R. J. Gillespie, R. Hume, *J. Chem. Soc. D* **1969**, 990.

[39] a) R. Minkwitz, F. Neikes, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5960.

b) K. O. Christe, X. Zhang, R. Bau, J. Hegge, G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. A. Sheehy, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 481.

[40] a) I. Bernhardi, T. Drews, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2370; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2232.

b) R. Faggiani, D. K. Kennepohl, C. J. L. Lock, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 563.

c) T. Drews, W. Koch, K. Seppelt, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4379.

[41] T. Drews, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 264; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*. **1997**, *36*, 273.

[42] a) S. J. Lancaster, D. A. Walker, S. Beck, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *Chem. Commun.* **1999**, 1533.

b) J. Zhou, S. J. Lancaster, D. A. Walker, S. Beck, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 223.

[43] S. J. Lancaster, A. Rodriguez, A. Lara-Sanchez, M. D. Hannant, D. A. Walker, D. H. Hughes, M. Bochmann, *Organometallics* **2002**, *21*, 451.

[44] D. Vagedes, G. Erker, R. Fröhlich, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *641*, 148.

[45] R. E. LaPointe, G. R. Roof, K. A. Abboud, J. Klosin, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9560.

[46] A. Bernsdorf, H. Brand, R. Hellmann, M. Köckerling, A. Schulz, A. Villinger, K. Voss, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8958.

[47] H. G. Grimm, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1925**, *31*, 474.

[48] K. Voss, *Dissertation*, Universität Rostock, **2010.**

[49] M. Karsch, *Diplomarbeit*, Universität Rostock, **2010**.

[50] N. Malek, T. Maris, M. Simard, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *127*, 5910.

[51] M. Sundermeier, A. Zapf, M. Beller, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1700.

[52] B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.***, 1990**, *112*, 1546.

[53] M. R. Stillings, A. P. Welbourn, D. S. Walter, *J. Med. Chem.*, **1986**, *29*, 2280.

[54] R. Singh, G. Just, *Synth. Comm*. **1988**, *18 (12)*, 1327.

[55] D. W. Beistel, W. D. Edwards, *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 2023.

[56] F.-Q. Liu, T. D. Tilley, *Inorg. Chem.* **1997,** *36*, 5090.

[57] R. Duchateau, R. A. van Santen, G. P. A. Yap, *Organometallics*, **2000**, *19*, 809.

[58] C. Janiak, L. Braun, T. G. Scharmann, F. Girgsdies, *Acta Cryst. C* **1998**, *54*, 1722.

[59] C. Lorber, R. Choukroun, L. Vendier, *Organometallics* **2008,** *27*, 5017.

[60] A. Di Saverio, F. Focante, I. Camurati, L. Resconi, T. Beringhelli, G. DÁlfonso, D. Donghi, D. Maggioni, P. Mercandelli, A. Sironi, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5030.

[61] G. M. Sheldrick: SHELXS-97: Program for the Solution of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany **1997**.

[62] G. M. Sheldrick: SHELXL-97: Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany **1997**.

[63] G. M. Sheldrick: SADABS. Version 2. University of Göttingen, Germany **2004**.