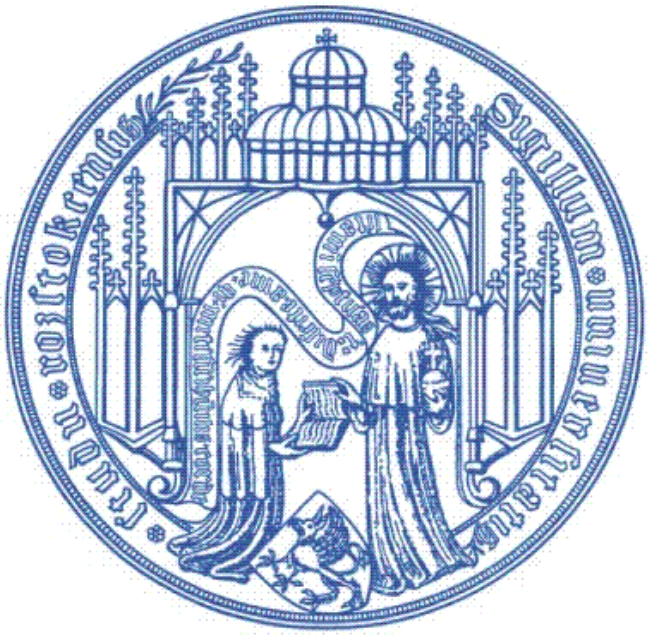


Darstellung und Charakterisierung neuer Tetracyanopyrrolid-Verbindungen

Diplomarbeit aus dem Fachbereich
Anorganische Chemie

von

cand. chem. Thomas Jantz
geboren am 03.01.1986
in Waren (Müritz)

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

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

Erklärung

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

Thomas Jantz

Rostock, den 01.08.2012

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. Axel Schulz für die interessante Themenstellung, die Bereitstellung eines Arbeitsplatzes, sowie für die Betreuung, Unterstützung und das in mich gesetzte Vertrauen bedanken.

Des Weiteren danke ich Dr. Jörg Harloff für die intensivere Betreuung, die anregenden wissenschaftlichen Gespräche, sowie für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Für die Einarbeitung in das Themengebiet möchte ich herzlich Dr. Martin Becker danken.

Allgemein gilt mein Dank allen Mitarbeitern des Arbeitskreises Schulz für die freundliche Aufnahme und die Hilfsbereitschaft.

Besonders bedanken möchte ich mich speziell bei Markus Karsch, Sebastian Lorenz und Christian Godemann für die Hilfe im Laboralltag und die vielen interessanten Gespräche.

Bei Herrn Dr. Alexander Villinger, Herrn Christian Hering und Frau Isabel Schicht bedanke ich mich herzlich für die Messung, Lösung und Verfeinerung der Röntgenkristallstrukturen.

Mein Dank gilt Herrn Martin Ruhmann und Herrn Dr. Ronald Wustrack für die Raman-Messungen.

Für das Anfertigen zahlreicher IR-, DSC- und NMR-Spektren, sowie Elementaranalysen bedanke ich mich bei Frau Weihs, Herrn Dr. Michalik, Frau Goronzi und Frau Pries.

Abschließend möchte ich meinen Kommilitonen, meinen Freunden, sowie meiner Familie danken, die mich sowohl finanziell als auch seelisch und moralisch während des gesamten Studiums unterstützt hat.

Meiner Familie

Inhaltsverzeichnis

1. Aufgabenstellung 1

2. Allgemeiner Teil 2

2.1 Abkürzungen 2

2.2 Maßeinheiten 3

3. Einleitung 4

4. Ergebnisse und Diskussion 8

4.1 Synthese des Tetracyano-1,4-dithiins 8

4.1.1 Darstellung des Natriumcyanodithioformiats als DMF-Addukt 8

4.1.2 Darstellung des *cis*-Natrium-1,2-dicyanoethen-1,2-dithiolats 11

4.1.3 Darstellung des Natrium-*trans*-*trans*-bis-(2-mercapto-1,2-dicyanovinyl)-disulfids 11

4.1.4 Darstellung des Tetracyano-1,4-dithiins 13

4.2 Darstellung von Tetracyanopyrrolid-Verbindungen 18

4.2.1 Darstellung des Tetramethylammonium-tetracyanopyrrolids 18

4.2.2 Darstellung des Natrium-tetracyanopyrrolids 22

4.2.3 Darstellung des Tetracyanopyrrols 26

4.2.4 Darstellung des 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-tetracyanopyrrolids 30

4.2.5 Darstellung des 1-*n*-Butyl-3-methy-imidazolium-tetracyanopyrrolids 32

4.2.6 Darstellung des Tetraphenylphosphonium-tetracyanopyrrolids 33

4.3 Darstellung von Tetracyanopyrrolen 35

4.3.1 Darstellung des *N*-Methyltetracyanopyrrols 35

4.3.2 Versuch der Darstellung des *N*-*n*-Butyltetracyanopyrrols 37

4.3.3 Versuch der Darstellung des Pentacyanopyrrols 38

4.3.4 Darstellung des Bistetracyanopyrrols 39

4.3.5 Versuch der Darstellung eines Azatetracyanopyrrols 40

4.4 Zusammenfassung 41

5. Experimenteller Teil 42
5.1 Allgemeines 42
5.2 Analysenmethoden 42
5.3 Synthesevorschriften und Analytikdaten 43
5.3.1 Darstellung des Natriumcyanodithioformiats als DMF-Addukt 43
5.3.2 Darstellung des *cis*-Natrium-1,2-dicyanoethen-1,2-dithiolats 44
5.3.3 Darstellung des Natrium-*trans*-*trans*-bis-(2-mercapto-1,2-dicyanovinyl)-disulfids 45
5.3.4 Darstellung des Tetracyano-1,4-dithiins 45
5.3.5 Darstellung des Tetramethylammonium-tetracyanopyrrolids 46
5.3.6 Darstellung des Natriumtetracyanopyrrolids 47
5.3.7 Darstellung des Tetracyanopyrrols 48
5.3.8 Darstellung des 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-tetracyanopyrrolids 48
5.3.9 Darstellung des 1-*n*-Butyl-3-methyl-imidazolium-tetracyanopyrrolids 49
5.3.10 Darstellung des Tetraphenylphosphonium-tetracyanopyrrolids 50
5.3.11 Darstellung des *N*-Methylpyrrols 50
5.3.12 Darstellung des Bistetracyanopyrrols 51
6. Anhang 52
6.1 Strukturdaten der Vorstufen einschließlich des Dithiins 52
6.2 Strukturdaten der Tetracyanopyrrolid-Verbindungen 57
7. Verzeichnisse 68
7.1 Schemataverzeichnisse 68
7.2 Abbildungsverzeichnis 69
7.3 Tabellenverzeichnis 70
7.4 Literaturverzeichnis 71

1. Aufgabenstellung

Ziel dieser Diplomarbeit war es neue Tetracyanopyrrolid-Verbindungen darzustellen und vollständig zu charakterisieren. Zum einen sollten Salze mit einem Tetracyanopyrrolid-Anion synthetisiert werden, zum anderen auch neutrale Verbindungen, die allgemein als Tetracyanopyrrole bezeichnet werden können.

2. Allgemeiner Teil

2.1 Abkürzungen

ATR	*attenuated total reflecttion*	m	medium [IR]
ber.	berechnet	Me	Methyl
BMIm	1-*n*-Butyl-3-methyl-imidazolium	ν	Wellenzahl
bzw.	beziehungsweise	NMR	*nuclear magnetic resonance*
ca.	*circa*	Ph	Phenyl
CDF	Cyanodithioformiat	qn	Quintett [NMR]
δ	chemische Verschiebung	Raman	Raman-Spektroskopie
d	Dublett [NMR]	s	*sharp* [IR]
DMF	*N*,*N*-Dimethylformamid	s	Singulett [NMR]
DMSO	Dimethylsulfoxid	Smp.	Schmelzpunkt
DSC	*differencial scanning calorimetry*	t	Triplett [NMR]
EI	*electron impact*	TCP	Tetracyanopyrrolid
EMIm	1-Ethyl-3-methyl-imidazolium	T_{dec}	Zersetzungstemperatur
ESI	Elektrospray-Ionisation	THF	Tetrahydrofuran
gef.	gefunden	v:v	Volumenverhältnis
HRMS	*high resolution mass spectrometry*	vs	*very sharp* [IR]
IL	*ionic liquid*	vw	*very weak* [IR]
IR	Infrarot-Spektroskopie	w	*weak* [IR]
J	Kopplungskonstante	WCA	*weakly coordinating anion*

2.2 Maßeinheiten

Å	Ångström	MHz	Megahertz
cm^{-1}	reziproke Zentimeter	ml	Milliliter
°C	Grad Celsius	mmol	Millimol
g	Gramm	mol	Mol
$g \cdot mol^{-1}$	Gramm pro Mol	mol%	Molprozent
Hz	Hertz	mW	Milliwatt
K	Kelvin	p m	*parts per million*
l	Liter	s	Sekunde [Raman]

3. Einleitung

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese von Tetracyanopyrrolid-Verbindungen, die, wie der Name sagt, aus vier Cyano-Gruppen bestehen, die sich an einem Pyrrol befinden. Ein Pyrrol ist ein stickstoffhaltiger Fünfring. Der Name Pyrrol ist vom griechischen Wort pyrros ableitet, welches feuerrot bedeutet, da der Dampf des bei Raumtemperatur flüssigen Pyrrols einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan rot färbt.

Die Ausgangssubstanzen, die für die Synthese der Tetracyanopyrrolide benötigt werden, sind Natriumcyanid (NaCN), Natriumazid (NaN_3) und Schwefelkohlenstoff (CS_2). Sowohl bei NaN_3 als auch bei NaCN handelt es sich jeweils um Pseudohalogen-Verbindungen. Pseudohalogene sind Verbindungen die keine Halogene sind, aber sich wie Halogene verhalten bzw. spezifische Eigenschaften haben, die Halogene auch besitzen. In den Lehrbüchern der anorganischen Chemie werden Pseudo- bzw. Paraelemente besprochen.[1]

	Halogene (X)	Pseudohalogene (Y)
einprotonige Säuren	H—X	H—Y
Dimerisierung	X—X	Y—Y
Inter(pseudo)halogene	X—X'	Y—Y'
Tripnictogene	PnX_3	PnY_3
	Pn = N, P	
schwerlösliche Salze	MX, $M'X_2$	MY, $M'Y_2$
	M = Ag, Hg; M' = Pb(II)	
Halogen-Pseudohalgen-Verbindungen	XY	
Disproportionierung	$X_2 + 2\ OH^- \longrightarrow X^- + OX^- + H_2O$	
bzw.	$Y_2 + 2\ OH^- \longrightarrow Y^- + OY^- + H_2O$	
	X, X' = Cl, Br, I	Y, Y' = CN, N_3

Schema 1: Die wichtigsten Halogen- und Pseudohalogen-Verbindungen im Vergleich.

Die Grafik zeigt an Hand von Cyanid (CN^-) und Azid (N_3^-) typische Eigenschaften. Es geht dabei sowohl um typische Reaktionen als auch um typische Verbindungen von Pseudohalogenen. Einige weitere bekannte Pseudohalogensäuren sind die Isocyansäure

(HNCO), die Cyansäure (HOCN), die Knallsäure (HCNO), so wie die Thiocyansäure (HSCN) und die Isothiocyansäure (HNCS). In deprotonierter Form liegen sie als die bekannten Pseudohalogenide vor, wie Cyanat (OCN^-), Isocyanat (NCO^-), Thiocyanat (SCN^-) (auch Rhodanid genannt), Isothiocyanat (NCS^-), Fulminat (CNO^-), die einfach negativ geladen sind. Aber auch Selenocyanat ($SeCN^-$) oder Tellurocyanat ($TeCN^-$) gehören zu bekannten Pseudohalogeniden. Bei diesen Beispielen wird schon ein Trend deutlich, wie sich solche Systeme erweitern lassen. Im Fall vom Cyanid wurde daraus ein Cyanat durch die Addition eines Chalkogens. Dabei wurde dieses variiert vom Sauerstoff bis zum Tellur. In ähnlicher Weise ist es möglich neue Pseudohalogenide herzustellen und das Konzept von Pseudohalogenen zu erweitern.[2,3,4]

Eine Erweiterung des Konzepts von Pseudohalogenen meint Verbindungen, die ebenfalls einfach negativ geladene Ionen bilden und die im Schema 1 dargestellten Eigenschaften erfüllen. Es handelt sich dabei um Moleküle, die nicht mehr linear sondern planar sind. Ein wichtiges Beispiele für Pseudohalogenide ist das $[CS_2N_3]^-$-Ion.[5,6,7] Zwei Beispiele für planare Pseudohalogenide sind das Dicyanamid ($[N(CN)_2]^-$) und das Tricyanmethanid ($[C(CN)_3]^-$).[8,9] Bei den zuletzt erwähnten Verbindungen handelt es sich um binäre CN-Verbindungen, zu denen auch das Tetracyanopyrrolid-Ion (TCP^-) gehört.[10,11] Im Vergleich zu ihren wasserstoffhaltigen analogen Verbindungen (Amid, Methanid, Pyrrolid) erweisen sie sich im Bezug auf die Acidität und die Basizität gegenteilig. Während der pK_B-Wert für das Pyrollid beispielsweise bei –3.51 liegt und der pK_S-Wert des Pyrrols bei 17.51,[12] zeigt das Tetracyanopyrrolid lediglich eine Basizität von $pK_B = 11.29$ und das HTCP eine Acidität von $pK_S = 2.71$.[13] Die starke Delokalisierung der negativen Ladung über die CN-Gruppen bewirkt die hohe Acidität und die geringe Basizität.

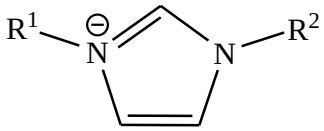
Das Tetracyanopyrrolid-Ion ist nicht nur ein Pseudohalogenid, sondern auf Grund der geringen Basizität und der damit verbundenen guten Verteilung der negativen Ladung ist es ein schwach koordinierendes Anion (WCA – weakly coordinating anion). Typische Vertreter schwach koordinierender Anion sind einfach geladene Komplex-Anionen wie $[BF_4]^-$, $[AlX_4]^-$ (X = Cl, Br, I), $[PnF_6]^-$ (Pn = P, As, Sb), $[XSO_3]^-$ (X = F, CF_3) oder auch $[ClO_4]^-$.[14,15,16,17,18] Die Halogene können natürlich auch gegen Pseudohalogene ausgetauscht werden und man erhält zum Beispiel $[B(CN)_4]^-$ oder auch $[P(N_3)_6]^-$.[19,20] Pseudohalogene haben den Vorteil, dass sie etwas größer sind und die negative Ladung besser delokalisiert werden kann. Mit der Bildung von Lewis-Säure-Base-Addukten können die Anionen (Lewis-Basen) stark durch die an sie gebundenen Lewis-Säuren vergrößert werden und damit das Konzept zur

Synthese von WCAs erweitert werden. Mit der Erweiterung des Konzeptes haben sich in unserem Arbeitskreis Markus Karsch[21] und Sebastian Lorenz[22] in ihren Diplomarbeiten und Karsten Voß in seiner Promotion[23] beschäftigt.

Die Kombination von WCAs mit schwach koordinierenden Kationen führt zur Bildung Ionischer Flüssigkeiten (IL – ionic liquid). Diese sind Salzschmelzen mit einem Schmelzpunkt, der unter 100 °C liegt. Liegt der Schmelzpunkt bereits bei Temperaturen größer als 25 °C, spricht man von so genannten Raumtemperatur Ionischen Flüssigkeiten (RTIL – room temperatur ionic liquid).

Paul Walden stellte 1914 die erste RTIL her, das Ehtylammoniumnitrat, welches einen Schmelzpunkt von 12 °C hat.[24] Ein Durchbruch gelang der Arbeitsgruppe um Wilkes 1992, denen die Synthese von hydrolysestabilen RTILs gelang.[25]

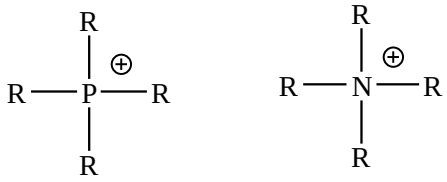
Gerade die Imidazolium-Ionen sind geeignete Ionen zum Aufbau von ILs, da sie die positive Ladung durch den aromatischen Ring gut stabilisiert werden kann. Die Asymmetrie und damit die Entropie kann gesteuert werden, in dem die Alkylreste (R^1, R^2) variiert werden können.



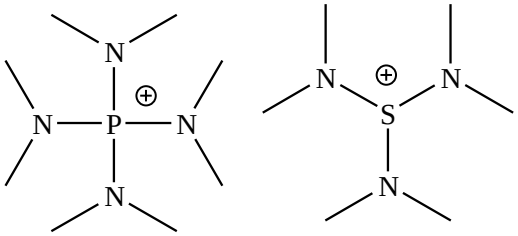
Schema 2: Darstellung des Imidazolium-Ions mit den Alkylresten R^1 und R^2.

Die gebräuchlichsten Imidazolium-Ionen sind als EMIm (1-Ethyl-3-methyl-imidazolium) oder BMIm (1-*n*-Butyl-3-methyl-imidazolium) abgekürzt. Durch die unterschiedlichen Alkylgruppen besitzen die Imidazolium-Ionen Asymmetrie, die den Schmelzpunkt von ILs stark verringern kann. Die ersten Imidazolium-Ionen wurden von Goldschmidt und Wallach hergestellt.[26,27]

Ammonium-, Sulfonium und Phosphonium-Ionen eignen sich auch hervorragend als schwach koordinierende Kationen, da die positive Ladung über eine großen Fläche delokalisiert ist und diese Kationen chemisch äußerst robust sind. Die ersten Tetraalkylphosphonium-Verbindungen sind schon seit 1871 bekannt und wurden von Hofmann synthetisiert.[28]



R = Me, Et, *i*-Pr, *n*-Bu, Ph



Schema 3: Schematische Darstellung von Tetraalkyphosphonium-, Tetraalkyammonium-, Tetraaminophosphonium- und Triaminosulfonium-Ionen.

Seit der intensiven Erforschung Ionischer Flüssigkeiten (Wilkes, 1992) stieß man auf viele wertvolle Eigenschaften außer der hohen Polarität. Sie besitzen einen sehr geringen, kaum messbaren Dampfdruck, der für Flüssigkeiten in permanent geführten Prozessen von großem Vorteil ist. Es tritt bei ILs kaum Kavitation auf. Unter dem Phänomen der Kavitation versteht man die Bildung und Auflösung (Implosion) von dampfgefüllten Hohlräumen (Dampfblasen). Eine häufige Ursache von Kavitation ist die schnelle Bewegung von Objekten in Flüssigkeiten, wie zum Beispiel mechanische Rührwerke in großen Reaktionskesseln.

Daher können ILs gut als Schmierstoffe, Lösemittel und Elektrolyte für Solar- und Brennstoffzellen angewendet werden.[29,30,31,32,33,34,35]

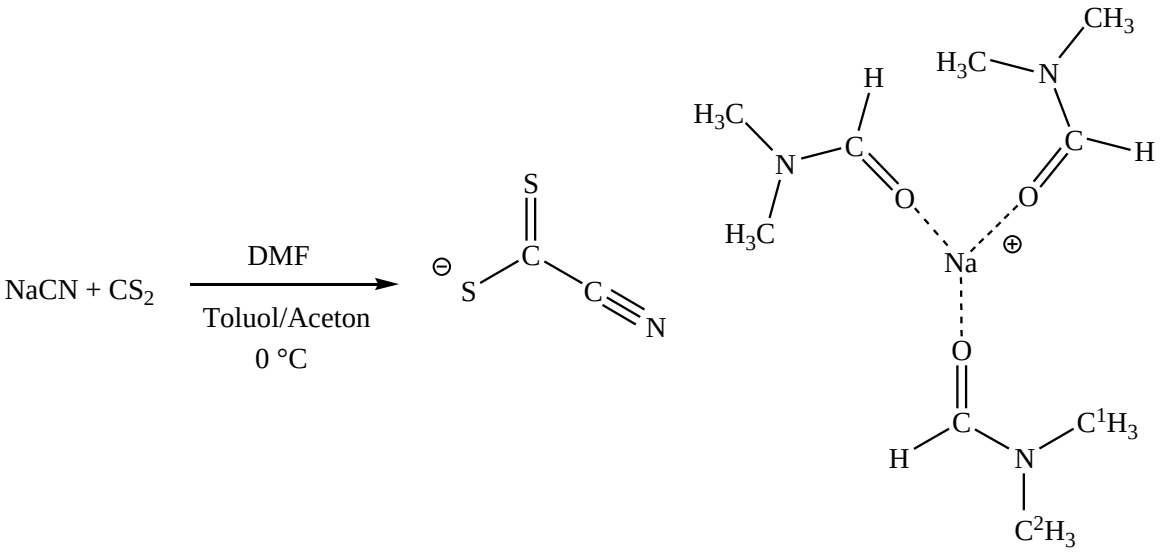
4. Ergebnisse und Diskussion

Das Ziel der Diplomarbeit war die Synthese und Charakterisierung neuer Tetracyanopyrrolidverbindungen. Grundlage dafür waren die Untersuchungen von Martin Becker im Rahmen seiner Promotion.[36] Er nutzte dabei eine von Simmons und Webster[10,11] entwickelte Syntheseroute, die sich wiederum auf Arbeiten von Bähr und Schleitzer stützen.[37] Weder für die Verbindungen von Bähr und Schleitzer, noch die Verbindungen von Simmons und Webster wurden bisher Kristallstrukturen veröffentlicht. Im Rahmen dieser Diplomarbeit sollte eine Bestätigung der Verbindungen durch Charakterisieren mittels Röntgen-Kristall-Strukturanalytik erfolgen und neue Tetracyanopyrrolid-Verbindungen synthetisiert und charakterisiert werden.

4.1 Synthese des Tetracyano-1,4-dithiins

4.1.1 Darstellung des Natriumcyanodithioformiats als DMF-Addukt

Zunächst wird eine Cyano-Gruppe mit einem Kohlenstoff-Atom verknüpft. Bähr und Schleitzer entdeckten diese Reaktion, indem sie eine Suspension von Natriumcyanid (NaCN) in DMF tropfenweise mit Schwefelkohlenstoff (CS_2) bei 0 °C versetzten.[37] Dabei entsteht das Natriumcyanodithioformiat (NaCDF).



Schema 4: Darstellung des Natriumcyanodithioformiats (NaCDF) als DMF-Triaddukt aus NaCN und CS_2 bei 0 °C in DMF, Toluol und Aceton.

Nach dem das CS_2 vollständig zugegeben ist, wird das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur gerührt, bis die gesamte Mischung fest wird. Da diese Reaktion nicht vollständig abläuft, gilt es, das überschüssige NaCN zu entfernen, was durch Umkristallisieren gelingt. Das Reaktionsgemisch wird auf 70 °C erhitzt und heiß in einen eisgekühlten Kolben filtriert. Überschüssiges NaCN wird dabei herausgefiltert und das Produkt kristallisiert vollständig über Nacht bei 4 °C. Von den entstandenen Kristallen wurde eine Kristallstrukturanalyse angefertigt.

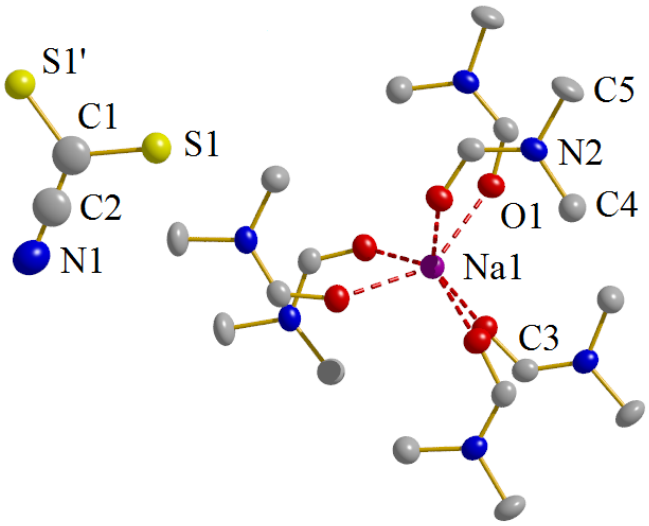


Abbildung 1: Ball-and-Stick-Darstellung des NaCDF. Die H-Atome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Strukturdaten siehe 6.1.

Das Natrium-Ion ist oktaedrisch von sechs DMF-Molekülen über das Sauerstoff-Atom koordiniert. Die freien Elektronenpaare des Sauerstoff-Atoms koordinieren zwei Natrium-Ionen (gestrichelte rote Linien in Abbildung 1). Der Na1–O1-Abstand beträgt 2.41 Å und ist vergleichbar mit dem von Karsten Voß ermittelten Wert (2.44 Å).[23] Entlang der vier kurzen parallelen Kanten der Elementarzelle bilden sich Natrium-DMF-Ketten, die keine Wechselwirkungen mit dem Anion zeigen.

Zwei Cyanodithioformiat-Ionen liegen im Zentrum der Elementarzelle. Die Summe der drei Winkel (S1‘–C1–S1, S1‘–C1–C2, S1–C1–C2) um das C1-Atom beträgt 360° und der Winkel (N1–C2–C1) mit 178.7° zeigen, dass das Anion planar ist. Der C2–N1-Abstand beträgt 1.151(13) Å und stimmt mit der Summe der Kovalenzradien[38] einer C≡N-Dreifachbindung (1.15 Å) überein. Der C1–S1-Abstand (genau wie der C1–S1‘-Abstand) beträgt 1.80 Å und ist nur minimal kleiner als die Summe der Kovalenzradien einer C-S-Einfachbindung (1.81 Å). Daraus folgt, dass die negative Ladung über beide CS-Bindungen delokalisiert ist. Der C1–C2-Abstand beträgt 1.166 Å und ist damit kleiner als die Summe der Kovalenzradien einer C≡C-Dreifachbindung (1.20 Å). Eine starke Fehlordnung des Anions ist der Grund für diesen sehr kurzen CC-Abstand. Die Kristalle sind gelb und die Substanz kristallisiert in der Raumgruppe *P*-62*c* im hexagonalen Kristallsystem.

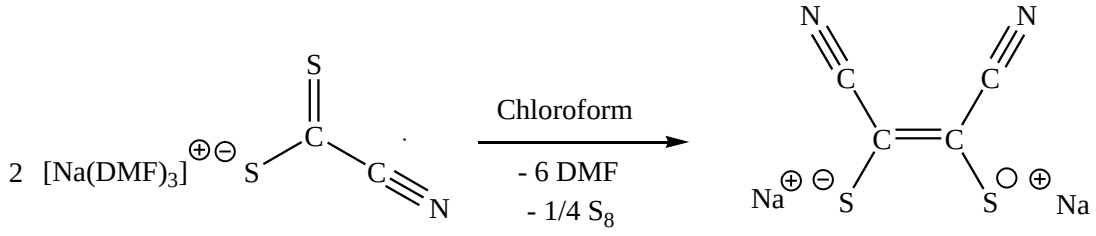
Die stärkste Bande im IR-Spektrum ist bei 1650 cm^{-1} zu finden und deutet auf eine etwas verschobene C=O-Bande hin, die bei 1700 cm^{-1} liegen sollte. Sie ist stark ausgeprägt, da DMF verhältnismäßig hochkonzentriert ist. Eine schwächere Bande bei 2186 cm^{-1} weist auf die C≡N-Bindung hin, da die charakteristischen Banden im Bereich von 2200 cm^{-1} bis 2260cm liegen.

Untermauert wird das Vorhandensein der C≡N-Gruppe durch ein Signal bei 119.8 ppm im ^{13}C-NMR-Spektrum, da Verbindungen mit C≡N-Gruppen ein Signal mit chemischen Verschiebungen um 120 ppm im ^{13}C-NMR-Spektrum besitzen.

An Luft ist diese Substanz instabil und zerfließt nach wenigen Tagen. Grund dafür ist die Bildung des *cis*-Natrium-1,2-dicyanoethen-1,2-dithiolats, wodurch das DMF nun als Flüssigkeit ungebunden vorliegt. Dieser Vorgang kann auch gezielt gesteuert werden.

4.1.2 Darstellung des *cis*-Natrium-1,2-dicyanoethen-1,2-dithiolats

Zur Darstellung des *cis*-Natrium-1,2-dicyanoethen-1,2-dithiolats (Dithiolat) wird das NaCDF in Chloroform suspendiert und diese Suspension für mehrere Stunden zum Sieden gebracht. Unter Bildung einer C=C-Doppelbindung wird Schwefel abgespalten.



Schema 5: Reaktion des NaCDF zum *cis*-Natrium-1,2-dicyanoethen-1,2-dithiolat (NaCDF).

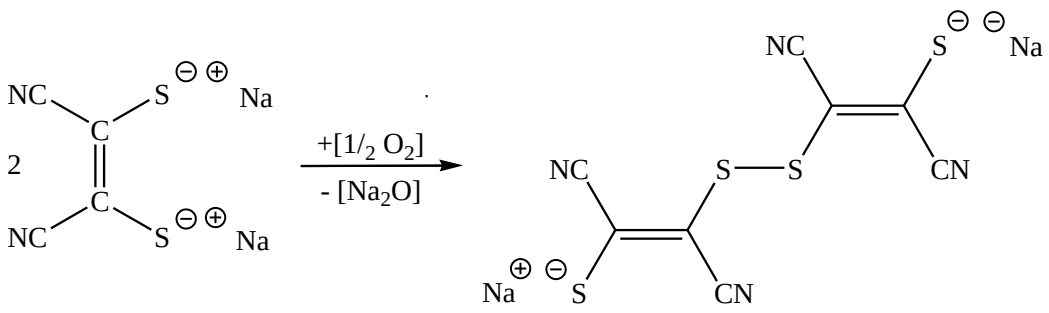
Bähr und Schleitzer[37] haben herausgefunden, dass auch andere Lösemittel eine Abspaltung des Schwefels bewirken, wie zum Beispiel Wasser, das in der Raumluft vorhanden ist und wodurch die Instabilität des NaCDFs erklärt ist.

Das ^{13}C-NMR-Spektrum zeigt bei 126.0 ppm ein Signal, das den C≡N-Gruppen der Verbindung zugeordnet wird. Die sehr starke IR-Bande bei 2194 cm^{-1} zeigt, dass eine C≡N-Gruppe vorhanden ist.

Ebenfalls wurde die Substanz auch an Luft gelagert und beim Versuch, Kristalle aus Methanol zu züchten, zeigte sich eine orange Färbung. Die nun vermessenen Kristalle zeigten nicht das gewünschte Produkt, sondern das Natrium-*trans*-*trans*-Bis-(2-mercapto-1,2-dicyanovinyl)-disulfid.

4.1.3 Darstellung des Natrium-*trans*-*trans*-bis-(2-mercapto-1,2-dicyanovinyl)-disulfids

cis-Natrium-1,2-dicyanoethen-1,2-dithiolat wird durch Luftsauerstoff in Methanol zum Natrium-*trans*-*trans*-bis-(2-mercapto-1,2-dicyanovinyl)-disulfid (Disulfid) oxidiert (Schema 6). Von den entstehenden orangen Kristallen wurde eine Kristallstrukturanalyse angefertigt.



Schema 6: Oxidation des Dithiolats an Luft zum Disulfid.

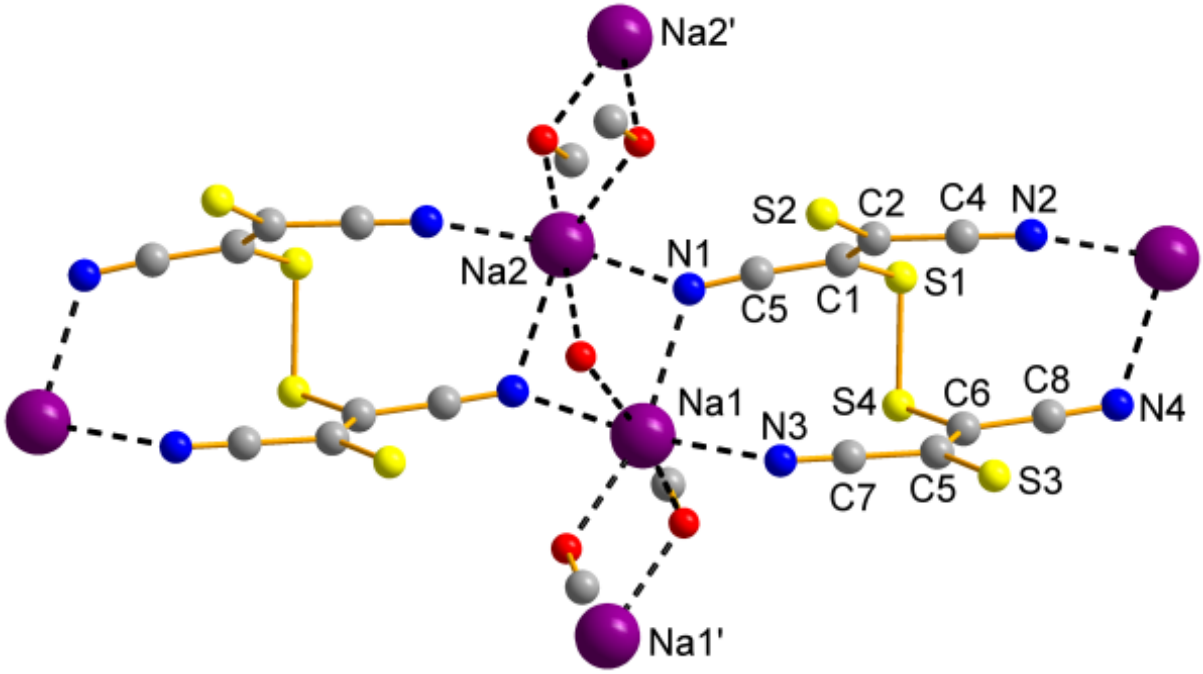


Abbildung 2: Ball-and-Stick-Darstellung des Disulfids. Sauerstoff ist rot dargestellt und wegen der Übersicht ist Methanol teilweise nur durch Sauerstoff (rot) oder Sauerstoff und Kohlenstoff (grau) dargestellt. Strukturdaten siehe 6.1.

In der Darstellung wird deutlich, dass sich Na-Methanol-Ketten bilden, die mit dem Anion eine Ebene aufspannen. Im Unterschied zum NaCDF koordinieren die CN-Gruppen auch am Natrium, so dass drei freie Elektronenpaare von drei Sauerstoff-Atomen und drei freie Elektronenpaare von drei CN-Gruppen des Anions das Natrium-Ion verzerrt oktaedrisch koordinieren. Im Vergleich zum NaCDF gibt es einen ähnlich großen Na–O-Abstand, der von 2.38 bis 2.42 Å reicht. Der Na–N-Abstand liegt zwischen 2.36 und 2.63 Å.

Der C5–S3-Abstand ist ungefähr so groß wie der C2–S2-Abstand und beträgt im Mittel 1.69 Å, was laut der Kovalenzradien genau zwischen einer klassischen C-S-Einfachbindung (1.81

Å) und einer C=S-Doppelbindung (1.61 Å) liegt. Die Bindung zeigt somit starken Doppelbindungscharakter. Der Abstand zwischen C1 und S1 (1.753(2) Å) ist etwa so groß wie der zwischen C6 und S4 (1.7548(18) Å) und unterscheidet sich erst an dritter Nachkommastelle. Der Abstand liegt ebenfalls zwischen einer C-S-Einfachbindung und einer C=S-Doppelbindung, der Doppelbindungscharakter ist aber nur sehr gering. Die Schwefelbrücke zwischen S1 und S4 zeigt einen Abstand von 2.10 Å und ist damit minimal größer als die Summe der Kovalenzradien die für eine S-S-Einfachbindung 2.08 Å beträgt.

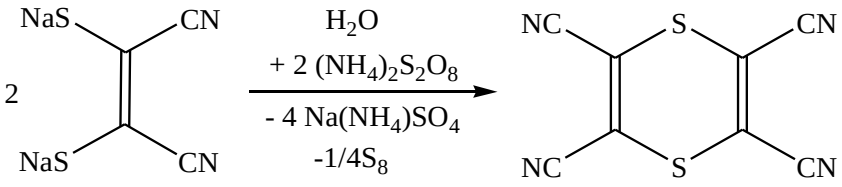
Der CN-Abstand in der CN-Gruppe beträgt im Durchschnitt rund 1.15 Å was der Summe der Kovalenzradien entspricht und mit dem im NaCDF gefundenen CN-Abstand übereinstimmt. Die CC-Abständen liegen alle zwischen 1.38 und 1.46 Å und somit genau im Bereich zwischen einer C-C-Einfach- und einer C=C-Doppelbindung liegen. Die Summe der Kovalenzradien beträgt 1.54 Å für Einfach- und 1.34 Å für Doppelbindungen.

Zwei asymmetrische Einheiten befinden sich in der triklinen Raumgruppe *P*-1.

Die Menge Kristallen reichte leider nur für die Kristallstrukturanalyse, so dass keine weiteren analytischen Daten vorliegen.

4.1.4 Darstellung des Tetracyano-1,4-dithiins

Um das Tetracyano-1,4-dithiin (Dithiin) herzustellen, kann man das Dithiolat in Wasser geben und Ammoniumperoxodisulfat als Oxidationsmittel dazugeben, wobei es zur Schwefeleliminierung kommt.

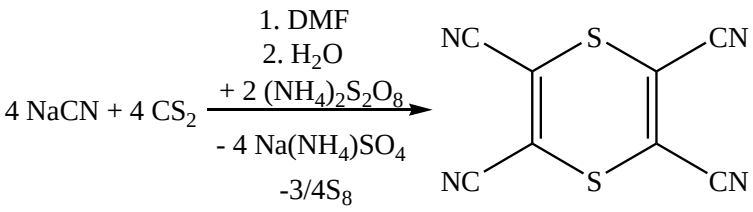


Schema 7: Umsetzung von Dithiolat mit Ammoniumperoxodisulfat in Wasser zum Dithiin.

Ebenso ist es auch möglich, das NaCDF in Wasser mit von Ammoniumperoxodisulfat zum Dithiin umzusetzen.

Diese Synthese wurde von Simmons und Webster entwickelt.[10,11] Sie haben die in 4.1.1 beschriebene Synthese durchgeführt, dabei die feste Masse in Wasser gelöst und den

entstehenden Schwefel absetzen lassen. Der Schwefel wurde abfiltriert, unter Rühren wurde Ammoniumperoxodisulfat hinzugegeben und das Tetracyano-1,4-dithiin als Produkt erhalten.



Schema 8: Direkte Umsetzung von Cyanid und Schwefelkohlenstoff in DMF und anschließende Oxidation durch Ammoniumperoxodisulfat in Wasser zum Dithiin.

Martin Becker gelang die Isolation von Kristallen des Tetracyano-1,4-dithiins (Synthese siehe Schema 8), deren Struktur hier dargestellt ist.[36]

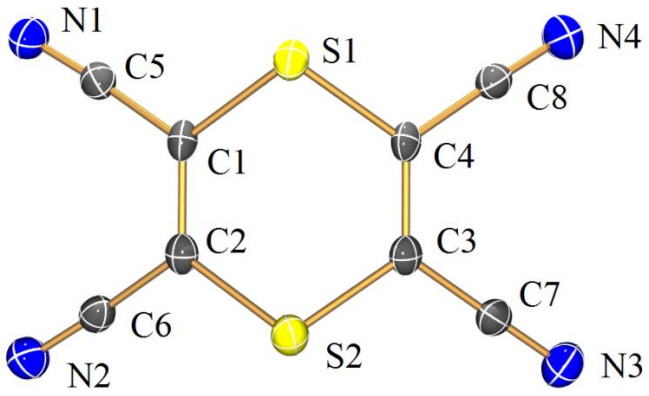


Abbildung 3: ORTEP-Darstellung des Dithiins im Kristall. Die Verschiebungsellipsoide sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit bei 173 K dargestellt. Strukturdaten siehe 6.1.

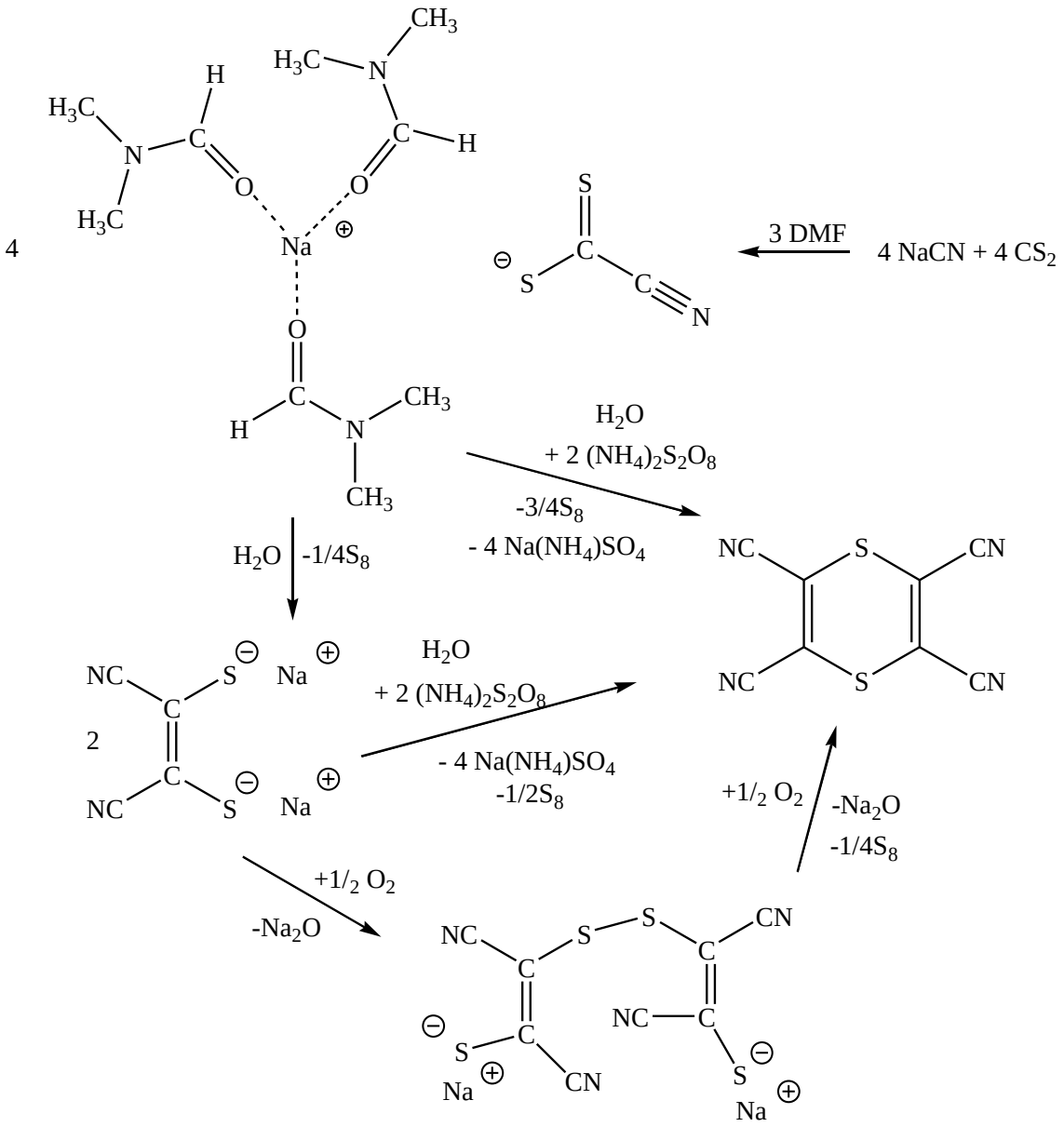
Alle vier S-C-Bindungen sind gleichlang und betragen 1.76 Å. Das liegt zwischen den Summen der Kovalenzradien bei einer Einfach- bzw. einer Doppelbindung (1.61 – 1.81 Å). Die vier C≡N-Bindungen sind auch ähnlich lang und haben im Durchschnitt eine Länge von 1.14 Å. Laut Summe der Kovalenzradien ist eine typische C≡N-Dreifachbindung 1.15 Å lang. Das stimmt gut mit den gemessenen Werten überein. Der Abstand zwischen den benachbarten Kohlenstoff-Atomen im Ring beträgt 1.34 Å und entspricht der Summe der Kovalenzradien für eine C=C-Doppelbindung. Das Molekül ist entlang einer S1–S2-Achse gewinkelt. Links und rechts dieser Achse liegen die Atome, den Schwefel eingeschlossen, in einer Ebene. Das wird deutlich an den C–C–N-Winkeln, die annähernd 180° (im Durchschnitt 177,7°) betragen und an der Summe der Winkel um die Kohlenstoff-Atome am Ring (C1, C2, C3, C4), die annähernd 360 ° betragen. Der Winkel zwischen den Ebenen beträgt 97 °. In einer

Elementarzelle der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ befinden sich vier asymmetrische Einheiten.

Dieses Molekül erfüllt nicht die Hückel-Regel, die besagt, dass ein Aromat 4n + 2 π-Elektronen enthält. Aromaten zeichnen sich durch Planarität aus. Da das Dithiin nicht planar ist, sondern durch einen Winkel von 97° geknickt ist, sollte es kein Aromat sein. Die Anzahl der Elektronen ist acht, von denen vier von den freien Elektronenpaaren der Schwefel-Atome stammen und vier von den zwei Doppelbindungen der Kohlenstoff-Atome im Ring. Da in der Gleichung der Hückel-Regel n für eine natürliche Zahl steht, können Aromaten sechs oder zehn π-Elektronen enthalten, aber nicht acht.

Die C≡N-Gruppe kann auch über das Signal im ^{13}C-NMR-Spektrum bei 125.4 ppm nachgewiesen werden oder durch die IR-Schwingungsbande bei 2212 cm^{-1}. Im Raman-Spektrum taucht die Bande als sehr scharfes Signal bei 2218 cm^{-1} auf. In den Schwingungsspektren IR und Raman befinden sich die typischen Schwingungsbanden einer C≡N-Dreifachbindung zwischen 2200 und 2260 cm^{-1}.

Mit dem Dithiin wurde nun die Ausgangsverbindungverbindung für das Tetracyanopyrrolid hergestellt.



Schema 9: Gesamtschema aller bisher besprochenen Reaktionen vom NaCN und CS_2 zum Dithiin.

Mit der Isolierung des Disulfids (Schema 9 unten) ist nun ein wichtiger Zwischenschritt im Mechanismus der Ringbildung zum Dithiin (Schema 9 rechts Mitte) geklärt.

Allgemein konnte durch die Isolierung der Zwischenstufen nicht nur der Mechanismus zur Bildung des Dithiins besser verstanden werden, sondern auch die Entfernung des giftigen NaCN gewährleistet und eine höhere Reinheit des Dithiin-Rohprodukts erzielt werden. Bei der Charakterisierung zeigte sich ab dem Dithiolat, dass die vollständige Entfernung von elementarem Schwefel kompliziert ist. Kleinste Spuren lösten sich ständig und fielen feinverteilt mit den gewünschten Produkten aus. Zudem fiel mit jeder Stufe erneut elementarer Schwefel an. Der Schwefel wurde durch Kochen in Toluol entfernt und

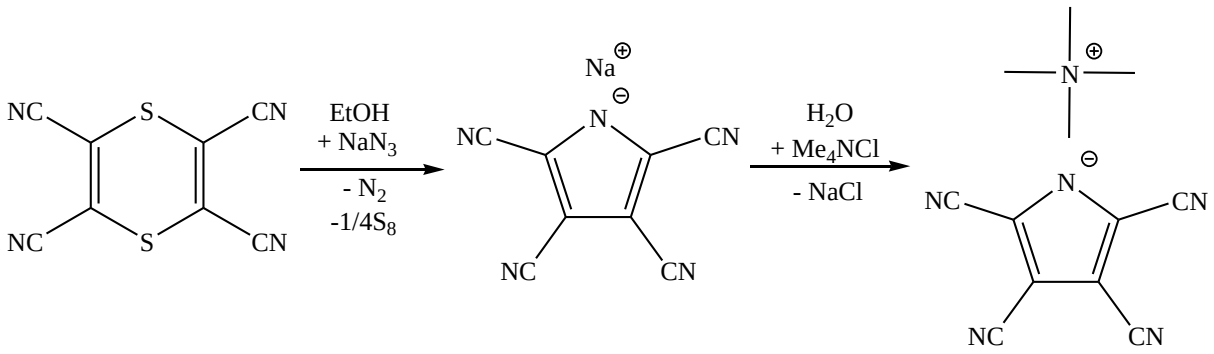
anschließend wurde umkristallisiert. Diese Prozedur des Kochens in Toluol und der Umkristallisation musste mehrfach wiederholt werden, um Produkte zu erhalten, die analytisch rein waren. Das Dithiin lässt sich auch säulenchromatografisch reinigen, wie von Martin Becker gezeigt.[36] Trotzdem wurden in der Elementaranalyse Schwefelverunreinigungen detektiert. Der Versuch Schwefel mit Na_2SO_3 zu entfernen scheiterte, da das Dithiin mit dem Natriumsulfit reagierte.

4.2 Darstellung von Tetracyanopyrrolid-Verbindungen

Mit der Optimierung der Synthese des Dithiins stand nun ein guter Zugang für die Vorstufe zur Herstellung der Tetracyanopyrrolide (TCP) zur Verfügung. Die TCPs wurden analog der von Simmons und Webster veröffentlichten Synthesevariante hergestellt.[10,11] Als Oxidationsmittel wurde Natriumazid verwendet. Dabei kommt es unter Abscheidung von Schwefel zur Bildung der Tetracyanopyrrolide.

4.2.1 Darstellung des Tetramethylammonium-tetracyanopyrrolids

Das Dithiin wird in Ethanol gelöst und Natriumazid hinzugegeben. Bei schneller Zugabe ist eine starke Gasentwicklung zu beobachten, da N_2 entweicht. Die Lösung wird dunkelrot und Schwefelabscheidungen sind zu beobachten. Zur Aufarbeitung wird das Ethanol entfernt und der braune Rückstand in Wasser gelöst. Der entstandene Schwefel wird abfiltriert. Um das entstandene Natrium-tetracyanopyrrolid (NaTCP) von den bei der Reaktion entstandenen Nebenprodukten abzutrennen, wird es in Wasser als schwer lösliches Tetrametylammonium-tetracyanopyrrolid (Me_4NTCP) gefällt. Die Suspension wird über Nacht bei 4 °C gelagert, um die Ausbeute durch weiteres Auskristallisieren des Produktes zu erhöhen.



Schema 10: Schema der Reaktion vom Dithiin zum Me_4NTCP, wobei die Reaktion in Ethanol stattfindet und die Isolation des Produkts in Wasser, da das Zwischenprodukt NaTCP nicht sauber isoliert werden kann.

Der Versuch, das Rohprodukt aus Aceton umzukristallisieren, führt nicht zum gewünschten Erfolg, da in der Elementaranalyse noch Spuren von Schwefel nachgewiesen werden. Somit wird Schwefel mit heißem Toluol ausgewaschen und anschließend aus Aceton umkristallisiert. Gegebenenfalls muss der Vorgang wiederholt werden, bis das Me_4NTCP rein ist. Martin Becker konnte im Rahmen seiner Promotion eine Kristallstrukturanalyse vom Me_4NTCP durchführen und die Struktur ist hier dargestellt.[36]

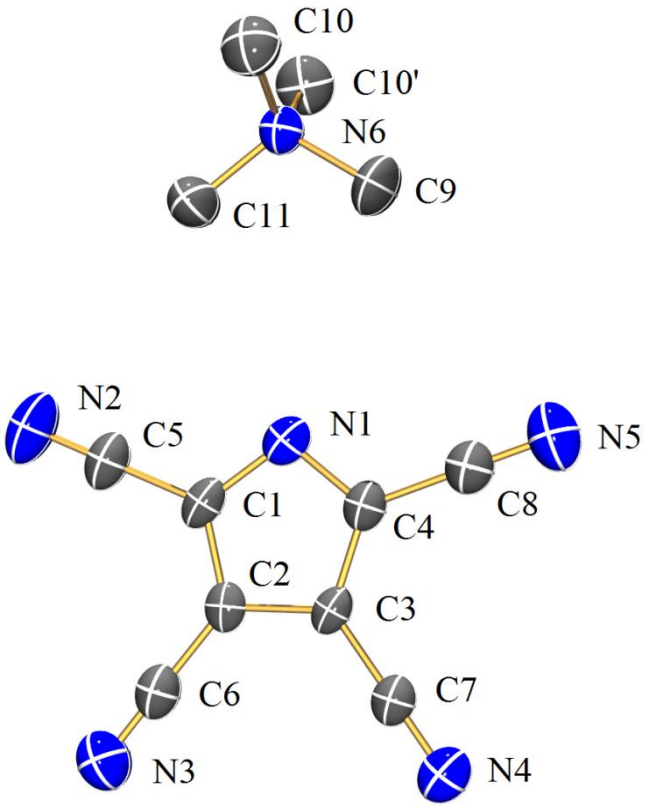


Abbildung 4: ORTEP-Darstellung des Me_4NTCP. Die Verschiebungsellipsoide sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit bei 173 K dargestellt. Die H-Atome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Strukturdaten siehe 6.2.

Das Me_4NTCP kristallisiert farblos im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *Cmca* aus mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die hohe Symmetrie der Raumgruppe spiegelt sich in der Struktur des Salzes wider. Dabei ist der CN-Abstand zwischen C8 und N5 gleich dem von C5 und N2 und beträgt 1.14 Å. Die anderen beiden CN-Abstände betragen 1.15 Å. Das entspricht der Summe der Kovalenzradien, die 1.15 Å beträgt. Die CC-Abstände im Ring unterscheiden sich erst an dritter Nachkommastelle und betragen im Durchschnitt 1.40 Å. Dieser Wert liegt zwischen den Summen der Kovalenzradien einer C-C-Einfach- (1.54 Å) und einer C=C-Doppelbindung (1.34 Å), wo bei er näher an einer Doppelbindung liegt. Das gilt auch für die gleichgroßen CN-Abstände im Fünfring (1.35 Å), die ebenfalls

zwischen der Summe der Kovalenzradien für eine C-N-Einfach- (1.47 Å) und C=N-Doppelbindung (1.27 Å) liegen. Es zeigt, dass die π-Elektronen stark delokalisiert und somit alle Atome im Fünfring formal durch eine Doppelbindung mit einander verbunden sind, wie in anderen aromatischen Systemen. Die C_{2v}-Symmetrie des TCP^{-}-Anions wird durch die gleiche Atomabstände im Molekül bestätigt (N1–C1 gleich N1–C4 zum Beispiel).

Die Aromatizität wird durch die Hückel-Regel bestätigt. Die sechs π-Elektronen erfüllen die 4n + 2 Regel und das Molekül ist absolut planar. Alle Diederwinkel sind entweder 180° oder 0° groß. Auch die C_{2v}-Symmetrie wird durch die Winkel bestätigt, da die Winkel C5–C1–N1 und N1–C4–C8 gleich groß sind und 120,5° bzw. 120,6° betragen. Aus der hohen Symmetrie des Anions folgt, dass es nur sehr schwache Wechselwirkungen mit dem Kation geben kann, weshalb sich Schichten bilden und kein Gitter.

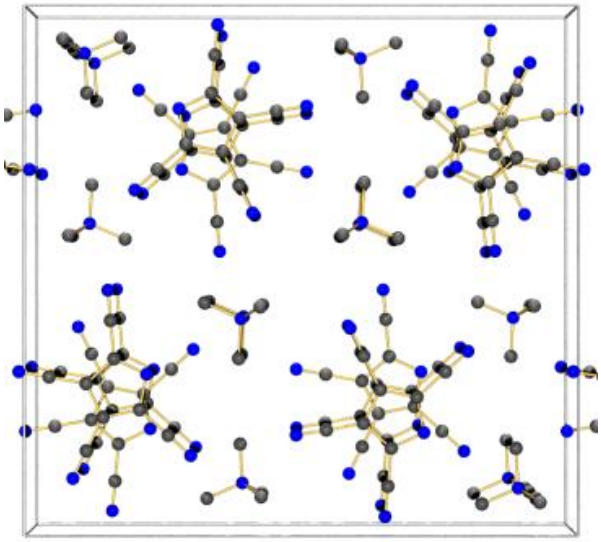


Abbildung 5: Ball-and-Stick-Darstellung, bei der die H-Atome zur besseren Übersicht nicht dargestellt werden.

Diese Schichten sind auch durch so genanntes „π-Stacking“ mit einander verbunden. Das „π-Stacking“ beschreibt eine Wechselwirkung der π-Elektronen einer Verbindung mit anderen π-Elektronen. Zum Beispiel können die Phenyl-Ringe einer Verbindung mit dem Lösemittel (Benzol, Toluol) wechselwirken, sodass das Lösemittel schwer zu entfernen ist. Die TCP-Ringe zeigen starke intermolekulare Wechselwirkungen, wie hier dargestellt ist.

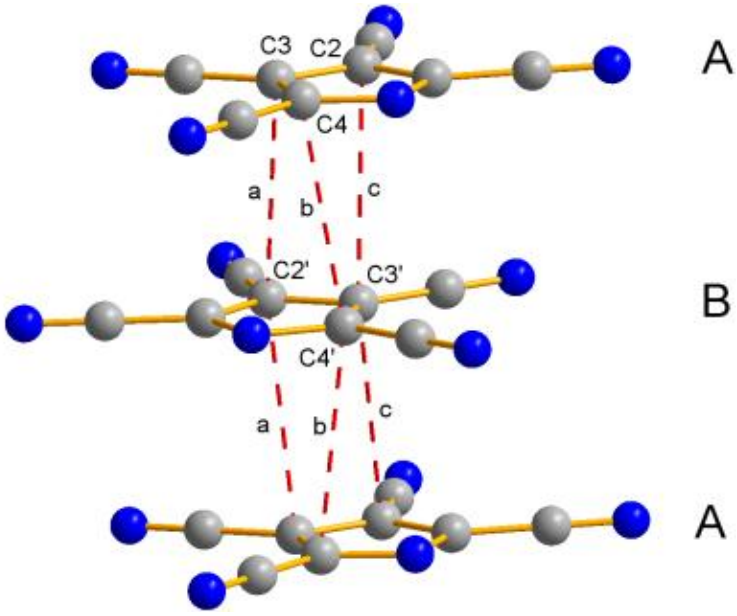


Abbildung 6: Ball-and-Stick-Darstellung, wobei die gestrichelten roten Linien Wechselwirkung zwischen den π-Elektronen (π-Stacking) verschiedener Ebenen zeigen.

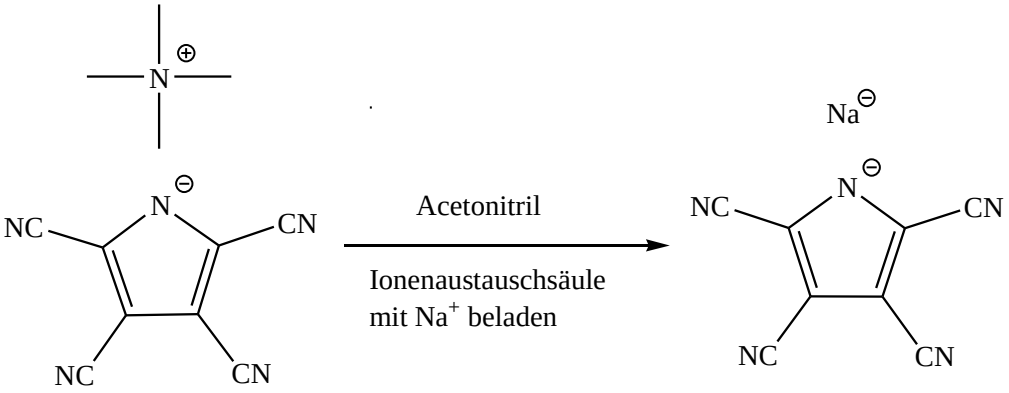
Wie in dieser Abbildung zu erkennen ist, liegen die TCP-Ringe in zwei Orientierungen (A, B) vor, die sich dann abwechselnd übereinander schichten. Die roten, gestrichelten Linien stellen die Wechselwirkungen der π-Elektronenpaare mit einander dar. Dieses ausgeprägte π-Stacking wird nur beim Me_4NTCP beobachtet. Es ist dafür verantwortlich, dass der Schmelzpunkt der Verbindung bei 119 °C liegt, trotz der geringen Wechselwirkung zwischen Anion und Kation.

Charakteristisch für das TCP-Anion sind die vier ^{13}C-NMR-Signale, die bei einer Verschiebung von 119.8, 114.5, 112.5 und 102.0 ppm auftreten. Es handelt sich dabei um Singulett-Signale wie bei dem der Methyl-Gruppe des Kations, das bei 54.4 ppm zu finden ist. Das NMR-Spektrum wurde in DMSO-d_6 aufgenommen, in dem sich alle Pyrrolide sehr gut lösen, so wie alle Vorstufen. Die NMR-Spektren eignen sich somit für einen direkten Signal-Vergleich.

4.2.2 Darstellung des Natrium-tetracyanopyrrolids

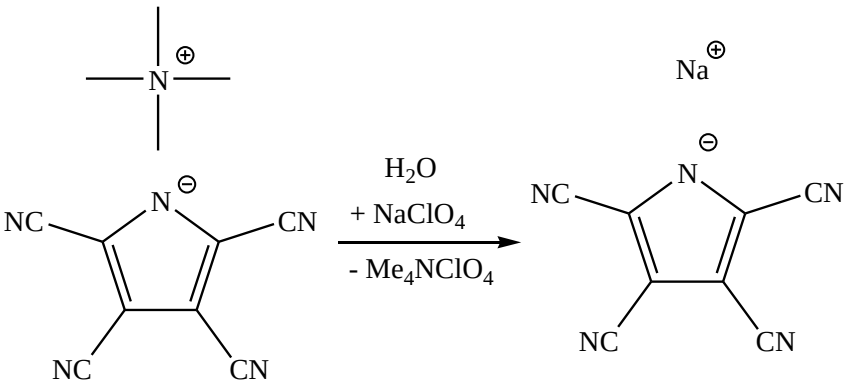
Wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, lässt sich das NaTCP bei der Umsetzung des Dithiins mit Natriumazid nicht in reiner Form isolieren. Deshalb sollte im Folgenden versucht werden, das NaTCP aus dem Me_4NTCP herzustellen. Dazu bieten sich zwei Synthesewege an. Eine Methode ist ein Ionenaustausch mit einem Ionenaustausch-Harz, welche aber nur für geringe Mengen geeignet ist. Das Austausch-Harz „Amberlyst 15“ ist schon mit Na^+-Ionen beladen und kann direkt eingesetzt werden. Für größere Mengen ist die Salzmetathese mit $NaClO_4$ effektiver, die im Schema 12 gezeigt wird.

1. Syntheseweg



Schema 11: Ionenaustausch des Me_4N^+-Ions gegen das Na^+-Ion.

2. Syntheseweg



Schema 12: Reaktion von Me_4NTCP mit $NaClO_4$ im Wasser zum NaTCP.

Ein Teil des dabei entstehenden Tetramethylammonium-Perchlorats fällt allerdings schon aus Wasser aus und kann abfiltriert werden. Die noch gelösten Reste an Me_4NClO_4 werden durch

Umkristallisieren entfernt. Durch mehrfaches Umkristallsieren ist das NaTCP letztendlich kristallin aus einem THF/*n*-Heptan-Gemisch (4:1) gewinnbar.

Die Reinigung des NaTCP gestaltet sich jedoch leichter als beim Me_4NTCP. Es kann in Ethanol in der Siedehitze gelöst werden. Nun wird etwa das gleiche Volumen *n*-Heptan dazugegeben und die Lösung auf –40 °C abgekühlt. Dabei bildet sich eine gelbe (oben) und eine rote (unten) Phase. Die gelbe Phase wird verworfen und die rote Phase wird eingeengt, bis bei –40 °C das NaTCP auskristallisiert, welches analysenrein ist.

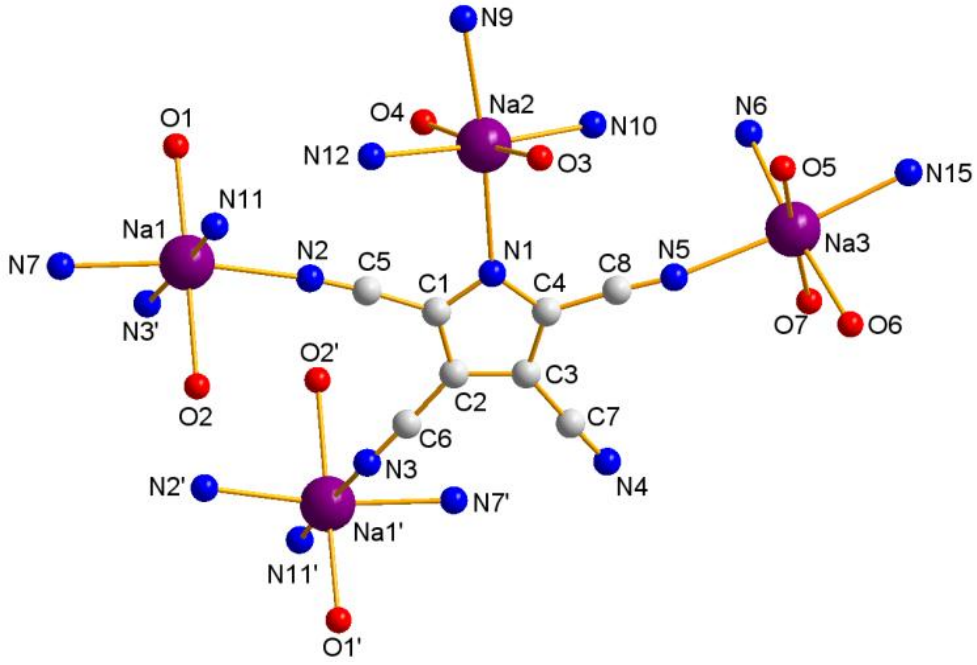


Abbildung 7: Ball-and-Stick-Darstellung eines TCP-Anions mit den koordinierenden Na-Kationen. Von den THF-Molekülen ist nur der Sauerstoff abgebildet.

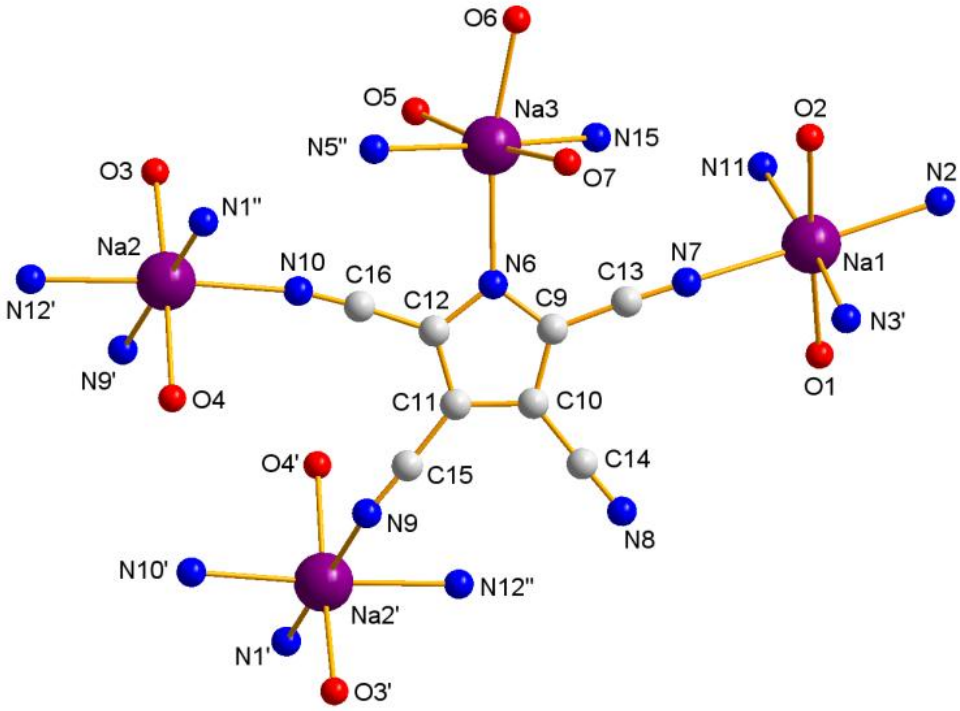


Abbildung 8: Ball-and-Stick-Darstellung eines TCP-Anions mit den koordinierenden Na-Kationen. Von den THF-Molekülen ist nur der Sauerstoff abgebildet.

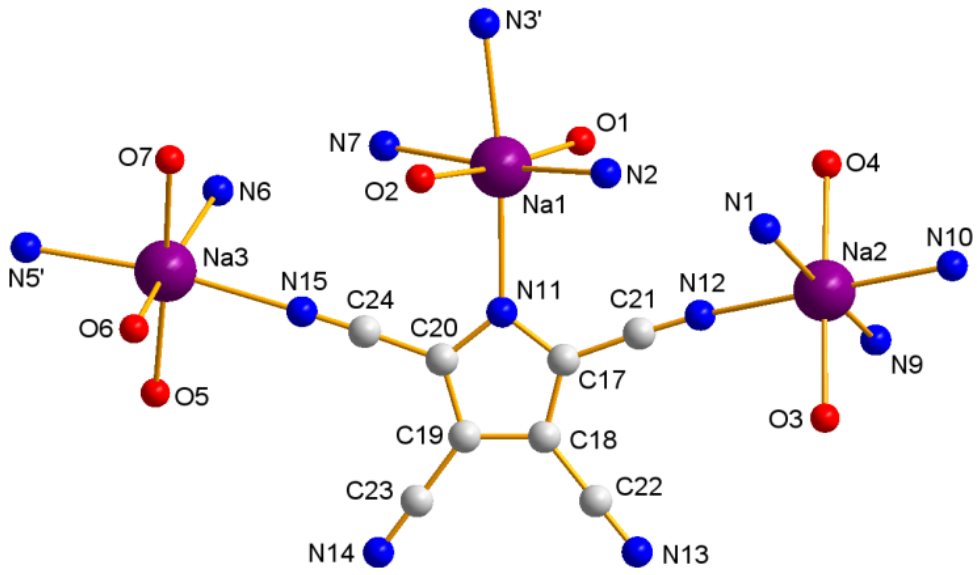


Abbildung 9: Ball-and-Stick-Darstellung eines TCP-Anions mit den koordinierenden Na-Kationen. Von den THF-Molekülen ist nur der Sauerstoff abgebildet. Strukturdaten der Abbildungen 7, 8, 9 siehe 6.2.

Diese drei Abbildungen zeigen die drei TCP-Ringe, die zur asymmetrischen Einheit gehören, so wie die drei Natrium-Ionen und die sieben THF-Ringe, von denen hier nur die Sauerstoff-

Atome aus Gründen der Übersicht dargestellt sind. Aus diesen Darstellungen der einzelnen TCP-Ringe geht deutlich hervor, dass eine CN-Gruppe an der Koordination des Natrium-Ions nicht beteiligt ist. Beim letzten dargestellten Ring sind es zwei CN-Gruppen. Die CN-Gruppen an der zweiten und fünften Position im Ring, koordinieren das Natrium-Kation aber in jedem Fall mit ihrem freien Elektronenpaar. Das Natrium-Ion befindet sich ebenfalls in einer oktaedrischen Koordinationssphäre, die typisch für dieses Alkalimetall ist. Es befinden sich zwei asymmetrischen Einheiten in einer triklinen Elementarzelle der Raumgruppe *P*-1.

Die C_{2v}-Symmetrie des Anions zeigt sich am deutlichsten an den CN-Abständen im Ring. Der Abstand beträgt 1.36 Å in allen drei Ringen und liegt wieder genau zwischen den Summen der Kovalenzradien einer C-N-Einfach- (1.47 Å) und einer C=N-Doppelbindung (1.27 Å). Ähnliches gilt für alle CN-Gruppen. Der CN-Abstand beträgt 1.14 Å und liegt damit im Bereich einer C≡N-Dreifachbindung, wenn man die Summe der Kovalenzradien betrachtet (1.15 Å). Die Winkel zwischen den CN-Gruppen und dem Ring liegen zwischen 174.9° und 179.4° und sind fast planar zum Ring. Die Diederwinkel der Ringe liegen zwischen 176.6° und 180.0° und bestätigen die Planarität. Die Diskussion zur Aromatizität wurde schon beim Me_4NTCP geführt.

Obwohl das Natrium-Ion oktaedrisch durch THF und die TCP-Ringe koordiniert ist, werden Ebenen aufgespannt.

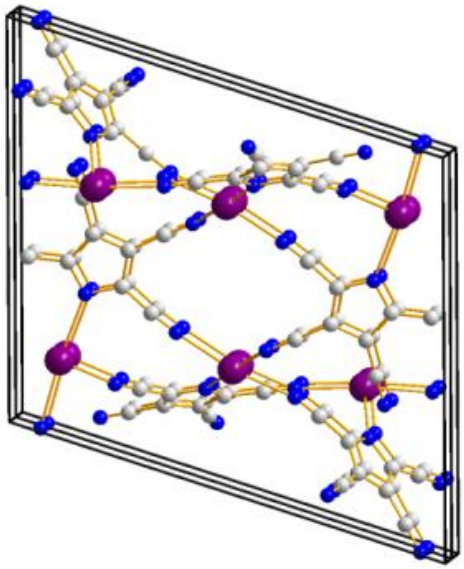


Abbildung 10: Ball-and-Stick-Darstellung einer NaTCP-Ebene mit dem Farbcode: blau – Stickstoff, violett – Natrium, grau – Kohlenstoff. Die THF-Moleküle sind nicht dargestellt, damit die Übersicht erhalten bleibt.

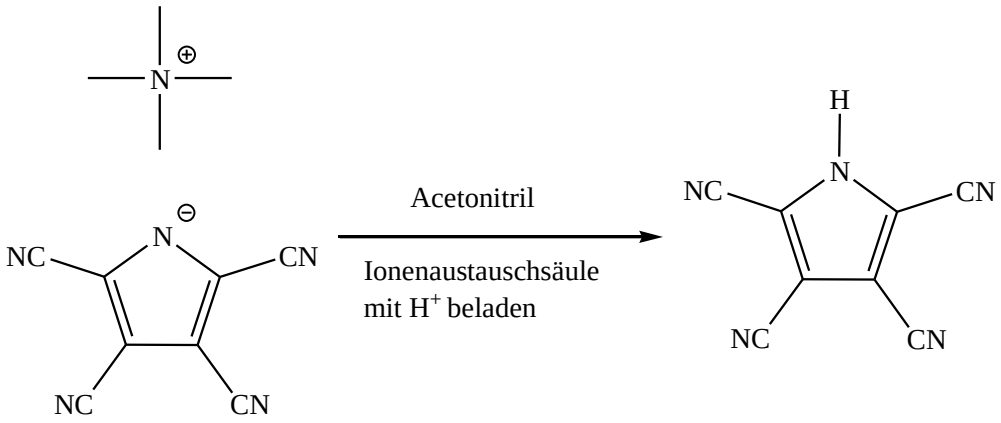
Die CN-Gruppen werden auch durch die Schwingungsspektroskopie-Methoden IR und Raman auch bestätigt. Es gibt zwei Banden im IR, die bei 2241 und bei 2226 cm^{-1} liegen und damit im Bereich zwischen 2260 und 2200 cm^{-1}, der typisch für CN-Schwingungen einer C≡N-Dreifachbindung ist. Dieser Bereich gilt auch für die Raman-Schwingungen, wo die Bande bei 2247 cm^{-1} liegt.

Im ^{13}C-NMR-Spektrum zeigen sich die vier typischen Signale bei Verschiebungen von 119.8, 114.5, 112.5 und 102.0 ppm. Sie sind damit fast exakt gleich zu denen vom Me_4NTCP.

Der Schmelzpunkt liegt mit 400.5 °C sehr hoch und die Zersetzung tritt bis 600 °C nicht ein.

4.2.3 Darstellung des Tetracyanopyrrols

Um die freie Säure herzustellen, ist es möglich den Ionenaustausch-Harz („Amberlyst 15“) mit Protonen zu beladen und das TCP^--Ion-zum HTCP zu protonieren, wie von Simmons und Webster beschrieben.[10,11]



Schema 13: Ionenaustausch bei dem ein Me_4N^+-Ion gegen ein H^+-Ion getauscht wird.

Martin Becker hat diese Reaktion auch durchgeführt, das erhaltene Produkt säulenchromatographisch gereinigt und vom Wasseraddukt Kristalle isoliert, für die eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt wurde.[36] Die Struktur ist in Abbildung 11 dargestellt. Es wurde die Ball-and-Stick-Darstellung gewählt, weil die Wasserstoffbrückenbindungen hier deutlicher dargestellt werden können und die Übersichtlichkeit erhalten bleibt. Die farblosen

Kristalle sind aus orthorhombischen Elementarzellen mit der Raumgruppe *Pna*2_1 aufgebaut, in der vier Formeleinheiten befinden.

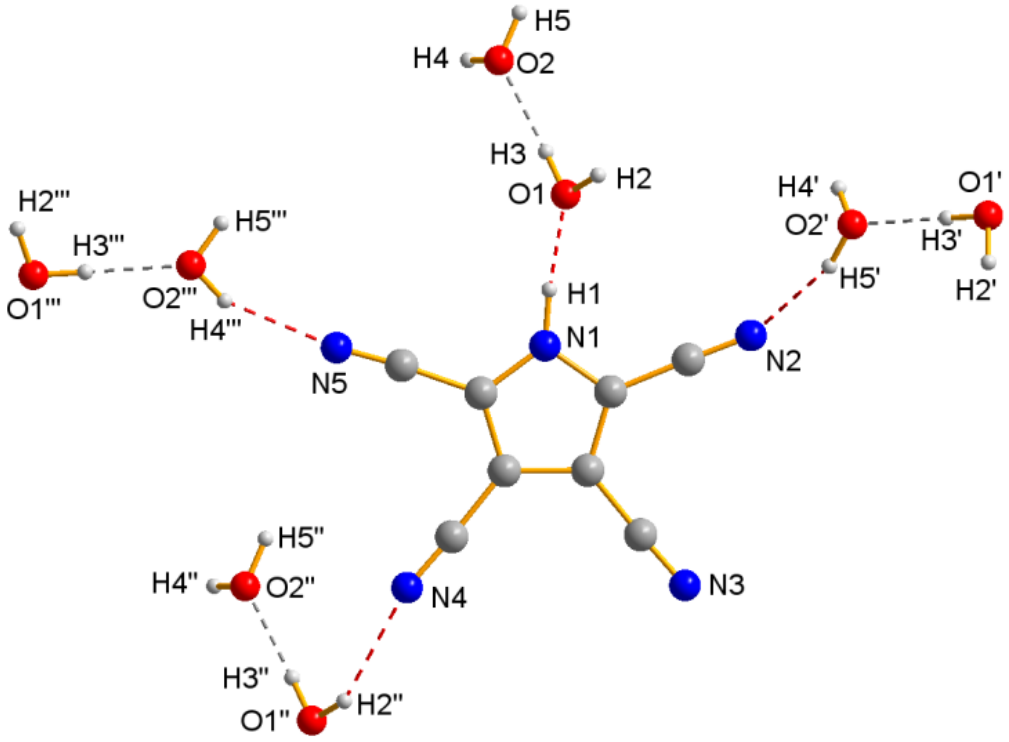


Abbildung 11: Ball-and-Stick-Darstellung bei der die Wasserstoffbrückenbindungen durch gestrichelte Linien dargestellt, sind (rot bei N–H- und grau bei O–H-Brücken). Strukturdaten siehe 6.2.

Bei der Kristallisation des NaTCP aus einem Ethanol/*n*-Heptan-Gemisch (1:1) ist die freie Säure frei von Lösemitteln auskristallisiert. Bei diesen Kristallen wurde ebenfalls eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt. Die Struktur ist in Abbildung 12 dargestellt.

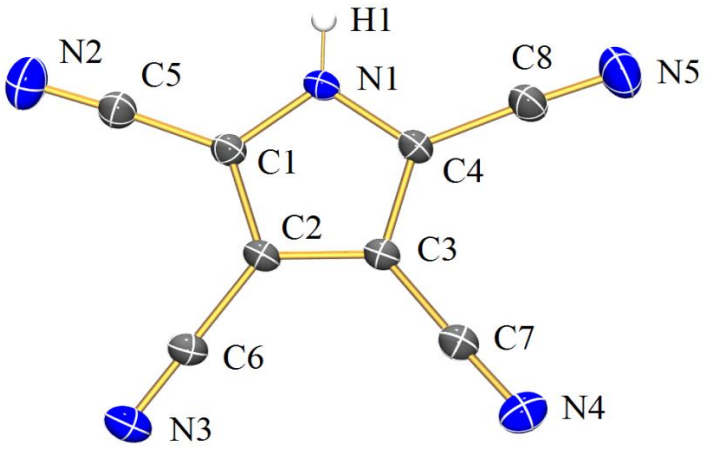


Abbildung 12: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von HTCP. Die Verschiebungsellipsoide sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit bei 173 K dargestellt. Strukturdaten siehe 6.2.

Bei der Kristallstruktur des HTCP mit zwei Wassermolekülen sind die Wasserstoffbrückenbindungen deutlich erkennbar, die mit jedem freien Elektronenpaar des Stickstoffs, außer dem N3-Atom gebildet werden. In der wasserfreien Kristallstruktur sind auch Wasserstoffbrücken zu finden, die zwischen den jeweiligen Pyrrolidringen über das N3-Atom gebildet werden, wie in Abbildung 13 dargestellt ist.

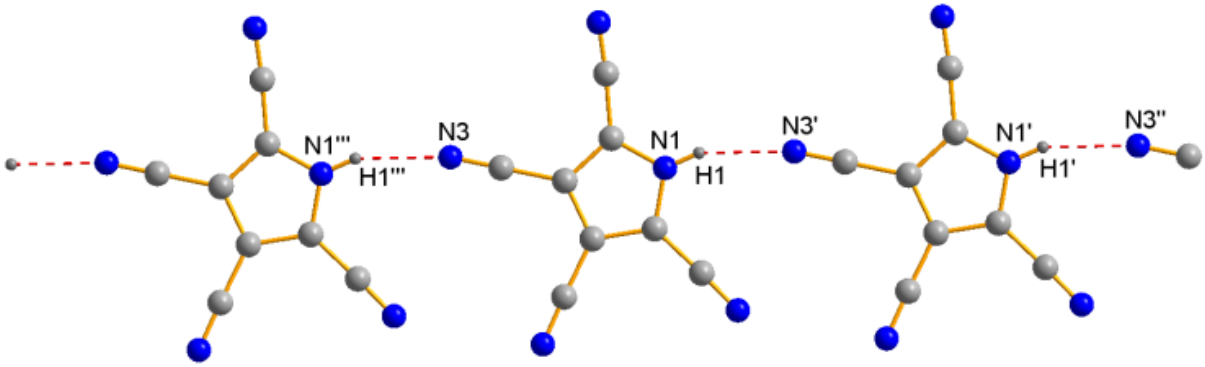


Abbildung 13: Ball-and-Stick-Darstellung, bei der die Wasserstoffbrückenbindungen durch rote gestrichelte Linien dargestellt werden.

Bis auf die Größe der Elementarzelle stimmen Kristallsystem und Punktgruppe des lösemittelfreien HTCPs mit denen des Wasseraddukts (HTCP_W) überein.

Die Symmetrie ist im wasserfreien HTCP geringfügig größer als im HTCP_W. Die typischen CC- und CN-Abstände im TCP sind in beiden Verbindungen gleich groß. Die CN-Abstände im Ring betragen 1.35 Å und liegen wieder zwischen den Summen der Kovalenzradien von einer C-N-Einfach- (1.47 Å) und einer C=N-Doppelbindung (1.27 Å). Der CN-Abstand der

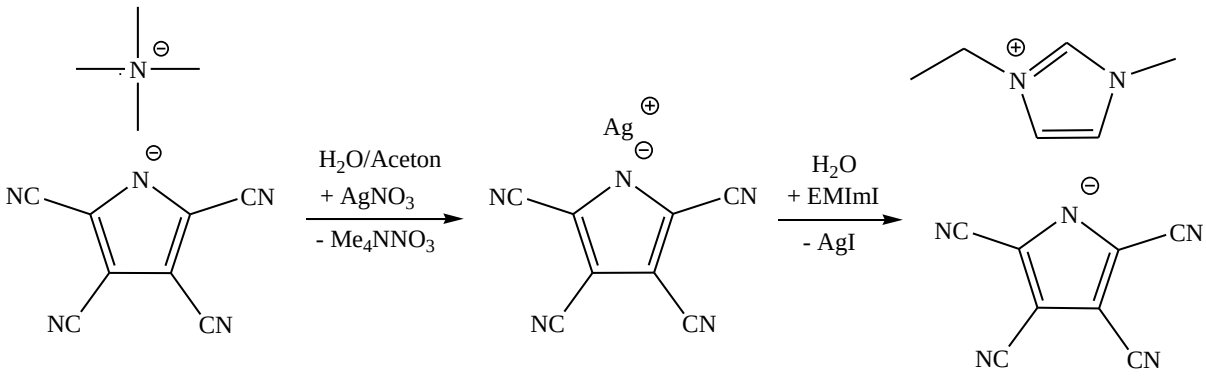
CN-Gruppen beträgt 1.14 Å und liegt damit im Bereich einer C≡N-Dreifachbindung, wenn man die Summe der Kovalenzradien betrachtet (1.15 Å). Die CC-Abstände im Ring bzw. zwischen Ring und CN-Gruppe betragen 1.39 Å bzw. 1.42 Å und liegen zwischen den Summen der Kovalenzradien einer Einfach- (1.54 Å) und einer Doppelbindung (1.34 Å). Der Unterschied der CC-Abstände im Pyrrolid-Ring ist zwischen HTCP und HTCP_W sehr gering, sodass an der zweiten Nachkommastelle kein Unterschied zu sehen ist. Die NH-Abstände unterscheiden sich jedoch stark. Beim HTCP beträgt der Abstand 0.82 Å und beim HTCP_W beträgt er 0.95 Å und verglichen mit der Summe der Kovalenzradien einer N-H-Einfachbindung von 1.07 Å ist die Bindung wesentlich kürzer. Das gilt auch für die OH-Bindungen in den beiden Wassermolekülen im HTCP_W. Diese beträgt 0.88 Å und ist verglichen mit der Summe der Kovalenzradien (0.93 Å) auch kürzer. Diese Verkürzung sowohl der NH- als auch der OH-Bindung ist bedingt durch eine ausgeprägte Wasserstoffbrückenbindung, die zwischen dem H1-Atom und dem N3-Atom bei HTCP bestehen. Beim HTCP_W bestehen sie zwischen H1 und O1, H2 und N4, H3 und O2, H4 und N5 und zwischen H5 und N2. Bei Wasserstoffbrückenbindungen betrachtet man den Atomabstand der schwereren Atome (N und O). Die wichtigste Wasserstoffbrückenbindung besteht zwischen dem H1 und N3 im HTCP bzw. H1 und O1 im HTCP_W. Der N1–O1-Abstand im HTCP_W beträgt 2.60 Å und ist kürzer als der N1–N3-Abstand im HTCP, der 2.90 Å beträgt, was im Kontrast zu den N1–H1-Abständen steht. Es zeigt hier deutlich, dass Sauerstoff eine härtere Lewis-Base ist im Vergleich zu Stickstoff bedingt durch die größere Elektronegativität. Somit ist der NH-Abstand beim HTCP_W größer als beim HTCP und der NO-Abstand kleiner, als der NN-Abstand im HTCP.

In Lösung zeigt sich, dass das Proton abgespalten wird. Der pH-Wert einer wässrigen Lösung ist sauer. Ein ^{1}H-Spektrum liefert ein Singulett-Signal bei einer Verschiebung von 5.9 ppm, was dem solvatisierten H^{+}-Ion in DMSO-d_6 zuzuordnen ist. Im ^{13}C-NMR-Spektrum sind wieder die typischen TCP-Signale bei Verschiebungen von 119.8, 114.6, 112.5 und 102.0 ppm zu sehen, die beweisen, dass das Anion solvatisiert vorliegt und nicht ein Pyrrol.

Die IR- und Raman-Daten belegen das Vorhandensein von C≡N-Dreifachbindungen, die theoretisch zwischen 2200 und 2260 cm^{-1} zu erwarten sind. Im IR-Spektrum treten starke Schwingungsbanden bei 2241 und bei 2251 cm^{-1} auf und im Raman-Spektrum bei 2256 cm^{-1}.

4.2.4 Darstellung des 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-tetracyanopyrrolids

Da das Tetracyanopyrrolid ein WCA ist, besteht die Möglichkeit ILs zu synthetisieren. Der Schmelzpunkt des Me_4NTCP, der bei 119 °C liegt, zeigt, dass mit einem geeigneten Kation eine IL synthetisierbar sein sollte. Ein Weg um eine Ionische Flüssigkeit herzustellen, ist die Salzmetathese. Dabei wird das AgTCP hergestellt, das von Martin Becker[36] nach einer Syntheseroute von Simmons und Webster synthetisiert wurde.[10,11,13] Dieses Silbersalz sollte jetzt in Wasser mit einem Imidazoliumhalogenid umgesetzt werden. Die Umsetzung zum EMImTCP erfolgte mit dem Iodid in Wasser. Nach ca. einer Woche konnte das ausgefallene AgI abgetrennt werden.



Schema 14: Fällung des Silbersalzes im Aceton-Wassergemisch und die anschließende Umsetzung zum EMImTCP.

Wenn das Wasser entfernt wird, kristallisiert das EMImTCP aus. Die folgende Struktur ist der Arbeit Martin Beckers entnommen.[36]

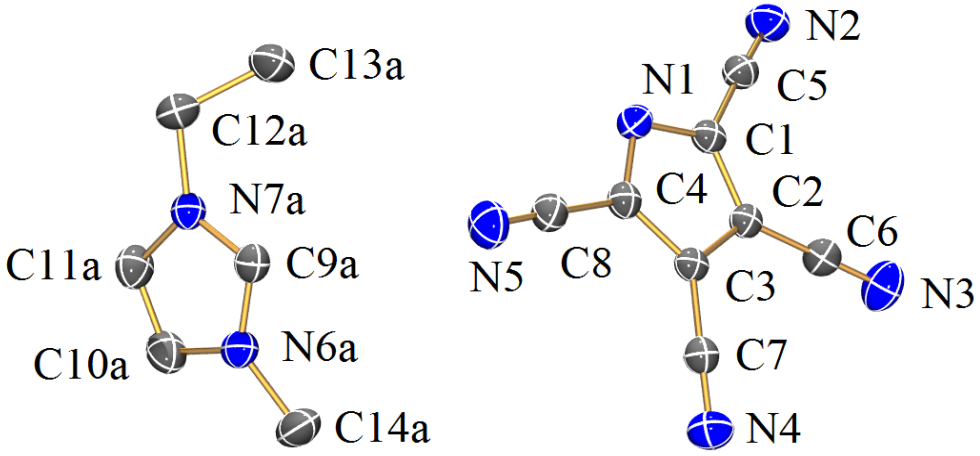


Abbildung 14: ORTEP-Darstellung von EMImTCP. Die Verschiebungsellipsoide sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit und bei 173 K dargestellt. Die H-Atome sind nicht dargestellt, um eine gute Übersicht zu wahren. Strukturdaten siehe 6.2.

Diese Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ und bildet farblose Kristalle, wobei sich vier Ionenpaare in einer Elementarzelle befinden.

Das Kation ist fehlgeordnet und die Struktur mit der höchsten Priorität (A-Struktur) ist dargestellt. Wenn man die A- und die B-Struktur des Kations übereinander legt, dann liegen C9a und C9b leicht versetzt nebeneinander. Die B-Struktur liegt dabei spiegelverkehrt auf der A-Struktur (13b bei 14a bzw. 14b bei 13a).

Das Anion zeigt keine Fehlordnung. Die CN-Abstände der Cyanogruppen betragen im Mittel 1.15 Å und sind damit so groß wie die Summe der Kovalenzradien einer C≡N-Dreifachbindung 1.15 Å. Die CN-Abstände im Fünfring betragen 1.36 Å und befinden sich zwischen den Summen der Kovalenzradien für eine C-N-Einfach- (1.47 Å) und eine C=N-Doppelbindung (1.27 Å). Das gilt ebenso für die CC-Abstände sowohl im Ring (1.40 Å) als auch für die Abstände zwischen Ring und CN-Gruppe (1.43 Å). Für CC-Abstände betragen die Summen der Kovalenzradien für eine C-C-Einfach- bzw. eine C=C-Doppelbindung 1.54 bzw. 1.34 Å, sodass die CC-Abstände im TCP-Ring des EMImTCPs genau zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung liegen. Der Doppelbindungscharakter ist im TCP-Ring stärker ausgeprägt als zwischen dem TCP-Ring und den CN-Gruppen. Die Diederwinkel zeigen, dass der Ring nahe zu planar ist (N1–C1–C2–C3: 0.2°, C4–N1–C1–C2: –0.1°), aber die CN-Gruppen nicht mehr in der Ebene liegen, sondern gewinkelt dazu stehen (C4–C3–C7–N4: 153.0°, C1–C2–C6–N3: 133.0°). Das ist verglichen mit dem Me_4NTCP ein großer Unterschied.

Strukturelemente wie die CN-Gruppen lassen sich auch mit Hilfe von Schwingungsspektroskopie nachweisen. Dabei liegen die Banden für die C≡N-Dreifachbindungen im IR und Raman zwischen 2200 und 2260 cm^{-1}. Beim EMImTCP liegen die IR-Banden bei 2225 und bei 2217 cm^{-1} und im Raman-Spektrum gibt es eine Bande bei 2230 cm^{-1}.

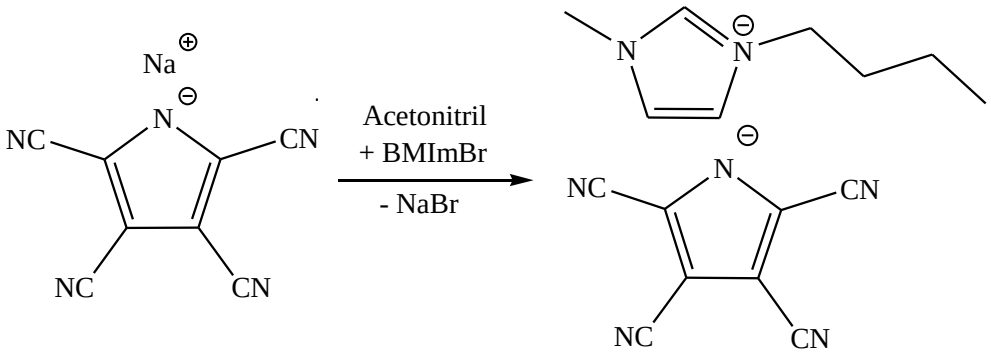
Im ^{13}C-NMR-Spektrum zeigen sich die typischen vier Singulett-Signale für den TCP-Ring bei Verschiebungen von 119.8, 114.6, 112.5 und 102.5 ppm und sie stimmen gut mit den Werten des Me_4NTCP überein.

Mit einem Schmelzpunkt, der bei 30 °C liegt, ist das EMImTCP eine Ionische Flüssigkeit.

4.2.5 Darstellung des 1-*n*-Butyl-3-methy-imidazolium-tetracyanopyrrolids

Wenn das EMImTCP eine synthetisierbare IL ist, sollte auch das 1-*n*-Butyl-3-methy-imidazolium-TCP (BMImTCP) eine synthetisierbare IL sein. Martin Becker hat es in Analogie zum EMImTCP (siehe Schema 14) hergestellt.[36]

Ein zweiter Weg das BMImTCP zu synthetisieren ist die Umsetzung von NaTCP mit BMImBr in Acetonitril.



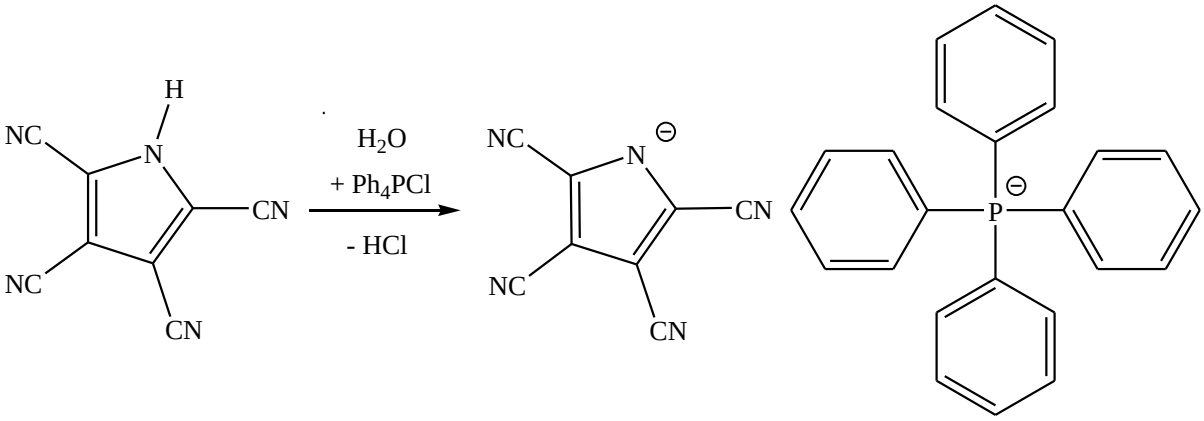
Schema 15: Reaktion von NaTCP mit BMImBr zum BMImTCP in Acetonitril.

Das NaBr ist recht gut in Acetonitril löslich, sodass die Reaktionslösung eingeengt wurde und das NaBr ausfiel. NaBr wurde abfiltriert und das Filtrat im Hochvakuum bei ca. 60 °C über mindestens drei Stunden getrocknet. Zurück bleibt eine ölige Flüssigkeit. Ein ^{13}C-NMR-

Spektrum beweist, dass es sich um das gewünschte Produkt handelt und zeigt die vier typischen Pyrrolid-Signale bei folgenden Verschiebungen: 119.8, 114.5, 112.5 und 102.0 ppm.

Eine DSC-Messung zeigt, dass der Schmelzpunkt bei –5.7 °C liegt und das BMImTCP eine RTIL ist. Die Zersetzungstemperatur liegt bei 130.7 °C.

4.2.6 Darstellung des Tetraphenylphosphonium-tetracyanopyrrolids



Ein weiteres Tetracyanopyrrolid neben den Imidazoliumsalzen ist das Tetraphenylphosphoniumsalz, welches aus dem HTCP und dem Tetraphenylphosphoniumchlorid (Ph_4PCl) in Wasser hergestellt wird. In Wasser fällt Ph_4PTCP leicht aus. Ph_4PTCP kann abfiltriert und aus Dichlormethan durch Abdampfen kristallisiert werden. Die erhaltenen Kristalle wurden vermessen, aber die Struktur wurde noch nicht finalverfeinert.

Über ein ^{1}H-NMR- und ein ^{13}C-NMR-Spektrum konnten sowohl das Kation als auch das Anion identifiziert werden. Das Anion zeigt die vier typischen Pyrrolid-Signale bei folgenden Verschiebungen: 119.8, 114.5, 112.4 und 102.0 ppm.

Eine Bande mit 2232 cm^{-1} im Raman-Spektrum befindet sich im Bereich typischer Banden in Raman- und IR-Spektren von C≡N-Dreifachbindungen, der zwischen 2200 und 2260 cm^{-1} liegt. Die Schulter der Bande, die im Spektrum bei 2228 cm^{-1} zu sehen ist, zeigt, dass es zwei

verschiedene CN-Gruppen gibt. Auch im IR-Spektrum liegen zwei Banden in diesem Bereich, bei 2224 und 2216 cm^{-1}.

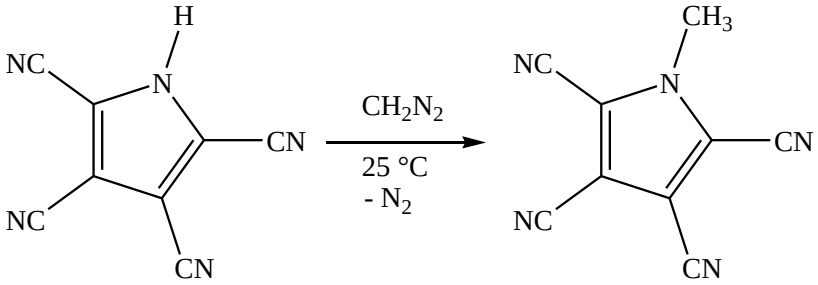
Im Vergleich zu den Imidazolium-Salzen (EMImTCP, BMImTCP) ist das Ph_4PTCP keine IL, da es erst bei 149 °C schmilzt, aber es ist thermisch stabiler, da es sich bis 500 °C nicht zersetzt.

4.3 Darstellung von Tetracyanopyrrolen

Bei den bisher diskutierten Verbindungen liegt in Lösung immer ein Tetracyanopyrrolid-Anion vor. Im Folgenden soll es um Substanzen gehen, die als Tetracyanopyrrole nicht nur im Festkörper sondern auch in Lösung vorliegen.

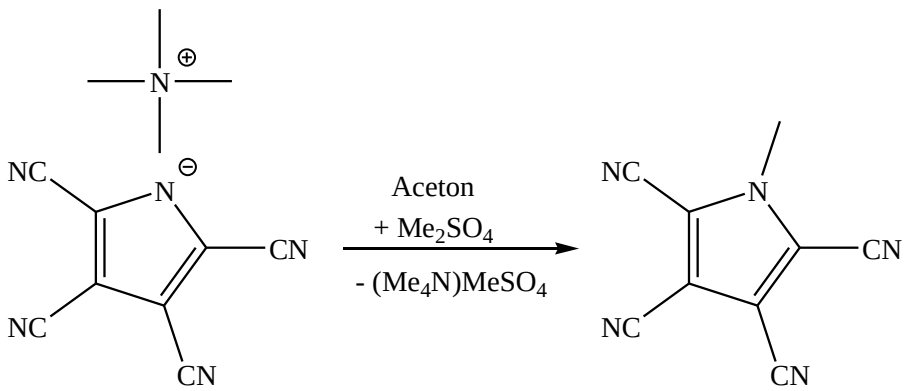
4.3.1 Darstellung des *N*-Methyltetracyanopyrrols

Als erstes sollte die Methylierung des Pyrrolringes am Ringstickstoff untersucht werden. Simmons und Webster haben das bereits erfolgreich gemacht, aber ihre Synthese ist relativ riskant, da mit Hilfe von Diazomethan (CH_2N_2) eine Methylgruppe eingeführt wurde.[10,11,13]



Schema 16: Reaktion von HTCP mit Diazomethan zum MeTCP.

Da der Umgang mit Diazomethan gefährlich ist, sollte untersucht werden, ob auch ein flüssiges Methylierungsreagenz einsetzbar ist.



Schema 17: Reaktion von Me_4NTCP mit Me_2SO_4 zum MeTCP in Aceton.

Dazu wurde Me_4NTCP in Aceton mit Dimethylsulfat zur Reaktion gebracht. Nach Aufarbeitung und Umkristallisation des festen Rückstandes aus Dichlormethan erhält man *N*-Methyltetracyanopyrrol als farblosen Feststoff. Diese Verbindung wurde vollständig charakterisiert.

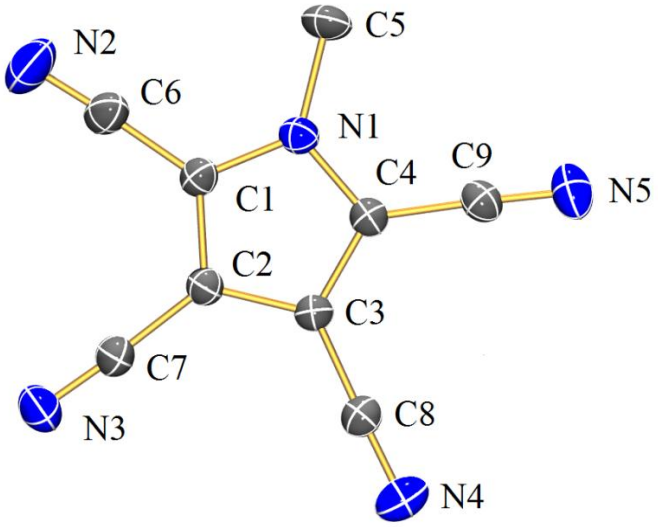


Abbildung 15: ORTEP-Darstellung des MeTCPs. Die Verschiebungsellipsoide sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit bei 173 K dargestellt. Die H-Atome werden aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt.

Die Struktur der Verbindung ist in Abbildung 15 dargestellt. Es handelt sich um eine Verbindung, die mit vier asymmetrischen Einheiten je Elementarzelle im orthorhombischen Kristallsystem mit der Punktgruppe *Pca*2_1 kristallisiert.

Die Summe der Kovalenzradien für eine C≡N-Dreifachbindung (1.15 Å) stimmt mit dem CN-Abstand der CN-Gruppen von 1.14 Å gut überein. Die CC-Abstände im Ring betragen 1.39 Å und liegen zwischen den Summen der Kovalenzradien einer C-C-Einfach- (1.54 Å) und einer C=C-Doppelbindung (1.34 Å), was auch für den CC-Abstand zwischen den CN-Gruppen und dem Ring gilt, der 1.42 Å beträgt. Die Summe der Kovalenzradien einer C-N-Einfachbindung beträgt 1.47 Å und stimmt mit dem N1–C5-Abstand (1.46 Å) überein. Die Summe der Kovalenzradien einer C=N-Doppelbindung beträgt 1.27 Å und die CN-Abstände im Pyrrolid-Ring liegen mit 1.36 Å genau zwischen der Summe der Kovalenzradien einer C-N-Einfach- und C=N-Doppelbindung. Diese Abstände aus den Strukturdaten bestätigen den Doppelbindungscharakter aller Atombindungen im Ring, was den aromatischen Charakter des Rings bestätigt. Die Diederwinkel des Pyrrolid-Rings liegen zwischen 174.0° und 179.9° und

bestätigen die Planarität und damit die Aromatizität des Rings. Die CN-Gruppen befinden sich gewinkelt am Pyrrolid-Ring (C3–C2–C7 –N3 beträgt 152.0°).

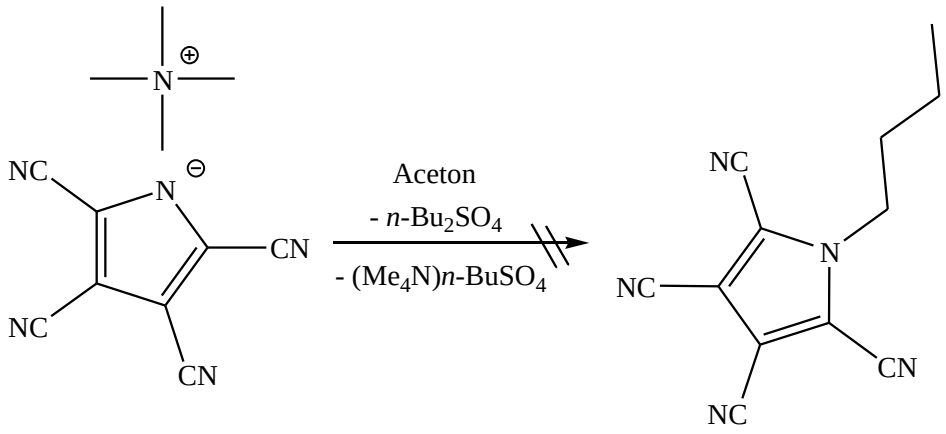
Die Schwingungsspektren der IR- und Raman-Methode bestätigen das Vorhandensein der CN-Gruppen, deren charakteristische Banden zwischen 2200 und 2260 cm^{-1} liegen. Die IR-Schwingungsbanden vom bei 2236 und 2242 cm^{-1} und im Raman-Spektrum bei 2245 cm^{-1}.

Die berechnete molare Masse des MeTCP beträgt 180.03157 $g \cdot mol^{-1}$. Die HRMS-Messung zeigt einen Messwert mit dem Masse-zu-Ladungsverhältnis von 180.03198, was sehr genau der molaren Masse des MeTCPs entspricht.

Das ^{13}C-NMR-Spektrum zeigt vier Ringsignale bei den folgenden Verschiebungen von 111.6, 109.5, 108.1 und 104.3 ppm. Sie unterscheiden sich stark von den Signalen des TCP^--Ions. Das Signal der Methylgruppe ist im ^{13}C-NMR-Spektrum bei einer Verschiebung von 37.8 ppm zu finden.

Die Ausbeute beträgt nur acht Prozent, aber sie ist höher als bei Simmons und Webster, deren Gesamtausbeute sich noch minimiert, da sie vom HTCP ausgehen, welches erst aus dem Me_4NTCP hergestellt wird.

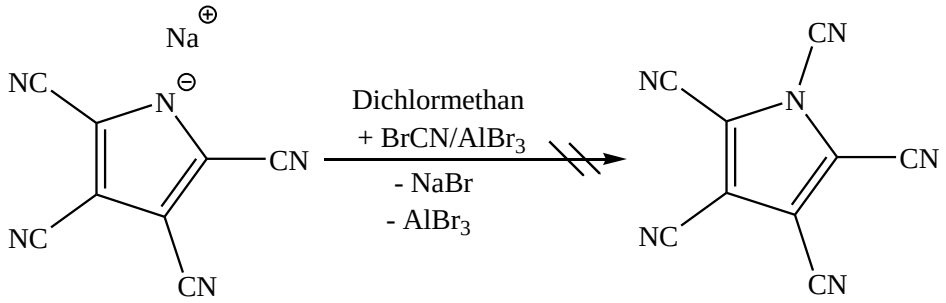
4.3.2 Versuch der Darstellung des *N*-*n*-Butyltetracyanopyrrols



Schema 18: Reaktion von Me_4NTCP mit *n*-Bu_2SO_4 zum BuTCP.

In Analogie zur Synthese des MeTCP wurde versucht die *N*-*n*-Butyl-Verbindung (BuTCP) herzustellen, in dem das Me_4NTCP in Aceton gelöst wurde und Di-*n*-butylsulfat hinzugegeben wurde. Das ^{13}C-NMR-Spektrum zeigt, dass die Umsetzung nicht stattfand.

4.3.3 Versuch der Darstellung des Pentacyanopyrrols

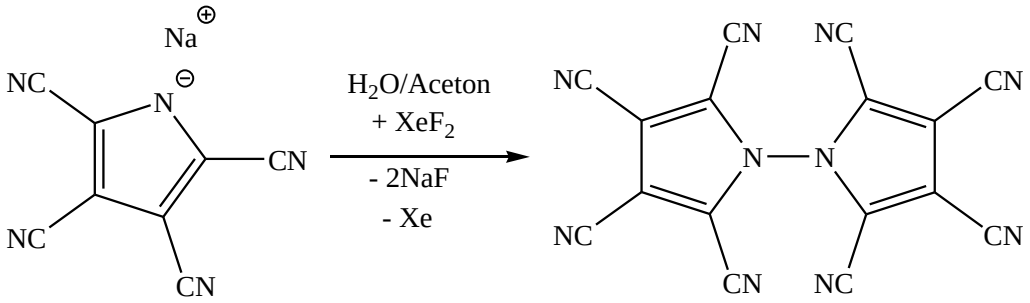


Schema 19: Versuchte Reaktion von NaTCP mit BrCN in CH_2Cl_2 zum CNTCP.

In einer Arbeit von Crawford und Klapötke über Pseudohalogene und Interpseudohalogenverbindungen wurde das in der Einleitung erwähnte $[CN_3S_2]^-$ -Ion[5,6,7] mit Bromcyan umgesetzt.[39] Dabei wurde eine CN-Gruppe übertragen und damit ein Interpseudohalogen synthetisiert. Analog sollte NaTCP mit Bromcyan umgesetzt werden. Die Reaktion wurde in Aceton durchgeführt und in Dichlormethan mit $AlBr_3$, welches die Reaktivität erhöhen sollte. Nach dem der Feststoff abfiltriert war und Kristalle gezüchtet werden konnten, zeigte sich beim Bestimmen der Elementarzelle, dass die Daten der Elementarzelle denen des HTCPs entsprachen.

Im ^{13}C-NMR-Spektrum zeigten sich die Signale der Edukte.

4.3.4 Darstellung des Bistetracyanopyrrols



Schema 20: Reaktion von NaTCP mit XeF_2 in einem Aceton-Wasser-Gemisch zum $(TCP)_2$.

Crawford und Klapötke berichteten auch von einer oxidativen Dimerisierung mit Xenondifluorid.[39] In Analogie dazu wurde das NaTCP mit XeF_2 umgesetzt. Die Farbänderung bei der Zugabe der wässrigen XeF_2-Lösung zur NaTCP-Aceton-Suspension ließen eine Reaktion vermuten. Nach dem das Aceton im Hochvakuum entfernt war, fiel ein Feststoff aus, der sich in DMSO löste.

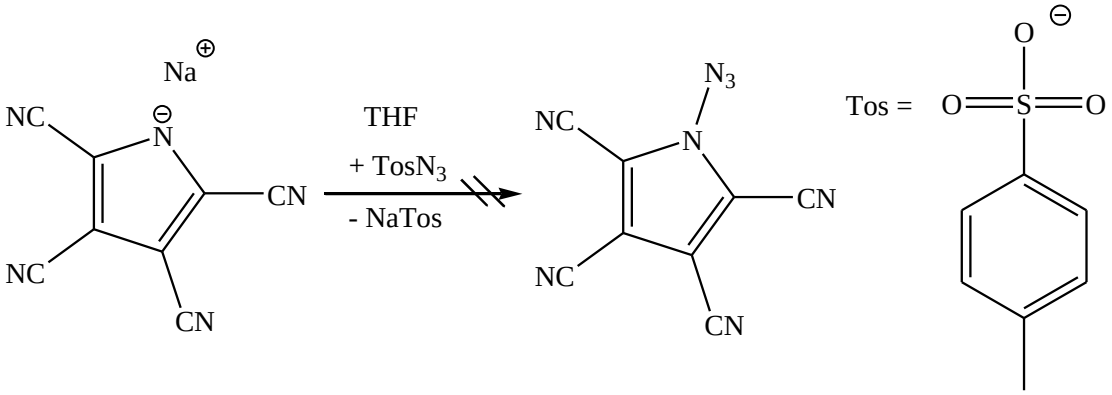
Das in DMSO-d_6 aufgenommene ^{13}C-NMR-Spektrum zeigt vier entscheidende Signale, die bei den chemischen Verschiebungen von 120.6, 115.3, 113.3 und 103.1 ppm liegen. Sie liegen damit nahe an den typischen Pyrrolid-Signalen bei 119.8, 114.5, 112.5 und 102.0 ppm Verschiebung. Die Unterschiede der Verschiebungen betragen 0.8 und 1.1 ppm ins Tieffeld. Das bedeutet, dass der Kohlenstoff nun schwächer abgeschirmt ist, was mit einer Oxidation des Pyrrolids in Übereinstimmung stände. Es verliert ein Elektron und so werden zwei TCP^{-}-Ionen zu einem Dimer $(TCP)_2$. Es konnten bisher keine Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse erhalten werden, um das postulierte Ergebnis zu bestätigen.

Es gibt jedoch weitere Hinweise für ein Dimer, wie das IR- und Raman-Spektrum bestätigen. Die CN-Banden im IR-Spektrum liegen bei 2242 und 2218 cm^{-1} und im Raman-Spektrum bei 2262, 2256 und 2250 cm^{-1} und liegen damit im Bereich von Banden einer C≡N-Dreifachbindung, die im IR- und Raman-Spektrum zwischen 2200 und 2260 cm^{-1} liegen.

Der Schmelzpunkt von 174.5 °C ist ein weiterer Hinweis für eine neue Verbindung. Da sich in der Reaktionslösung nur NaTCP und XeF_2 befanden, kann das Produkt nur das Dimer sein, da die Bildung eines *N*-Fluortetracyanopyrrols sehr unwahrscheinlich ist.

4.3.5 Versuch der Darstellung eines Azatetracyanopyrrols

Die Reaktion von Tosylazid mit dem NaTCP wurde auch untersucht.



Schema 21: Reaktion von NaTCP in THF mit $TosN_3$ zum N_3TCP.

Die Reaktion wurde bei –78 °C unter Schlenk-Bedingungen in THF durchgeführt und in Schutzkleidung gegen Explosion wurde das THF im Hochvakuum entfernt. Bei dieser Reaktion sollte sich eine NN-Bindung bilden, aber die NMR-Daten zeigen nur die bekannten Edukte, weil diese Reaktion nicht stattfand. Es gab auch keine optischen Anzeichen für eine Reaktion.

4.4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neue Tetracyanopyrrolid-Verbindungen hergestellt und charakterisiert, wie das Natrium-tetracyanopyrrolid, das Tetraphenylphosphonium-tetracyanopyrrolid und das Bistetracyanopyrrol (Dimer), welches nicht zweifelsfrei über eine Kristallstruktur identifiziert werden konnte. Es wurde auch versucht das Pentacyanopyrrol, das *N*-*n*-Butyltetracyanopyrrol und ein Azatetracyanopyrrol zu synthetisieren.

Auf dem Weg das Tetracyano-1,4-dithiin als Vorstufe von Tetracyanopyrrolid-Verbidungen zu synthetisieren, wurden die Zwischenstufen: Natriumcyanodithiformiat, cis-Natrium-1,2-dicyanoethen-1,2-dithiolat, Natrium-*trans*-*trans*-bis-(2-mercapto-1,2-dicyanovinyl)-disulfid isoliert und charakterisiert. Durch die Umsetzung des Tetracyano-1,4-dithiins mit Natriumazid entsteht das Tetracyanopyrrolid-Ion, das schwachkoordinierend ist.

In Kombination mit schwach koordinierenden Kationen sind Ionische Flüssigkeiten wie das 1-*n*-Butyl-3-methylimidazolium- oder das 1-Ethyl-3-methylimidazolium-tetracyanopyrrolid synthetisiert worden.

Das Tetracyanopyrrolid-Anion ist ein Pseudohalogenid, was sich mit den hergestellten Verbindungen beweisen lässt. Das Anion erfüllt das Kriterium der Planarität, bildet eine einprotonige Säure (Tetracyanopyrrol), lässt sich mit Silber(I)-Ionen als schwerlösliches Salz ausfällen und kann mit XeF_2 oxidativ dimerisiert werden (Bistetracyanopyrrol).

5. Experimenteller Teil

5.1 Allgemeines

Die Reaktionen wurden mit handelsüblichen Chemikalien durchgeführt: BMImBr (Fluka, 97 %), CS_2 (Riedel-de Haën), Me_4NCl (Merck), $NaClO_4$ (Fluka, 97 %), NaCN (Merck), NaN_3(Acros Organics, 99 %), $(NH_4)_2S_2O_8$ (Roth, 98 %), Ph_4PCl (Fluka, 97 %), XeF_2 (Merck). Ebenso wurden handelsübliche Lösemittel eingesetzt.

5.2 Analysenmethoden

NMR: $^{13}C\{^1H\}$-, ^1H-NMR wurden auf einem Bruker Avance 250 oder 300 Spektrometer gemessen und intern auf das deuterierte Lösemittel (^{13}C, DMSO-d_6: $\delta_{reference}$ = 39.52 ppm) oder den protischen Anteil (^1H, DMSO-d_5: $\delta_{reference}$ = 2.50 ppm) kalibriert.

IR: Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur auf einem Nicolet 380 FT-IR-Spektrometer mit einer Smart-Orbit-ATR-Einheit.

Raman: Für die Messungen wurden ein Bruker VERTEX 70 FT-IR mit RAM II FT-Raman-Modul verwendet. Die Anregung erfolgte durch einen Nd:YAG-Laser (1064 nm). Es wurde auch ein Horiba Scientific LabRam HR 800 mit einem Dioden-Laser (784 nm) verwendet und anstatt zählbarer Scans wird mehrfach (4) über eine Akkumulationszeit (10s) gescannt (Bsp. 4x10s).

Elementaranalyse: Die Analyse erfolgte über den Flash Analysator EA 1112 von Thermo Quest.

MS: Ein Finnigan MAT 95-XP von Thermo Electron wurde für die Messungen verwendet.

DSC: Mit einer DSC 823e von Mettler-Toledo wurden die Proben bei einer Heizrate von 10 K/min vermessen und die Schmelzpunkte bestimmt, die optisch mit einem EZ-Melt von Stanford Research bei einer Heizrate von 20 K/min bestätigt wurden.

Kristallstruktur-Analytik: Die Kristalle wurden in Fomblin YR-1800-Öl (Alfa Aesar) bei Raumtemperatur ausgesucht und während der Messung auf 173(2) K gekühlt. Zum erfassen der Daten wurde ein Bruker-Nonius Apex X8- oder ein Bruker Apex Kappa II-CCD Diffraktometer mit monochromatischer Mo-K_α-Strahlung (λ = 0.71073 Å) verwendet. Die Strukturen wurden mit Hilfe einer direkten Methode (SHELXS-97)[40] gelöst und durch ein full-matrix-least-squares-Verfahren (SHELXL-97)[41] verfeinert. Alle Atome bis auf das Wasserstoff-Atom wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoff-Atome wurden in idealisierten Lagen berechnet mit Ausnahme der Strukturen von HTCP und HTCP_W, wo die Wasserstoff-Atome frei verfeinert wurden. Die detaillierten kristallografischen Daten befinden sich im Anhang 6 und sind als ausgewählte Abstände (Å), Winkel (°) und Dieder-/Torsionswinkel (°) zusammengefasst.

5.3 Synthesevorschriften und Analytikdaten

5.3.1 Darstellung des Natriumcyanodithioformiats als DMF-Addukt

In einem Kolben werden DMF (280 ml), Toluol (140 ml) und Aceton (90 ml) gegeben und mit NaCN (69.1 g, 1.41 mol) versetzt. Diese Suspension wird auf 0 °C abgekühlt. Unter Rühren wird nun CS_2 (75 ml, 95 g, 1.25 mol) langsam über circa 90 Minuten zugetropft. Nachdem das gesamte CS_2 zugetropft wurde, wird weitere 90 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Dabei erwärmt sich zunächst der Kolben und mit dem Abkühlen bildet sich eine schwarze Masse. Nun wird die Mischung auf 70 °C erhitzt und der Feststoff löst sich. Wenn dieser vollständig gelöst ist, wird heiß filtriert. Der Kolben zum Auffangen des Produkts sollte eisgekühlt sein. Das Filtrat wird nun über Nacht bei 4 °C gelagert, sodass das Produkt vollständig auskristallisiert. Dieses wird dann abgesaugt. Nun wird zweimal mit Toluol gewaschen und abgepresst. Mit Diethylether wird nun ebenfalls viermal gewaschen und abgepresst. Das Produkt wird im Hochvakuum drei Stunden bei Raumtemperatur getrocknet. Die Ausbeute beträgt 68.4 %.

Das NaCN wird in basischer wässriger Lösung mit H_2O_2 vernichtet.

DSC: Smp.: 79.62 °C, T_{dec}: 371.3 °C. $C_2N_1Na\ S_2 \cdot 3C_3H_7N_1O$: ber.: C 38.40, H 6.20, N 16.27, S 18.60 gef.: C 38.42, H 6.05, N 16.21, S 18.38. ^{1}H-NMR (DMSO-d_6 , 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 8.0 (s, *H*C(O)N$(CH_3)_2$, 1H); 2.9 (s, NC^1*H*$_3$, 1H); 2.7 (s, NC^2*H*$_3$, 1H). ^{13}C-NMR (DMSO-d_6, 75 MHz, 25 °C, ppm): δ = 209.6 (s, S*C*(S)CN, 1C); 162.3 (s, H*C*(O)N$(CH_3)_2$, 1C); 118.9 (s, SC(S)*C*N, 1C); 35.8 (s, HC(O)N*C*$^1H_3C^2H_3$, 1C); 30.7 (s, NC(O)NC^1H$_3$*C*$^2H_3$, 1C). IR (ATR, 32 Scans, 25 °C, cm^{-1}): ν = 3418 (vw), 2928 (w), 2874 (vw), 2808 (vw), 2186 (w), 2056 (vw), 1651 (vs), 1494 (m), 1437 (m), 1414 (s), 1383 (vs), 1246 (m), 1151 (w), 1134 (w), 1100 (s), 1061 (m), 1039 (s), 857 (w), 686 (vw), 659 (s), 586 (w), 554 (w), 536 (m).

5.3.2 Darstellung des *cis*-Natrium-1,2-dicyanoethen-1,2-dithiolats

Es werden 173.1 g (0.5 mol) des Natriumcyanodithioformiats in einen Kolben gefüllt und mit 600 ml Chloroform versetzt. Die Suspension wird acht Stunden unter Rückfluss gekocht und das entstandene Produkt wird abfiltriert. Dieses wird erneut in den Kolben gegeben und nochmals mit Chloroform (300 ml) versetzt und eine Stunde unter Rückfluss gekocht und der Feststoff wieder abfiltriert. Diese Prozedur wird dreimal wiederholt. Die Ausbeute beträgt 88.5 %. Zur Reinigung wird das Produkt einer Soxhlet-Extraktion mit CS_2 unterzogen, bei der überschüssiger Schwefel und überschüssiges DMF entfernt werden. Das saubere Produkt wird nun aus dem Filter genommen und im Hochvakuum für drei Stunden getrocknet. Aus Methanol und Diethylether wird kristallisiert und bei 4 °C bilden sich gelbe Kristalle.

DSC: T_{dec}: 374.5 °C. $C_4N_2Na_2S_2 \cdot 1/24\ S_8$: ber.: C 24.41, H 0.0, N 14.23 gef.: C 24.14, H 1.30, N 14.10. ^{13}C-NMR (DMSO-d_6, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 126.0 (s, SC(*C*N)C(*C*N)S, 2C); 123.6 (s, S*C*(CN)*C*(CN)S, 2C). IR (ATR, 32 Scans, 25 °C, cm^{-1}): ν = 3419 (w), 3352 (w), 2595 (vw), 2560 (vw), 2270 (vw), 2235 (vw), 2194 (vs), 2130 (vw), 1633 (vw), 1449 (s), 1157 (m), 1116 (vs), 1057 (w), 1018 (w), 1008 (w), 858 (vs), 826 (vw), 684 (w), 626 (w), 579 (w), 541 (m).

5.3.3 Darstellung des Natrium-*trans*-*trans*-bis-(2-mercapto-1,2-dicyanovinyl)-disulfids

Das Dithiolat wurde im Kolben gelagert. Dabei bildete sich eine orange Substanz, die aus Methanol bei 4 °C kristallisierte. Von der kristallinen Substanz wurde eine Kristallstrukturanalyse angefertigt. Es handelte es sich um das Produkt, dessen Menge aber nicht für weitere Analytik ausreichte.

5.3.4 Darstellung des Tetracyano-1,4-dithiins

Methode 1: Zu einer Suspension aus NaCN (49.0 g, 1 mol) und DMF (300 ml) wurde unter starkem Rühren CS_2 (76.1 g, 1 mol) über eine Stunde hinweg zugetropft. Es wurde so lange gerührt, bis die Kristallisation des Produktes abgeschlossen war. Nun wurde es in Wasser (2.5 l) gelöst und über Nacht bei 4 °C gelagert. Der abgeschiedene Schwefel wurde abfiltriert. Die wässrige Lösung wurde mit wässrigen Ammoniumperoxodisulfat-Lösung (228.0 g, 1 mol) versetzt und noch 30 Minuten weiter gerührt. Es wurde acht Stunden bei 4 °C gelagert und das Rohprodukt, das mit ca. fünf Massenprozent Schwefel verunreinigt ist, wurde abfiltriert. Nun wurde das Produkt auf eine Kieselgelsäule gebracht und mit Essigsäureethylester/*n*-Heptan (v:v, 3:1) als Laufmittel gereinigt. Die vereinten Fraktionen wurden bis zur Trockne eigeengt. Die Ausbeute beträgt 34 – 39 g (60 – 70 %).

Methode 2: Es wird das NaCDF (95 g, 0.276 mol) in einem Kolben vorgelegt und Wasser (600 ml) wird dazu gegeben. Der entstandene Schwefel wird abfiltriert. Es wird $(NH_4)_2S_2O_8$ (31.44 g, 0.14 mol) in Wasser aufgeschlämmt und portionsweise unter Rühren zu der anderen Lösung dazugegeben. Die Gesamtlösung rührt nun für mindestens 30 Minuten und wird dann über Nacht bei 4 °C gelagert. Das gelbe Produkt ist nun wieder ein Gemisch aus Schwefel und Dithiin. Analog zu dieser Synthese funktioniert auch die Reaktion, wenn als Edukt das Dithiolat eingesetzt wird.

DSC: Smp.: 175.6 °C, T_{dec}: 257 °C. $C_8N_4S_2$: ber.: C 44.43, N 25.91, S 29.66 gef.: C 44.67, N 25.53, S 29.11. ^{13}C-NMR (DMSO-d_6, 63 MHz, 25 °C, ppm): δ = 125.4 (s, CN, 4C); 112.4 (s,

C_{quart}, 4C). IR (ATR, 32 Scans, 25 °C, cm^{-1}): ν = 2921 (m), 2852 (s), 2226 (m), 2212 (s), 1532 (m), 1486 (s), 1463 (s), 1455 (s), 1306 (s), 1160 (m), 1148 (m), 1122 (w), 1927 (w), 997 (w), 926 (w), 869 (w), 825 (w), 805 (s), 677 (w), 623 (m), 582 (s), 561 (s). Raman (50 mW, 1500 scans, 25 °C, cm^{-1}): ν = 2283 (1), 2218 (10), 2185 (3), 1560 (4), 620 (1), 472 (1), 349 (1). MS *m/z* (%): 216 (100) [M], 184 (11) [M-S], 70 (34) [M-(NC-C-S)], 32 (31) [S].

5.3.5 Darstellung des Tetramethylammonium-tetracyanopyrrolids

Das Tetracyano-1,4-dithiin (10.8 g, 0.05 mol) wurde in einen Kolben gegeben, mit Ethanol (200 ml) versetzt und es wurde portionsweise mit NaN_3 (3.25 g, 0.05 mol) versetzt. Dieses Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt, damit der entstehende Stickstoff langsam entweichen kann. Die dunkelrote Reaktionslösung wurde durch Filtration vom Schwefel befreit und bis zur Trockne eingeengt. Es wurde Wasser (200 ml) dazugegeben und erneut filtriert um den bräunlichen Schwefel zu entfernen. Das wässrige Filtrat wurde mi „Darco“ (Aktivkohle) versetzt, gekocht und filtriert und das farblose Filtrat wurde auf 0 °C abgekühlt. Nun wurde Tetramethylammoniumchlorid (11.0 g) dazugegeben und das Produkt fiel aus. Es wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 7.25 g (62.5 %)

DSC: Smp.: 118.7 °C, T_{dec}: 423 °C. $C_{12}H_{12}N_6$: ber.: C 59.99, H 5.03, N 34.98 gef.: C 59.11, H 5.01, N 34.13. ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 3.09 (s, CH_3, 12H). ^{13}C-NMR (DMSO-d_6, 75 MHz, 25 °C, ppm): δ = 119.8 (s, C_{quart}, 2C); 114.5 (s, C_{quart}, 2C); 112.5 (s, C_{quart}, 2C); 102.0 (s, C_{quart}, 2C); 54.4 (s, CH_3, 4C). IR (ATR, 32 Scans, 25 °C, cm^{-1}): ν = 3039 (w), 2220 (s), 1485 (s), 1475 (s), 1415 (m), 1372 (w), 1132 (w), 1074 (m), 948 (s), 677 (w). Raman (500 mW, 5 scans, 25 °C, cm^{-1}): ν = 2229 (10), 2228 (10).

5.3.6 Darstellung des Natriumtetracyanopyrrolids

Methode 1: Eine Säule wird mit dem Ionenaustausch-Harz „Amberlyst 15“ (200 g) gefüllt. Es wird Me_4NTCP (1 g) in Acetonitril gelöst und auf die Säule gegeben. Anschließend wird mit Acetonitril gespült (zweimal 100 ml). Die Acetonitril-Lösung wird nun bis zur Trockne eingeengt und das Natriumtetracyanopyrrolid mit einer ~~die~~ Ausbeute von 85 % erhalten. Das Rohprodukt wird aus THF und *n*-Heptan kristallisiert. Da das NaTCP weiß sein sollte, kann bei großer Verunreinigung nochmal aus Ethanol und *n*-Heptan umkristallisiert werden. Dabei bilden sich zwei Phasen bei –40 °C. In der oberen ist *n*-Heptan, was verworfen wird und die Ethanol-Phase wird eingeengt und es können bei –40 °C Kristalle gezüchtet werden, die beinahe farblos sind. Die Kristalle werden abgezogen und dreimal mit Diethylether gewaschen. Die Ausbeute beträgt etwa 25 %. Das Salz ist hygroskopisch.

Methode 2: Es wird Me_4NTCP in Acetonitril gelöst. Dazu wird eine äquimolare wässrige $NaClO_4$-Lösung hergestellt und beide mit einander vereint. Das Acetonitril wird nun abgezogen und das ausgefallene Me_4NClO_4 wird abfiltriert. Das Filtrat wird bis zur Trockne eingeengt und anschließend in THF gelöst. Wenn Diethylether jetzt langsam dazu kommt (dampft aus anderem Kolben über eine Brücke in den Kolben mit THF), kristallisiert das Produkt langsam. Das Kristallisieren aus THF und Diethylether wird dreimal wiederholt.

DSC: Smp.: 400.5 °C. $C_{12}H_{12}N_6 \cdot H_2O$: ber.: C 46.39, H 0.97, N 33.81 gef.: C 47.20, H 1.35, N 33.42. ^{13}C-NMR (DMSO-d_6, 63 MHz, 25 °C, ppm): δ = 119.8 (s, C_{quart}, 2C); 114.5 (s, C_{quart}, 2C); 112.5 (s, C_{quart}, 2C); 102.0 (s, C_{quart}, 2C). IR (ATR, 32 Scans, 25 °C, cm^{-1}): ν = 3542 (w), 3131 (w), 2769 (vw), 2721 (vw), 2241 (vs), 2226 (vs), 1681 (w), 1478 (s), 1417 (m), 1329 (w), 1305 (vw), 1201 (vw), 1087 (m), 1043 (vw), 1012 (vw), 979 (vw), 728 (w), 692 (m), 679 (m), 536 (s). Raman (500 mW, 400 scans, 25 °C, cm^{-1}): ν = 2247 (10.0), 1482 (2.1), 1420 (2.4), 1318 (1.5), 1310 (1.6), 546 (0.5), 467 (0.4), 157 (0.6), 136 (1.6), 109 (0.7), 76 (0.8).

5.3.7 Darstellung des Tetracyanopyrrols

Eine Säule, die 200 g des Ionenaustausch-Harzes „Amberlyst 15“ enthält, wird mit 10 mol% HCl, Wasser, Aceton und Acetonitril durchspült. Es wird das Tetramethylammonium-pyrrolid (2,4 g, 0.01 mol) in Acetonitril (25 ml) gelöst und auf die Säule gegeben. Mit Acetonitril wird nachgespült und die Acetonitril-Lösung wird bis zur Trockne eingeengt. Zur Reinigung wird das Produkt ebenfalls auch eine Kieselgel-Säule gebracht. Als Laufmittel wird Essigsäureethylester/*n*-Heptan im Volumenverhältnis 3:1 genommen. Die vereinten Produktfraktionen werden bis zur Trockne eingeengt. Kristalle wurden aus Wasser gewonnen.

Bei einem Versuch, NaTCP aus Ethanol/*n*-Heptan zu kristallisieren, ist ebenfalls das HTCP Lösemittel frei kristallisiert. Die Ausbeute beträgt 54 %.

DSC: T_{dec}**:** 202.0 °C. $C_8HN_5 \cdot 2H_2O$: gef.: C 47.30, H 2.28, N 34.47 gef.: C 47.08, H 2.69, N 34.33. ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 5.9 (s, NH, 1H). ^{13}C-NMR (DMSO-d_6, 75 MHz, 25 °C, ppm): δ = 119.8 (s, C_{quart}, 2C); 114.6 (s, C_{quart}, 2C); 112.5 (s, C_{quart}, 2C); 102.0 (s, C_{quart}, 2C). IR (ATR, 32 Scans, 25 °C, cm^{-1}): ν = 3572 (m), 3501 (m), 3161 (w), 3047 (w), 2939 (w), 2796 (w), 2700 (m), 2557 (w), 2251 (s), 2241 (s), 1610 (m), 1493 (w), 1462 (m), 1443 (m), 1285 (m), 1083 (m), 893 (s), 673 (m). Raman (500 mW, 1000 scans, 25 °C, cm^{-1}): ν = 2256 (10), 1491 (4), 1445 (5), 1351 (1), 1068 (1), 674 (1), 520 (1). HRMS (EI): ber. C_8HN_5 167.02265, gef. 167.02256.

5.3.8 Darstellung des 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-tetracyanopyrrolids

Es werden 2.4 g (0.01 mol) Tetramethylammonium-tetracyanopyrrolid in Wasser/Aceton gelöst und mit einer wässriger Silbernitrat-Lösung (2.2 g, 0.013 mol) versetzt. Nach zweistündigem Rühren wird das braune Silbersalz abfiltriert und dreimal mit 20 ml Wasser gewaschen, bis keine Silber-Ionen im Waschwasser nachweisbar sind. Das Silbersalz wird nun in 30 ml Wasser suspendiert. In weiteren 20 ml Wasser werden 1-Ethyl-3-methyl-imidazoliumiodid (1.9 g, 0.008 mol) gelöst und die beiden Lösungen werden vereinigt. Die Suspension wird sieben Tage gerührt und das Silberiodid abgetrennt. Das Filtrat wird bis zur

Trockne eingeengt. Der hellbraune Feststoff wird aus Dichlormethan umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 61 %.

DSC: Smp.: 29.8 °C, T_{dec}: 230.4 °C. $C_{14}H_{11}N_7 \cdot 2.5H_2O$: ber.: C 52.17, H 5.00, N 30.42 gef.: C 51.99, H 4.25, N 30.91. ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 9.23 (s, NC*H*N, 1H); 7.77 (s, NC*H*CHN, 1H); 7.69 (s, NCHC*H*N, 1H); 4.20 (q, CH_2, 2H, $^3J_{CH2CH3}$ = 7.4 Hz); 3.85 (s, NCH_3, 3H); 1.41 (t, CH_3, 3H, $^3J_{CH2CH3}$ = 7.4 Hz). ^{13}C-NMR (DMSO-d_6, 75 MHz, 25 °C, ppm): δ = 136.5 (s, N*C*HN, 1C); 123.6 (s, N*C*HCHN, 1C); 122.0 (s, NCH*C*HN, 1C); 119.8 (s, C_{quart}, 2C); 114.6 (s, C_{quart}, 2C); 112.5 (s, C_{quart}, 2C); 102.5 (s, C_{quart}, 2C); 44.2 (s, CH_2, 1C); 35.7 (s, NCH_3, 1C); 15.1 (s, CH_3, 1C). IR (ATR, 32 Scans, 25 °C, cm^{-1}): ν = 3414 (br), 3152 (w), 3121 (w), 2994 (w), 2755 (w), 2714 (w), 2225 (s), 2217 (s), 1598 (w), 1572 (m), 1471 (m), 1450 (m), 1347 (s), 1328 (s), 1167 (vs), 1076 (m), 1028 (w), 962 (w), 826 (s), 739 (s), 709 (w), 675 (w), 631 (m), 616 (vs). Raman (500 mW, 1000 scans, 25 °C, cm^{-1}): ν = 2230 (10), 1473 (1), 1414 (2), 1309 (2).

5.3.9 Darstellung des 1-*n*-Butyl-3-methyl-imidazolium-tetracyanopyrrolids

Es werden NaTCP (189 mg, 1 mmol) und BMImBr (219 mg, 1 mmol) jeweils in Acetonitril gelöst. Es werden beide Lösungen vereinigt und die Gesamtlösung wird etwas eingeengt, bis ein Feststoff ausfällt. Das entstandene NaBr wird abfiltriert und das Filtrat im Hochvakuum weiter eingeengt, bis eine Flüssigkeit übrig bleibt, die dem gewünschten Produkt entspricht. Die Ausbeute beträgt hierbei beinahe 100 %.

DSC: Smp.: –5.7 °C, T_{dec}: 130.7 °C. ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 9.1 (s, NC*H*N, 1H); 7.8 (s, NC*H*CHN, 1H); 7.7 (s, NCHC*H*N, 1H); 4.2 (t, CH_2, 2H, $^3J_{NCH2CH2}$ = 7.2 Hz); 3.8 (s, NCH_3, 3H); 1.8 (qn, CH_2, 5H, $^3J_{NCH2CH2CH2}$ = 7.2 Hz); 1.3-1.2 (m, CH_2, 6H, $^3J_{NCH2CH2CH2CH3}$ = 7.2 Hz); 0.9 (t, CH_3, 3H, $^3J_{CH2CH3}$ = 7.4 Hz). ^{13}C-NMR (DMSO-d_6, 75 MHz, 25 °C, ppm): δ = 136.5 (s, N*C*HN, 1C); 123.6 (s, N*C*HCHN, 1C); 122.3 (s, NCH*C*HN, 1C); 119.8 (s, C_{quart}, 2C); 114.5 (s, C_{quart}, 2C); 112.5 (s, C_{quart}, 2C); 102.0 (s, C_{quart}, 2C); 48.5 (s, NCH_2, 1C); 35.8 (s, NCH_3, 1C); 31.4 (s, NCH_2CH_2 , 1C); 18.8 (s, $NCH_2CH_2CH_2$, 1C); 13.2 (s, $NCH_2CH_2CH_2CH_3$, 1C).

5.3.10 Darstellung des Tetraphenylphosphonium-tetracyanopyrrolids

Es werden HTCP (167.2 mg, 1 mmol) und Ph_4PCl (374.8 g, 1mmol) jeweils in Wasser gelöst. Beim Vereinigen der beiden Lösungen flockt ein Feststoff aus, der absitzen muss. Der feine Feststoff wird abfiltriert und in Dichlormethan gelöst. Das Dichlormethan verdampft langsam und es bilden sich Kristalle (Nadeln) des Produkts. Die Ausbeute beträgt 63 %.

DCS: Smp.: 149.3 °C, T_{dec}: > 500 °C. $C_{32}H_{20}N_5P$: ber.: C 76.03, H 3.99, N 13.85 gef.: C 75.34, H 4.38, N 13.58. ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300 MHz, 25°C): δ = 8.0–7.9 (m, *H*C–HC–HC–C–P , 4H); 7.8–7.7 (m, HC–*H*C–*H*C–C–P , 16H). ^{13}C-NMR (DMSO-d_6, 75 MHz, 25°C): δ = 135.3 (d, H*C*–HC–HC–C–P, 4C, $^4J_{C-P}$ = 3.0 Hz); 134.5 (d, HC–H*C*–HC–C–P, 8C, $^3J_{C-P}$ = 10.5 Hz); 130.4 (d, HC–HC–H*C*–C–P, 8C, $^2J_{C-P}$ = 12.0 Hz); 119.8 (s, C_{quart}, 2C); 117.7 (d, HC–HC–HC–*C*–P, 4C, $^1J_{C-P}$ = 89.3 Hz); 114.5 (s, C_{quart}, 2C); 112.4 (s, C_{quart}, 2C); 102.0 (s, C_{quart}, 2C). IR (ATR, 32 Scans, 25 °C, cm^{-1}): ν = 2224 (w), 2216 (w), 1584 (vw), 1484 (vw), 1471 (vw), 1437 (m), 1411 (vw), 1317 (vw), 1186 (vw), 1107 (s), 1074 (vw), 995 (w), 735 (w), 721 (vs), 686 (vs), 616 (vw). Raman (25 mW, 2x10s, 25 °C, cm^{-1}): ν = 3068 (2), 2232 (7), 2228 (5), 1590 (3), 1577 (1), 1475 (2), 1414 (2), 1307 (2), 1193 (1), 1169 (1), 1112 (1), 1102 (2), 1077 (1), 1030 (3), 1002 (10), 683 (3), 619 (1), 542 (1), 519 (1), 487 (1).

5.3.11 Darstellung des *N*-Methylpyrrols

Es wird Me_4NTCP (2.2 g, 9.16 mmol) in Aceton (50 ml) gelöst und unter Rühren wird Dimethylsulfat (1.15 g, 9.16 mmol) dazugegeben. Die Lösung rührt nun ca. 12 Stunden (über Nacht). Nun wird mit Essigsäureethylester (50 ml) aufgefüllt. Die Lösung wird nun durch eine mit Kieselgel gefüllte Fritte gesaugt, so dass am Ende ein fast farbloses Filtrat erhalten wird. Dieses wird nun bis zur Trockne eingeengt und das Produkt aus Dichlormethan bei 4 °C kristallisiert. Die Ausbeute beträgt 8 % bzw. etwas mehr, wenn nun die Dichlormethan-Lösung nochmals eingeengt und kristallisiert wird. Das Filtrieren durch eine Kieselgel-Schicht geschah in Anlehnung an eine Flashchromatographie. Eine übliche Kieselgel-Säule ist auch einsetzbar. Dann wird als Laufmittel Essigsäureethylester/*n*-Heptan im Volumverhältnis 3:1 genommen.

DSC: Smp.: 186.45 °C - 187.45 °C, T_{dec}: 361.9 °C. $C_{12}H_{12}N_6$: ber.: C 59.67, H 1.67, N 38.66 gef.: C 59.53, H 1.59, N 37.59. ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 4.0 (s, CH_3, 3H). ^{13}C-NMR (DMSO-d_6, 75 MHz, 25 °C, ppm): δ = 111.6 (s, C_{quart}, 2C); 109.5 (s, C_{quart}, 2C); 108.1 (s, C_{quart}, 2C); 104.3 (s, C_{quart}, 2C); 37.8 (s, N*C*H_3, 4C). IR (ATR, 32 Scans, 25 °C, cm^{-1}): ν = 3083 (w), 2959 (w), 2830 (w), 2299 (w), 2242 (s), 2236 (s), 2194 (w), 1532 (w), 1503 (s), 1462 (s), 1377 (s), 1262 (w), 1224 (w), 1186 (m), 1126 (w), 1013 (w), 965 (w), 934 (w), 899 (w), 838 (m), 836 (w), 806 (w), 705 (w), 678 (m), 550 (w). Raman (500 mW, 250 scans, 25 °C, cm^{-1}): ν = 2245 (10), 1505 (2), 1464 (2), 1424 (2), 1380 (1), 517 (1), 134 (1), 111 (1), 82 (1). HRMS (ESI, negativ): ber. 180.03157, gef. 180.03198.

5.3.12 Darstellung des Bistetracyanopyrrols

In der Drybox werden XeF_2 (200 mg, 1.18 mmol) abgefüllt. 448 mg (2.36 mmol) NaTCP werden abgefüllt und in Aceton (15 ml) suspendiert. Auf das XeF_2 wird Wasser (10 ml) gegeben und die Lösung beginnt zu rauchen und es roich nach Fluor. Nun werden beide Lösungen vereinigt. Dabei kommt es zu einer Erwärmung und intensiven Verfärbung (orange/rot). Es ist nun eine klare Lösung und keine Suspension mehr, in der sich Xenon-Bläschen bilden. Das Aceton wird entfernt und es bildete sich ein Niederschlag. Der Niederschlag setzte sich bei 4 °C über Nacht ab. Durch Filtration wird der Feststoff von der sauren wässrigen Lösung getrennt.

DSC: Smp. 174.5 °C, T_{dec} > 500 °C.). ^{13}C-NMR (DMSO-d_6, 300 MHz, 25 °C, ppm): δ = 120.6 (s, C_{quart}, 4C); 115.3 (s, C_{quart}, 4C); 113.3 (s, C_{quart}, 2C); 103.1 (s, C_{quart}, 2C). IR (ATR, 32 Scans, 25 °C, cm^{-1}): ν = 2242 (vw), 2218 (vw), 1623 (vw), 1466 (vw), 1305 (w), 1227 (vs), 1150 (vs), 981 (s), 806 (vw), 745 (w), 669 (w), 639 (m), 554 (w). Raman (100 mW, 4x10s, 25 °C, cm^{-1}): ν = 2262 (10), 2256 (6), 2250 (7), 1494 (6), 1472 (1), 1450 (6), 1355 (2), 1316 (1), 1071 (1), 678 (2), 525 (2), 513 (1), 483 (2), 467 (2), 247 (1).

6. Anhang

6.1 Strukturdaten der Vorstufen einschließlich des Dithiins

Tabelle 1: Kristallografische Details zu NaCDF (**1**), Disulfid (**2_S$_2$**) und Dithiin (**3**).

	1	**2_S$_2$**	**3**
chem. Formel	$C_9H_{21}N_3NaO_3^+ \cdot C_2NS_2^-$	$C_8N_4S_4^{2-} \cdot 2(Na^+) \cdot 3(CH_4O)$	$C_8N_4S_2$
molare Masse [g·mol^{-1}]	344.43	422.47	216.24
Farbe	gelb	orange	braun
Kristallsystem	hexagonal	triklin	monoklin
Raumgruppe	*P*-62*c*	*P*-1	$P2_1/n$
a [Å]	12.5185 (6)	8.6772 (3)	6.8962 (3)
b [Å]	12.5185 (6)	9.9270 (4)	18.3391 (7)
c [Å]	6.4790 (4)	13.0318 (5)	6.9796 (3)
α [°]	90.00	96.233 (2)	90.00
β [°]	120.00	106.649 (2)	90.345 (2)
γ [°]	90.00	112.217 (2)	90.00
V [Å^3]	879.31 (7)	965.40 (6)	882.69 (6)
Z	2	2	4
μ [mm^{-1}]	0.34	0.55	0.56
$\lambda_{MoK\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	173	173	173

gemessene Reflexe	6617	28721	8219
unabhängige Reflexe	1001	6151	2111
Reflexe mit I > 2σ(I)	849	3960	1610
$R_{int.}$	0.029	0.064	0.031
F(000)	364	432	432
R_1 (R[$F_2 > 2\sigma(F_2)$])	0.030	0.043	0.033
wR_2 (all data)	0.065	0.094	0.071
GooF	1.07	1.02	1.06
Parameters	58	239	127

Schema S 1: Nummerierungsschema von **1**.

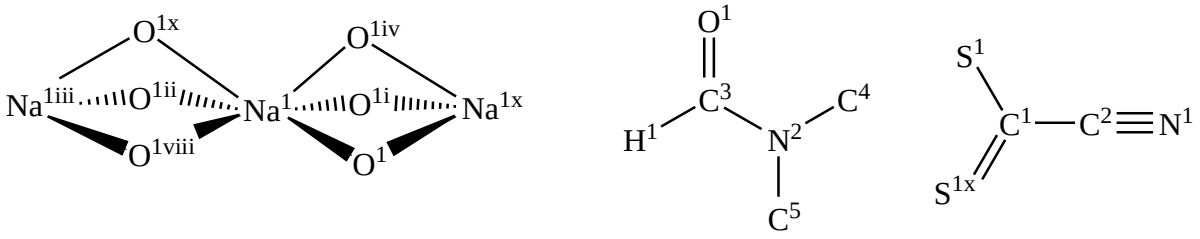


Tabelle 2: Ausgesuchte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Torsionswinkel (°) von **1**.

S1—C1	1.8012 (16)	C2—C2i	2.02 (2)
C1—C2	1.166 (13)	Na1—O1	2.4088 (11)
C1—S1i	1.8012 (16)	Na1—Na1viii	3.2395 (2)
C2—N1	1.151 (13)		
C2—C1—S1i	122.0 (5)	C1—C2—C2i	30.000 (2)
C2—C1—S1	118.0 (5)	N1—C2—C2ii	148.8 (15)
S1i—C1—S1	120.000 (3)	C1—C2—C2ii	30.000 (2)
N1—C2—C1	178.8 (15)	C2i—C2—C2ii	60.000 (2)

N1—C2—C2i	151.2 (15)		
S1i—C1—C2—N1	0.0	S1i—C1—C2—C2ii	0.0
S1—C1—C2—N1	180.0	S1—C1—C2—C2ii	180.0
S1i—C1—C2—C2i	180.0	C4—N2—C3—O1	0.0
S1—C1—C2—C2i	0.0	C5—N2—C3—O1	180.0

Symmetry codes: (i) −y+1, x−y, z; (ii) −x+y+1, −x+1, z; (iii) −x+y, −x, z; (iv) y, x, −z; (v) x−y, −y, −z; (vi) −x, −x+y, −z; (vii) −y, x−y, z; (viii) y, x, z−1/2; (ix) y, x, z+1/2.

Schema S 2: Nummerierungsschema von **2_S$_2$**.

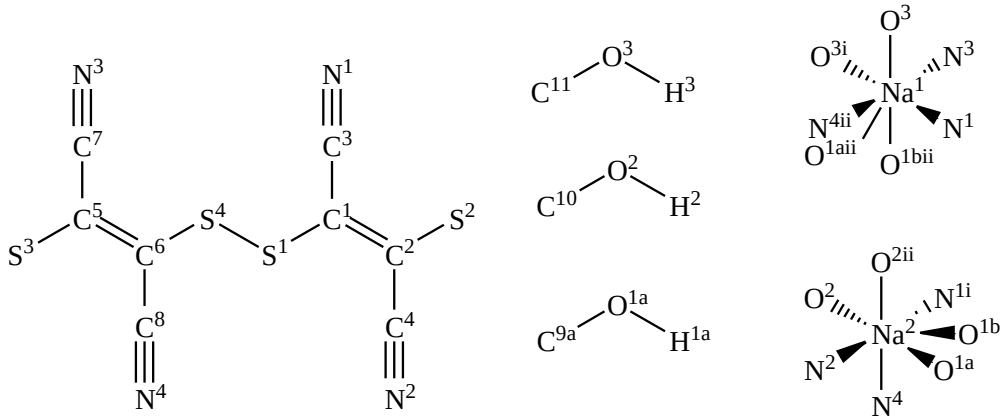


Tabelle 3: Ausgesuchte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Torsionswinkel (°) von **2_S$_2$**.

Na1—O3	2.3773 (17)	Na2—O2	2.4081 (17)
Na1—N3	2.4454 (17)	Na2—N2	2.3602 (18)
N1—C3	1.148 (2)	S4—C6	1.7548 (18)
N2—C4	1.144 (2)	C1—C2	1.377 (3)
N3—C7	1.143 (2)	C1—C3	1.421 (3)
N4—C8	1.149 (2)	C2—C4	1.454 (3)
S1—C1	1.753 (2)	C5—C6	1.377 (3)
S1—S4	2.1031 (7)	C5—C7	1.459 (3)
S2—C2	1.689 (2)	C6—C8	1.426 (3)
S3—C5	1.6949 (19)		
C1—S1—S4	100.81 (6)	N2—C4—C2	176.7 (2)
C6—S4—S1	99.96 (7)	C6—C5—C7	116.30 (16)

C2—C1—C3	117.95 (17)	C6—C5—S3	127.92 (14)
C2—C1—S1	124.67 (14)	C7—C5—S3	115.77 (15)
C3—C1—S1	117.29 (16)	C5—C6—C8	117.93 (17)
C1—C2—C4	116.74 (18)	C5—C6—S4	124.07 (14)
C1—C2—S2	127.80 (14)	C8—C6—S4	117.78 (15)
C4—C2—S2	115.46 (16)	N3—C7—C5	177.1 (2)
N1—C3—C1	176.1 (2)	N4—C8—C6	177.9 (2)
S4—S1—C1—C2	103.98 (16)	C7—C5—C6—C8	174.69 (17)
S4—S1—C1—C3	−72.45 (14)	S3—C5—C6—C8	−5.4 (3)
C3—C1—C2—C4	171.55 (16)	C7—C5—C6—S4	0.1 (3)
S1—C1—C2—C4	−4.9 (3)	S3—C5—C6—S4	−179.92 (11)
C3—C1—C2—S2	−8.4 (3)	S1—S4—C6—C5	100.22 (17)
S1—C1—C2—S2	175.16 (10)	S1—S4—C6—C8	−74.35 (15)
C2—C1—C3—N1	−94 (3)	C6—C5—C7—N3	−163 (4)
S1—C1—C3—N1	83 (3)	S3—C5—C7—N3	17 (4)
C1—C2—C4—N2	−159 (4)	C5—C6—C8—N4	−60 (6)
S2—C2—C4—N2	20 (4)	S4—C6—C8—N4	115 (6)

Symmetry codes: (i) x, y+1, z; (ii) −x+1, −y+2, −z+1; (iii) −x+1, −y, −z; (iv) x, y−1, z.

Schema S 3: Nummerierungsschema von **3**.

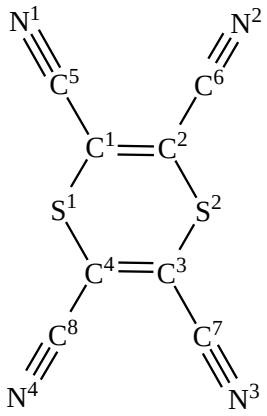


Tabelle 4: Ausgesuchte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Torsionswinkel (°) von **3**.

S1—C1	1.7623 (17)	N4—C8	1.141 (2)
S1—C4	1.7625 (17)	C1—C2	1.341 (2)
S2—C2	1.7617 (17)	C1—C5	1.437 (2)
S2—C3	1.7632 (17)	C2—C6	1.434 (2)
N1—C5	1.142 (2)	C3—C4	1.338 (2)
N2—C6	1.144 (2)	C3—C7	1.434 (2)
N3—C7	1.139 (2)	C4—C8	1.433 (2)
C1—S1—C4	96.95 (8)	C4—C3—S2	121.73 (13)
C2—S2—C3	97.24 (8)	C7—C3—S2	116.74 (12)
C2—C1—C5	120.54 (15)	C3—C4—C8	121.10 (15)
C2—C1—S1	121.70 (13)	C3—C4—S1	121.85 (13)
C5—C1—S1	117.76 (13)	C8—C4—S1	116.92 (13)
C1—C2—C6	121.00 (15)	N1—C5—C1	176.58 (19)
C1—C2—S2	121.79 (13)	N2—C6—C2	176.76 (19)
C6—C2—S2	117.19 (13)	N3—C7—C3	179.4 (2)
C4—C3—C7	121.43 (15)	N4—C8—C4	178.13 (19)
C4—S1—C1—C2	45.92 (15)	C7—C3—C4—S1	176.75 (13)
C4—S1—C1—C5	−133.13 (13)	S2—C3—C4—S1	0.5 (2)
C5—C1—C2—C6	0.4 (2)	C1—S1—C4—C3	−45.94 (15)
S1—C1—C2—C6	−178.64 (12)	C1—S1—C4—C8	130.00 (13)
C5—C1—C2—S2	178.45 (12)	C2—C1—C5—N1	39 (3)
S1—C1—C2—S2	−0.6 (2)	S1—C1—C5—N1	−141 (3)
C3—S2—C2—C1	−45.03 (15)	C1—C2—C6—N2	−55 (3)
C3—S2—C2—C6	133.11 (13)	S2—C2—C6—N2	127 (3)
C2—S2—C3—C4	45.07 (15)	C4—C3—C7—N3	17 (21)
C2—S2—C3—C7	−131.32 (13)	S2—C3—C7—N3	−167 (100)
C7—C3—C4—C8	1.0 (2)	C3—C4—C8—N4	14 (6)
S2—C3—C4—C8	−175.24 (13)	S1—C4—C8—N4	−162 (6)

6.2 Strukturdaten der Tetracyanopyrrolid-Verbindungen

Tabelle 5: Kristallografische Details zu Me_4NTCP (**4**), EMImTCP (**5**) und HTCP_W (**6_H_2O**).

	4	**5**	**6_H_2O**
chem. Formel	$C_4H_{12}N^+ \cdot C_8N_5^-$	$C_6H_{11}N_2^+ \cdot C_8N_5^-$	$C_8HN_5 \cdot 2(H_2O)$
molare Masse [g·mol^{-1}]	240.28	277.30	203.17
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	*Cmca*	$P2_1/c$	$Pna2_1$
a [Å]	6.6339 (5)	7.1996 (4)	13.854 (3)
b [Å]	20.8193 (15)	11.4526 (5)	10.023 (2)
c [Å]	19.8781 (13)	17.5271 (9)	6.8579 (15)
α [°]	90.00	90.00	90.00
β [°]	90.00	92.885 (2)	90.00
γ [°]	90.00	90.00	90.00
V [Å^3]	2745.4 (3)	1443.35 (13)	882.69 (6)
Z	8	4	4
μ [mm^{-1}]	0.08	0.09	0.11
$\lambda_{MoK\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	173	173	173
gemessene Reflexe	4349	11495	6106
unabhängige Reflexe	989	2805	2283

Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	698	2251	1549
$R_{int.}$	0.029	0.034	0.054
F(000)	1008	576	416
R_1 ($R[F_2 > 2\sigma(F_2)]$)	0.042	0.056	0.043
wR_2 (all data)	0.104	0.154	0.089
GooF	1.02	1.08	0.95
Parameters	107	217	156

Tabelle 6: Kristallografische Details zu HTCP (**6**) MeTCP (**7**) und NaTCP (**8**).

	6	**7**	**8**
chem. Formel	C_8HN_5	$C_9H_3N_5$	$C_8N_5^-\cdot Na2.33(C_4H_8O)^+$
molare Masse [$g\cdot mol^{-1}$]	203.17	181.16	357.36
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	*Pna*2_1	*Pca*2_1	*P*-1
a [Å]	11.4239 (4)	12.6669 (11)	12.6752 (3)
b [Å]	7.5869 (3)	6.4604 (7)	15.2851 (4)
c [Å]	9.6957 (3)	10.9375 (9)	17.3205 (5)
α [°]	90.00	90.00	67.384 (1)
β [°]	90.00	90.00	70.118 (1)

γ [°]	90.00	90.00	72.894 (1)
V [Å^3]	840.35 (5)	895.05 (14)	2860.98 (13)
Z	4	4	6
μ [mm^{-1}]	0.09	0.09	0.11
$\lambda_{MoK\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	173	173	173
gemessene Reflexe	14732	7164	70690
unabhängige Reflexe	2483	2462	15118
Reflexe mit I > 2σ(I)	2258	2101	10313
$R_{int.}$	0.029	0.027	0.049
F(000)	336	368	1124
R_1 (R[$F_2 > 2\sigma(F_2)$])	0.036	0.037	0.044
wR_2 (all data)	0.083	0.089	0.127
GooF	1.07	1.09	1.07
Parameters	123	129	919

Schema S 4: Nummerierungsschema von **4**.

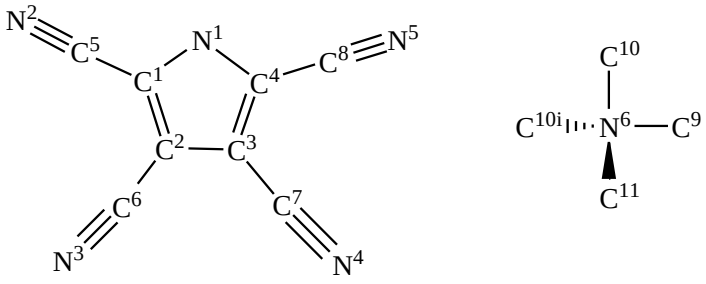


Tabelle 7: Ausgesuchte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Torsionswinkel (°) von **4**.

N1—C4	1.354 (3)	C1—C5	1.432 (4)
N1—C1	1.354 (3)	C2—C3	1.407 (4)
N2—C5	1.141 (4)	C2—C6	1.417 (4)
N3—C6	1.150 (4)	C3—C4	1.405 (4)
N4—C7	1.150 (4)	C3—C7	1.409 (4)
N5—C8	1.139 (4)	C4—C8	1.433 (4)
C1—C2	1.400 (4)	N6—C11	1.486 (4)
C4—N1—C1	104.3 (2)	C2—C3—C7	127.1 (3)
N1—C1—C2	112.9 (2)	N1—C4—C3	112.5 (2)
N1—C1—C5	120.6 (3)	N1—C4—C8	120.7 (3)
C2—C1—C5	126.5 (3)	C3—C4—C8	126.8 (3)
C1—C2—C3	105.0 (3)	N2—C5—C1	180.0 (4)
C1—C2—C6	128.1 (3)	N3—C6—C2	179.5 (3)
C3—C2—C6	126.9 (3)	N4—C7—C3	180.0 (3)
C4—C3—C2	105.2 (2)	N5—C8—C4	179.8 (3)
C4—C3—C7	127.7 (2)		
N1—C1—C2—C3	0.0	C1—C2—C6—N3	180.00 (7)
C1—N1—C4—C3	0.0	C3—C2—C6—N3	0.00 (7)
C2—C3—C4—N1	0.0	C4—C3—C7—N4	0 (100)
C4—N1—C1—C2	0.0	C2—C3—C7—N4	180 (100)
N1—C1—C5—N2	0 (100)	N1—C4—C8—N5	180 (100)
C2—C1—C5—N2	180 (100)	C3—C4—C8—N5	0 (100)

Schema S 5: Nummerierungsschema von **5**.

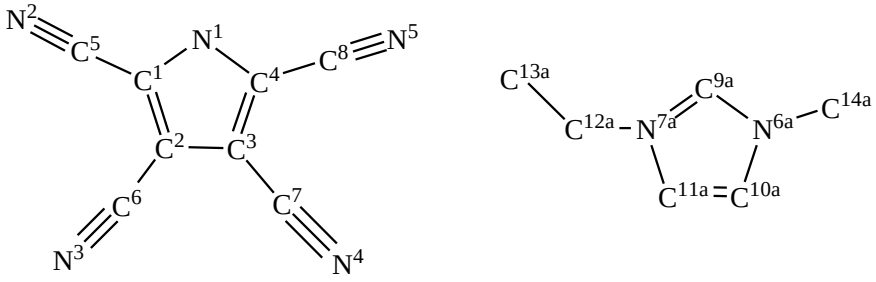


Tabelle 8: Ausgesuchte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Torsionswinkel (°) von **5**.

N1—C4	1.355 (3)	C1—C5	1.432 (3)
N1—C1	1.355 (3)	C2—C3	1.405 (3)
N2—C5	1.148 (3)	C2—C6	1.422 (3)
N3—C6	1.148 (3)	C3—C4	1.404 (3)
N4—C7	1.148 (3)	C3—C7	1.420 (3)
N5—C8	1.148 (3)	C4—C8	1.432 (3)
C1—C2	1.395 (3)		
N1—C4—C3	112.71 (19)	C4—N1—C1	104.13 (17)
N1—C4—C8	121.19 (19)	N1—C1—C2	112.86 (19)
N2—C5—C1	177.5 (2)	N1—C1—C5	121.84 (19)
N3—C6—C2	179.5 (3)	C4—C3—C7	128.5 (2)
N4—C7—C3	178.1 (2)	C3—C4—C8	126.1 (2)
N5—C8—C4	178.6 (3)	C3—C2—C6	126.33 (19)
N1—C1—C2—C3	0.2 (2)	C1—C2—C6—N3	133 (36)
C4—N1—C1—C2	−0.1 (2)	C3—C2—C6—N3	−46 (36)
C1—C2—C3—C4	−0.3 (2)	C4—C3—C7—N4	153 (7)
C5—C1—C2—C6	1.8 (3)	C2—C3—C7—N4	−25 (8)
N1—C1—C5—N2	−173 (5)	N1—C4—C8—N5	169 (11)
C2—C1—C5—N2	6 (6)	C3—C4—C8—N5	−12 (11)

Schema S 6: Nummerierungsschema von **6_H_2O**.

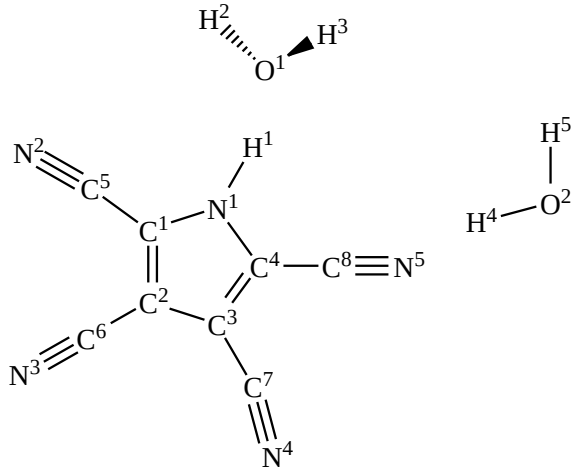


Tabelle 9: Ausgesuchte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Torsionswinkel (°) von **6_H_2O**.

N1—C4	1.348 (3)	C2—C3	1.410 (3)
N1—C1	1.361 (3)	C2—C6	1.423 (3)
N1—H1	0.95 (2)	C3—C4	1.380 (3)
N2—C5	1.136 (3)	C3—C7	1.428 (3)
N3—C6	1.145 (3)	C4—C8	1.423 (3)
N4—C7	1.145 (3)	O1—H2	0.882 (19)
N5—C8	1.140 (3)	O1—H3	0.877 (18)
C1—C2	1.389 (3)	O2—H4	0.881 (18)
C1—C5	1.422 (3)	O2—H5	0.876 (18)
C4—N1—C1	108.20 (17)	N1—C4—C8	124.0 (2)
C4—N1—H1	130.6 (15)	C3—C4—C8	126.3 (2)
C1—N1—H1	121.1 (15)	N2—C5—C1	178.0 (3)
N1—C1—C2	109.20 (18)	N3—C6—C2	178.0 (3)
N1—C1—C5	122.16 (19)	N4—C7—C3	177.2 (3)
C2—C3—C7	128.7 (2)	N5—C8—C4	175.8 (3)
N1—C4—C3	109.68 (18)		
N1—C1—C2—C3	−0.5 (2)	C1—C2—C6—N3	−12 (8)
C1—C2—C3—C4	0.7 (2)	C3—C2—C6—N3	168 (7)
C2—C3—C4—N1	−0.7 (2)	C2—C3—C7—N4	164 (5)
N1—C1—C5—N2	124 (8)	N1—C4—C8—N5	171 (3)
C2—C1—C5—N2	−53 (8)	C3—C4—C8—N5	−8 (4)

Schema S 7: Nummerierungsschema von **6**.

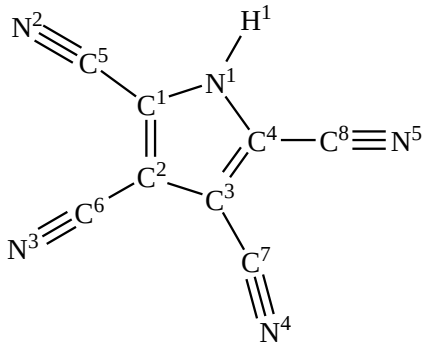


Tabelle 10: Ausgesuchte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Torsionswinkel (°) von **6**.

N1—C1	1.3537 (15)	C1—C2	1.3844 (16)
N1—C4	1.3541 (15)	C1—C5	1.4243 (16)
N1—H1	0.818 (17)	C2—C3	1.4123 (16)
N2—C5	1.1404 (17)	C2—C6	1.4285 (16)
N3—C6	1.1392 (16)	C3—C4	1.3856 (15)
N4—C7	1.1444 (16)	C3—C7	1.4215 (16)
N5—C8	1.1433 (17)	C4—C8	1.4241 (16)
C1—N1—C4	109.23 (9)	C4—C3—C7	124.64 (10)
C1—N1—H1	127.1 (12)	C2—C3—C7	128.87 (10)
C4—N1—H1	123.6 (12)	N2—C5—C1	175.97 (14)
N1—C1—C2	108.52 (9)	N3—C6—C2	179.87 (16)
N1—C4—C3	108.88 (10)	N4—C7—C3	177.92 (14)
C4—C3—C2	106.35 (10)	N5—C8—C4	177.22 (14)
C1—C2—C3	107.02 (10)		
N1—C1—C2—C3	0.03 (13)	C1—C2—C6—N3	−37 (100)
C1—C2—C3—C4	−0.34 (13)	C2—C3—C7—N4	−147 (4)
N1—C1—C5—N2	−146 (2)	C3—C4—C8—N5	22 (3)

Schema S 8: Nummerierungsschema von **7**.

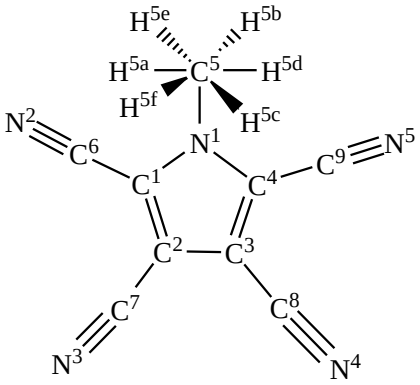


Tabelle 11: Ausgesuchte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Torsionswinkel (°) von **7**.

N1—C4	1.3534 (18)	C1—C2	1.376 (2)
N1—C1	1.3610 (16)	C1—C6	1.419 (2)
N1—C5	1.4645 (19)	C2—C3	1.4059 (19)
N2—C6	1.137 (2)	C2—C7	1.4190 (19)
N3—C7	1.1370 (19)	C3—C4	1.3809 (19)
N4—C8	1.136 (2)	C3—C8	1.421 (2)
N5—C9	1.1369 (18)	C4—C9	1.4219 (19)
C4—N1—C1	108.13 (11)	C4—C3—C8	125.24 (13)
C4—N1—C5	125.51 (12)	C2—C3—C8	128.15 (12)
C1—N1—C5	126.30 (12)	N1—C4—C3	109.38 (12)
N1—C1—C2	109.12 (12)	N1—C4—C9	122.88 (13)
N1—C1—C6	123.02 (13)	C3—C4—C9	127.65 (13)
C2—C1—C6	127.86 (13)	N2—C6—C1	177.35 (18)
C1—C2—C3	106.89 (12)	N3—C7—C2	177.21 (17)
C1—C2—C7	124.45 (13)	N4—C8—C3	177.37 (15)
C3—C2—C7	128.60 (13)	N5—C9—C4	177.43 (17)
C4—C3—C2	106.49 (12)		
C5—N1—C1—C2	−177.44 (13)	C2—C3—C4—C9	176.53 (13)
C5—N1—C4—C9	0.6 (2)	N1—C1—C6—N2	174 (4)
N1—C1—C2—C3	0.17 (15)	C3—C2—C7—N3	152 (4)
C1—C2—C3—C4	−0.02 (15)	C2—C3—C8—N4	−116 (3)
C2—C3—C4—N1	−0.13 (15)	N1—C4—C9—N5	144 (3)

Schema S 9: Nummerierungsschema von **8**.

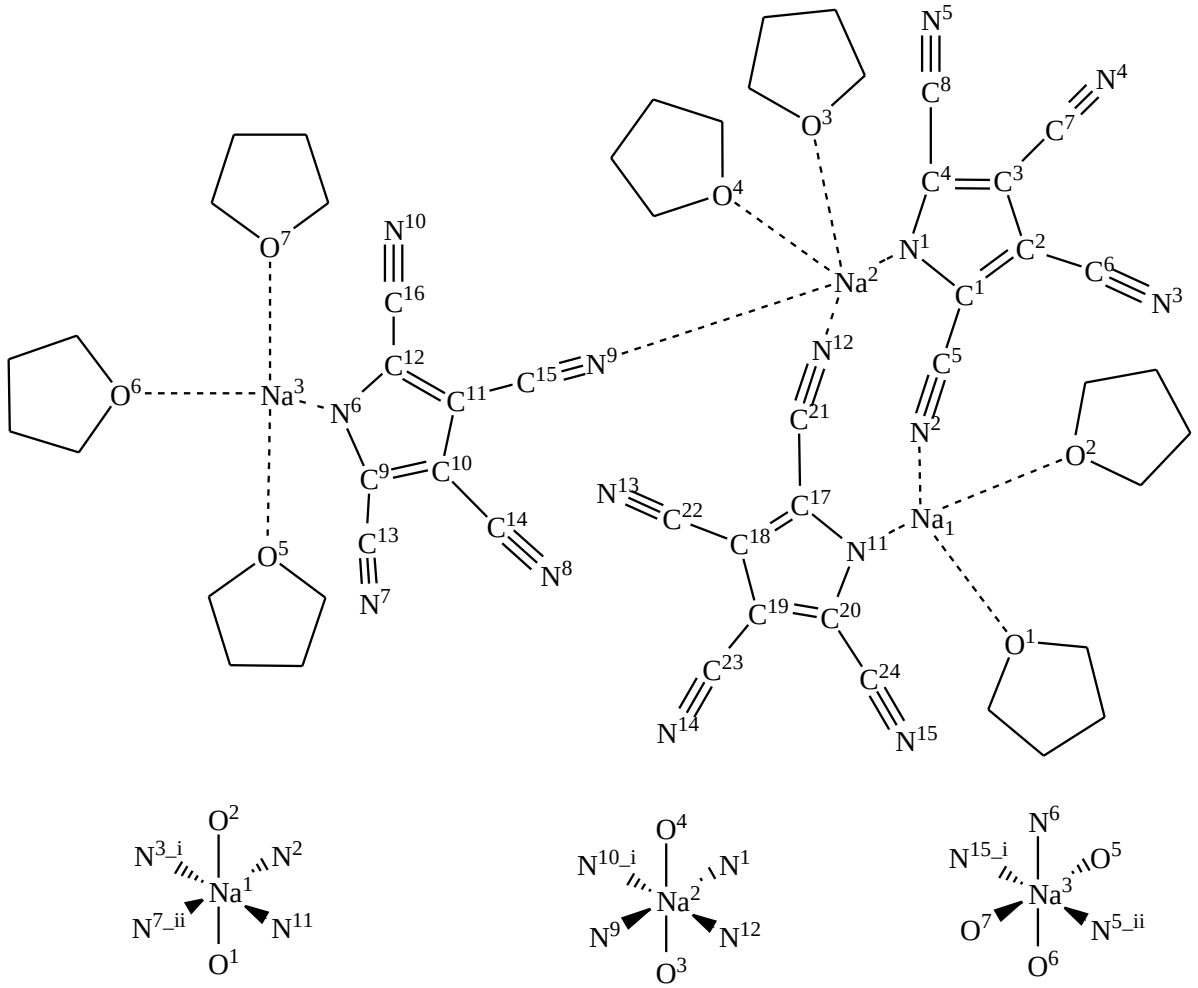


Tabelle 12: Ausgesuchte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Torsionswinkel (°) von **8**.

C1—C2	1.3935 (17)	N1—C1	1.3553 (15)
C1—C5	1.4318 (17)	N1—C4	1.3564 (15)
C2—C3	1.4025 (16)	N2—C5	1.1418 (16)
C2—C6	1.4225 (17)	N3—C6	1.1397 (16)
C3—C4	1.3966 (17)	N4—C7	1.1400 (17)
C3—C7	1.4245 (18)	N5—C8	1.1400 (16)
C4—C8	1.4322 (17)	N6—C9	1.3560 (15)
C9—C10	1.3970 (17)	N6—C12	1.3577 (15)
C9—C13	1.4285 (16)	N7—C13	1.1421 (16)
C10—C11	1.4045 (16)	N8—C14	1.1388 (17)
C10—C14	1.4238 (17)	N9—C15	1.1423 (16)
C11—C12	1.4005 (17)	N10—C16	1.1438 (16)

C11—C15	1.4202 (17)	N11—C17	1.3540 (15)
C12—C16	1.4252 (17)	N11—C20	1.3576 (15)
C17—C18	1.3936 (17)	N12—C21	1.1410 (15)
C17—C21	1.4275 (16)	N13—C22	1.1378 (19)
C18—C19	1.4034 (16)	N14—C23	1.1375 (18)
C18—C22	1.4221 (19)	N15—C24	1.1387 (16)
C19—C20	1.3951 (18)	Na2—N1	2.5851 (11)
C19—C23	1.4223 (18)	Na3—N6	2.5429 (12)
C20—C24	1.4280 (17)	Na1—N11	2.5387 (11)
C1—N1—C4	104.02 (10)	C12—C11—C15	126.18 (11)
C9—N6—C12	104.05 (10)	C10—C11—C15	128.37 (11)
C17—N11—C20	104.19 (10)	N6—C12—C11	112.51 (10)
N1—C1—C2	112.84 (10)	N6—C12—C16	122.91 (11)
N1—C1—C5	123.52 (11)	C11—C12—C16	124.58 (11)
C2—C1—C5	123.63 (11)	N7—C13—C9	176.45 (15)
C1—C2—C3	105.23 (10)	N8—C14—C10	178.38 (15)
C1—C2—C6	125.79 (11)	N9—C15—C11	177.51 (15)
C3—C2—C6	128.96 (11)	N10—C16—C12	175.88 (14)
C4—C3—C2	105.30 (10)	N11—C17—C18	112.64 (10)
C4—C3—C7	126.29 (11)	N11—C17—C21	122.55 (11)
C2—C3—C7	128.33 (11)	C18—C17—C21	124.79 (11)
N1—C4—C3	112.61 (10)	C17—C18—C19	105.39 (11)
N1—C4—C8	123.54 (11)	C17—C18—C22	126.42 (11)
C3—C4—C8	123.84 (11)	C19—C18—C22	128.17 (12)
N2—C5—C1	175.34 (14)	C20—C19—C18	105.22 (11)
N3—C6—C2	177.50 (14)	C20—C19—C23	127.27 (11)
N4—C7—C3	177.67 (17)	C18—C19—C23	127.51 (12)
N5—C8—C4	174.91 (14)	N11—C20—C19	112.56 (10)
N6—C9—C10	112.99 (10)	N11—C20—C24	122.03 (11)
N6—C9—C13	122.43 (11)	C19—C20—C24	125.38 (11)
C10—C9—C13	124.54 (11)	N12—C21—C17	176.59 (14)
C9—C10—C11	105.04 (10)	N13—C22—C18	178.57 (19)
C9—C10—C14	127.02 (11)	N14—C23—C19	179.49 (18)

C11—C10—C14	127.94 (11)	N15—C24—C20	177.60 (14)
C12—C11—C10	105.41 (10)		
N1—C1—C2—C3	0.30 (16)	C11—C10—C14—N8	120 (5)
C1—C2—C3—C4	−0.24 (14)	C10—C11—C15—N9	−138 (3)
N1—C1—C5—N2	180 (100)	N6—C12—C16—N10	179 (100)
C3—C2—C6—N3	161 (3)	N11—C17—C18—C19	0.06 (15)
C2—C3—C7—N4	−129 (4)	C17—C18—C19—C20	−0.09 (14)
N1—C4—C8—N5	167.0 (17)	N11—C17—C21—N12	140 (2)
N6—C9—C10—C14	179.01 (12)	C19—C18—C22—N13	−126 (7)
C9—C10—C11—C12	0.04 (13)	C18—C19—C23—N14	103 (18)
N6—C9—C13—N7	−144 (2)	N11—C20—C24—N15	−146 (3)

Symmetry codes: (i) −x+1, −y, −z+1; (ii) −x+1, −y+1, −z+1; (iii) −x+1, −y, −z+2.

7. Verzeichnisse

7.1 Schemataverzeichnisse

Schema 1: Die wichtigsten Halogen- und Pseudohalogen-Verbindungen im Vergleich. 4
Schema 2: Darstellung des Imidazolium-Ions mit den Alkylresten R^1 und R^2. 6
Schema 3: Schematische Darstellung von Tetraalkyphosphonium-, Tetraalkyammonium-, Tetraaminophosphonium- und Triaminosulfonium-Ionen. 7
Schema 4: Darstellung des Natriumcyanodithioformiats (NaCDF) als DMF-Triaddukt aus NaCN und CS_2 bei 0 °C in DMF, Toluol und Aceton. 9
Schema 5: Reaktion des NaCDF zum *cis*-Natrium-1,2-dicyanoethen-1,2-dithiolat (NaCDF). 11
Schema 6: Oxidation des Dithiolats an Luft zum Disulfid. 12
Schema 7: Umsetzung von Dithiolat mit Ammoniumperoxodisulfat in Wasser zum Dithiin. 13
Schema 8: Direkte Umsetzung von Cyanid und Schwefelkohlenstoff in DMF und anschließende Oxidation durch Ammoniumperoxodisulfat in Wasser zum Dithiin. 14
Schema 9: Gesamtschema aller bisher besprochenen Reaktionen vom NaCN und CS_2 zum Dithiin. 16
Schema 10: Schema der Reaktion vom Dithiin zum Me_4NTCP, wobei die Reaktion in Ethanol stattfindet und die Isolation des Produkts in Wasser, da das Zwischenprodukt NaTCP nicht sauber isoliert werden kann. 18
Schema 11: Ionenaustausch des Me_4N^+-Ions gegen das Na^+-Ion. 22
Schema 12: Reaktion von Me_4NTCP mit $NaClO_4$ im Wasser zum NaTCP. 22
Schema 13: Ionenaustausch bei dem ein Me_4N^+-Ion gegen ein H^+-Ion getauscht wird. 26
Schema 14: Fällung des Silbersalzes im Aceton-Wassergemisch und die anschließende Umsetzung zum EMImTCP. 30
Schema 15: Reaktion von NaTCP mit BMImBr zum BMImTCP in Acetonitril. 32
Schema 16: Reaktion von HTCP mit Diazomethan zum MeTCP. 35
Schema 17: Reaktion von Me_4NTCP mit Me_2SO_4 zum MeTCP in Aceton. 35
Schema 18: Reaktion von Me_4NTCP mit *n*-Bu_2SO_4 zum BuTCP. 37
Schema 19: Versuchte Reaktion von NaTCP mit BrCN in CH_2Cl_2 zum CNTCP. 38
Schema 20: Reaktion von NaTCP mit XeF_2 in einem Aceton-Wasser-Gemisch zum $(TCP)_2$. 39

Schema 21: Reaktion von NaTCP in THF mit $TosN_3$ zum N_3TCP. 40

Schema S 1: Nummerierungsschema von **1**. 53
Schema S 2: Nummerierungsschema von **2_S$_2$**. 54
Schema S 3: Nummerierungsschema von **3**. 55
Schema S 4: Nummerierungsschema von **4**. 59
Schema S 5: Nummerierungsschema von **5**. 60
Schema S 6: Nummerierungsschema von **6_H$_2$O**. 61
Schema S 7: Nummerierungsschema von **6**. 62
Schema S 8: Nummerierungsschema von **7**. 63
Schema S 9: Nummerierungsschema von **8**. 65

7.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Ball-and-Stick-Darstellung des NaCDF. Die H-Atome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Strukturdaten siehe 6.1. 9
Abbildung 2: Ball-and-Stick-Darstellung des Disulfids. Sauerstoff ist rot dargestellt und wegen der Übersicht ist Methanol teilweise nur durch Sauerstoff (rot) oder Sauerstoff und Kohlenstoff (grau) dargestellt. Strukturdaten siehe 6.1. 12
Abbildung 3: ORTEP-Darstellung des Dithiins im Kristall. Die Verschiebungsellipsoide sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit bei 173 K dargestellt. Strukturdaten siehe 6.1. 14
Abbildung 4: ORTEP-Darstellung des Me_4NTCP. Die Verschiebungsellipsoide sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit bei 173 K dargestellt. Die H-Atome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Strukturdaten siehe 6.2. 19
Abbildung 5: Ball-and-Stick-Darstellung, bei der die H-Atome zur besseren Übersicht nicht dargestellt werden. 20
Abbildung 6: Ball-and-Stick-Darstellung, wobei die gestrichelten roten Linien Wechselwirkung zwischen den π-Elektronen (π-Stacking) verschiedener Ebenen zeigen..... 21
Abbildung 7: Ball-and-Stick-Darstellung eines TCP-Anions mit den koordinierenden Na-Kationen. Von den THF-Molekülen ist nur der Sauerstoff abgebildet. 23

Abbildung 8: Ball-and-Stick-Darstellung eines TCP-Anions mit den koordinierenden Na-Kationen. Von den THF-Molekülen ist nur der Sauerstoff abgebildet. 24
Abbildung 9: Ball-and-Stick-Darstellung eines TCP-Anions mit den koordinierenden Na-Kationen. Von den THF-Molekülen ist nur der Sauerstoff abgebildet. Strukturdaten der Abbildungen 7, 8, 9 siehe 6.2. 24
Abbildung 10: Ball-and-Stick-Darstellung einer NaTCP-Ebene mit dem Farbcode: blau – Stickstoff, violett – Natrium, grau – Kohlenstoff. Die THF-Moleküle sind nicht dargestellt, damit die Übersicht erhalten bleibt. 25
Abbildung 11: Ball-and-Stick-Darstellung bei der die Wasserstoffbrückenbindungen durch gestrichelte Linien dargestellt, sind (rot bei N–H- und grau bei O–H-Brücken). Strukturdaten siehe 6.2. 27
Abbildung 12: ORTEP-Darstellung der Moleküstruktur von HTCP. Die Verschiebungsellipsoide sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit bei 173 K dargestellt. Strukturdaten siehe 6.2. 28
Abbildung 13: Ball-and-Stick-Darstellung, bei der die Wasserstoffbrückenbindungen durch rote gestrichelte Linien dargestellt werden. 28
Abbildung 14: ORTEP-Darstellung von EMImTCP. Die Verschiebungsellipsoide sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit und bei 173 K dargestellt. Die H-Atome sind nicht dargestellt, um eine gute Übersicht zu wahren. Strukturdaten siehe 6.2. 31
Abbildung 15: ORTEP-Darstellung des MeTCPs. Die Verschiebungsellipsoide sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit bei 173 K dargestellt. Die H-Atome werden aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. 36

7.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Kristallografische Details zu NaCDF (**1**), Disulfid (**2_S$_2$**) und Dithiin (**3**)..... 52
Tabelle 2: Ausgesuchte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Torsionswinkel (°) von **1**..... 53
Tabelle 3: Ausgesuchte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Torsionswinkel (°) von **2_S$_2$**. 54
Tabelle 4: Ausgesuchte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Torsionswinkel (°) von **3**..... 56
Tabelle 5: Kristallografische Details zu Me$_4$NTCP (**4**), EMImTCP (**5**) und HTCP_W (**6_H$_2$O**)..... 57

Tabelle 6: Kristallografische Details zu HTCP (**6**) MeTCP (**7**) und NaTCP (**8**). 58
Tabelle 7: Ausgesuchte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Torsionswinkel (°) von **4**..... 60
Tabelle 8: Ausgesuchte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Torsionswinkel (°) von **5**..... 61
Tabelle 9: Ausgesuchte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Torsionswinkel (°) von **6_H_2O**. 62
Tabelle 10: Ausgesuchte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Torsionswinkel (°) von **6**..... 63
Tabelle 11: Ausgesuchte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Torsionswinkel (°) von **7**..... 64
Tabelle 12: Ausgesuchte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Torsionswinkel (°) von **8**..... 65

7.4 Literaturverzeichnis

[1] Holleman Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, 2007, 684–685.

[2] A. M. Golub, H. Köhler, Chemie der Pseudohalogenide, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1979.

[3] a) A. Schulz, Habilitationsschrift, LMU München, 2001; b) A. M. Golub, H. Köhler, V. V. Stopenko, Chemistry of Pseudohalides, Elsevier, Amsterdam, 1986.

[4] W. Beck, *Organomet. Chem.,* Reviews A, **1971** *7* 159–190.

[5] A. W. Browne, A. B. Hoel, *J. Am. Chem. Soc*. **1922**, *44*, 2106.

[6] E. Lieber, E. Offentdahl, C. N. R. Rao, *J. Org. Chem*. **1957**, *22*, 1750.

[7] F. Sommer, *Ber.* **1915**, *48*, 1833.

[8] W. Madelung, E. Kern, *Liebigs Ann. Chem.* **1922**, *427*, 1.

[9] a) H. Schmidtmann, *Ber.* **1896**, *29*, 1168; b) E. Cox, A. Fontaine, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1954**, 948; c) W. Middleton, V. Engelhardt, *J. Am. Chem. Soc*. **1958**, *80*, 2788; d) W. Middleton, E. Little, D. Coffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2795; E) S. Trofimenko, E. Little, H. Mower, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 433.

[10] a) H. E. Simmons, D. C. Blomstrom, R. Vest, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4746; b) H. E. Simmons, D. C. Blomstrom, R. Vest, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4756; c) H. E. Simmons, D. C. Blomstrom, R. Vest, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4772; d) H. E. Simmons, D. C. Blomstrom, R. Vest, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4782.

[11] H. E. Simmons, R. D. Vest, O. W. Webster, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 5113.

[12] I. Heldt, U. Behrens, *Z. Anorg. Allg. Chem*. **2005**, *631*, 749.

[13] Du Pont de Nemours and Co. Patent: US3221024, 1962.

[14] a) I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2116–2142 und zitierte Literatur; b) *Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066.

[15] a) J. Dupont, J. Spencer, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5408–5409; b) *Int. Ed.* **2004**, *43*, 5296.

[16] K. Binnemans, *Chem. Rev.* **2005**, *205*, 4148–4204.

[17] P. Wasserscheid, *Chemie in unserer Zeit* **2003**, *37*, 52–63.

[18] J. H. Davis, Jr., P. A. Fox, *Chem. Commun.* **2003**, 1209–1212.

[19] K. E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 560.

[20] H. W. Roseky, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 651.

[21] Markus Karsch, Diplomarbeit, Universität Rostock 2010.

[22] Sebastian Lorenz, Diplomarbeit, Universität Rostock 2011.

[23] Karsten Voss, Dissertationsschrift, Universität Rostock 2010.

[24] Paul Walden, *Bull. Acad. Sci. St. Petersburg* **1914**, 405–422.

[25] J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Commun.* **1992**, 965–967.

[26] Goldschmidt, *Chem. Ber.* **1881**, *14*, 1845.

[27] Wallach, *Chem. Ber.* **1883**, *16*, 546 Anm. 1.

[28] a) Cahours, A. W. Hofmann, *Chem. Ber.* **1871**, *4*, 209; b) A. W. Hofmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1857**, *104*, 7; c) A. W. Hofmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1861**, *Suppl. 1*, 2.

[29] Reviews: a) I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066; b) C. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 133; c) S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927 und zitierte Literatur.

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

[31] a) H. Shobukawa, H. Tokuda, S.-I. Tabata, M. Watanabe, *Electrochim. Acta* **2004**, *50*, 1; b) H. Shobukawa, H. Tokuda, A. B. H. Susan, M. Watanabe, *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 3872.

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

[33] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M.; Shaik, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2694.

[34] F. Mazille, Z. Fei, D. Kuang, D. Zhao, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, P. Dyson, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1585.

[35] C. A. Angell, W. Xu, *Science* **2003**, *302*, 422.

[36] Martin Becker, Dissertationsschrift, Universität Rostock 2012.

[37] G. Bähr, G. Schleitzer, *Chem. Ber.* **1955**, *88*, 1771.

[38] Holleman Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, 2007, 138.

[39] Margaret-Jane Crawford, Thomas M. Klapötke, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9052–9053.

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

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