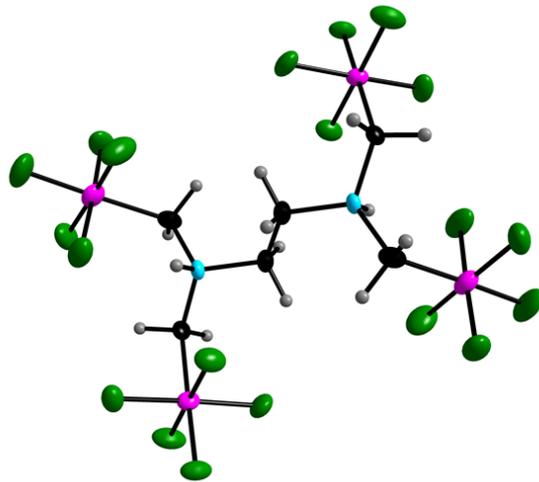


Beiträge zur Chemie schwach koordinierender Cyanoborat- und Fluorophosphat-Anionen



Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der
Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von
Michael Drisch
aus Bad Orb

Würzburg, Januar 2017



Eingereicht am:

An der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg.

1. Gutachter: Prof. Dr. Maik Finze

2. Gutachter: Prof. Dr. Holger Braunschweig

der Dissertation.

1. Prüfer: Prof. Dr. Maik Finze

2. Prüfer:

3. Prüfer:

des öffentlichen Promotionskolloquiums.

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums:

Die experimentellen Arbeiten zu der vorliegenden Arbeit wurden im Zeitraum von März 2013 bis Dezember 2016 am Institut für Anorganische Chemie im Arbeitskreis von Prof. Dr. Maik Finze an der Julius-Maximilians-Universität in Würzburg durchgeführt.

Danksagung:

Erst durch die Unterstützung und den steten Zuspruch von vielen Personen war das Gelingen einer solchen Arbeit, wie sie in den letzten Jahren entstanden ist, möglich. Bei diesen Personen möchte ich mich an dieser Stelle bedanken.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Maik Finze für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, das interessante Thema, die immer offen stehende Tür sowie seine Diskussionsbereitschaft. Für die Möglichkeit des Erlernens der Arbeitstechniken im Bereich des wasserfreien Fluorwasserstoffs und der elektrochemischen Fluorierung in Wuppertal, danke ich Prof. Dr. Maik Finze, Prof. Dr. Helge Willner und Dr. Nikolai Ignatiev. Dr. Nikolai Ignatiev danke ich weiterhin für die großartige Hilfe beim Schreiben der Patente und für viele neue Ideen während der Promotionszeit. Der Firma Merck KGaA Darmstadt danke ich für die finanzielle Unterstützung meiner Promotion und die interessanten Einblicke in das Unternehmen.

Für die Aufnahme von NMR-Spektren danke ich Dr. Rüdiger Bertermann und Marie Luise Schäfer. Liselotte Michels danke ich für das Messen der Elementaranalysen. Aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Müller-Buschbaum danke ich Dr. Franziska Brede und Alexander Sedykh für die Aufnahme der DTA/TG-Messungen. Für das Messen und Auswerten der Kristallstrukturanalysen danke ich Michael Hailmann, Christoph Kerpen und Dr. Szymon Konieczka sowie Lisa Bischoff für die Raman-Messungen.

Für das Korrekturlesen dieser Arbeit bedanke ich mich trotz seiner Handschrift besonders bei Dr. Jan Sprenger und den weiteren Korrekturlesern Carolin Christ, Philipp Hennig, Johannes Landmann, Mathias Häring, Christoph Kerpen, Tatjana Ribbeck, Leon Schneider und Raphael Wirthensohn.

Besonders Danke ich meinem Laborkollegen Johannes Landmann für die stete Hilfe, den Spaß im Labor und die Freundschaft auch außerhalb des Arbeitsplatzes. Dem dritten Stock, allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppen Finze und Radius, danke ich für die unvergessliche Zeit und den Spaß der trotz der Arbeit nie verloren ging.

Zu guter Letzt danke ich meiner gesamten Familie besonders meinen Eltern, meinem Bruder und meinen Freunden dafür, dass sie mich immer unterstützt und während der ganzen Zeit ermuntert habe.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	- 1 -
1.1 Schwach koordinierende Anionen.....	- 1 -
1.2 Zielsetzung und Vorbemerkung	- 3 -
2 Hydridoborate	- 5 -
2.1 Einleitung.....	- 5 -
2.1.1 Carboxylatoborate	- 7 -
2.2 Synthesen von Tricyanohydridoboraten	- 8 -
2.3 Synthesen von Dicyanodihydridoboraten	- 12 -
2.4 Synthesen von Carboxylatoboraten	- 13 -
2.5 NMR-spektroskopische Untersuchung der Carboxylatohydridoborate.....	- 15 -
2.5.1 Das $[\text{BH}(\text{CN})(\text{NC})(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]^-$ -Anion	- 17 -
2.6 Metathesereaktionen	- 18 -
2.6.1 Cyclovoltammetrische Untersuchung.....	- 20 -
2.6.2 Viskosität von $[\text{EMIm}][\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]$	- 21 -
2.7 Thermisches Verhalten ausgewählter Hydridoborate	- 22 -
2.8 Schwingungsspektroskopie.....	- 24 -
2.9 Kristallstrukturanalyse	- 25 -
3 Fluoro- und Perfluoralkylborate	- 29 -
3.1 Einleitung.....	- 29 -
3.2 Synthese von Cyanofluorboraten	- 31 -
3.2.1 Stabilitäten verschiedener Borate in aHF.....	- 32 -
3.2.2 Direktfluorierung mit F_2	- 32 -
3.2.2.1 NMR-spektroskopische Untersuchungen	- 34 -
3.2.2.2 Das $[\text{BF}(\text{CN})_2(\text{C}(\text{O})\text{NH}_2)]^-$ -Anion	- 36 -
3.2.3 Direktfluorierung mit anderen Fluorierungsreagenzien	- 37 -
3.2.4 Indirekte Fluorierung.....	- 39 -
3.2.5 Fluorierung von $\text{K}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$	- 41 -
3.3 Fluorierungen der Cyanohydridopropoxylatoborate.....	- 43 -
3.3.1 Spektroskopische Daten von $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{BF}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]$	- 45 -
3.3.2 Thermisches Verhalten.....	- 47 -
3.3.3 Kristallstrukturanalyse	- 47 -
3.4 Die elektrochemische Fluorierung	- 49 -
3.4.1 Einleitung	- 49 -
3.4.2 Elektrochemische Fluorierung von Borat-Anionen	- 51 -

3.5 Perfluoralkylborate	- 53 -
3.5.1 Synthesen	- 53 -
3.5.2 Analytik.....	- 54 -
4 Oligo-Pentafluorophosphate	- 59 -
4.1 Einleitung.....	- 59 -
4.2 Die Tetrakis(Pentafluorophosphate).....	- 61 -
4.2.1 Synthese von Salzen des $[(F_5PCH_2)_2NHCH_2]^{2-}$ -Anions	- 61 -
4.2.2 Synthese von Salzen des $[(F_5PCH_2)_2NCH_2]^{4-}$ -Anions.....	- 63 -
4.2.3 Synthese von Salzen des $[(F_5PCH_2)_2N(CH_3)CH_2]^{2-}$ -Anions.....	- 65 -
4.2.4 Synthese von Salzen des $[(F_5PCH_2)_2N(CH_2CHCH_2)CH_2]^{2-}$ -Anions	- 67 -
4.3 Die Tris(Pentafluorophosphate)	- 68 -
4.3.1 Synthese von Salzen des $[(F_5PCH_2)_3NH]^{2-}$ -Anions	- 68 -
4.3.2 Synthese von Salzen des $[(F_5PCH_2)_3N]^{3-}$ -Anions	- 70 -
4.3.3 Synthese von Salzen des $[(F_5PCH_2)_3NCH_3]^{2-}$ -Anions	- 70 -
4.4 Weitere Pentafluorophosphate.....	- 71 -
4.4.1 Synthesen von $K[(F_5PCH_2)_2NH_2]$ und $F_5PCH_2NH_3$	- 71 -
4.5 Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten.....	- 73 -
4.6 Thermische Eigenschaften.....	- 82 -
4.7 Hydrolysestabilität der Pentafluorophosphat-Salze	- 84 -
4.8 Kristallstrukturanalyse	- 85 -
4.9 Elektrochemische Untersuchungen der Oligo-Pentafluorophosphate.....	- 92 -
5. Zusammenfassung / Summary	- 94 -
6 Experimenteller Teil	- 104 -
6.1 Arbeitsmethoden und Geräte	- 104 -
6.1.1 Allgemeine Arbeitstechniken	- 104 -
6.1.2 Arbeiten mit wasserfreiem Fluorwasserstoff (aHF) und verwendeten reaktiven Gasen	- 104 -
6.1.3 Elektrochemische Fluorierung	- 106 -
6.1.4 Analysengeräte	- 106 -
6.1.4.1 Kernresonanzspektroskopie.....	- 106 -
6.1.4.2 Infrarot- und Ramanspektroskopie	- 107 -
6.1.4.3 Mikroelementaranalyse	- 107 -
6.1.4.4 Thermische Analysen.....	- 107 -
6.1.4.5 Konduktometrie.....	- 108 -
6.1.4.6 Kristallstrukturanalyse	- 108 -
6.1.4.7 Massenspektrometrie.....	- 108 -
6.1.4.8 Cyclovoltammetrie	- 108 -

6.1.4.9 Viskosität	- 109 -
6.2 Synthesen der Hydridoborate.....	- 110 -
6.2.1 Synthesen von Tricyanohydridoboraten.....	- 110 -
6.2.2 Synthesen von Dicyanodihydridoboraten.....	- 114 -
6.2.3 Synthesen von Carboxylatoboraten	- 115 -
6.3 Synthesen der Fluoro- / Perfluoralkylborate	- 123 -
6.3.1 Synthesen von Tricyanofluoroboraten	- 123 -
6.3.2 Synthesen von Dicyanodifluoroboraten	- 131 -
6.3.3 Synthesen von Dicyanofluoropropoxylatoboraten.....	- 133 -
6.3.4 Elektrochemische Fluorierung	- 135 -
6.3.5 Synthese von Perfluoralkylboraten	- 136 -
6.4 Synthesen der Pentafluorophosphate	- 141 -
6.4.1 Synthesen auf Basis der Amin-verbrückten Tetra-Phosphonsäure	- 141 -
6.4.2 Synthesen auf Basis der Amin-verbrückten Tri-Phosphonsäure	- 168 -
6.4.3 Reaktionen mit anderen Phosphonsäuren.....	- 181 -
7 Daten der Kristallstrukturanalysen	- 185 -
8 Literaturverzeichnis	- 195 -
9 Publikationsverzeichnis.....	- 202 -

1 Einleitung

1.1 Schwach koordinierende Anionen

Schwach koordinierende Anionen sind seit Jahrzehnten einer der Forschungsschwerpunkte in der anorganischen Chemie. Sowohl für die Grundlagenforschung als auch für technische Prozesse sind die Synthesen der Anionen und deren Anwendungsmöglichkeiten von großem Interesse.^[1-4]

Voraussetzungen für die Anwendung schwach koordinierender Anionen sind allgemein, dass diese chemisch inert sind und möglichst keine koordinativen Bindungen zu anderen Molekülen eingehen. Dazu sollte die Ladung der Anionen entweder auf eine möglichst große Fläche verteilt oder von Liganden gut abgeschirmt werden. Je nach Einsatzgebiet sind weitere Eigenschaften wie die thermische und elektrochemische Stabilität der Anionen von Bedeutung. Die ersten „klassischen“ schwach koordinierenden Anionen sind zum Beispiel das Tetrafluoroborat-Anion ($[\text{BF}_4]^-$), das Perchlorat-Anion (ClO_4^-) oder das Hexafluorophosphat-Anion ($[\text{PF}_6]^-$). Da diese Anionen immer noch eine gewisse Koordinationsfähigkeit besitzen, sind im Laufe der Zeit weitere Anionen entwickelt worden, mit deren Hilfe eine Reihe von reaktiven Kationen stabilisiert und/oder isoliert werden konnten. Beispiele für einige solcher Salze sind $[\text{AuXe}_4][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$,^[5] $[\text{Ir}(\text{CO})_6][\text{SbF}_6]_3 \cdot 4\text{HF}$,^[6-7] $[\text{AlMe}_2][1\text{-MeCB}_{11}\text{F}_{11}]$,^[8] $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ^[9-10] oder $[\text{CBr}_3][\text{Sb}(\text{OTeF}_5)_6]$.^[11] Neben der Isolierung und Charakterisierung von reaktiven Kationen in der wissenschaftlichen Grundlagenforschung werden schwach koordinierende Anionen für technische Anwendungen wie Lithiumionen-Batterien,^[12-13] ionische Flüssigkeiten^[14-15] oder der Ziegler-Natta-Katalyse^[10, 16-17] eingesetzt.

Für den Einsatz als ionische Flüssigkeiten werden meistens organische Kationen mit anorganischen schwach koordinierenden Anionen kombiniert. Die so erhaltenen Salze haben einen niedrigen Schmelzpunkt, der laut Definition unter 100 °C liegen soll.^[14] Besonders geeignet sind ionische Flüssigkeiten mit Borat-Anionen, da deren Schmelzpunkt oft unterhalb Raumtemperatur liegt.^[18-19] Neben dem niedrigen Siedepunkt haben die Flüssigkeiten auf Grund ihres Salzcharakters nahezu keinen Dampfdruck.^[20-21] Durch die Variation von Anionen und Kationen können die Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten beeinflusst werden. So können Eigenschaften gezielt auf das jeweilige Einsatzgebiet hin ausgerichtet werden. Wichtige Kenngrößen für ionische Flüssigkeiten sind neben dem Schmelzpunkt die Viskosität, die elektrische Leitfähigkeit sowie die elektrochemische und thermische Stabilität. Eine ionische Flüssigkeit mit guten Eigenschaften ist beispielsweise das 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtetracyanoborat ($[\text{EMIm}][\text{B}(\text{CN})_4]$), welches bereits technische Anwendung in Grätzel-Zellen findet.^[22] $[\text{EMIm}][\text{B}(\text{CN})_4]$ hat mit 4.64 V ein großes elektrochemisches Fenster, welches für elektrochemische Anwendungen wichtig ist. Durch

den Einsatz von Perfluoralkyl- oder Cyano-Gruppen, wie im $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anion, können Eigenschaften wie Viskosität, die elektrochemische Stabilität und die Stabilität gegenüber Hydrolyse bezüglich des Tetrafluoroborat-Anions deutlich verbessert werden.^[23-24]

Obwohl Cyanoborat-Anionen zu den schwach koordinierenden Anionen zählen besitzen sie immer noch eine gewisse Koordinationsfähigkeit über die Cyano-Gruppe. Diese können also auch Koordinations-Verbindungen ausbilden und somit als „mittelstark wechselwirkende Anionen“ bezeichnet werden. So können verschieden Koordinations-Verbindungen und -Polymere mit Metall-Kationen dargestellt werden. Koordinationsverbindungen mit dem $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anion sind zum Beispiel $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ sowie $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ oder mit dem $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ -Anion $\text{Ag}[\text{BF}(\text{CN})_3] \cdot \text{NCCH}_3$.^[25-26]

Neben dem Einsatz in ionischen Flüssigkeiten sind schwach koordinierende Anionen, die eine hohe elektrochemische Stabilität aufweisen, besonders geeignet für Anwendungen in Lithiumionen-Batterien. Die in solchen Batterien verwendeten Elektrolyte bestehen meist aus einem aprotischen Lösemittel, wie zum Beispiel Propylencarbonat, und einem Leitsalz. Besonders häufig findet derzeit $\text{Li}[\text{PF}_6]$ Anwendung als Leitsalz für Lithiumionen-Batterien.^[27]

Von Nachteil ist, dass $\text{Li}[\text{PF}_6]$ mit Wasser zu Flusssäure reagiert. Problematisch ist also die Freisetzung von HF im Falle eines Zellschadens vor allem bei großen Zellen, wie sie für die Elektromobilität erforderlich sein könnten.^[28] Auch hierbei können durch die Einführung unterschiedlicher Gruppen am Phosphoratom die Eigenschaften der Anionen für elektrochemische Anwendungen verbessert werden. Das sogenannte LiFAP ($\text{Li}[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]$) mit drei C_2F_5 -Gruppen zeigt zum Beispiel eine deutlich höhere Stabilität gegenüber Hydrolyse als $\text{Li}[\text{PF}_6]$.^[29-30]

Einige neuere schwach koordinierende Anionen sind das Tetrakis(trifluormethyl)borat-Anion $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$,^[24] das Alkoxyaluminat-Anion $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ ^[31] und das Teflat-Anion $[\text{As}(\text{OTeF}_5)_6]^-$.^[32] Salze des $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ -Anions verbinden zum Beispiel viele gute Eigenschaften. Sie sind meistens thermisch sehr stabil und zersetzen sich wie in Fall des Cs-Salzes erst bei Temperaturen von 450 °C. Auch die chemische Stabilität ist äußerst hoch. So wird $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ nicht von elementarem Fluor oxidiert oder Natrium reduziert.

Die Bestimmung der Koordinationsfähigkeit von den sogenannten schwach koordinierenden Anionen kann über zwei Methoden erfolgen. Zum einen über die Leitfähigkeitsmessung der Lithium-Salze und zum anderen über die Bestimmung des Dampfdrucks von CO über dem Silber-Salz.^[4] So liegt die Leitfähigkeit des $\text{Li}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ noch über der des in Elektrolyten standardmäßig verwendeten $\text{Li}[\text{PF}_6]$.^[23] Das $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ -Anion ist also weniger stark koordinierend als das $[\text{PF}_6]^-$ -Anion. Mit diesem Anion konnte auch erstmals das $[\text{Ag}(\text{Co})_4]^+$ -Kation stabilisiert werden.^[24]

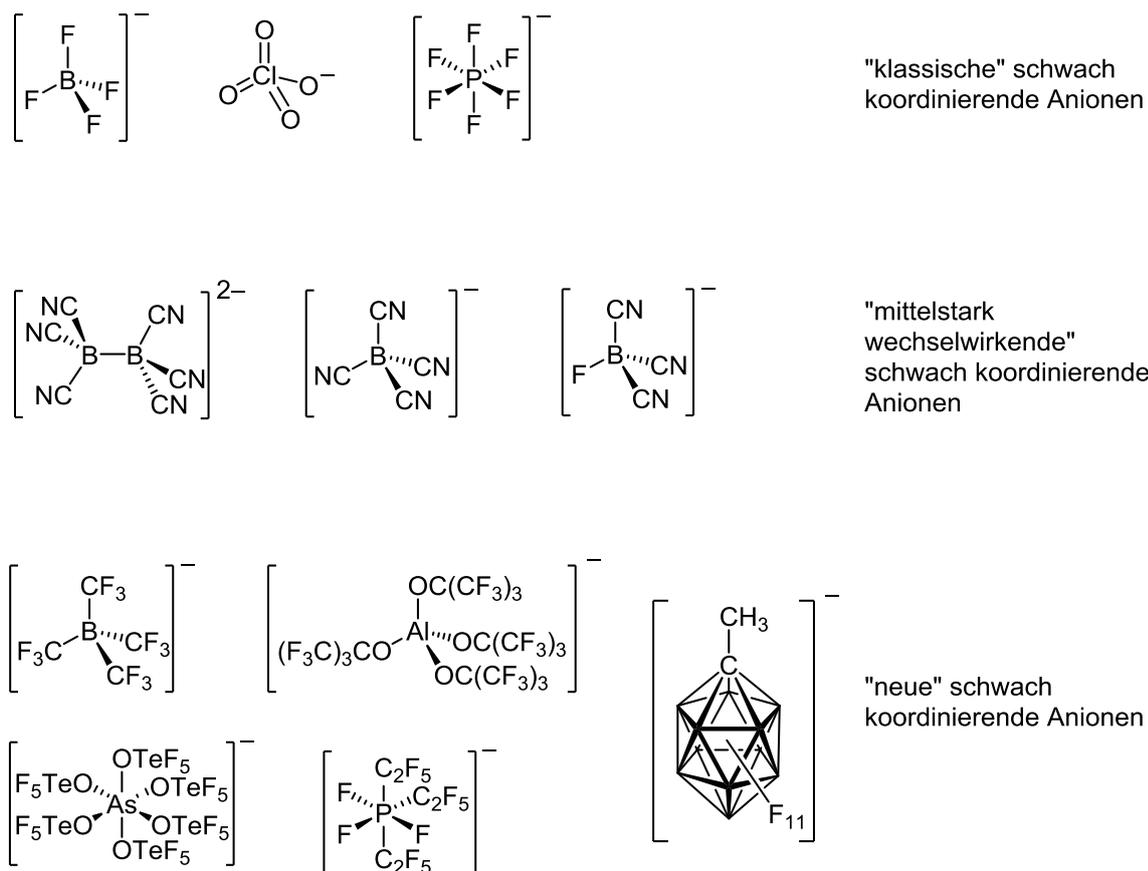


Abbildung 1.1 Auflistung ausgewählter schwach koordinierender Anionen.

1.2 Zielsetzung und Vorbemerkung

Durch das im Zuge der weltweiten Energiewende immer größer werdende Interesse an effizienten Methoden der Energiegewinnung und Speicherung, sind schwach koordinierende Anionen immer stärker in den Fokus der Forschung und der Industrie gerückt. Im Rahmen dieser Arbeit wird auf die Synthese und Charakterisierung neuer Borat- und Phosphat-Anionen eingegangen.

In den letzten Jahren wurde eine große Vielfalt an neuen Borat-Anionen und ihrer Salze veröffentlicht. Wie in der Einleitung besprochen, sind diese Salze für eine ganze Reihe von Anwendungsbereichen interessant. Vor allem für Leitsalze und ionische Flüssigkeiten haben sich Borat-Anionen mit Cyano- und Perfluoralkyl-Gruppen als besonders geeignet herausgestellt. Für den Einsatz in großindustriellen Prozessen und Anwendungen sind einfache und kostengünstige Reaktionswege mit möglichst wenigen Synthesestufen von größter Bedeutung. Ein besonderer Fokus soll hierbei auf dem bereits bekannten Tricyanohydro- und Tricyanofluoroborat liegen. Für diese Anionen sollten einfache und kostengünstige Synthesemethoden entwickelt werden. Des Weiteren sollen verschiedene

1 Einleitung

Fluorierungsreaktionen auf Salze der Hydridoborat-Anionen angewendet werden, um neue Zugänge zu den Fluoroboraten zu entwickeln.

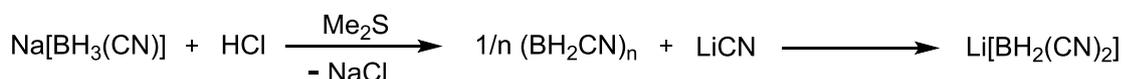
Ein zweiter Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese neuartiger mehrfachgeladener Phosphat-Anionen. Auf der Grundlage von aminverbrückten Phosphonsäuren sollen perfluorierte Phosphat-Anionen synthetisiert werden. Über die Eigenschaften mehrfach negativ geladener Phosphat-Anionen ist bislang wenig bekannt. Diese Anionen sollen mit verschiedenen Kationen isoliert und auf ihre Eigenschaften hin untersucht werden. Der Einfluss einer weiteren Funktionalisierung der Anionen in diesen Salzen, soll ebenfalls anhand von Eigenschaften wie thermische und elektrochemische Stabilität sowie der Stabilität gegenüber Hydrolyse untersucht werden.

Vor jedem Kapitel wird in einer eigenen Einleitung auf, für dieses Kapitel wichtige Vorkenntnisse, Synthesemethoden und Eigenschaften der dort besprochenen Verbindungen gesondert eingegangen.

2 Hydridoborate

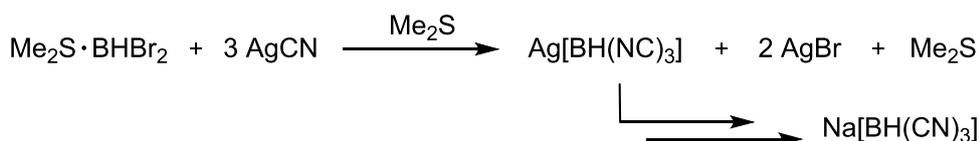
2.1 Einleitung

Durch das stetig steigende Interesse an ionischen Flüssigkeiten und Leitsalzen ist der Zugang zu neuen chemisch und thermisch robusten sowie wenig koordinierenden Anionen von zentraler Bedeutung. Im Rahmen dessen, rücken auch ausgewählte Cyanohydridoborat-Anionen als Komponenten in den Fokus. Die Cyanohydridoborat-Anionen zeigen hervorragende Eigenschaften auf die später noch eingegangen wird. In den letzten Jahren lag der Fokus auf der Entwicklung immer effizienterer Synthesen zu Cyanohydridoborat-Anionen und ihrer Salze. Hydridoborate, wie $\text{Na}[\text{BH}_4]$ und $\text{Na}[\text{BH}_3(\text{CN})]$, finden seit langem als selektive Reduktionsmittel in der organischen Synthese Anwendung. Diese sind jedoch aufgrund ihrer Eigenschaften für den Einsatz als schwach koordinierende Anionen schlecht geeignet.^[33-34] Mit zunehmendem Cyanogruppen-Anteil sinkt der hydridische Charakter der Wasserstoffatome. In Folge dessen sind mehrfach cyanierte Cyanohydridoborat-Anionen interessant für Anwendungen als schwach koordinierende Anionen. Das Dicyanodihydridoborat wurde erstmals 1983 beschrieben.^[35] Ausgehend von $\text{Na}[\text{BH}_3(\text{CN})]$ mit HCl in Me_2S kann das BH_2CN , welches im Gleichgewicht als Monomer, Dimer und Oligomer vorliegt, hergestellt werden. Dieses wird anschließend mit LiCN zu $\text{Li}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ umgesetzt (Schema 2.1.1).



Schema 2.1.1 Synthese von $\text{Li}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$.^[35]

Das Tricyanohydridoborat-Anion wurde ebenfalls 1983 beschrieben.^[35] Dabei wird $\text{Me}_2\text{S} \cdot \text{B}(\text{HBr})_2$ mit AgCN zum Isocyanoborat $\text{Ag}[\text{BH}(\text{NC})_3]$ umgesetzt. Dieses wird erst mit Natrium und Benzophenon in das entsprechende Natrium-Salz überführt und anschließend durch Erhitzen zu $\text{Na}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ isomerisiert (Schema 2.1.2).



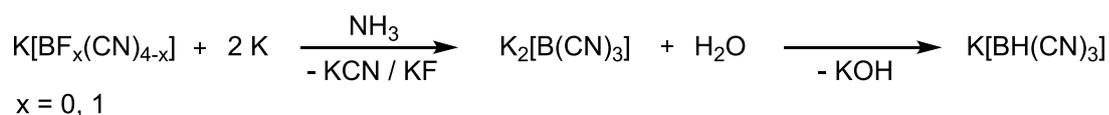
Schema 2.1.2 Synthese des $\text{Na}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ mit AgCN aus $\text{Me}_2\text{S} \cdot \text{B}(\text{HBr})_2$.^[35]

Auch andere Halogenoborane können mit Cyanidquellen wie Trimethylsilylcyanid (TMSCN) und KCN direkt zu $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ umgesetzt werden (Schema 2.1.3).^[36]



Schema 2.1.3 Synthese von $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ mit TMSCN und KCN .^[36]

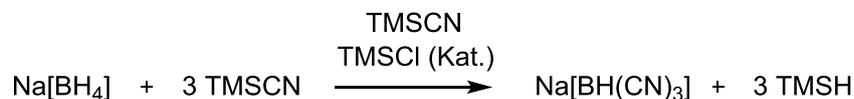
Eine Synthese des $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anions, welche ohne den Einsatz von reaktiven Boranen auskommt, gelingt durch die Protonierung von $\text{M}_2[\text{B}(\text{CN})_3]$ ($\text{M} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$) mit Wasser.^[37] $\text{M}_2[\text{B}(\text{CN})_3]$ wird seinerseits aus dem $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ - oder dem $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ -Anion durch reduktive B-X-Bindungsspaltung ($\text{X} = \text{C}, \text{F}$) mit Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak erhalten (Schema 2.1.4).^[38-39]



Schema 2.1.4 Synthese von $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ aus $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$.^[38]

Ein Nachteil dieser Synthese liegt in der schlechten Atomökonomie, da zum Beispiel erst das Tetracyanoborat hergestellt werden muss, welches im Anschluss wieder zersetzt wird. Zudem ist das Tetracyanoborat seinerseits nicht leicht zugänglich.

Eine Direktsynthese des $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anions ist ausgehend von $\text{Na}[\text{BH}_4]$ mit TMSCN und TMSCl als Katalysator möglich (Schema 2.1.5).^[40]



Schema 2.1.5 Synthese von $\text{Na}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ aus $\text{Na}[\text{BH}_4]$.^[40]

Hierbei werden große Mengen TMSCN benötigt, da dies auch als Lösemittel Verwendung findet. Die Synthese findet im Autoklaven bei Temperaturen von 200–300 °C und einem Eigendruck von 10–12 bar statt.

Als Ersatz für HCN findet TMSCN breite Anwendung als Cyanid-Transfer-Reagenz, sowohl in der organischen als auch der anorganischen Synthese.^[41-42] Auch in der Borchemie findet TMSCN seit langem Anwendung bei der Übertragung von Cyano-Gruppen auf Boratome.^[43-44] Hauptsächlich werden Fluoro- gegen Cyanoliganden ausgetauscht. Die Reaktion ist durch die hohe Fluorid-Affinität des Siliciums begünstigt. Beim Austausch von am Boratom gebundenem Wasserstoff werden deutlich höhere Temperaturen benötigt. Dies wird bei der Reaktion von TMSCN und TMSCl mit $\text{Na}[\text{BF}_4]$ und $\text{Na}[\text{BH}_4]$ deutlich. Die Umsetzung von $\text{Na}[\text{BF}_4]$ zu $\text{Na}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ findet bei einer Temperatur von 100 °C statt. Bei $\text{Na}[\text{BH}_4]$ werden hingegen 300 °C benötigt, um drei Wasserstoffatome durch Cyano-Gruppen zu ersetzen. Bei der Umsetzung von $\text{Na}[\text{BF}_4]$ mit TMSCN wurde beobachtet, dass der Austausch von

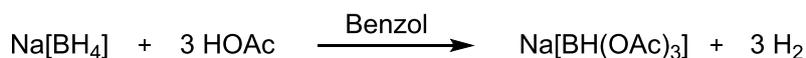
Fluorid gegen Cyanid mit steigendem Cyanidgehalt am Boratom in der Reihenfolge $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{BF}_3(\text{CN})]^-$, $[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$, $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ deutlich schwieriger wird.^[45]

Die Cyanierung von $\text{Na}[\text{BF}_4]$ kann mit Lewis-Säuren wie TiCl_4 , PCl_5 , GaCl_3 ^[46] oder TMSCl ^[47] deutlich beschleunigt werden. Die Lewis-Säure wirkt als Katalysator und senkt die zur Cyanierung benötigte Energie deutlich ab. $\text{Na}[\text{BF}_4]$ reagiert mit TMSCN innerhalb von 24 Stunden bei 80 °C fast vollständig zu $\text{Na}[\text{BF}_2(\text{CN})_2]$. Durch Zugabe von TMSCl wird bereits nach 2 Stunden bei 80 °C ein fast vollständiger Umsatz zu $\text{Na}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ beobachtet.

Durch Metathesereaktionen der Alkalimetallborate mit entsprechenden organischen Salzen sind ionische Flüssigkeiten dieser Borate zugänglich. $[\text{EMIm}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ und $[\text{EMIm}][\text{BH}(\text{CN})_3]$ zeigen hervorragende physikalische und chemische Eigenschaften. So ist $[\text{EMIm}][\text{BH}(\text{CN})_3]$ bei Raumtemperatur flüssig und hat eine niedrige Viskosität von 12.2 mPa·s (20 °C)^[37], welche noch deutlich unter der von $[\text{EMIm}][\text{B}(\text{CN})_4]$ 20 mPa·s (25 °C) liegt.^[22, 48] Mit einer Zersetzungstemperatur von 277 °C weist $[\text{EMIm}][\text{BH}(\text{CN})_3]$ ebenfalls eine sehr hohe thermische Stabilität auf. Aufgrund dieser interessanten Eigenschaften der beschriebenen Cyanoborate ist eine effiziente und kostengünstige Synthese zu den Boraten von besonderem Interesse.

2.1.1 Carboxylatoborate

Neben $\text{Na}[\text{BH}_4]$ und $\text{Na}[\text{BH}_3(\text{CN})]$ werden auch Borat-Anionen mit Carboxylato-Gruppen wie $\text{Na}[\text{BH}(\text{OAc})_3]$ ($\text{Ac} = \text{C}(\text{O})\text{CH}_3$) erfolgreich als Hydrierungsmittel in der organischen Synthese eingesetzt.^[49-50] Die Herstellung von $\text{Na}[\text{BH}(\text{OAc})_3]$ erfolgt durch die Umsetzung von $\text{Na}[\text{BH}_4]$ mit Essigsäure in Benzol (Schema 2.1.6).^[51-53]



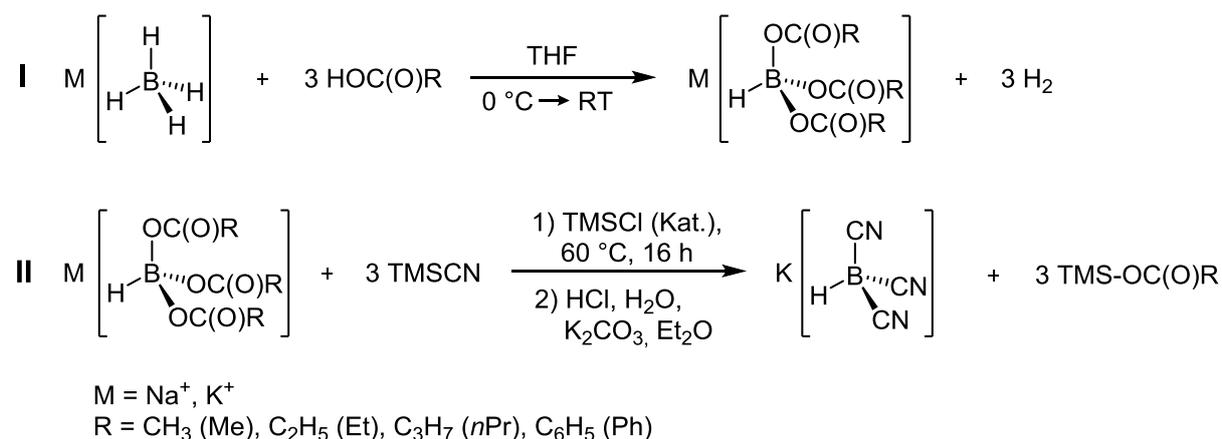
Schema 2.1.6 Synthese von $\text{Na}[\text{BH}(\text{OAc})_3]$.^[51]

Neben dem Triacetoxyhydridoborat ist auch das Tetraacetoxyborat $\text{M}[\text{B}(\text{OAc})_4]$ ($\text{M} = \text{K}^+$, Rb^+ , Cs^+ , ...) bekannt. Die Synthese erfolgt ausgehend von $\text{B}_2\text{O}(\text{OAc})_4$ mit den Alkalimetall-Acetat.^[54] Die Acetoxymborate sind empfindlich gegenüber Wasser und hydrolysieren wie $\text{M}[\text{B}(\text{OAc})_4]$ in H_2O zu Borsäure ($\text{B}(\text{OH})_3$).^[54]

Obwohl Carboxylatohydridoborate relativ leicht zugänglich sind, ist außer ihrer Verwendung als Hydrierungsmittel wenig über diese Substanzklasse bekannt. Die Auswirkungen einer Carboxylato-Gruppe in Borat-Anionen auf Eigenschaften wie thermische- und elektrochemische Stabilität sowie Viskosität der entsprechenden ionischen Flüssigkeit und deren Folgechemie wurde bislang nicht beschrieben.

2.2 Synthesen von Tricyanohydridoboraten

Das Tricyanohydridoborat-Anion konnte im Rahmen dieser Dissertation erstmals in einem einfachen Syntheseverfahren in molarem Maßstab synthetisiert werden. Hierbei konnte gezeigt werden, dass sich an Bor gebundene Carboxylato-Gruppen gegen Cyano-Gruppen austauschen lassen. So wurde in einer zweistufigen Reaktion Na[BH₄] zuerst mit Carbonsäuren umgesetzt und anschließend mit TMSCN cyanidiert. Die gesamte Reaktion kann als „Eintopfsynthese“ ohne Isolierung der Zwischenprodukte durchgeführt werden (Schema 2.2.1).



Schema 2.2.1 Synthese von K[BH(CN)₃].^[56]

Die Synthese der im ersten Schritt hergestellten Tricarboxylatohydridoborate erfolgte in Anlehnung zu der in der Literatur beschriebenen Synthese von Na[BH(OAc)₃]^[51-53] und Na[BH(OC(O)Et)₃].^[56] Na[BH₄] wurde in THF suspendiert und mit einer Carbonsäure versetzt. Innerhalb von einer Stunde entstehen die Tricarboxylatohydridoborat-Anionen. Der im Verlauf der Reaktion freiwerdende Wasserstoff ermöglicht eine einfache Kontrolle des Reaktionsverlaufs.

Zur Syntheseoptimierung wurden unterschiedliche Alkalimetalhydridoborate und Carbonsäuren getestet. Die Ausbeuten sind in Tabelle 2.2.1 zusammengefasst. Ein Vergleich der im Fall der Umsetzung von Buttersäure mit Na[BH₄] bzw. K[BH₄] erreichten Ausbeuten an K[BH(CN)₃] zeigte deutliche Unterschiede. So sank beim Einsatz von K[BH₄] mit Buttersäure die Löslichkeit des

Tabelle 2.2.1 Ausbeuten der Synthese zu K[BH(CN)₃].

	Na[BH ₄]	K[BH ₄]
Essigsäure	86%	-
Propionsäure	82%	-
Buttersäure	92%	49%
Benzoessäure	72%	-

synthetisierten K[BH(OC(O)*n*Pr)₃] in THF deutlich im Gegensatz zu Na[BH(OC(O)*n*Pr)₃]. Bei der Betrachtung der Reaktion von Na[BH₄] mit den unterschiedlichen Säuren Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Benzoessäure zeigten sich leichte Unterschiede. So liegt die Löslichkeit von Na[BH(OAc)₃] und Na[BH(OC(O)Ph)₃] in THF unter der von

$\text{Na}[\text{BH}(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_3]$ und $\text{Na}[\text{BH}(\text{OC}(\text{O})n\text{Pr})_3]$, was bedeutet, dass beim Einsatz von Essigsäure und Benzoesäure mehr THF als Lösemittel verwendet werden muss um die gleiche molare Menge Substanz in Lösung zu bringen. Bei Propionsäure und Buttersäure konnten keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden. Die Synthesen konnten mit sehr guten Ausbeuten und sehr hohen Reinheiten des isolierten Produktes durchgeführt werden. Für die Laborsynthesen wurde als Kompromiss aus einem möglichst geringen Lösemittelvolumen und einer geringeren Geruchsbelästigung während der Aufarbeitung Propionsäure verwendet. Üblicherweise wurde $\text{Na}[\text{BH}_4]$ mit 3.1 äquivalenten Carbonsäure versetzt. Leichte Überschüsse an Säure können später durch filtrieren einfach abgetrennt werden. Wurde die Säure im Überschuss ohne THF eingesetzt konnten starke Ausbeute- und Reinheitsverluste beobachtet werden. Wurde anstelle von $\text{Na}[\text{BH}_4]$ das ebenfalls kommerziell erhältliche $\text{Na}[\text{BH}_3\text{CN}]$ eingesetzt, wird eine unvollständige Reaktion mit der eingesetzten Essigsäure beobachtet. Es wurden gemischte Salze mit den Anionen $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ und $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ erhalten. Auf Grund der Wasserstoffentwicklung im ersten Schritt wurde versucht, das im Handel erhältliche $\text{Na}[\text{BH}(\text{OAc})_3]$ ohne weitere Aufreinigung als Startmaterial für die Cyanierung zu verwenden und so den ersten Syntheseschritt einzusparen. Dabei wurden jedoch ebenfalls etwas schlechtere Reinheiten und Ausbeuten erzielt.

Die Zugabe von 3.1 Äquivalenten TMSCN und katalytischen Mengen TMSCl erfolgte direkt in die Reaktionslösung. Die Natriumcarboxylatoborate reagieren bereits bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ zu $\text{Na}[\text{BH}(\text{CN})_3]$. Deutlich drastischere Bedingungen werden bei der Umsetzung von $\text{Na}[\text{BH}_4]$ zu $\text{Na}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ mit einem großen Überschuss an TMSCN benötigt. Trotz der Zugabe von katalytischen Mengen TMSCl sind Temperaturen von $200\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$ und $10\text{--}12\text{ bar}$ Druck benötigt.^[57] Auch die Umsetzung von $\text{Na}[\text{BF}_4]$ zum $\text{Na}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ mit TMSCN und TMSCl läuft bei höheren Temperaturen von $80\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$ ab.^[47]

Besonders hervorzuheben ist, dass kein Überschuss an TMSCN für eine vollständige Umsetzung zum $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anion nötig ist, was diese Reaktion sehr atomökonomisch macht.

Nach beendeter Reaktion wurde das Rohprodukt ($\text{Na}[\text{BH}(\text{CN})_3]$) mit CH_2Cl_2 aus der Lösung ausgefällt und abfiltriert. Dadurch wurde hauptsächlich das entstandene $\text{TMS-OC}(\text{O})\text{R}$ zusammen mit überschüssiger Säure und anderen flüssigen Komponenten abgetrennt. ^{11}B -NMR-spektroskopisch lag die Reinheit des Rohprodukts ohne weitere Aufarbeitung bei über 98%. Um das Borat als Kaliumsalz zu isolieren, wurde das Rohprodukt in Salzsäure gelöst und in das H_3O^+ -Salz überführt. Dieses wurde mit Diethylether extrahiert und mit Kaliumcarbonat in das entsprechende $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ umgesetzt. Durch anschließendes Fällern des $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ aus Aceton mit CH_2Cl_2 konnte das Borat mit einer Ausbeute von 82% und einer Reinheit von über 99% erhalten werden. Bei farblichen Verunreinigungen des

Rohprodukts handelt es sich meist um Polymerisationsprodukte von TMSCN und TMSCl .^[45] Diese konnten durch die beschriebene Aufarbeitung entfernt werden. Üblicherweise erfolgt die Zersetzung der Polymerisationsprodukte durch Zugabe von 30%-iger Wasserstoffperoxid-Lösung und Zugabe von K_2CO_3 bei höheren Temperaturen.^[45] Im ^{11}B -NMR-Spektrum kann als einzige Verunreinigung das $[\text{HOB}(\text{CN})_3]^-$ -Anion bei -20 ppm mit einer maximalen Intensität von 0.1 bis 0.5% beobachtet werden. Dieses entsteht vermutlich durch die Reaktion der Carboxylatoborate mit Resten an H_2O . Mit Hilfe dieser Synthese ist es erstmals gelungen, $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ im molaren Maßstab (ca. 100 g), innerhalb von zwei Tagen in sehr hohen Reinheiten im Labor herzustellen (Abbildung 2.2.1).

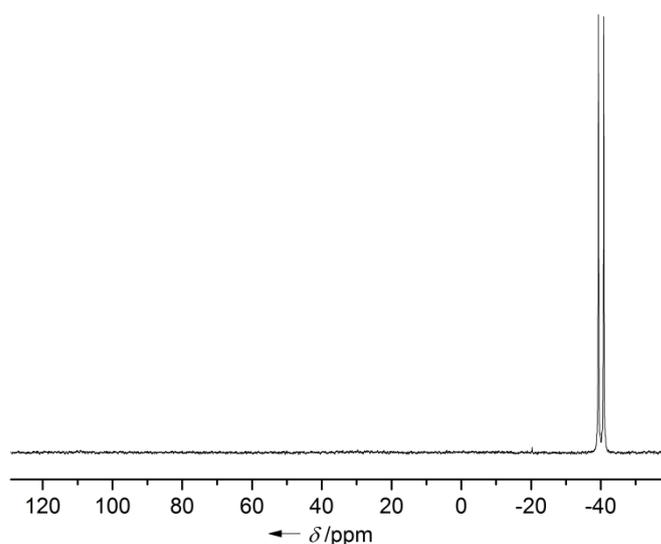
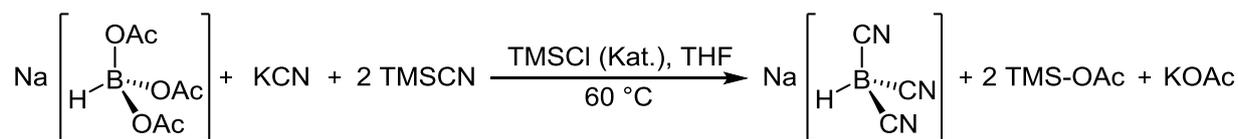


Abbildung 2.2.1 ^{11}B -NMR-Spektrum des $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anions nach der oben beschriebenen Aufarbeitung.

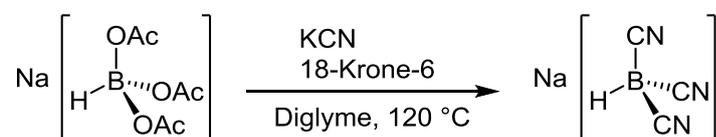
Aufgrund der hohen Kosten von TMSCN (130 Euro pro 25 g, Sigma-Aldrich, Stand: 13.01.2017) ist es von Interesse, weitere Cyanid-Quellen für die Synthese des $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anions zu verwenden, um die verwendeten Äquivalente an TMSCN weiter zu reduzieren oder gänzlich auf TMSCN zu verzichten.

Dazu wurde in einer ersten Synthese ein Äquivalent TMSCN durch KCN ersetzt (Schema 2.2.2). Die Reaktion von $\text{Na}[\text{BH}(\text{OAc})_3]$ mit einem Äquivalent KCN und zwei Äquivalenten TMSCN führte laut ^{11}B -NMR-spektroskopischer Untersuchung zu einem Umsatz von über 80% zu $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$. Dies lässt darauf schließen, dass auch KCN als Cyanid-Quelle dient, da der Anteil an Cyanid aus TMSCN im Reaktionsgemisch nur rund 66% des zur Verfügung stehenden Cyanids ausmachte. Während der Umsetzung wurden deutlich mehr Nebenprodukte als in der vorher beschriebenen Synthese mit reinem TMSCN beobachtet. Es handelt sich dabei um 4–5 unbekannte Borspezies, bei denen keine B–H-Kopplung mehr detektiert werden kann.



Schema 2.2.2 Synthese von $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ mit KCN und TMSCN.^[55]

Bei Versuchen, TMSCN komplett durch KCN zu ersetzen, wurde $\text{Na}[\text{BH}(\text{OAc})_3]$ mit KCN in Diglyme für mehrere Tage auf $120 \text{ } ^\circ\text{C}$ erhitzt. Bei der Umsetzung wurde NMR-spektroskopisch keine Bildung von $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ beobachtet. Um die Löslichkeit der beteiligten Salze zu erhöhen, wurde 18-Krone-6 dem Reaktionsgemisch zugefügt. Nach 2 Tagen bei $120 \text{ } ^\circ\text{C}$ wurde hierbei das $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anion mit einem Umsatz von 10% beobachtet. Hierbei bildeten sich mehrere unbekannte Borspezies. Daher wurde auf die Reinigung und Isolierung verzichtet (Schema 2.2.3).



Schema 2.2.3 Reaktionsschema von $\text{K}[\text{BH}(\text{OAc})_3]$ mit KCN und 18-Krone-6.^[55]

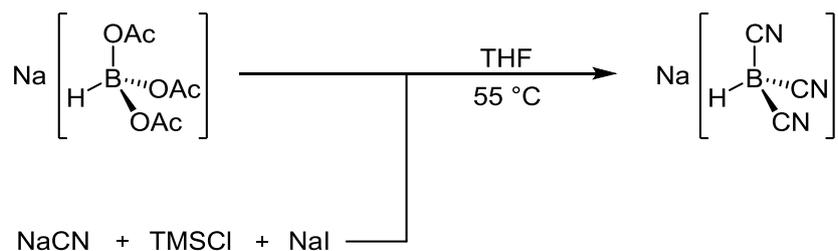
Wie eben gezeigt, ist es möglich, TMSCN durch KCN als Cyanid-Quelle zu ersetzen. Allerdings werden in den Synthesen deutlich mehr Nebenprodukte gebildet als bei den gezeigten Umsetzungen mit TMSCN als einziger Cyanidquelle. Die Verwendung von KCN führt entweder zu deutlichen Ausbeuteverlusten oder erschwert die Aufarbeitung.

Das in den Synthesen verwendete TMSCN hatte eine spektroskopische Reinheit von über 99%. Um Kosten zu reduzieren und zu beurteilen ob die Reinheit des TMSCN Auswirkungen auf die Reinheit des gebildeten $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anion hat, wurde TMSCN in Lösung in situ gebildet. Gebräuchliche Syntheserouten gehen von TMSI und einem Alkalimetallcyanid (KCN, NaCN) aus.^[58-61] Zur Beschleunigung der Reaktion kann I_2 oder NaI zugegeben werden. Hierbei wird erst TMSI^[62] gebildet, welches dann mit NaCN weiter zu TMSCN reagiert (Schema 2.2.4). Durch anschließende fraktionierende Destillation kann TMSCN in hohen Reinheiten isoliert werden.



Schema 2.2.4 Reaktionsschema zur Synthese von TMSCN.

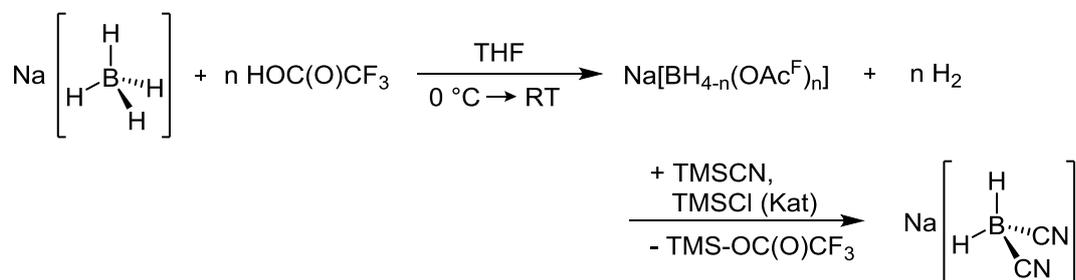
$\text{Na}[\text{BH}(\text{OAc})_3]$ wurde zusammen mit NaCN und NaI in TMSI und THF suspendiert (Schema 2.2.5). Die Suspension wurde mehrere Tage bei $55 \text{ } ^\circ\text{C}$ gerührt. ^{13}C -NMR-spektroskopisch wurde die Bildung von TMSCN nach 24 Stunden in geringen Mengen beobachtet. Die Reaktion verlief deutlich selektiver zum $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anion als mit KCN als Cyanid-Quelle. Die abschließende Ausbeute des isolierten $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ lag jedoch nur bei 21%.



Schema 2.2.5 Reaktionsschema von $\text{K}[\text{BH}(\text{OAc})_3]$ mit in situ erzeugtem TMSCN .^[55]

2.3 Synthesen von Dicyanodihydridoboraten

Analog zu den in Kapitel 2.2 beschriebenen Reaktionen von $[\text{BH}_4]^-$ mit einfachen Carbonsäuren, welche zu den Tricarboxyhydridoboraten führten, wurde $[\text{BH}_4]^-$ mit Trifluoressigsäure umgesetzt. Die anschließende Cyanierung führte jedoch zu abweichenden Ergebnissen. Die Synthese von Trifluoressigsäure mit $\text{Na}[\text{BH}_4]$ ist bereits in der Literatur beschrieben und führt zur Bildung der entsprechenden $\text{Na}[\text{BH}_{4-n}(\text{OAc}^{\text{F}})_n]$ -Boraten^[63], welche als Startmaterialien, analog zu den unfluorierten Carboxylatoboraten, für die Synthese des Tricyanohydridoborates dienen sollten. Diese reagieren bei der Synthese mit TMSCN und TMSCl unter Bildung des $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anions (Schema 2.3.1).



Schema 2.3.1 Synthese von $\text{Na}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$.

Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen konnte nicht eindeutig geklärt werden in welcher Zusammensetzung die $\text{Na}[\text{BH}_{4-n}(\text{OAc}^{\text{F}})_n]$ -Borate nach der Umsetzung von $\text{Na}[\text{BH}_4]$ mit Trifluoressigsäure vorliegen, da die Signale der Tricarboxylatohydridoborate im ^{11}B -NMR-Spektrum allgemein sehr breit sind. Eine plausible Erklärung für das Reaktionsverhalten ist, dass der $-I$ -Effekt der CF_3 -Gruppe die Elektronendichte am Boratom so weit herabsetzt, dass im Falle von $\text{Na}[\text{BH}_2(\text{OAc}^{\text{F}})_2]$ die Wasserstoffeliminierung des dritten Wasserstoffatoms durch den protischeren Charakter deutlich gehindert ist. Das $\text{Na}[\text{BH}_2(\text{OAc}^{\text{F}})_2]$ bildet dann bei anschließender Umsetzung mit einer Cyanidquelle $\text{Na}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$. Analog dazu lieferte die Umsetzung von $\text{Na}[\text{BH}_3(\text{CN})]$ mit Trifluoressigsäure und $\text{TMSCN}/\text{TMSCl}$ ebenfalls $\text{Na}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$. Die Reaktionen verlaufen unter Bildung nicht näher charakterisierter Nebenprodukte. Der beste Umsatz lag im Falle von $\text{Na}[\text{BH}_3(\text{CN})]$ als Startmaterial bei 50%.

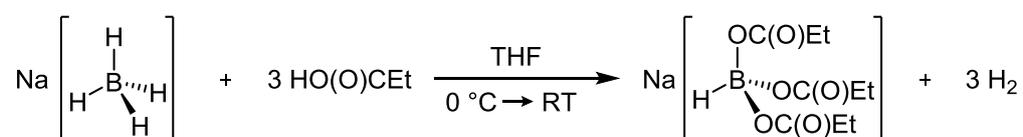
Das Signal des $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ -Anions wird im ^{11}B -NMR-Spektrum bei -42.0 ppm als Triplett mit einer $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H})$ -Kopplungskonstante von 96 Hz beobachtet. Die beobachteten Verschiebungen stimmen mit den in der Literatur beschriebenen Werten überein.^[35]

Um die Selektivität der Reaktion der Borhydride mit Trifluoressigsäure besser einzuordnen, wurde $\text{Na}[\text{BH}_4]$ mit nur zwei Äquivalenten der unfluorierten Essigsäure umgesetzt. So sollte selektiv das $\text{Na}[\text{BH}_2(\text{OAc})_2]$ erhalten werden. Nach anschließender Cyanierung könnte auch hier das $\text{Na}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ isoliert werden. Bei der beschriebenen Umsetzung wurde nur ein Gemisch aus den Hydridocyanoboraten $\text{Na}[\text{BH}_3(\text{CN})]$, $\text{Na}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ und $\text{Na}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ erhalten. Im Gegensatz zur Trifluoressigsäure, bei der die Wasserstoffeliminierung am $\text{Na}[\text{BH}_2(\text{OAc})_2]$ gehindert ist, findet die Eliminierung mit Essigsäure an $\text{Na}[\text{BH}_{4-n}(\text{OAc})_n]$ ($n = 0, 1, 2$) nahezu gleich schnell statt.

2.4 Synthesen von Carboxylatoboraten

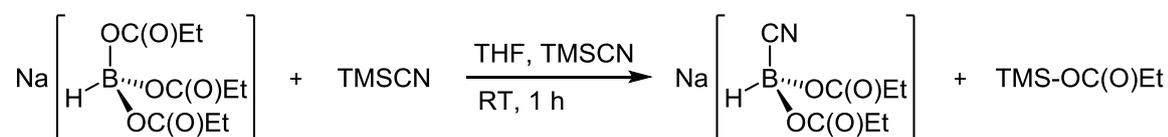
Bei den bereits in Kapitel 2.2 beschriebenen Cyanierungen der Tricarboxylatohydridoborate mit TMSCN wurden während den Reaktionen, die Zwischenstufen $[\text{BH}(\text{CN})(\text{OC}(\text{O})\text{R})_2]^-$ und $[\text{BH}(\text{CN})_2(\text{O}(\text{O})\text{CR})]^-$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, n\text{Pr}$) beobachtet. Wie bereits diskutiert wird durch die Zugabe von TMSCl als Katalysator bei der Cyanierung der Tricarboxylatohydridoborate, die benötigte thermische Energie der einzelnen Cyanierungsstufen deutlich gesenkt. Somit finden diese weitestgehend parallel in einem sehr engen Temperaturbereich statt und das $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anion wird dadurch schon nach einiger Zeit sogar bei Raumtemperatur erhalten. Ohne den katalytischen Einfluss von TMSCl wird deutlich mehr thermische Energie für die einzelnen Cyanierungen benötigt, wodurch eine selektive Synthese der einzelnen Cyanocarboxylatohydridoborate möglich ist.

Alle Synthesen der Tricarboxylatohydridoborate gehen von einer vollständigen Umsetzung von $\text{Na}[\text{BH}_4]$ mit Essig-, Propion- oder Buttersäure in THF aus. Eine Isolierung der entstehenden Tricarboxylatohydridoborate ist ebenfalls möglich. $\text{Na}[\text{BH}(\text{OAc})_3]$ ist wie bereits erwähnt als Hydrierungsreagenz im Handel erhältlich. $\text{Na}[\text{BH}(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_3]$ ist literaturbekannt, wurde jedoch nicht isoliert und umfassend charakterisiert.^[56] Es kann durch Trocknen der Reaktionslösung und anschließendem Waschen mit Pentan in guter Ausbeute und in hoher Reinheit erhalten werden (Schema 2.4.1).



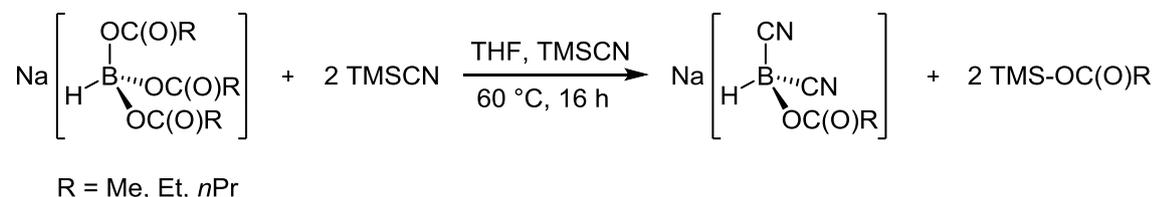
Schema 2.3.1 Synthese von $\text{Na}[\text{BH}(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_3]$.

Als Feststoffe sind die Salze der Tricarboxylatohydridoborate unter inerten Bedingungen stabil. Unter wässrigen Bedingungen reagiert zum Beispiel $\text{Na}[\text{BH}(\text{OAc})_3]$ zu NaOAc , HOAc und Borsäure ab. Das Signal des Boratoms der Borsäure wird im ^{11}B -NMR-Spektrum in Wasser bei 18 ppm beobachtet. Für die anschließenden Cyanierungsreaktionen wurden die $\text{Na}[\text{BH}(\text{OC}(\text{O})\text{R})_3]$ -Salze ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, n\text{Pr}$) immer frisch hergestellt und nicht isoliert. Das TMSCN wurde direkt in die Reaktionslösung gegeben. Eventuell vorhandene Säureüberschüsse wirkten sich nicht negativ auf die Cyanierung aus. Sie reagieren mit TMSCN zu HCN und $\text{TMS-OC}(\text{O})\text{R}$, welche später bei der Isolierung abgetrennt werden. TMSCN reagiert mit $\text{Na}[\text{BH}(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_3]$ bei Raumtemperatur innerhalb von einer Stunde zum $[\text{BH}(\text{CN})(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_2]^-$ -Anion (Schema 2.3.2). Bei längerem Rühren bei Raumtemperatur wird bereits das dicyanierte Borat in Spuren beobachtet.



Schema 2.3.2 Synthese von $\text{Na}[\text{BH}(\text{CN})(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_2]$.

Durch Erhitzen des Reaktionsgemisches von $\text{Na}[\text{BH}(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_3]$ und TMSCN auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ wird nach 16 Stunden selektiv das dicyanierte Anion $[\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]^-$ hergestellt. Dies ist auch ohne Änderung der Reaktionsbedingungen für die Borate mit anderen Carboxylato-Gruppen möglich (Schema 2.3.3).



Schema 2.3.3 Synthese von $\text{Na}[\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]$.

Die Aufarbeitung sowohl von $\text{Na}[\text{BH}(\text{CN})(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_2]$ als auch der weiteren $\text{Na}[\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{R})]$ -Salze erfolgt durch Ausfällen der Borate mit CH_2Cl_2 aus der Reaktionslösung. Nach Trocknen im Vakuum werden die Natriumborate in hohen Reinheiten erhalten. NMR-spektroskopisch lassen sich keine Verunreinigungen durch Säure- oder Silanreste nachweisen. Eine weitere Aufarbeitung wie für die Reinigung von $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ in Kapitel 2.2 beschrieben ist nicht nötig, da aufgrund der sehr milden Temperaturen bei der Cyanierung kaum Polymerisationsprodukte von TMSCN entstehen.

Mit jeder Cyanierung steigt die Hydrolysestabilität der Borat-Anionen deutlich. Im Gegensatz zu $\text{Na}[\text{BH}(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_3]$, welches sich bereits bei Kontakt mit H_2O unter Wärmeentwicklung zu $\text{B}(\text{OH})_3$ zersetzt, kann $\text{Na}[\text{BH}(\text{CN})(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_2]$ in H_2O gelöst werden und zeigt erst nach ca.

einer Stunde Anzeichen von Hydrolyse. Im ^{11}B -NMR-Spektrum wird bei $\text{Na}[\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]$ selbst nach mehreren Tagen keine Hydrolyse zu $\text{B}(\text{OH})_3$ beobachtet.

2.5 NMR-spektroskopische Untersuchung der Carboxylatohydridoborate

Die beschriebenen Carboxylatohydridoborate wurden ^{11}B -, $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -, ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Die NMR-spektroskopischen Daten der Anionen sind in Tabelle 2.5.1 für die Propoxylatoborate und das Tricyanohydridoborat zusammengestellt.

Tabelle 2.5.1 NMR-spektroskopische Daten der Propoxylatoborat-Anionen und des Tricyanohydridoborat-Anions.

Anion	^{11}B	$^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H})$	^1H			^{13}C	
			BH	CH_2	CH_3	CN	C=O
$[\text{BH}(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_3]^-$ ^{a)}	-1.3	94.2	3.90	2.27	1.04	-	177.5
$[\text{BH}(\text{CN})(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_2]^-$ ^{b)}	-7.9	119.5	3.21	2.19	1.01	134.1	176.8
$[\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]^-$ ^{b)}	-20.6	107.7	2.56	2.20	1.02	132.3	176.3
$[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ ^{c)}	-40.2	97.8	1.76	-	-	128.2	-

a) Na^+ -Salz in THF-d_8 , b) Na^+ -Salz in CD_3CN , c) K^+ -Salz in CD_3CN , chemische Verschiebung in ppm, Kopplungskonstante J in Hz.

Die ^{11}B -NMR-chemischen Verschiebungen der dargestellten Hydridoborat-Anionen erfahren mit zunehmendem Substitutionsgrad von Carboxylato- gegen Cyano-Gruppen eine Verschiebung zu tieferen Resonanzfrequenzen (Abbildung 2.5.1). Das Signal des $[\text{BH}(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_3]^-$ -Anions wird bei -1.3 ppm beobachtet und liegt damit im Bereich anderer Tri(acetoxy)-^[50] oder Tri(alkoxy)borat-Anionen^[64] von 1 bis -2 ppm. Durch die selektive Cyanierung werden die Signale der Anionen schrittweise auf -7.9 ppm für das $[\text{BH}(\text{CN})(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_2]^-$ -Anion und zu -20.6 ppm für das $[\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]^-$ -Anion verschoben. Das Signal des ^{11}B -Kerns des $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anions liegt bei -40.2 ppm und ist damit zu tieferen Resonanzfrequenzen verschoben als das $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anion mit -38.6 ppm^[65], welches die logische Vervollständigung der Reihe der Cyanoborate wäre. Der Wasserstoffkern hat somit einen größeren Einfluss auf die chemische Verschiebung des ^{11}B -Kerns zu tieferen Resonanzfrequenzen als die Cyano-Gruppe. Die Verschiebung im Folge der ersten Substitution ist deutlich geringer als die aufgrund der zweiten oder dritten Substitution. Die erste Cyano-Gruppe bewirkt eine relative Verschiebung von rund 6.5 ppm zu niedrigeren Frequenzen. Mit jeder weiteren Cyanierung kann von einer annähernden Verdopplung des Effekts ausgegangen werden. So resultiert die zweite Cyanierung in ca. 13 ppm und die dritte in etwa 20 ppm Verschiebung.

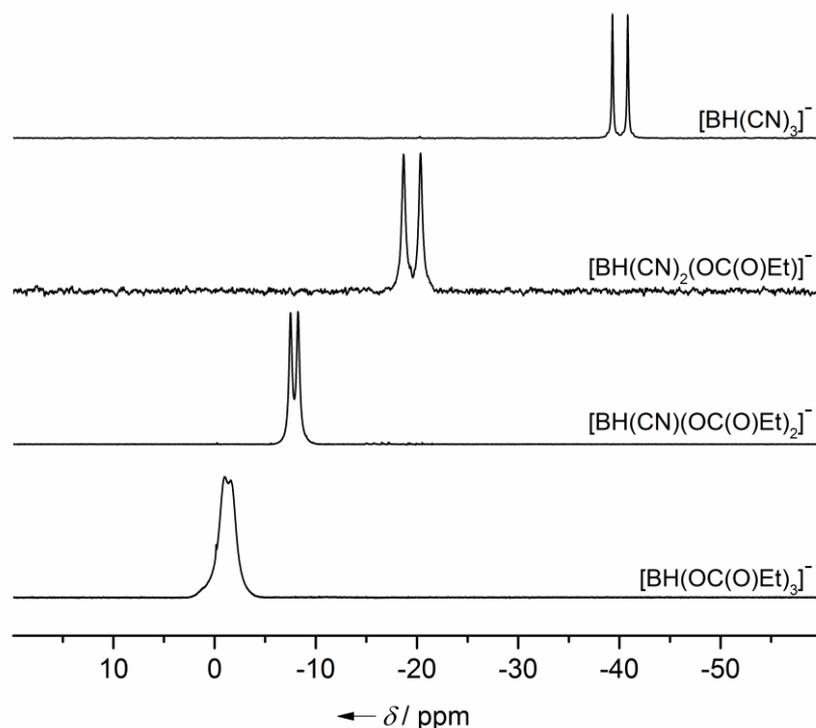


Abbildung 2.5.1 ^{11}B -NMR-Spektren des $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anions und der Propoxylatohydridoborate.

Auch die ^1H -NMR-Verschiebungen der besprochenen Borate zeigen einen deutlichen Trend der an das Boratom gebundenen Wasserstoffkerne. Die relative Verschiebung dieses Signals verändert sich mit jedem Austausch einer Propoxylato-Gruppe gegen eine Cyano-Gruppe um ca. -0.7 bis -0.8 ppm. Des Weiteren werden die Signale deutlich schmäler. Das Signal des an Bor gebundenen Wasserstoffkerns des $[\text{BH}(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_3]^-$ -Anions bei 3.90 ppm zeigt eine deutliche Linienverbreiterung. Beim $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anion weist das Signal bei 1.76 ein schmales Quartett auf. Die B-H-Kopplungskonstanten der Cyanohydridoborate verringern sich mit jeder Cyano-Gruppe um 10–12 Hz und liegen zwischen 97 Hz und 117 Hz. Das $[\text{BH}(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_3]^-$ -Anion folgt nicht diesem Trend und die $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstante ist mit 94 Hz kleiner als beim $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anion. Die chemischen Verschiebungen der Wasserstoffkerne an den Propoxylato-Gruppen werden durch die Cyanierung fast nicht beeinflusst und liegen alle im selben Bereich.

Bei den ^{13}C -NMR-Spektren wird derselbe Trend wie in den ^1H -NMR-Spektren beobachtet. Ein Einfluss der Cyanierung auf die chemische Verschiebung der Kohlenstoffkerne der Propoxylato-Gruppe ist kaum zu beobachten. Die Signale der Kohlenstoffatome der Cyano-Gruppen erfahren eine leichte Verschiebung zu tieferen Resonanzfrequenzen mit steigender Zahl an Cyano-Gruppen. So wird das Signal der Cyano-Gruppe des $[\text{BH}(\text{CN})(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_2]^-$ -Anions bei 134.1 ppm, des $[\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]^-$ -Anions bei 132.3 ppm und des $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anions bei 128.2 ppm beobachtet.

Dass der Einfluss der unterschiedlichen Carboxylato-Gruppen auf die chemische Verschiebung des Boratoms im ^{11}B -NMR-Spektrum keinen Einfluss hat, zeigt ein Vergleich der unterschiedlichen Derivate der Dicyanohydridocarboxylatoborat-Anionen. In Tabelle 2.5.2 werden die chemischen Verschiebungen der ^{11}B - und ausgewählter ^{13}C -Kerne der $[\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{R})]^-$ -Anionen ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, n\text{Pr}$) gegenübergestellt. Die ^{11}B -NMR-Signale der $[\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{R})]^-$ -Anionen ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, n\text{Pr}$) werden alle bei einer Verschiebung von -20.6 ppm beobachtet. Auch auf das Signal des Kohlenstoffatoms der Cyano-Gruppen hat die Carboxylato-Gruppe keinen Einfluss.

Tabelle 2.5.2 Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der $[\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{R})]^-$ -Anionen ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, n\text{Pr}$).

Anion	^{11}B	^{13}C CN
$[\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Me})]^-$	-20.6	132.0
$[\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]^-$	-20.6	132.3
$[\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})n\text{Pr})]^-$	-20.6	132.1

Na^+ -Salz in CD_3CN , chemische Verschiebung in ppm.

2.5.1 Das $[\text{BH}(\text{CN})(\text{NC})(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]^-$ -Anion

Bei der Umsetzung von $\text{Na}[\text{BH}(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_3]$ mit TMSCN wurde bei der zweiten Cyanierungsstufe neben den Signalen der Anionen $[\text{BH}(\text{CN})(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_2]^-$ und $[\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]^-$ ein weiteres Signal im ^{11}B -NMR-Spektrum bei -15.5 ppm beobachtet. Der Reaktionsverlauf der Cyanierung des $\text{Na}[\text{BH}(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_3]$ wurde daraufhin NMR-spektroskopisch genauer untersucht. Der maximale Gehalt des chiralen Borat-Anions lag bei ca. 77%. Im ^{13}C -NMR-Spektrum wurde neben den bekannten Signalen der Carboxylato- und Cyano-Gruppen ein weiteres Signal bei 167.5 ppm beobachtet. Hierbei handelt es sich um den typischen Verschiebungsbereich einer Isocyano-Gruppe. Bei der bis dahin unbekanntem Verbindung handelt es sich also mit großer Wahrscheinlichkeit um das $[\text{BH}(\text{CN})(\text{NC})(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]^-$ -Anion. Dieses isomerisiert im Verlauf von einiger Zeit zum $[\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]^-$ -Anion. Bei 60 °C ist die Isomerisierung deutlich beschleunigt. Die Bildung dieser Isocyanospezies und die anschließende Isomerisierung ist bereits von anderen Cyanohydridoborat-Anionen wie $[\text{BH}_x(\text{NC})_{4-x}]^-$ ($x = 1, 2$)^[35] und $[\text{BH}(\text{NC})(\text{CN})_2]^-$ ^[66] bekannt. In Abbildung 2.5.1.1 sind die ^{11}B -NMR-Spektren der Reaktion von $\text{Na}[\text{BH}(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_3]$ mit TMSCN abgebildet, welche zeitabhängig bei fortlaufender Reaktion aufgenommen wurden.

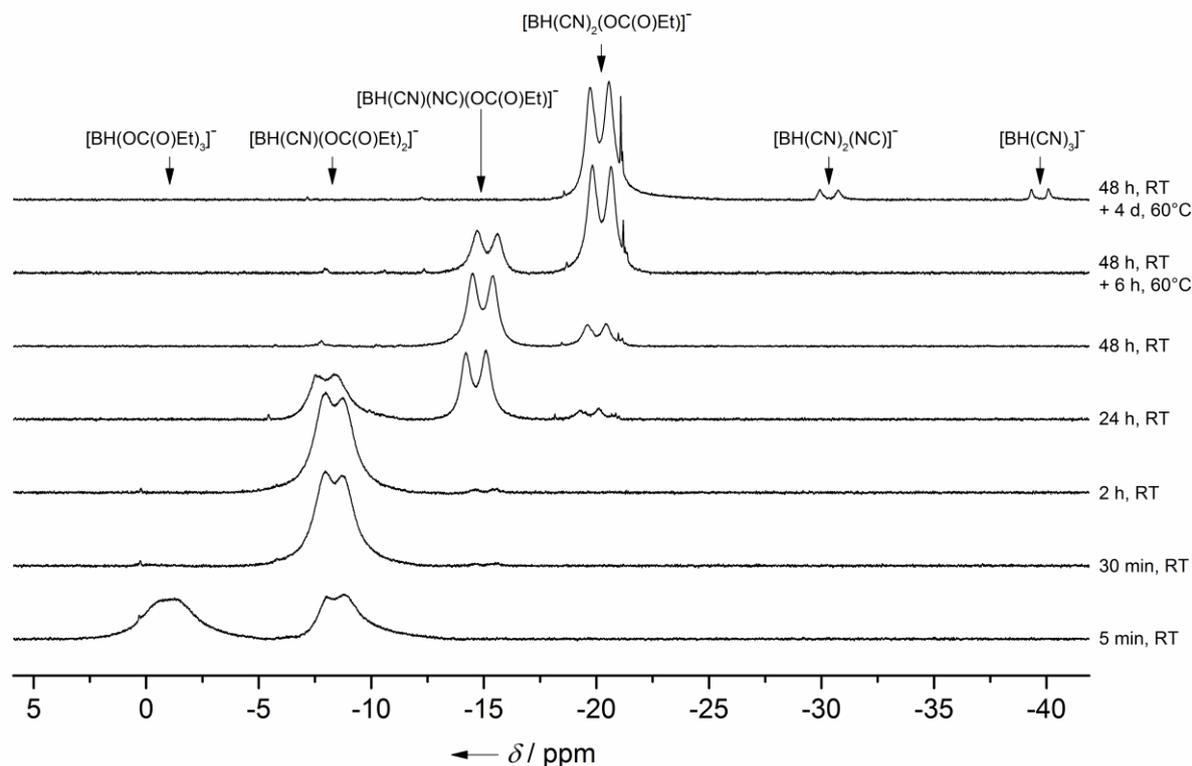
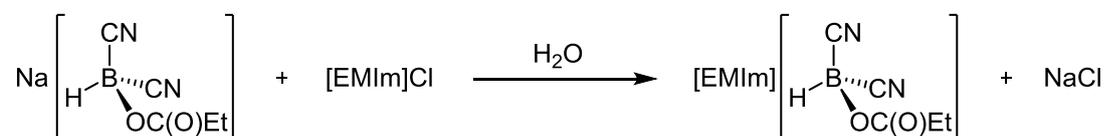


Abbildung 2.5.1.1 ^{11}B -NMR-Spektren der Reaktion von $\text{Na}[\text{BH}(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_3]$ mit TMSCN .

Der Reaktionsverlauf zeigt, dass sich das $[\text{BH}(\text{CN})(\text{NC})(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]^-$ -Anion schon nach 30 Minuten bei Raumtemperatur aus dem $[\text{BH}(\text{CN})(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_2]^-$ -Anion bildet und auch bei Raumtemperatur nach ca. 24 Stunden zum $[\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]^-$ -Anion umlagert. Bislang war es nicht möglich das chirale $[\text{BH}(\text{CN})(\text{NC})(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]^-$ -Anion selektiv zu isolieren. Sollten bei der gezielten Synthese von $\text{Na}[\text{BH}(\text{CN})(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_2]$ noch Anteile des Isocyanoborates beobachtet werden, kann das Gemisch erneut in THF gelöst und für 3 h auf 70°C erhitzt werden. Danach sind keine Signale des Isocyanoborates mehr vorhanden.

2.6 Metathesereaktionen

Die Herstellung von Salzen mit organischen Kationen erfolgt durch Metathesereaktion der Natriumsalze der Cyanopropoxyborate mit den entsprechenden Salzen mit organischen Kationen. Die Umsalzung von Natriumdicyanohydridopropoxyborat mit 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid ($[\text{EMIm}]\text{Cl}$) ist in Schema 2.6.1 gezeigt.



Schema 2.6.1 Synthese von $[\text{EMIm}][\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]$.

Aufgrund der Hydrolysestabilität von $\text{Na}[\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]$ kann die Metathesereaktion in wässriger Lösung durchgeführt werden. Allerdings fällt das gebildete Produkt nicht aus der wässrigen Lösung aus und bildet auch keine zweite Phase wie beispielsweise bei $[\text{EMIm}][\text{BF}(\text{CN})_3]$, sondern bleibt wie die Natrium- und Chlorid-Ionen in wässriger Lösung. $[\text{EMIm}][\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]$ wird anschließend mit Dichlormethan aus der wässrigen Lösung extrahiert. Um das $[\text{EMIm}]$ -Salz chloridfrei zu bekommen, wird die Dichlormethan-Phase mehrfach mit zweifach destilliertem Wasser gewaschen. Durch die gute Wasserlöslichkeit von $[\text{EMIm}][\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]$ kommt es beim Waschen der Dichlormethan-Lösung zu größeren Ausbeuteverlusten. $[\text{EMIm}][\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]$ wird als klare Flüssigkeit isoliert.

Alternativ kann die Metathese zu dem $[\text{EMIm}]$ -Salz in wasserfreiem Dichlormethan durchgeführt werden. In diesem Lösemittel sind das Produkt sowie das $[\text{EMIm}]\text{Cl}$ gut löslich. $\text{Na}[\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]$ wird im leichten Überschuss von 1.1 Äquivalenten in Dichlormethan suspendiert und mit $[\text{EMIm}]\text{Cl}$ versetzt. Überschüssiges $\text{Na}[\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]$ und gebildetes NaCl bleiben als Feststoff zurück. Die Dichlormethan-Lösung wird filtriert und im Vakuum eingeeengt. Nach dem Trocknen bleibt reines $[\text{EMIm}][\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]$ zurück. Durch die wasserfreie Syntheseroute konnten deutlich höhere Ausbeuten und bessere Reinheiten erzielt werden. Eine analoge Synthese zu $[\text{EMIm}][\text{BH}(\text{CN})(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_2]$ gelang nicht, vermutlich weil überschüssiges $\text{Na}[\text{BH}(\text{CN})(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_2]$ und gebildetes NaCl aufgrund des $[\text{EMIm}][\text{BH}(\text{CN})(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_2]$ nicht aus der Dichlormethan-Lösung entfernt werden konnten. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum konnte eine trübe Flüssigkeit aus $[\text{EMIm}][\text{BH}(\text{CN})(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_2]$ erhalten werden, welche jedoch noch $\text{Na}[\text{BH}(\text{CN})(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_2]$ und NaCl enthielt.

Die einfachste Vorgehensweise für die Metathese ist, die Alkalimetallsalze hydrolysestabiler Borat-Anionen in Wasser zu lösen, mit einem organischen Kation aus der Lösung zu fällen und durch Filtration zu isolieren oder im Fall von ionischen Flüssigkeiten diese mittels Scheidetrichter zu trennen. Wie bei der Synthese von $[\text{EMIm}][\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]$ kann aufgrund der guten Wasserlöslichkeit das $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{BH}(\text{CN})(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_2]$ nicht aus Wasser gefällt werden. Nach der Metathese von $\text{Na}[\text{BH}(\text{CN})(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_2]$ mit $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Br}$ wird das Salz aus Wasser ebenfalls mit CH_2Cl_2 extrahiert und im Vakuum getrocknet. Die Metathese muss recht zügig durchgeführt werden, da es sonst zu einer langsamen Hydrolyse des $[\text{BH}(\text{CN})(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_2]^-$ -Anions kommt. Das gebildete $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{BH}(\text{CN})(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_2]$ ist deutlich hydrolysestabiler als das Natrium-Salz.

2.6.1 Cyclovoltammetrische Untersuchung

Die elektrochemische Stabilität sowie das elektrochemische Fenster sind wichtige Größen für elektrochemische Anwendungen von ionischen Flüssigkeiten. In Abbildung 2.6.1.1 ist das Cyclovoltammogramm von [EMIm][BH(CN)₂(OC(O)Et)] abgebildet und in Tabelle 2.6.1.1 die gemessenen Werte angegeben.

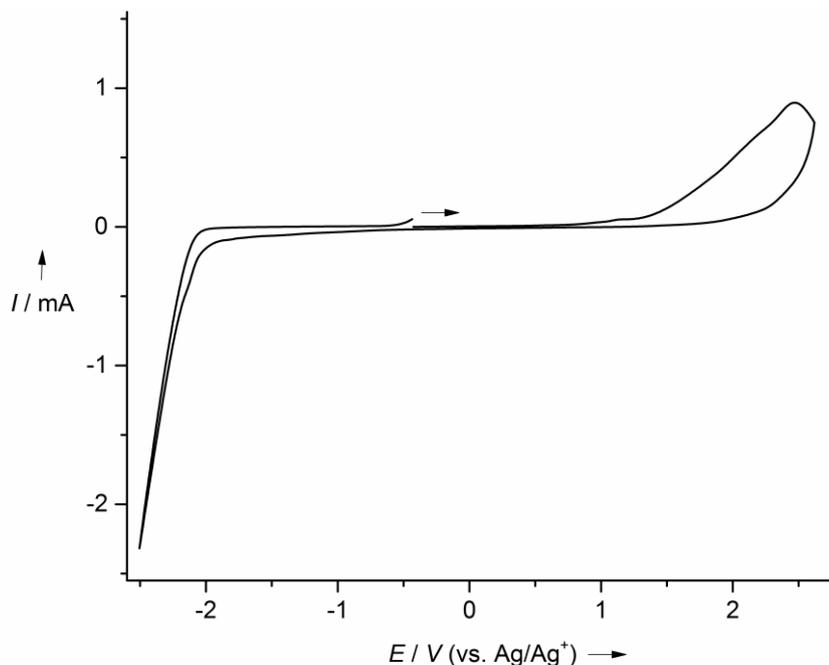


Abbildung 2.6.1.1 Cyclovoltammogramm von [EMIm][BH(CN)₂(OC(O)Et)] in Acetonitril.

Tabelle 2.6.1.1 Werte der cyclovoltammetrischen Messung von [EMIm][BH(CN)₂(OC(O)Et)]

IL (Messbereich)	E_{Ox} , in V	E_{Red} , in V	elektrochemisches Fenster, in V	Schnittpunkt mit x-Achse
[EMIm][BH(CN) ₂ (OC(O)Et)] (von -2.5 V bis 2.62 V)	1.315	-2.093	3.41	$y = \pm 10 \mu\text{A}$
[EMIm][BH(CN) ₂ (OC(O)Et)] (von -2.5 V bis 2.62 V)	1.301	-2.091	3.39	$y = 0 \mu\text{A}$

Gemessen bei 20 °C, Konzentration 0.1 mol·L⁻¹ Borat in Acetonitril

Für ionische Flüssigkeiten auf Basis von Borat-Anionen ist sowohl für das elektrochemische Fenster, als auch für die elektrochemische Stabilität, eine Abhängigkeit vom Anteil an Cyano-Gruppen beobachtet worden. Das elektrochemische Fenster von [EMIm][B(CN)₄] liegt bei 4.7 V und sinkt mit jeder Substitution einer Cyano-Gruppe gegen ein Fluoratom bis hin zu [EMIm][BF₃(CN)] auf 3 V.^[40] Auch bei den Cyanohydrido-Boraten wirkt sich der Austausch von Cyano-Gruppen gegen Wasserstoffatome negativ auf die Stabilität aus. [EMIm][BH(CN)₃] zeigt ein elektrochemisches Fenster von nur 4.04 V.^[67] Auch beim Propoxyloborat [EMIm][BH(CN)₂(OC(O)Et)], bei dem im Vergleich zu [EMIm][BH(CN)₃] eine

weitere Cyano-Gruppe ausgetauscht wurde, sinkt das elektrochemische Fenster weiter auf nur noch 3.41 V. Ähnlich wie bei Fluoro- und Hydrido-Substituenten führt auch die Einführung eines Propoxylato-Substituenten zu einer geringeren elektrochemischen Stabilität des [EMIm]-Salzes.

2.6.2 Viskosität von [EMIm][BH(CN)₂(OC(O)Et)]

[EMIm][BH(CN)₂(OC(O)Et)] weist bei 20 °C eine dynamische Viskosität von 44.81 mPa·s auf (Tabelle 2.6.2). Damit zeigt es eine für ionische Flüssigkeiten relativ niedrige Viskosität. Jedoch sorgt die zusätzliche Propoxylato-Gruppe für eine Viskositätserhöhung. So hat [EMIm][BH(CN)₃] bei 20 °C eine Viskosität von lediglich 12.36 mPa·s, welche eine der niedrigsten Viskositäten für ionische Flüssigkeiten mit stabilen Anionen überhaupt ist und noch unter der von [EMIm][B(CN)₄] mit 22.2 mPa·s liegt. In Abbildung 2.6.2 sind die dynamischen Viskositäten des [EMIm][BH(CN)₂(OC(O)Et)] und [EMIm][BH(CN)₃] gezeigt. Die Viskosität ist wie zu erwarten stark temperaturabhängig. So bewirkt eine Temperaturerhöhung um 10 °C eine Abnahme der Viskosität um etwa die Hälfte.

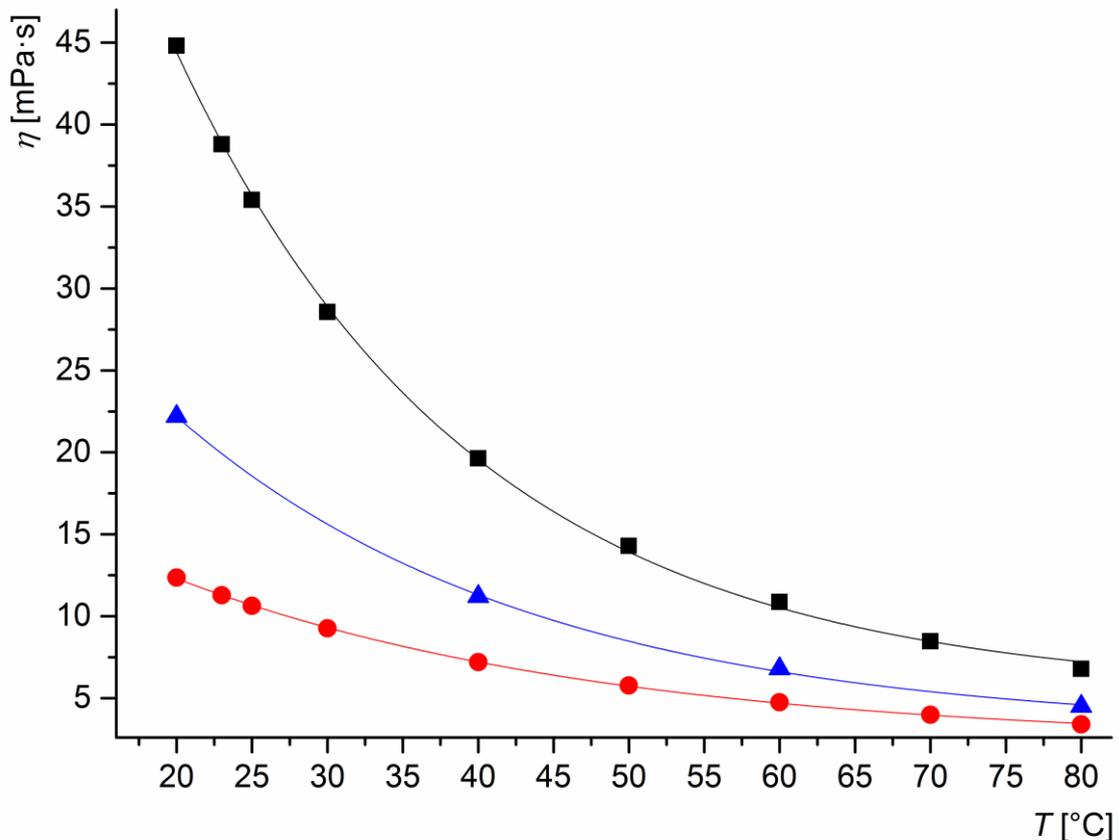


Abbildung 2.6.2 Dynamische Viskositäten von [EMIm][BH(CN)₂(OC(O)Et)] (schwarz) [EMIm][BH(CN)₃] (rot) und [EMIm][B(CN)₄] (blau).

Tabelle 2.6.2 Viskositäten und Dichten von [EMIm][BH(CN)₂(OC(O)Et)] bei verschiedenen Temperaturen.

Temp. [°C]	η [mPa·s]	ν [mm ² ·s ⁻¹]	ρ [g·cm ⁻³]
20	44.81	42.36	1.0579
23	38.80	36.75	1.0558
25	35.40	33.57	1.0543
30	28.57	27.19	1.0508
40	19.62	18.80	1.0439
50	14.28	13.77	1.0370
60	10.86	10.54	1.0302
70	8.47	8.28	1.0235
80	6.79	6.68	1.0168

Dynamische Viskosität (η) und kinematische Viskosität (ν) stehen über $\nu = \eta/\rho$ in direktem Zusammenhang.

2.7 Thermisches Verhalten ausgewählter Hydridoborate

In Tabelle 2.7.1 sind die Schmelz- und Zersetzungstemperaturen der untersuchten Salze der Hydridoborate zusammengefasst.

Tabelle 2.7.1 Schmelz- und Zersetzungspunkte (Beginn) ausgewählter Hydridoborate.

Substanz	Smp. °C	Zers. °C
K[BH(CN) ₃]	190	400
Na[BH(CN) ₃]	–	340
Na[BH(CN) ₂ (OC(O)Et)]	171	210
Na[BH(CN)(OC(O)Et) ₂]	143	200
Na[BH(OC(O)Et) ₃]	–	110
[EMIm][BH(CN) ₃]	n.b.	277
[EMIm][BH(CN) ₂ (OC(O)Et)]	-78 ^{a)}	212 ^{a)}
[Ph ₄ P][BH(CN)(OC(O)Et) ₂]	122	240

Die Werte wurden mittels DTA/TG-Messungen ermittelt, a) durch DSC-Messungen ermittelt.

Eine Erkenntnis aus den thermischen Untersuchungen ist, dass die Hydridoborate mit steigendem Cyanogruppen-Gehalt deutlich stabiler werden. Das Kalium-Salz des [BH(CN)₃]⁻-Anions hat einen Zersetzungspunkt von über 400 °C. Das Natrium-Salz zeigt mit einer Zersetzungstemperatur von 340 °C eine leicht niedrigere thermische Stabilität. Durch die formale Substitution einer Cyano-Gruppe durch eine Propoxylato-Gruppe sinkt die Zersetzungstemperatur auf 210 °C. Im Vergleich zum Monopropoxylato-Borat zeigt

2 Hydridoborate

$\text{Na}[\text{BH}(\text{CN})(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_2]$ mit zwei Propoxylato-Gruppen kaum Unterschiede mit einer Zersetzungstemperatur von 200 °C. Der Grund für die gesunkene Zersetzungstemperatur der Propoxylatoborate liegt vermutlich in der B–O-Bindung der Propoxylato-Gruppe zum Boratom. Diese „Schwachstelle“ wird daher auch nicht durch die Anzahl der Gruppen beeinflusst. Die Salze mit organischen Kationen zeigen einen ähnlichen Zersetzungspunkt wie die Natrium-Salze. Dies weist darauf hin, dass die Zersetzungstemperatur der Borate mit Carboxylato-Gruppen hauptsächlich durch das Anion bestimmt wird. Der Erstarrungspunkt von $[\text{EMIm}][\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]$ liegt bei -78 °C. Die Erstarrungspunkte von ionischen Flüssigkeiten sind oft schwer zu bestimmen, da sie oft unterkühlte Flüssigkeiten bilden oder in Form amorpher Gläser erstarren.^[68] In Abbildung 2.7.1 sind die DTA/TG-Kurven ausgewählter Borate abgebildet.

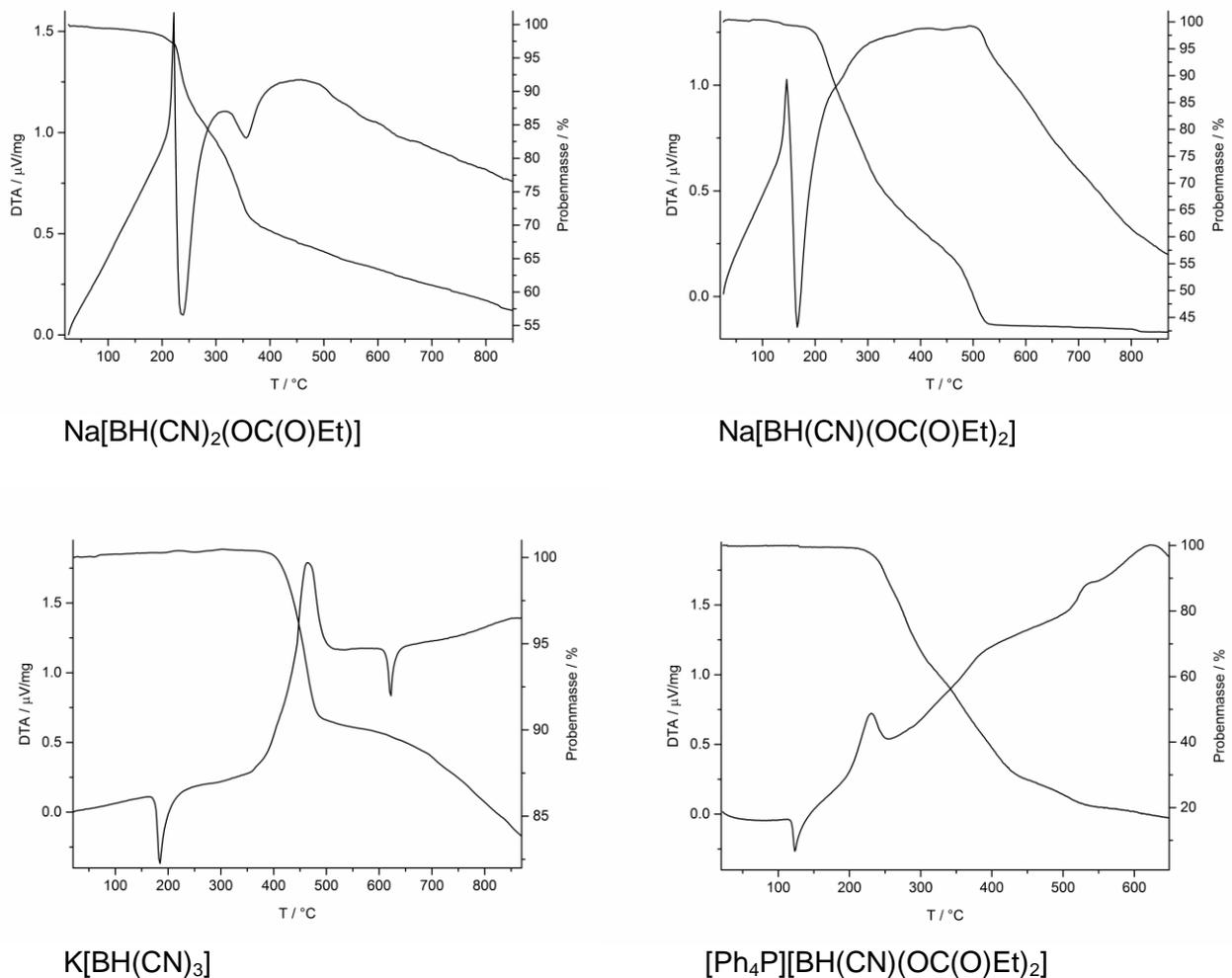


Abbildung 2.7.1 Thermische Stabilitäten (DTA/TG) der Hydridoborate.

2.8 Schwingungsspektroskopie

In den Schwingungsspektren der Propoxylatoborate können charakteristische Banden zugeordnet werden. Dabei ergeben sich keine großen Unterschiede in den Wellenzahlen der einzelnen Schwingungen. Hauptsächlich ist eine Intensitätsänderung der einzelnen Banden zu beobachten. In den Schwingungsspektren von $\text{Na}[\text{BH}(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_3]$ (Abbildung 2.8.1), $\text{Na}[\text{BH}(\text{CN})(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_2]$ (Abbildung 2.8.2) und $\text{Na}[\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]$ (Abbildung 2.8.3) können Banden im Bereich von $2467\text{--}2455\text{ cm}^{-1}$ B–H-Streckschwingungen zugeordnet werden. Die für $\tilde{\nu}(\text{BH})$ gemessenen Wellenzahlen zeigen keine großen Unterschiede zu $\tilde{\nu}(\text{BH})$ von $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ mit 2461 cm^{-1} .^[37] Die zugehörigen $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingungen werden im Raman-Spektrum beobachtet. Bei $[\text{BH}(\text{CN})(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_2]^-$, $[\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]^-$ und $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ liegen die Banden im Bereich von $2221\text{--}2216\text{ cm}^{-1}$ und damit in einem Bereich von nur 5 Wellenzahlen. Die intensive Bande der $\text{C}=\text{O}$ -Schwingung ($\tilde{\nu}(\text{CO})$) ist im Bereich von $1681\text{--}1621\text{ cm}^{-1}$. Mit steigendem Cyano-Gruppen-Gehalt wird die Valenzschwingung der Cyano-Gruppe intensiver während die Schwingung der C–H-Bindung schwächer wird.

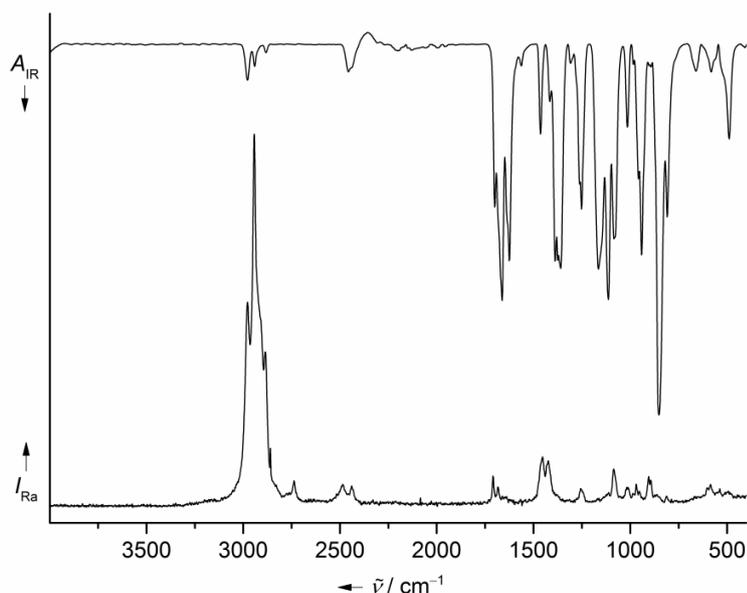


Abbildung 2.8.1 IR- und Raman-Spektrum von $\text{Na}[\text{BH}(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_3]$.

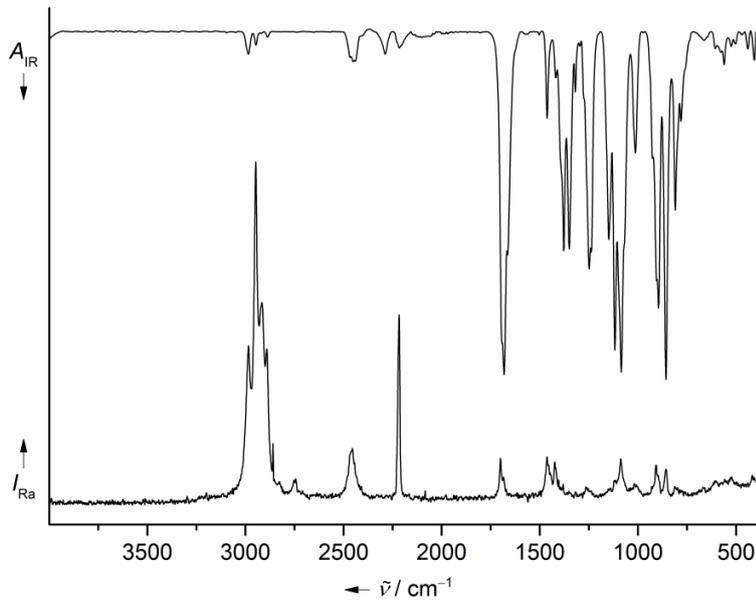


Abbildung 2.8.2 IR- und Raman-Spektrum von $\text{Na}[\text{BH}(\text{CN})(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_2]$.

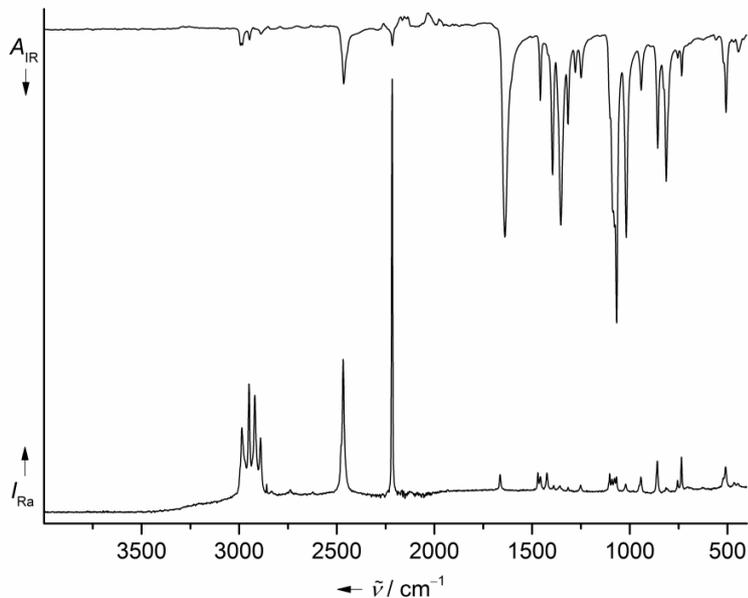


Abbildung 2.8.3 IR- und Raman-Spektrum von $\text{Na}[\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]$.

2.9 Kristallstrukturanalyse

$\text{Na}[\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Ein Ausschnitt aus der Struktur ist in Abbildung 2.9.1 dargestellt. $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{BH}(\text{CN})(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_2]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle. In Abbildung 2.9.2 ist die Struktur von $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{BH}(\text{CN})(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_2]$ dargestellt. Ausgewählte Bindungsparameter der beiden Verbindungen sind in Tabelle 2.9.1 gegenübergestellt.

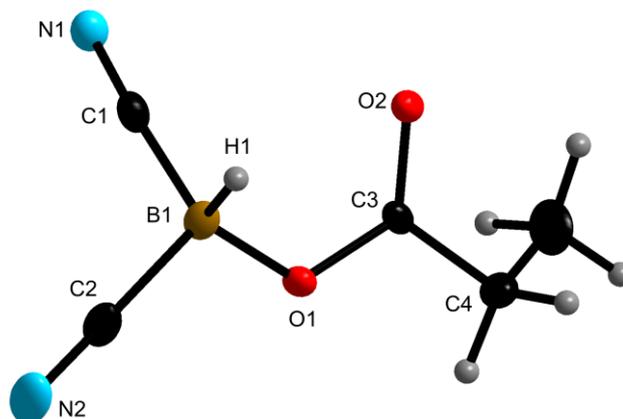


Abbildung 2.9.1 Das $[\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]^-$ -Anion im Festkörper (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit, H-Atome sind mit willkürlichen Radien gezeigt).

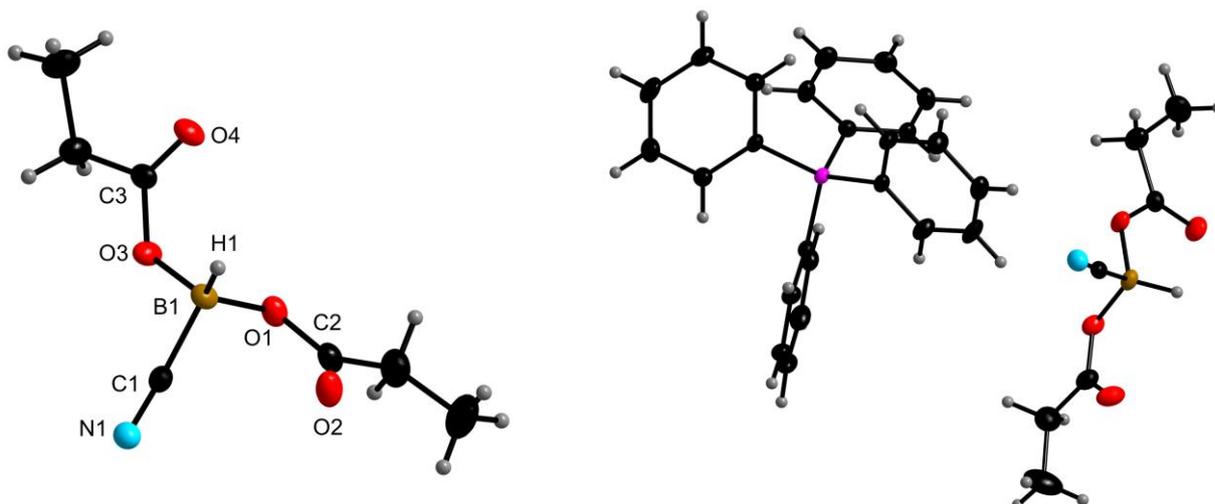


Abbildung 2.9.2 Das $[\text{BH}(\text{CN})(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_2]^-$ -Anion im $[\text{Ph}_4\text{P}]$ -Salz (links) und eine Formeleinheit aus der Struktur von $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{BH}(\text{CN})(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_2]$ (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit, H-Atome sind mit willkürlichen Radien gezeigt).

Das Boratom von $\text{Na}[\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]$ weist eine verzerrt tetraedrische Struktur auf. Die Winkel weichen relativ deutlich vom idealen Tetraederwinkel von 109.47° ab. Der kleinste Winkel ist der O1-B1-C2 -Winkel mit $106.2(3)^\circ$. Den größten Winkel mit $114.9(15)^\circ$ weist der O1-B1-H1 -Winkel auf. Die Alkylkette der Propoxylo-Gruppe ist in der Festkörperstruktur eine gezackte Konfiguration auf. Analog dazu zeigt das $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{BH}(\text{CN})(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_2]$ eine ebenfalls verzerrt tetraedrische Struktur am Boratom. Mit einem O3-B1-C1 -Winkel von $103.6(1)^\circ$ ist die Verzerrung sogar noch etwas stärker ausgeprägt. Die B1-O-C -Winkel der Propoxylo-Gruppen sind beim $[\text{BH}(\text{CN})(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_2]^-$ -Anion ebenfalls mit $119.1(1)^\circ$ und $124.0(1)^\circ$ deutlich größer als der des $[\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]^-$ -Anions mit $118.8(3)^\circ$. Die beiden

Propoxylato-Gruppen des $[\text{BH}(\text{CN})(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_2]^-$ -Anions weisen in verschiedene Richtungen und sind so verkippt, dass sie einen fast linearen Baustein bilden.

Die B–O-Abstände der Propoxylato-Gruppe liegen beim $[\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]^-$ -Anion bei 1.497(4) Å und beim $[\text{BH}(\text{CN})(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_2]^-$ -Anion bei 1.498(2) Å und 1.486(2) Å. Somit zeigen sie keinen Unterschied zu anderen Borat-Anionen mit sauerstoffhaltigen Gruppen, zum Beispiel in $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)(\text{C}_2\text{O}_4)]$ mit 1.496(2) Å.^[69] Im $\text{Na}[\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]$ betragen die B–CN-Abstände 1.600(5) Å und 1.590(5) Å und sind somit im Bereich von denen des $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anions^[65] mit 1.595(1) Å. Der B–CN-Abstand von $[\text{BH}(\text{CN})(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_2]^-$ -Anion ist mit 1.637(2) Å signifikant länger. Dieser längere B–CN-Abstand spiegelt die schwächere Bindung zwischen Bor und dem Cyanidion wieder, was sich auch in einer größeren Hydrolyseempfindlichkeit zeigt. In Kapitel 3 werden ausgewählte Abstände und Winkel des $[\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]^-$ -Anions mit denen des $[\text{BF}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]^-$ -Anions verglichen.

Tabelle 2.9.1 Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) von $\text{Na}[\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]$ und $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{BH}(\text{CN})(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_2]$.

$\text{Na}[\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]$		$[\text{Ph}_4\text{P}][\text{BH}(\text{CN})(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_2]$	
B1–H1	1.10(3)	B1–H1	1.097(18)
B1–C1	1.600(5)	B1–C1	1.637(2)
B1–C2	1.590(5)	B1–O1	1.498(2)
B1–O1	1.497(4)	B1–O2	1.486(2)
C1–N1	1.146(4)	C1–N1	1.150(2)
C2–N2	1.143(3)	O1–C2	1.326(2)
		O2–C2	1.223(2)
O1–C3	1.309(3)	O3–C3	1.334(2)
O2–C3	1.222(4)	O4–C3	1.215(2)
O1–B1–C1	111.3(3)	O1–B1–C1	108.6(1)
O1–B1–C2	106.2(3)	O1–B1–O2	106.9(1)
O1–B1–H1	114.9(15)	O1–B1–H1	113.8(9)
		O2–B1–H1	113.7(9)
C1–B1–C2	108.7(3)	O2–B1–C1	103.6(1)
C1–B1–H1	106.4(16)		
C2–B1–H1	109.2(15)	C1–B1–H1	109.5(9)
		B1–O1–C2	119.1(1)
B1–O1–C3	118.8(3)	B1–O3–C3	124.0(1)

Standardabweichung in Klammern.

Die Natrium-Kationen von $\text{Na}[\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]$ sind im Festkörper kettenförmig angeordnet. Die Borat-Anionen liegen zwischen diesen Ketten und weisen mit den Stickstoffatomen der Cyano-Gruppe und mit dem Sauerstoffatom der Ketofunktion in Richtung dieser Ketten. In Abbildung 2.9.2 ist die räumliche Lage der Natrium-Kationen zu den Borat-Anionen dargestellt. In Kapitel 7 sind weitere Daten zu den Messungen der Kristallstrukturanalysen zusammengestellt.

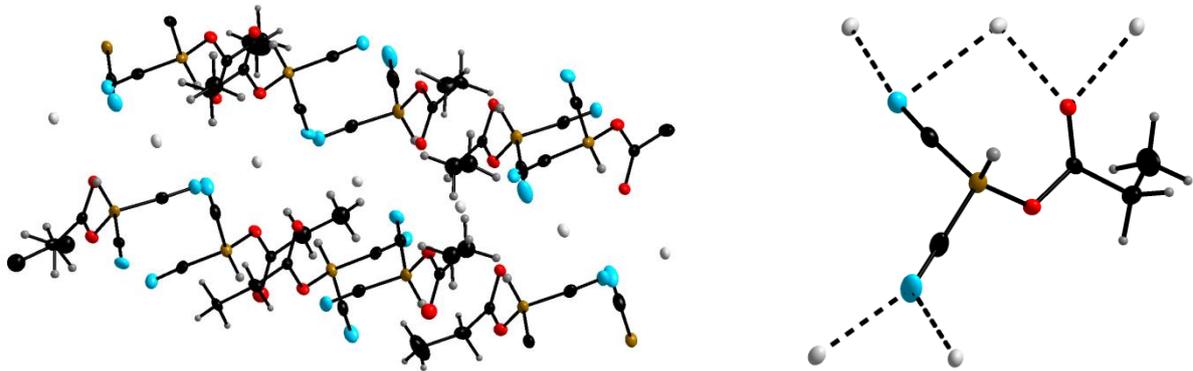


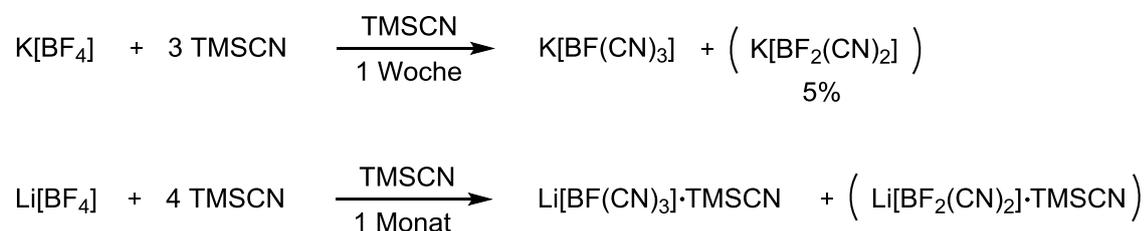
Abbildung 2.9.2 Ausschnitt aus der Struktur von $\text{Na}[\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]$ (links) und die Anordnung der Natrium-Kationen um das Borat-Anion (rechts).

3 Fluoro- und Perfluoralkylborate

3.1 Einleitung

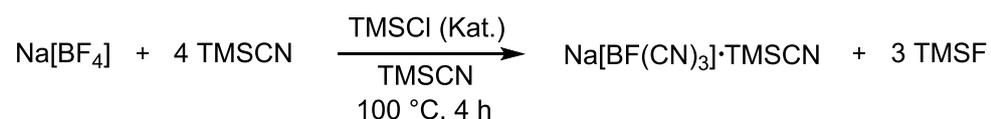
Borat-Anionen mit Fluorosubstituenten und/oder Perfluoralkyl-Gruppen zeichnen sich häufig durch besonders hohe chemische und thermische Stabilitäten aus. Durch die Kombination mit CN-Gruppen als weitere Substituenten, erhöht sich die Stabilität dieser Borate meist nochmals. Das Tricyanofluoroborat-Anion ist zum Beispiel besonders geeignet für elektrochemische Anwendungen, da seine Salze, wie [EMIm][BF(CN)₃], eine gute Kombination von hoher thermischer Stabilität, niedriger Viskosität und einem großen elektrochemischen Fenster aufweisen.^[40]

Die erste Synthese eines [BF(CN)₃]-Borats gelang durch die Umsetzung von M[BF₄] (M = Li⁺, K⁺) mit TMSCN unter Rückfluss (Schema 3.1.1).^[45] Die Reaktionsdauer liegt bei mehreren Tagen für die Reaktion ausgehend vom Li[BF₄], bis hin zu vier Wochen für das K[BF₄]. Das Alkalimetall-Salz des [BF(CN)₃]⁻-Anions ist mit ca. 5% des [BF₂(CN)₂]⁻-Anions verunreinigt. Durch Wahl einer kürzeren Reaktionsdauer konnte selektiv das M[BF₂(CN)₂] hergestellt werden.



Schema 3.1.1 Synthese von Salzen des [BF(CN)₃]⁻-Anions mit TMSCN.^[45]

Eine selektivere Syntheseroute zu K[BF(CN)₃] verläuft ausgehend von Na[BF₄] mit TMSCN und katalytischen Mengen TMSCl.^[47, 70] Der Einsatz von TMSCl (Lewis-Säure-Katalysator) senkt, wie bereits in Kapitel 2 für die Synthese von K[BH(CN)₃] aus Na[BH(OC(O)Et)₃] beschrieben, die Reaktionstemperatur deutlich auf unter 100 °C für K[BF(CN)₃]. K[BF(CN)₃] kann so im molaren Maßstab synthetisiert werden (Schema 3.1.2).



Schema 3.1.2 Synthese des Na[BF(CN)₃] mit TMSCN und TMSCl.^[47]

Salze mit dem [BF(CN)₃]⁻-Anion mit organischen Kationen wie [EMIm]⁺, [nBu₄N]⁺ oder [nPr₃NH]⁺ sind durch Metathesereaktionen aus dem Kalium-Salz leicht zugänglich. Eine

3 Fluoro- und Perfluoralkylborate

andere Möglichkeit der Synthese von Salzen mit organischen Kationen besteht in der Cyanierung von $[\text{Org}][\text{BF}_4]$ ($[\text{Org}]^+ = [\text{EMIm}]^+, [n\text{Bu}_4\text{N}]^+, [n\text{Pr}_3\text{NH}]^+$) mit TMSCN . Als Katalysator können außer TMSCl verschiedene andere Lewis-Säuren wie PCl_5 , GaCl_3 oder FeCl_3 eingesetzt werden.^[46, 71-73]

Eine direkte Synthese von $\text{K}[\text{BF}_2(\text{CN})_2]$ gelingt auch ausgehend von Boranen. Durch die Umsetzung von $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ mit KCN in Acetonitril bei 0°C ist $\text{K}[\text{BF}_2(\text{CN})_2]$ zugänglich (Schema 3.1.3).^[74] Wird $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ mit TMSCN anstelle von KCN umgesetzt, wird selektiv das TMSCN -Boran-Addukt $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCB}(\text{CN})_3$ erhalten.^[45]



Schema 3.1.3 Synthese des $\text{K}[\text{BF}_2(\text{CN})_2]$ aus $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$.^[74]

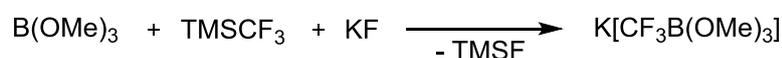
Die bekannten Synthesen zu Cyanofluorborat-Anionen gehen von $[\text{BF}_4]^-$ oder BF_3 aus. Die Fluorosubstituenten werden durch Cyanidtransfer-Reagenzien gegen Cyano-Gruppen ausgetauscht. Die nachträgliche Einführung von Fluorosubstituenten in Cyano-Borverbindungen ist ebenfalls möglich.^[75] So gelingt die Fluorierung von Bor-Wasserstoff-Verbindungen durch den Einsatz starker Fluorierungsreagenzien. Organohydridoborane wie das Bis(9-borabicyclo[3.3.1]nonan) ($(9\text{H-9-BBN})_2$) reagieren unter H/F-Austausch mit SbF_5 und SbF_3 zu 9-Fluoro-9-borabicyclo[3.3.1]nonan (9F-9-BBN).^[76] Weitere Fluorierungen von B-H-Verbindungen mit elementarem Fluor in wasserfreiem Fluorwasserstoff sind vor allem bei Boratclustern wie dem $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ ^[77] oder 12- $\text{H}_3\text{N-c/oso-1-CB}_{11}\text{H}_{11}$ ^[78] bekannt.

Neben dem H/F-Austausch ist auch ein Hal/F-Austausch (Hal = Cl, Br) möglich. So reagiert z.B. das Monocyanodihydridoboran-Amin-Addukt mit Br_2 zum Dibromocyanoboran-Amin-Addukt, das anschließend unter Br/F-Austausch mit AgF fluoriert wird (Schema 3.1.4).^[79]



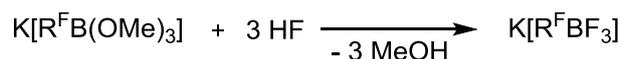
Schema 3.1.4 Fluorierung von $\text{BH}_2\text{CN} \cdot \text{NMe}_3$.^[79]

Eine weitere Möglichkeit, Fluorsubstituenten in Borate einzuführen, stellt die Substitution von Alkoxy-Gruppen dar. Gleichzeitig bietet sich die Möglichkeit, aus Alkoxyboranen Perfluoralkylborate zu synthetisieren und diese weiter zu fluorieren. Die Übertragung von CF_3 -Gruppen gelingt mit Me_3SnCF_3 auf BF_3 oder mit TMSCF_3 (Rupperts-Reagenz)^[80] auf $\text{B}(\text{OMe})_3$ (Schema 3.1.5).^[64]



Schema 3.1.5 Synthese von $\text{K}[\text{CF}_3\text{B}(\text{OMe})_3]$.^[64]

Auch andere Perfluoralkyl-Gruppen wie C_2F_5 können auf die gleiche Weise mit Trimethylsilylresten auf $B(OMe)_3$ übertragen werden. Ebenfalls eignen sich verschiedene Perfluoralkylhalogenide als Übertragungsreagenzien für Perfluoralkyl-Gruppen.^[81-84] Das so erhaltene $K[(C_2F_5)B(OMe)_3]$ kann weiter fluoriert werden. Die Substitution der Alkoxy-Gruppen gelingt mit KHF_2 in wässriger bzw. etherischer HCl ^[85] oder mit KF ^[86] in wässriger HF (Flusssäure). Des Weiteren kann wasserfreie HF als Fluorierungsmittel verwendet werden (Schema 3.1.6).



Schema 3.1.6 Synthese von $K[R^F BF_3]$ ($R^F = CF_3, C_2F_5$).^[86]

Perfluoralkylborate mit mehreren Perfluoralkyl-Gruppen, wie $K[(C_2F_5)_3BF]$, sind beispielsweise durch die Reaktion von Br_2BNMe_2 mit C_2F_5I und $P(NEt_2)_3$ sowie nachfolgende Reaktionen zugänglich.^[83] Eine alternative Synthese von Perfluoralkylboraten mit mehreren Trifluormethyl-Gruppen gelingt auch ohne den Einsatz von CF_3 -Übertragungsreagenzien. Ausgehend von $[B(CN)_4]^-$ können mittels Fluorierung der Cyano-Gruppen durch ClF_3 ^[24] oder ClF CF_3 -Gruppen aufgebaut werden (Schema 3.1.7).^[87]



Schema 3.1.7 Synthese von $K[B(CF_3)_4]$.^[87]

Die Fluorierung mit Halogenfluoriden wie ClF verläuft unter schrittweiser $C\equiv N$ -Bindungsspaltung über $B-CF=NCl$ zu $B-CF_2-NCl_2$ bis hin zur CF_3 -Gruppe und NCl_3 . Pro Cyano-Gruppe werden 3 Äquivalente ClF benötigt. Durch stöchiometrische Zugabe von ClF kann das $[(CF_3)_3BCN]^-$ -Anion mit einer Reinheit von 89% hergestellt werden. Eine selektive Synthese der teilfluorierten Zwischenstufen mit ClF erweist sich jedoch als schwierig, da die verschiedenen teilfluorierten Spezies oft nur im Gemisch beobachtet werden.

3.2 Synthese von Cyanofluorboraten

Da Cyanohydrido- ($K[BH(CN)_3]$) und Cyanopropoylatoborate ($Na[BH(CN)(OC(O)Et)_2]$, $Na[BH(CN)_2(OC(O)Et)]$) in sehr guten Ausbeuten und in hoher Reinheit im 100-g-Maßstab zugänglich sind (siehe Kapitel 2), wurde ihre Eignung als Edukt für die Synthese von Fluorboraten untersucht. Zudem wurden auch andere Cyanoborate wie $K_2[B_2(CN)_6]$ ^[88] auf ihre Reaktivität gegenüber Fluorierungsmitteln und -methoden untersucht.

3.2.1 Stabilitäten verschiedener Borate in aHF

Essenziell für die Fluorierung mit Fluorierungsmitteln wie F_2 oder ClF ist die Stabilität der eingesetzten und im Verlauf der Reaktion entstandenen Borat-Anionen gegenüber wasserfreiem Fluorwasserstoff. Einzelne Fluorierungen mit F_2 , vor allem mit F_2/N_2 -Gemischen, sind auch in organischen Lösemitteln wie Acetonitril oder perfluorierten Lösemitteln möglich. Hohe Konzentrationen von elementarem Fluor lassen sich jedoch besser in wasserfreiem Fluorwasserstoff handhaben, da es hier zu keinerlei ungewünschten Nebenreaktionen von F_2 oder ClF mit dem Lösemittel kommt. Borat-Anionen wie $[B(CF_3)_4]^-$, $[B(CN)_4]^-$ und $[(C_2F_5)BF_3]^-$ sind in aHF stabil. Sie werden in HF hergestellt oder sind Ausgangsstoffe für Synthesen in diesem Lösemittel. Im Falle der Cyanohydrido-, Cyanofluoro- sowie einiger anderer Borate war die Stabilität gegenüber wasserfreiem Fluorwasserstoff unbekannt. In Tabelle 3.2.1 sind die Stabilitäten einiger dieser untersuchten Cyanoborat-Anionen gezeigt.

Tabelle 3.2.1 Stabilität ausgewählter Cyanoborate nach einem Tag in aHF bei RT.

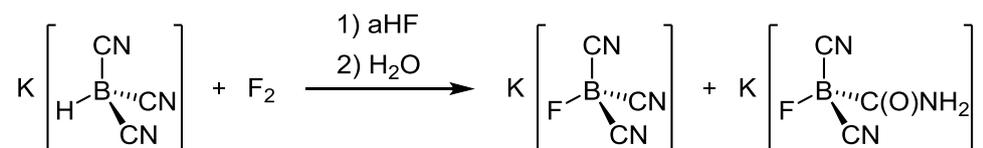
$[BH(CN)_3]^-$	$[BF(CN)_3]^-$	$[(C_2F_5)BF(CN)_2]^-$	$[B_2(CN)_6]^{2-}$
$[BH_2(CN)_2]^-$	$[BF_2(CN)_2]^-$ ^{a)}	$[(C_2F_5)BF_2(CN)]^-$ ^{b)}	
$[BH_3(CN)]^-$ ^{a)}			

Grün: keinerlei Reaktion, Rot: Zersetzung zu a) $[BF_4]^-$, b) $[(C_2F_5)BF_3]^-$.

Je höher die Anzahl der Cyano-Gruppen in Borat-Anionen ist, desto stabiler sind diese gegenüber wasserfreiem Fluorwasserstoff. Die Cyanoborate zersetzen sich unter Abspaltung der Cyano-Gruppe zu $[BF_4]^-$. Das Perfluoralkylborat $[(C_2F_5)BF_2(CN)]^-$ zersetzt sich ebenfalls unter Abspaltung der Cyano-Gruppen, wobei jedoch die C_2F_5 -Gruppe erhalten bleibt und $[(C_2F_5)BF_3]^-$ entsteht, welches wiederum der Ausgangsstoff für die Synthese von $[(C_2F_5)BF_2(CN)]^-$ ist.

3.2.2 Direktfluorierung mit F_2

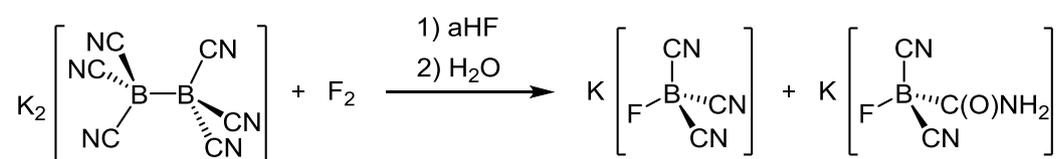
Da sowohl $K[BH(CN)_3]$ als auch das potentielle Fluorierungsprodukt $K[BF(CN)_3]$ in wasserfreiem Fluorwasserstoff stabil sind, ist eine direkte Fluorierung des $[BH(CN)_3]^-$ -Anions in diesem Solvens mit elementarem Fluor möglich. Das Kaliumsalz des Tricyanohydridoborat-Anions reagiert innerhalb von zwei Stunden vollständig zum Tricyanofluoroborat, wobei jedoch ca. 20% eines Nebenprodukts gebildet wird (Schema 3.2.2.1). Nach wässriger Aufarbeitung wurde $K[BF(CN)_2(C(O)NH_2)]$ als Nebenprodukt identifiziert. Auf die Bildung dieses Anions wird in Kapitel 3.2.2.1 genauer eingegangen.



Schema 3.2.2.1 Synthese von $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$.^[89]

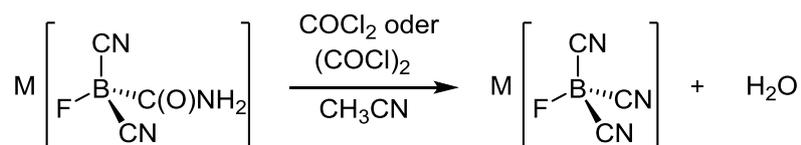
Sowohl das $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ als auch dessen Fluorierungsprodukte lösen sich sehr gut in Fluorwasserstoff. Dadurch kann das F_2 deutlich schneller zugegeben werden als zum Beispiel bei der Fluorierung von Carba-*closo*-dodecaboraten,^[78] da hier Suspensionen vorliegen, so dass es bei zu schneller Zugabe des F_2 aufgrund der exothermen Reaktion zu örtlichen Überhitzungen kommen kann. Dies wurde bei der Fluorierung des $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anions nicht beobachtet. Für die Reaktion werden 1.1 Äquivalente F_2 eingesetzt. Es kommt zu einem schnellen Austausch des sam Boratom durch ein Fluoratom. Ein größerer Fluorüberschuss und längere Reaktionszeiten führen zur zunehmenden Bildung von Nebenprodukten ($[\text{BF}(\text{CN})_2(\text{C}(\text{O})\text{NH}_2)]^-$) auf die später näher eingegangen wird.

$\text{K}_2[\text{B}_2(\text{CN})_6]$ und F_2 in wasserfreiem Fluorwasserstoff zeigen das gleiche Reaktionsverhalten wie $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ und F_2 . Die Fluorierung führt hier zu einem B-B-Bindungsbruch, bei dem jeweils eine neue Bindung zu einem Fluoratom gebildet wird. Auch bei dieser Reaktion wird nach wässriger Aufarbeitung das $[\text{BF}(\text{CN})_2(\text{C}(\text{O})\text{NH}_2)]^-$ -Anion mit ca. 20% als Nebenprodukt gebildet (Schema 3.2.2.2).



Schema 3.2.2.2 Synthese von $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ aus $\text{K}_2[\text{B}_2(\text{CN})_6]$.^[89]

Trotz der teils unselektiven Fluorierung des Tricyanohydridoborat-Anions kann $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ selektiv aus dem Produktgemisch hergestellt werden. Dieses enthält $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_2(\text{C}(\text{O})\text{NH}_2)]$, das in einem weiteren Schritt mit typischen Entwässerungsreagenzien wie Phosgen (COCl_2) oder Oxalylchlorid ($(\text{COCl})_2$) umgesetzt wird. Dabei wird die Säureamidfunktion durch formales Abspalten eines H_2O -Moleküls in eine Cyano-Gruppe überführt. Es wird reines $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ erhalten (Schema 3.2.2.3). Die Entwässerungsreaktion mit Phosgen oder Oxalylchlorid kann sowohl an Salzen mit organischen als auch mit Alkalimetall-Kationen durchgeführt werden.



M = K⁺, [Ph₄P]⁺

Schema 3.2.2.3 Entwässerungsreaktion von M[BF(CN)₂(C(O)NH₂)] (M = K⁺, [Ph₄P]⁺).^[89]

3.2.2.1 NMR-spektroskopische Untersuchungen

Bei der genaueren Untersuchung der Umsetzung von K[BH(CN)₃] mit F₂ wurden Intermediate beobachtet, welche mit Wasser weiter zu [BF(CN)₂(C(O)NH₂)]⁻ reagieren. Bei NMR-spektroskopischen Untersuchungen an einer Reaktionslösung von K[BH(CN)₃] mit F₂ in aHF bei -20 °C wurden das neutrale BF(CN)₂(CFNH₂) sowie das Kation [BF(CN)(CFNH₂)₂]⁺ identifiziert. Es handelt sich um eine bzw. zwei formale Additionen eines HF-Moleküls an die Cyano-Gruppen und Protonierung des Stickstoffatoms im sauren Medium. Beide Verbindungen wurden mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert. In Tabelle 3.2.2.1 sind ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der Spezies zusammengefasst.

Tabelle 3.2.2.1 NMR-spektroskopische Daten der Fluorborate.

Anion	¹¹ B	¹ J(¹⁹ F, ¹¹ B)	² J(¹⁹ F, ¹¹ B)	¹⁹ F		³ J(¹⁹ F, ¹⁹ F)
				BF	CF	
[BF(CN) ₃] ^{-a)}	-18.4	44	-	-216.9	-	-
BF(CN) ₂ (CFNH ₂) ^{a)}	-15.5	44	32	-220.3	-14.0	6
[BF(CN)(CFNH ₂) ₂] ^{+ a)}	-12.6	49	30	-223.1	-12.8	8
[BF(CN) ₂ (C(O)NH ₂)] ^{- b)}	-14.4	55	-	-211.3	-	-

a) in aHF bei -20 °C, b) [Ph₄P]⁺-Salz in CD₃CN, chemische Verschiebung in ppm, Kopplungskonstante J in Hz.

Abbildung 3.2.2.1 zeigt das Tieftemperatur-¹¹B-NMR-Spektrum der Umsetzung von K[BH(CN)₃] mit F₂. Bei -18.4 ppm ist das [BF(CN)₃]⁻-Anion als Hauptprodukt zu beobachten. Das BF(CN)₂(CFNH₂) wird als ein Dublett von Dublett bei -15.5 ppm detektiert. Das [BF(CN)(CFNH₂)₂]⁺ zeigt eine Triplet von Dublett-Struktur bei -12.6 ppm. Durch den zunehmenden Angriff an den Cyano-Gruppen werden die Signale zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben. Eine Spezies, die auf den Angriff an allen drei Cyano-Gruppen hinweist, wurde nicht beobachtet. Aufgrund des komplexen Aufspaltungsmusters der Signale würde diese eher im Rauschen untergehen. Ungewiss ist ferner, ob eine solche

Verbindung überhaupt stabil ist und sich nicht sofort weiter zu $[\text{BF}_4]^-$ zersetzt. Die Bildung kann hier jedoch nicht ausgeschlossen werden.

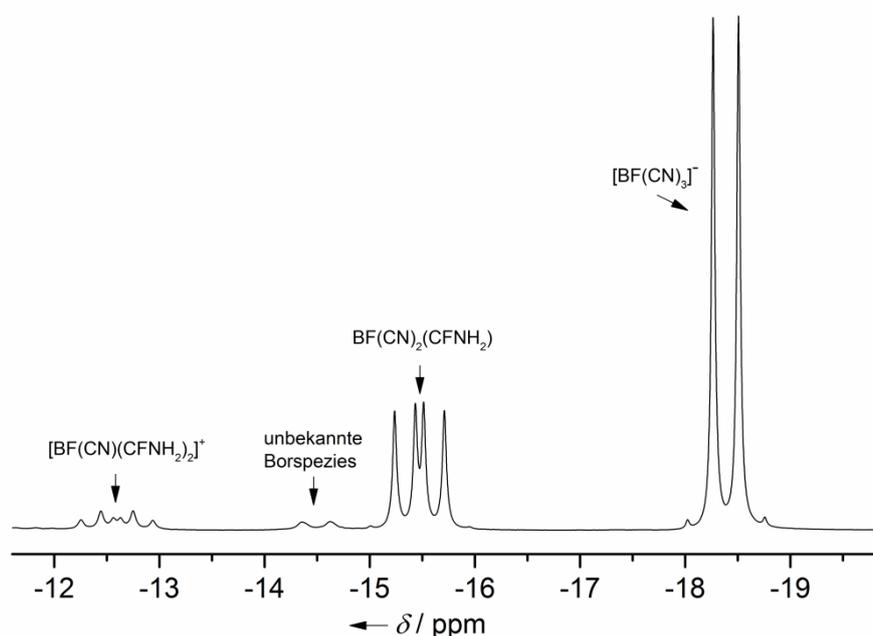


Abbildung 3.2.2.1 Tieftemperatur- ^{11}B -NMR-Spektrum des Reaktionsgemischs von $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ mit F_2 .

In den Abbildungen 3.2.2.2 und 3.2.2.3 sind die wichtigen Ausschnitte der ^{19}F -, $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ - und $^{19}\text{F}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen $\text{BF}(\text{CN})_2(\text{CFNH}_2)$ und $[\text{BF}(\text{CN})(\text{CFNH}_2)_2]^+$ gezeigt. Die NMR-Spektren wurden in wasserfreiem Fluorwasserstoff bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gemessen. Der Kern des Fluoroliganden am Boratom von $\text{BF}(\text{CN})_2(\text{CFNH}_2)$ spaltet in ein Dublett-von-Quartetts bei -220.3 ppm auf. Das Dublett entsteht durch die $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F})$ -Kopplung zu dem an der CFNH_2 -Gruppe lokalisierten Fluoratom. Bei $[\text{BF}(\text{CN})(\text{CFNH}_2)_2]^+$ zeigt sich für den Fluoroliganden am Boratom bei -223.1 ppm ein Triplett von einem Quartett. Das Triplett entsteht durch die Kopplung zu den zwei Fluorkernen an den angegriffenen Cyano-Gruppen. Die $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F})$ -Kopplung liegt bei $6\text{--}8\text{ Hz}$. Die Aufspaltung der Signale des Fluoratoms am Kohlenstoff der angegriffenen Cyano-Gruppe ist deutlich komplexer. Sie werden im Bereich von -12.4 ppm bis -14.4 ppm detektiert. Neben den Kopplungen zum Boratom und der $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F})$ -Kopplung zum jeweils anderen Fluoratom kommen hier noch Kopplungen zu den Wasserstoffkernen am Stickstoff hinzu. Im $^{19}\text{F}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum von $\text{BF}(\text{CN})_2(\text{CFNH}_2)$ sind zwei $^3J(^{19}\text{F}, ^1\text{H})$ -Kopplungen zu beobachten. Die Kopplung des Fluoratoms zum *trans*-ständigen Wasserstoffatom liegt bei 38 Hz . Die des *cis*-ständigen Wasserstoffatoms bei 12 Hz . Die beiden Wasserstoffatome sind magnetisch nicht äquivalent. Für $[\text{BF}(\text{CN})(\text{CFNH}_2)_2]^+$ konnten die zwei $^3J(^{19}\text{F}, ^1\text{H})$ -Kopplungen nicht aufgelöst werden.

3 Fluoro- und Perfluoralkylborate

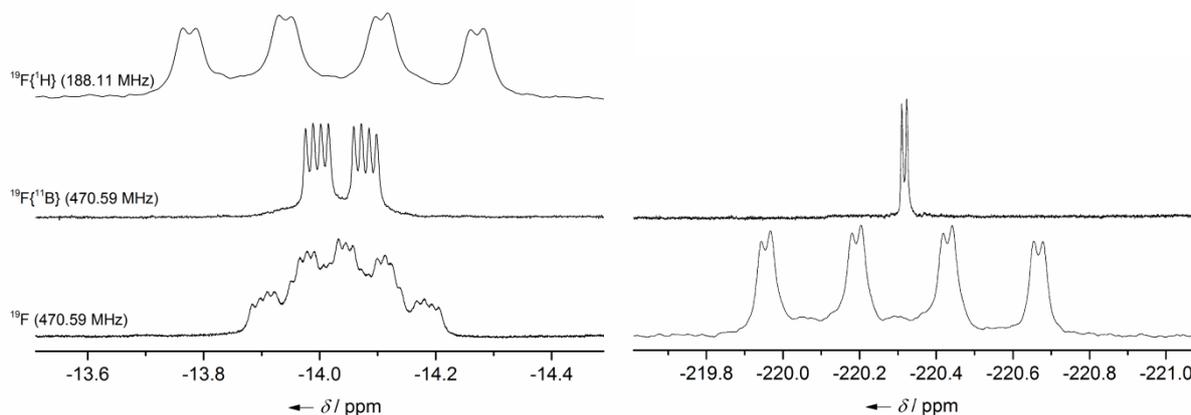


Abbildung 3.2.2.2 Tieftemperatur- ^{19}F -NMR-Spektren von $\text{BF}(\text{CN})_2(\text{CFNH}_2)$. In der linken Abbildung sind die Signale des am Kohlenstoff gebundenen Fluoratoms gezeigt, rechts die des an Bor gebundenen Fluoratoms.

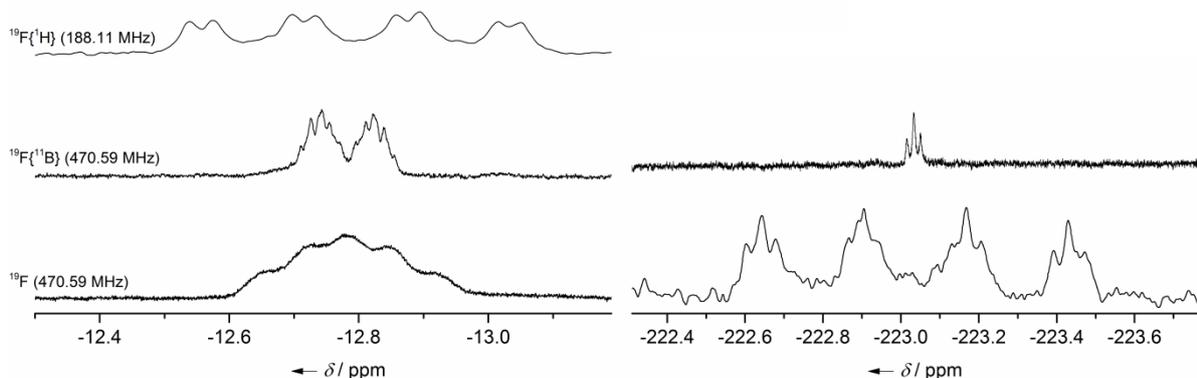
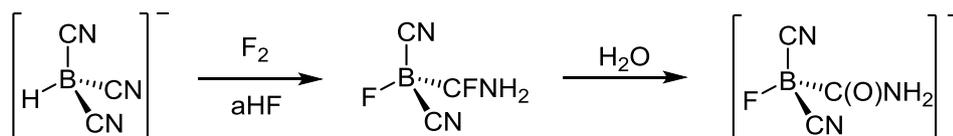


Abbildung 3.2.2.3 Tieftemperatur ^{19}F -NMR-Spektren von $[\text{BF}(\text{CN})(\text{CFNH}_2)]^+$. In der linken Abbildung sind die Signale des am Kohlenstoff gebundenen Fluoratoms gezeigt, rechts die des an Bor gebundenen Fluoratoms.

3.2.2.2 Das $[\text{BF}(\text{CN})_2(\text{C}(\text{O})\text{NH}_2)]^-$ -Anion

Das bei der Reaktion von $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ mit F_2 in aHF beobachtete $[\text{BF}(\text{CN})_2(\text{C}(\text{O})\text{NH}_2)]^-$ -Anion entsteht erst im Zuge der wässrigen Aufarbeitung aus $\text{BF}(\text{CN})_2(\text{CFNH}_2)$ (Schema 3.2.2.4). Das $[\text{BF}(\text{CN})_2(\text{C}(\text{O})\text{NH}_2)]^-$ -Anion konnte mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert werden.



Schema 3.2.2.4 Bildung von $[\text{BF}(\text{CN})_2(\text{C}(\text{O})\text{NH}_2)]^-$.

Aus dem erhaltenen Gemisch von $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ und $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_2(\text{C}(\text{O})\text{NH}_2)]$ kann selektiv das $[\text{BF}(\text{CN})_2(\text{C}(\text{O})\text{NH}_2)]^-$ -Anion abgetrennt werden. Durch eine Metathesereaktion mit einem organischen Kation wie zum Beispiel Tetrabutylammoniumchlorid fällt selektiv

$[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ aus wässriger Lösung aus, während $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}(\text{CN})_2(\text{C}(\text{O})\text{NH}_2)]$ durch eine bessere Löslichkeit in Wasser gelöst bleibt. Durch anschließendes Einengen der wässrigen Lösung kann $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}(\text{CN})_2(\text{C}(\text{O})\text{NH}_2)]$ mit einer Reinheit von ca. 90% erhalten werden. Im ^{11}B -NMR-Spektrum wird das Signal des Boratoms als Dublett bei -14.4 ppm mit einer $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B})$ -Kopplungskonstante von 55 Hz beobachtet. Das Signal des Fluoratoms im ^{19}F -NMR-Spektrum wird bei -211.3 ppm gefunden und weist damit fast keine Verschiebung zum Signal des Fluoratoms von $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ auf, welches bei -211.9 ppm beobachtet wird.

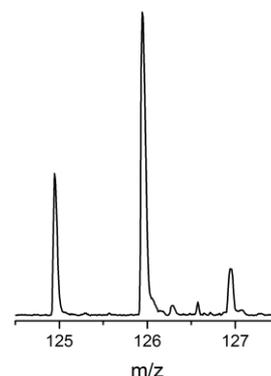


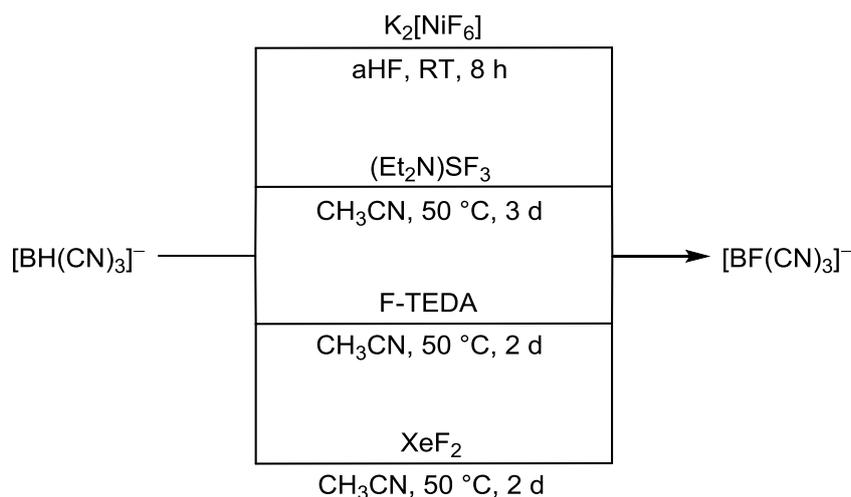
Abbildung 3.2.2.4
MALDI-MS von
 $[\text{BF}(\text{CN})_2(\text{C}(\text{O})\text{NH}_2)]^-$.

Der Angriff von HF an der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindung wurde bereits von K. O. Christe et. al. beschrieben.^[90] Es wurde gezeigt, dass Nitrile in wasserfreiem Fluorwasserstoff sofort an der Stickstoffposition protoniert werden und eine HF-Addition stattfindet. Die Umsetzung von CF_3CN in aHF führt zum Beispiel zur Bildung des $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{NH}_3]^+$ -Kations.^[90] Bei Cyanoboraten, wurde bislang keine solche HF-Addition beobachtet. So reagieren zum Beispiel die CN-Gruppen des $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anions nicht mit aHF. Erst durch den Einsatz von ClF findet eine Reaktion an den Cyano-Gruppen unter kompletter $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindungsspaltung zu $\text{K}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ statt.^[24]

Der Angriff an den Cyano-Gruppen in HF mit F_2 verläuft bei $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ deutlich schneller als bei $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$. Die Fluorierung der B-H-Einheit und der Angriff an den Cyano-Gruppen verlaufen bei $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ weitestgehend analog. $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ zeigt in HF ohne F_2 selbst nach langem Erhitzen auf 50 °C kaum eine Reaktion sowohl an der Cyano-Gruppe als auch am Wasserstoff. Die Zugabe von Oxidationsmitteln wie F_2 beschleunigt offenbar auch die HF-Addition an die Cyano-Gruppe deutlich. Anstelle von Fluor kann auch elementares Brom als Oxidationsmittel verwendet werden, wobei die Addition nochmal im Vergleich zu F_2 deutlich beschleunigt wird. So kann $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ mit Br_2 in 60%iger HF bei 60 °C umgesetzt werden. Hierbei wurde ^{11}B -NMR-spektroskopisch neben 63% $[\text{BF}_4]^-$ das $[\text{BF}(\text{CN})_2(\text{C}(\text{O})\text{NH}_2)]^-$ -Anion zu 21% beobachtet.

3.2.3 Direktfluorierung mit anderen Fluorierungsreagenzien

Neben den zuvor gezeigten Direktfluorierungen mit elementarem Fluor ist es möglich das $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anion auch mit anderen Fluorierungsreagenzien direkt zu fluorieren. Eine Übersicht über die erfolgreichen Direktfluorierungen zeigt Schema 3.2.3.1.



Schema 3.2.3.1 Reaktionswege von $[BH(CN)_3]^-$ zu $[BF(CN)_3]^-$.^[89]

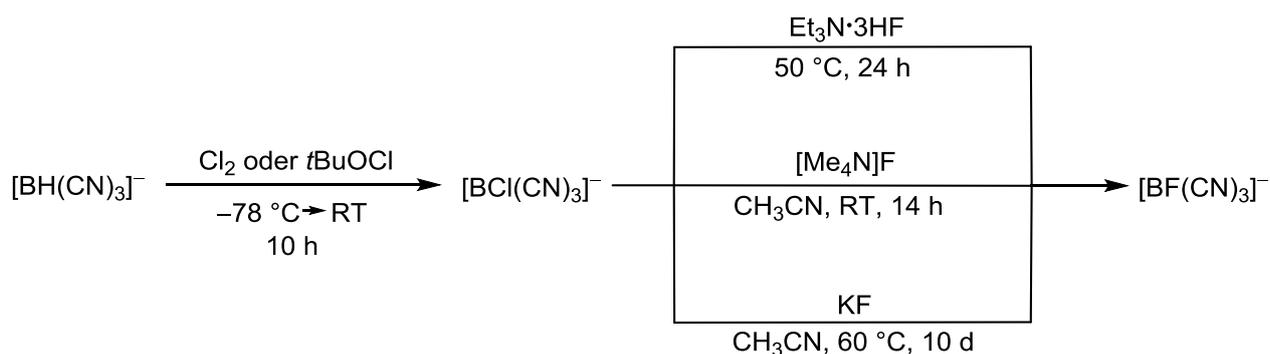
Wie Schema 3.2.3.1 zeigt, ist die Fluorierung von $K[BH(CN)_3]$ außer mit F_2 noch mit vielen weiteren Reagenzien möglich. So ist es ebenfalls möglich, neben F_2 $K_2[NiF_6]$ in wasserfreiem Fluorwasserstoff als weitere Fluorquelle einzusetzen. Die Ausbeute ist mit 15% jedoch relativ gering. Versuche, $K[BH(CN)_3]$ mit anderen Metallfluoriden wie CoF_3 oder Halbmetallfluoriden wie SbF_3 und SbF_5 in aHF umzusetzen, waren nicht erfolgreich. Neben $[BH(CN)_3]^-$ wurde hauptsächlich $[BF_4]^-$ detektiert. Ebenfalls nicht erfolgreich war der Versuch, Metallfluoride wie AgF und AgF_2 in organischen Lösemitteln wie Acetonitril einzusetzen. Um praktikablere Methoden ohne wasserfreien Fluorwasserstoff als Lösemittel zu entwickeln, wurden weitere Reaktionen in Acetonitril untersucht. Besonders gut waren die Resultate der Umsetzungen mit F-TEDA (Selectfluor) und XeF_2 . Die Umsetzung von $K[BH(CN)_3]$ mit XeF_2 erfolgte bei 50 °C innerhalb von zwei Tagen ohne Bildung von Nebenprodukten. Nach erfolgter Isolierung bei der Umsetzung mit XeF_2 betrug die Ausbeute 74%. Bei der Umsetzung mit F-TEDA wurden ebenfalls keine Nebenprodukte gebildet und das $[BF(CN)_3]^-$ -Anion als $[Bu_4N][BF(CN)_3]$ mit einer Ausbeute von 87% isoliert. Das elektrophile Fluorierungsmittel F-TEDA erzielt besonders gute Ausbeuten ohne Bildung von Nebenprodukten. Bei der gleichen Umsetzung mit dem ebenfalls elektrophilen Fluorierungsmittel *N*-Fluorobenzensulfonimid (NFSI) konnte jedoch keinerlei Umsetzung festgestellt werden. Als eher nukleophiles Fluorierungsmittel wurde $(Et_2N)SF_3$ mit $K[BH(CN)_3]$ umgesetzt. Die erhaltene Ausbeute an $[Bu_4N][BF(CN)_3]$ nach erfolgter Aufarbeitung lag bei nur 19%. Es bildeten sich während der Reaktion mehrere unbekannte Borspezies, die im ^{11}B -NMR-Spektrum keine Kopplungen zu Wasserstoff- oder Fluorkernen zeigten. Die Umsetzung mit SF_4 zeigte hingegen keinerlei Reaktion.

Die Borate wurden zur Ausbeute- und Reinheitsbestimmung zum größten Teil mit organischen Kationen aus der Reaktionslösung ausgefällt. Eine Aufarbeitung mit K_2CO_3 und anschließendem Fällen zu $K[BF(CN)_3]$ wäre jedoch möglich.

3.2.4 Indirekte Fluorierung

Neben den gezeigten Direktfluorierungen, bei denen die Wasserstoffatome gegen Fluoratome ausgetauscht werden, ist es ebenfalls möglich erst eine Zwischenstufe zu erzeugen und diese im Anschluss zu fluorieren. Die Reaktionen verliefen zum Teil deutlich schneller als die Direktfluorierungen, ausgenommen ist die Direktfluorierung mit elementarem Fluor, welche quasi sofort abläuft.

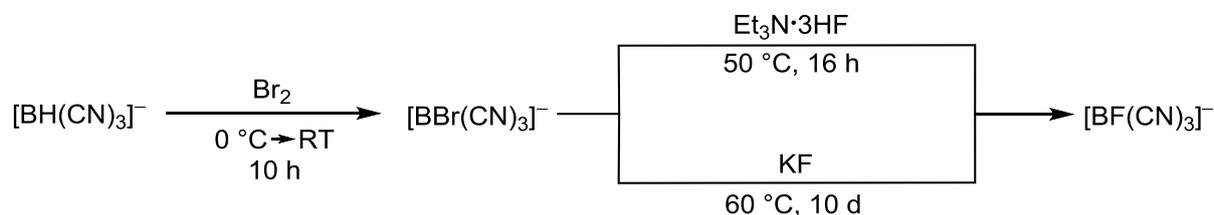
Wie bei der Reaktion mit F_2 in Fluorwasserstoff reagiert $K[BH(CN)_3]$ mit den anderen Halogenen (Cl_2 , Br_2) in organischen Lösemitteln unter Austausch der B-H-Einheit gegen eine B-Hal-Einheit.^[91] Das gebildete $[BHal(CN)_3]^-$ -Anion (Hal = Cl, Br) kann anschließend direkt mit verschiedenen Fluorierungsreagenzien umgesetzt werden. In Schema 3.2.4.1 sind die Synthesen von $K[BH(CN)_3]$ gezeigt, welche über das $[BCl(CN)_3]^-$ -Anion als Zwischenstufe laufen. In Schema 3.2.4.2 sind Reaktionen mit dem intermediär gebildeten $[BBr(CN)_3]^-$ -Anion gezeigt.



Schema 3.2.4.1 Synthesen zum $[BF(CN)_3]^-$ -Anion über das intermediäre $[BCl(CN)_3]^-$ -Anion.^[89]

$K[BH(CN)_3]$ reagiert mit elementarem Cl_2 oder $tBuOCl$ in Acetonitril vollständig zu $K[BCl(CN)_3]$. Im ^{11}B -NMR-Spektrum wird das Signal des Borkerns des $[BCl(CN)_3]^-$ -Anions bei -27.1 ppm beobachtet. Dieses wurde ohne weitere Isolierung und Aufarbeitung mit verschiedenen Fluorierungsreagenzien umgesetzt. Lediglich für die anschließende Umsetzung mit Triethylamintrihydrofluorid ($Et_3N \cdot 3HF$) wurde vorher das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der trockene Rückstand wurde in $Et_3N \cdot 3HF$ gelöst und 24 Stunden bei 50 °C gerührt. Nach anschließender Aufarbeitung und Fällen mit $[nBu_4N]OH$ wurde $[nBu_4N][BF(CN)_3]$ mit einer Ausbeute von 90% isoliert. Mit „nacktem Fluorid“ $[Me_4N]F$ reagiert das $[BCl(CN)_3]^-$ -Anion bereits in 14 Stunden bei Raumtemperatur ohne Bildung von Nebenprodukten. Nach der Aufarbeitung wurde $[nBu_4N][BF(CN)_3]$ mit einer Ausbeute von 79% isoliert. Die Umsetzung von $K[BCl(CN)_3]$ mit KF zeigte nach 10 Tagen bei 60 °C keinen vollständigen Umsatz. Eine Umsetzung von $[BCl(CN)_3]^-$ mit dem Pyridin·HF-Addukt führte zu $[BF_4]^-$.

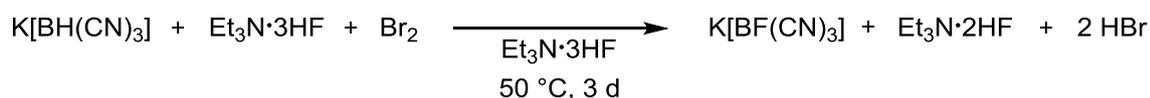
Die Reaktion von $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ mit elementarem Brom ist ^{11}B -NMR-spektroskopisch gut zu verfolgen. So verschiebt sich die Resonanzfrequenz des Borkerns von $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ von -40.2 zu -34.1 ppm für $\text{K}[\text{BBr}(\text{CN})_3]$. Auch die weitere Umsetzung des Bromoborats mit KF oder $\text{Et}_3\text{N}\cdot 3\text{HF}$ ist gut zu verfolgen (Schema 3.2.4.2).



Schema 3.2.4.2 Synthesen zum $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ -Anion über das intermediäre $[\text{BBr}(\text{CN})_3]^-$ -Anion.^[89]

Nach der Umsetzung von $\text{K}[\text{BBr}(\text{CN})_3]$ mit $\text{Et}_3\text{N}\cdot 3\text{HF}$ und anschließendem Fällen mit $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{OH}$ wurde $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ mit einer Ausbeute von 63% isoliert. Auch mit KF konnte eine Umsetzung zum $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ -Anion beobachtet werden. Jedoch war es hier nicht möglich eine Ausbeute zu bestimmen, da die Isolierung des Produkts nicht möglich war. $[\text{BBr}(\text{CN})_3]^-$ reagiert mit $\text{Et}_3\text{N}\cdot 3\text{HF}$ schneller als das entsprechende Chlorborat.

Bei den in diesem Abschnitt gezeigten Reaktionen ist es nicht immer erforderlich zuerst die $[\text{BHal}(\text{CN})_3]^-$ -Anionen ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$) zu synthetisieren und anschließend zu fluorieren. Es ist ebenfalls möglich, $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ in $\text{Et}_3\text{N}\cdot 3\text{HF}$ zu lösen und dann mit Br_2 zu versetzen (Schema 3.2.4.3).

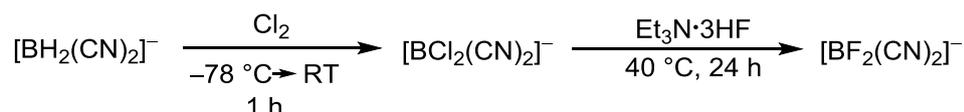


Schema 3.2.4.3 Einstufen-Synthese von $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ mit Br_2 und $\text{Et}_3\text{N}\cdot 3\text{HF}$.^[89]

Während der Reaktion wurden keine NMR-Signale des $[\text{BBr}(\text{CN})_3]^-$ -Anions beobachtet. Da $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ nicht direkt mit $\text{Et}_3\text{N}\cdot 3\text{HF}$ reagiert, muss geschlossen werden, dass sich das $[\text{BBr}(\text{CN})_3]^-$ -Anion intermediär bildet und sofort zum $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ -Anion weiterreagiert. Die Reihenfolge der Zugabe der Reagenzien hat keinen Einfluss auf die gesamte Reaktionsdauer. Jedoch bietet die nachträgliche Zugabe des elementaren Broms einige Vorteile. So muss aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit der Zwischenstufe $[\text{BBr}(\text{CN})_3]^-$ bei der zweistufigen Reaktion unter Inertgasatmosphäre gearbeitet werden. Bei der einstufigen Synthese wird durch die intermediäre Bildung des $[\text{BBr}(\text{CN})_3]^-$ -Anions, welches sofort mit $\text{Et}_3\text{N}\cdot 3\text{HF}$ abgefangen wird, auf eine Inertgasatmosphäre verzichtet. Nach der Aufarbeitung mit K_2CO_3 und anschließendem Fällen mit einem organischen Kation beträgt die Ausbeute an $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ 90%. Diese Ausbeute ist größer als bei der stufenweisen Reaktion.

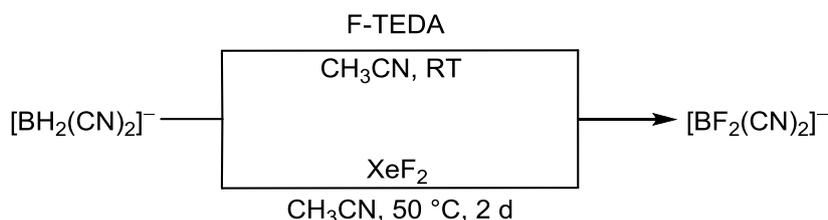
3.2.5 Fluorierung von $K[BH_2(CN)_2]$

Analog zu den Synthesen von $K[BF(CN)_3]$ aus $K[BH(CN)_3]$ lässt sich auch $K[BF_2(CN)_2]$ aus $K[BH_2(CN)_2]$ herstellen. Eine Einschränkung besteht jedoch bei den in aHF durchgeführten Reaktionen. Das $[BF_2(CN)_2]^-$ -Anion würde sich in aHF direkt zu $[BF_4]^-$ zersetzen (siehe Tabelle 3.2.1). Trotz dieser Einschränkung lässt sich auch im Fall von $K[BH_2(CN)_2]$ die direkte und indirekte Fluorierung anwenden, wenn auf aHF als Lösemittel verzichtet wird. Schema 3.2.5.1 zeigt die indirekte Fluorierung mit Cl_2 in CH_3CN und $Et_3N \cdot 3HF$.



Schema 3.2.5.1 Indirekte Fluorierung des $[BH_2(CN)_2]^-$ -Anions.^[89]

$K[BH_2(CN)_2]$ wird in Acetonitril mit Cl_2 bei -78 °C zu $K[BCl_2(CN)_2]$ umgesetzt.^[91] Das Reaktionsgemisch wird im Vakuum getrocknet und anschließend in $Et_3N \cdot 3HF$ gelöst. Nach beendeter Reaktion wird $K[BF_2(CN)_2]$ in 30%-iger Ausbeute erhalten. Die Ausbeuteverluste sind auf die Bildung von $[BF_4]^-$ zurückzuführen. In Schema 3.2.5.2 sind direkte Fluorierungen von $K[BH_2(CN)_2]$ mit XeF_2 und F-TEDA in CH_3CN gezeigt.



Schema 3.2.5.2 Direkte Fluorierung des $[BH_2(CN)_2]^-$ -Anions.^[89]

Die Fluorierungen von $K[BH_2(CN)_2]$ verlaufen etwas schneller als die von $K[BH(CN)_3]$. Bei der Umsetzung von $K[BH_2(CN)_2]$ mit XeF_2 muss unbedingt darauf geachtet werden, dass die Reaktanden vorher in verschiedenen Reaktionsgefäßen gelöst und erst diese Lösungen zusammengegeben werden. Die Feststoffe reagieren in einer Inertgasatmosphäre in einer stark exothermen Reaktion teils unter Flammenbildung.

Aufgrund der langsamen Reaktionsgeschwindigkeit der Direktfluorierungen in Lösung kann die stufenweise Fluorierung des $[BH_2(CN)_2]^-$ -Anions beobachtet werden. Sie verläuft über das so erstmals beobachtete monofluorierte $[BFH(CN)_2]^-$ -Anion. Die beiden Fluorierungsstufen sind auch bei tiefer Temperatur in etwa gleich schnell, sodass bei einem Unterschuss des Fluorierungsmittels immer $K[BH_2(CN)_2]$, $K[BFH(CN)_2]$ und

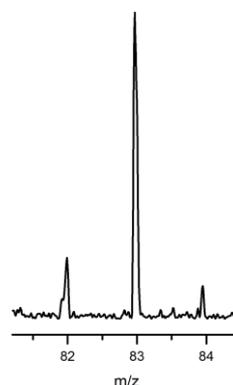


Abbildung 3.2.5.1 MALDI-MS von $[BFH(CN)_2]^-$.

$K[BF_2(CN)_2]$ nebeneinander vorliegen. Eine selektive Synthese zu $[BFH(CN)_2]^-$ ist auf diesem Weg bislang nicht gelungen. Mit einem Äquivalent XeF_2 konnte der maximale Anteil an $[BFH(CN)_2]^-$ mit 57% beobachtet werden. Parallel wurden in unserer Arbeitsgruppe weitere Synthesen zum $[BFH(CN)_2]^-$ -Anion entwickelt.^[92-93] Das $[BFH(CN)_2]^-$ -Anion ist in Lösung stabil und disproportioniert nicht. In Tabelle 3.2.5.1 sind ausgewählte NMR-spektroskopische-Daten der Dicyanoborate zusammengestellt.

Tabelle 3.2.5.1 NMR-spektroskopische Daten der Dicyanoborat-Anionen.

Anion	^{11}B	$^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B})$	$^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H})$	^{19}F	^1H	^{13}C
$[BH_2(CN)_2]^-$ ^{a)}	-42.0	-	96	-	1.08	n.b.
$[BFH(CN)_2]^-$ ^{a)}	-15.2	55	110	-233.89	2.69	n.b.
$[BF_2(CN)_2]^-$ ^{a)}	-7.4	41	-	-154.25	-	129.5

a) K^+ -Salz in CD_3CN , chemische Verschiebung in ppm, Kopplungskonstante J in Hz.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum wird das $[BFH(CN)_2]^-$ -Anion bei -15.2 ppm beobachtet. Das Signal spaltet in ein Dublett von Dubletts auf. Die Kopplungskonstante $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B})$ ist mit 55 Hz halb so groß wie $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H})$ mit 110 Hz (Abbildung 3.2.5.1). Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen gut mit den in der Literatur angegebenen Werten überein.^[93]

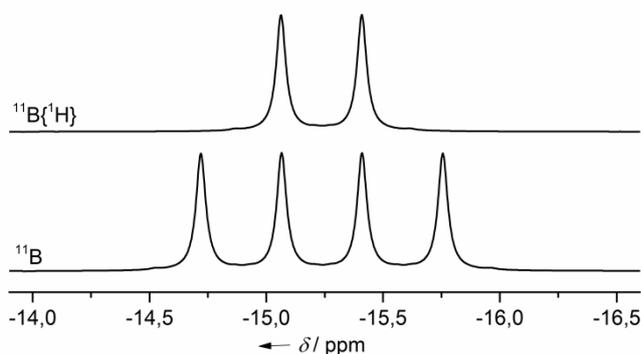


Abbildung 3.2.5.1 ^{11}B - und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des $[BFH(CN)_2]^-$ -Anions.

Die ^{19}F -NMR-Spektren in Abbildung 3.2.5.2 zeigen die Lage des Signals des Fluoratoms bei -233.9 ppm. Das Signal ist im Vergleich zu anderen Fluoroboraten deutlich zu tieferen Resonanzfrequenzen verschoben. Im $^{19}\text{F}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR lässt sich die $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B})$ -Kopplung mit 40 Hz beobachten.

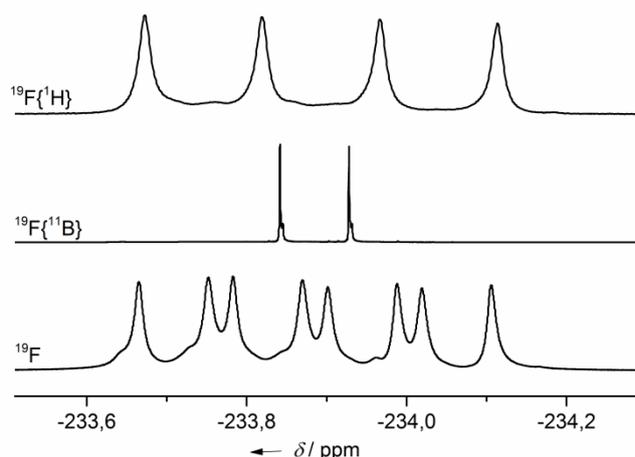
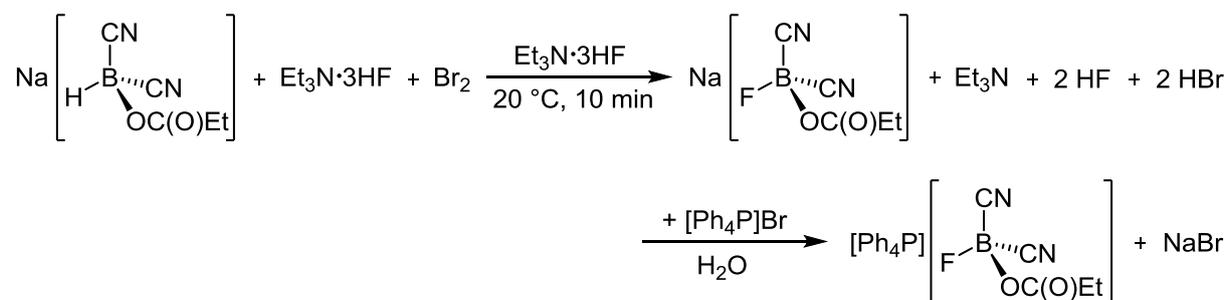


Abbildung 3.2.5.2 ^{19}F -, $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ - und $^{19}\text{F}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektren des $[\text{BFH}(\text{CN})_2]^-$ -Anions ($^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ - bei 376 MHz und ^{19}F - / $^{19}\text{F}\{^{11}\text{B}\}$ - bei 470 MHz gemessen).

3.3 Fluorierungen der Cyanohydridopropoxylatborate

Die gezeigten Fluorierungsreaktionen der Cyanohydridoborate lassen sich zum Teil ebenfalls auf Hydridoborate mit Carboxylato-Gruppen übertragen. Wie die Reaktionen von $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ und $\text{K}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ mit $\text{Et}_3\text{N}\cdot 3\text{HF}$ und Br_2 , verläuft auch die Umsetzung von $\text{Na}[\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]$ unter Austausch des an Bor gebundenen Wasserstoffatoms gegen einen Fluoroliganden, selektiv zu $\text{Na}[\text{BF}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]$. Die Metathesereaktion mit $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Br}$ liefert das Fluoroborat $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{BF}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]$ mit einer Ausbeute von 86% (Schema 3.3.1).

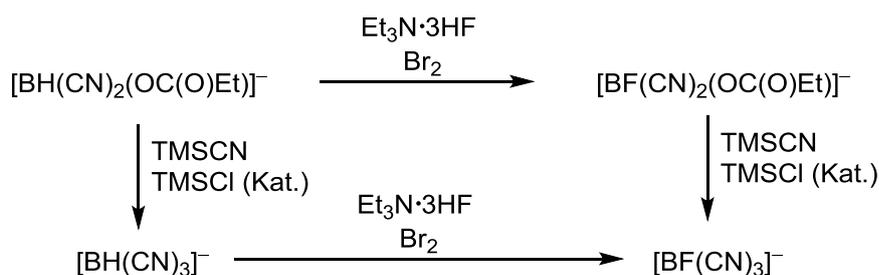


Schema 3.3.1 Synthese von $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{BF}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]$.

Wahrscheinlich verläuft auch diese Reaktion über eine analoge Bromospezies, analog zu der Reaktion von $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ mit Br_2 . Das $[\text{BBr}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]^-$ -Anion wurde jedoch nicht beobachtet. Bei den Umsetzungen von $\text{Na}[\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]$ und $\text{Na}[\text{BH}(\text{CN})(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_2]$ mit Br_2 oder $t\text{BuOCl}$ in THF ohne eine Fluoridquelle werden ^{11}B -NMR-spektroskopisch Spezies bei ca. 16–18 ppm beobachtet. Dieser Verschiebungsbereich ist für Borane typisch. Durch anschließende Zugabe von $\text{Et}_3\text{N}\cdot 3\text{HF}$ wird das $[\text{BF}_4]^-$ -Anion erhalten. $\text{Na}[\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]$ zeigt ohne Zugabe von Br_2 mit $\text{Et}_3\text{N}\cdot 3\text{HF}$ keinerlei Umsetzung. Erst bei Zugabe von Br_2 bildet sich sofort das $[\text{BF}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]^-$ -Anion. Vermutlich verläuft die Reaktion über das $[\text{BBr}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]^-$ -Anion, welches sofort weiter fluoriert wird. Die

Fluorierung des $[\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]^-$ -Anions ist mit 10 Minuten deutlich schneller als die des $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anions, bei dem es bis zum vollständigen Umsatz mehrere Stunden dauern kann. Es kommt weiterhin zu keinerlei erkennbaren Nebenreaktionen wie zum Beispiel der Substitution einer Propoxylato-Gruppe gegen ein Fluoratom. Des Weiteren ist das $[\text{BF}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]^-$ -Anion hydrolysestabil. Wird das Dipropoxylatoborat $\text{Na}[\text{BH}(\text{CN})(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_2]$ mit $\text{Et}_3\text{N}\cdot 3\text{HF}$ und Br_2 umgesetzt, werden $[\text{BF}_3(\text{CN})]^-$ und $[\text{BF}_4]^-$ gefunden. Es kommt folglich im Gegensatz zum $\text{Na}[\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]$ zu einer Substitution der zwei Propoxylato-Gruppen durch Fluorsubstituenden zu $\text{Na}[\text{BF}_3(\text{CN})]$.

Die Substitutionen der Carboxylato-Gruppe durch CN-Gruppen am Boratom, welche in Kapitel 2 gezeigt wurden, sind nicht nur auf Carboxylatohydridoborate beschränkt, sondern sind ebenfalls beim Fluoropropoxylatoborat möglich. $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{BF}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]$ reagiert mit TMSCN und TMSCl (Kat.) zu $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{BF}(\text{CN})_3]$. Die Reihenfolge der Fluorierung und Cyanierung des $[\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]^-$ -Anions zum $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ -Anion spielt also keine Rolle (Schema 3.3.2).



Schema 3.3.2 Synthesewege vom $[\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]^-$ -Anion zum $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ -Anion.

Neben der Fluorierung mit Br_2 / $\text{Et}_3\text{N}\cdot 3\text{HF}$ wurden weitere Fluorierungsreagenzien für $\text{Na}[\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]$ getestet. Die Reaktionen sowie die ^{11}B -NMR-spektroskopisch beobachteten Produktzusammensetzungen sind in Tabelle 3.3.2 zusammengefasst.

Tabelle 3.3.2 Umsetzungen von $\text{Na}[\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]$ mit ausgewählten Fluorierungsreagenzien.

Reagenz	Lösemittel	Produkte	Anteil
F-TEDA	CH_3CN	$[\text{BF}_4]^-$	53%
		$[\text{BF}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]^-$	38%
NFSI	CH_3CN	$[\text{BF}_4]^-$	4%
		$[\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]^-$	90%
		unbekannte Borate	6%
SF_4	CH_3CN	$[\text{BF}_4]^-$	6%
		$[\text{BF}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]^-$	20%
		$[\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]^-$	63%
		unbekannte Borate	11%
aHF	aHF	$[\text{BF}_4]^-$	9%
		$[\text{BF}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]^-$	36%
		unbekannte Borate	55%
AgF	CH_3CN	Keine Reaktion	

Die Zusammensetzung wurde nach zwei Tagen Rühren bei Raumtemperatur bestimmt.

Mit Ausnahme der gezeigten Reaktion von $\text{Na}[\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]$ mit $\text{Et}_3\text{N} \cdot 3\text{HF} / \text{Br}_2$ sind die anderen Fluorierungen deutlich weniger selektiver im Vergleich zu denen von $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$. Bei allen Reaktionen wird schon bei Raumtemperatur Tetrafluoroborat beobachtet. Die Propoxyloborate sind gegenüber Fluorierungsreagenzien also deutlich empfindlicher als das $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$. Mit steigendem Anteil an Cyano-Gruppen steigt die Stabilität jedoch deutlich an.

3.3.1 Spektroskopische Daten von $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{BF}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]$

Die NMR-spektroskopischen Daten des Dicyanofluoropropoxyloborat-Anions sind in Tabelle 3.3.1 aufgelistet. Abbildung 3.3.1 zeigt die ^{11}B - und ^{19}F -NMR-Spektren der Verbindung.

Tabelle 3.3.1 NMR-spektroskopische Daten des $[\text{BF}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]^-$ -Anions.

^{11}B	^{19}F	$^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B})$	^{13}C	
			CN	C=O
-9.1	-171.90	39	129.1	174.2

$[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ -Salz in CD_3CN , chemische Verschiebung in ppm, Kopplungskonstante J in Hz.

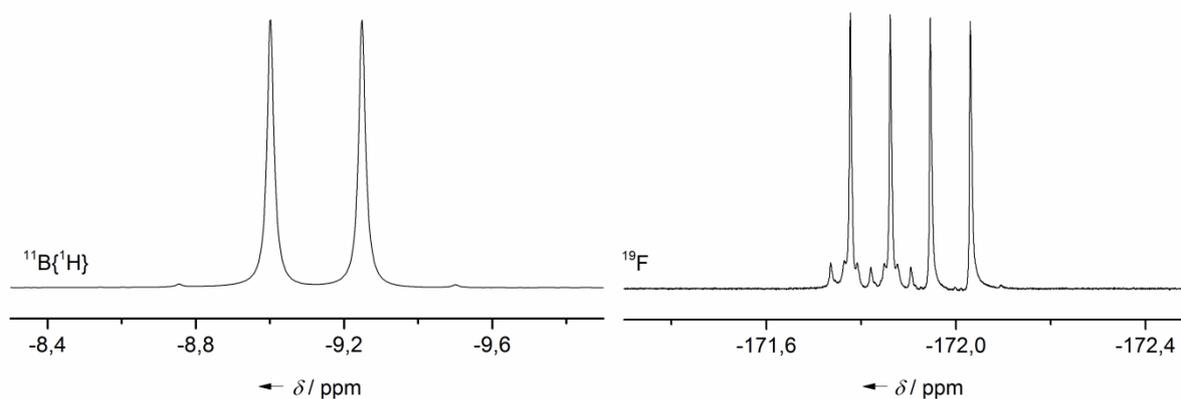


Abbildung 3.3.1 NMR-Spektren von $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{BF}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]$.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum wird bei einer Verschiebung von -9.1 ppm das Signal des $[\text{BF}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]^-$ -Anions als Dublett mit einer Kopplungskonstanten von 39 Hz beobachtet. Im Vergleich zum $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ -Anion sorgt die Propoxylo-Gruppe wie schon bei den Hydridpropoxyloboraten für eine Verschiebung in den ^{11}B - und ^{19}F -NMR-Spektren zu deutlich höheren Resonanzfrequenzen. Die B-F-Kopplungskonstante ist um 5 Hz kleiner als im $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ -Anion. Im ^{19}F -NMR-Spektrum ist die Verschiebung zu höheren Resonanzfrequenzen besonders deutlich. Das Signal des Fluoratoms bei -172.9 ppm liegt rund 40 ppm höher als das des $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ -Anions bei -211.9 ppm. Weiter ist im ^{19}F -NMR-Spektrum unter dem Quartett die Kopplung des Fluoratoms zum ^{10}B -Kern mit einem Spin von 3 zu erkennen.

Abbildung 3.3.2 zeigt das IR- und Raman-Spektrum von $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{BF}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]$. Im Raman-Spektrum wird die CN-Valenz-Schwingung bei 2207 cm^{-1} beobachtet. Sie liegt damit nur etwas unterhalb der analogen B-H-Verbindung, welche bei 2216 cm^{-1} detektiert wird. Die Valenzschwingung der B-F-Bindung wird einer Bande bei 1000 cm^{-1} zugeordnet.

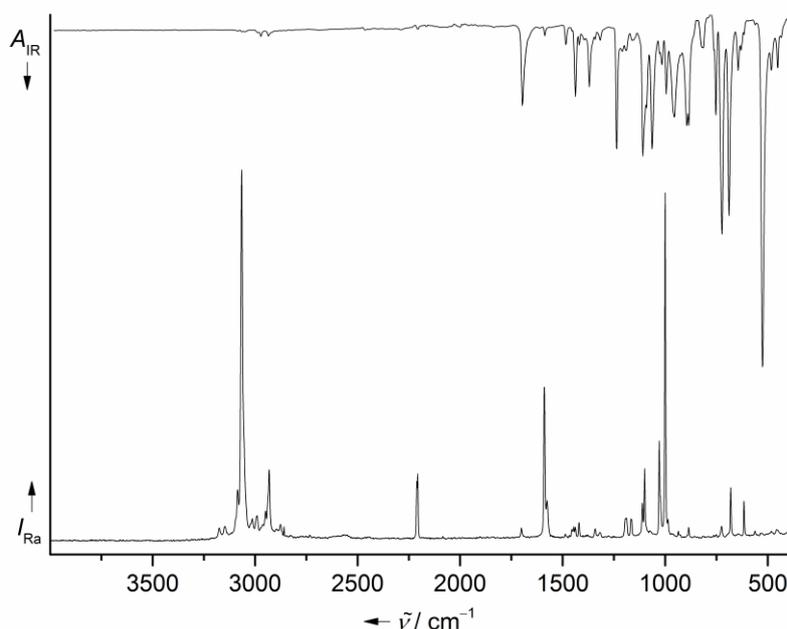


Abbildung 3.3.2 IR- und Raman-Spektrum von $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{BF}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]$.

3.3.2 Thermisches Verhalten

In Abbildung 3.3.2.1 sind die DTA/TG-Kurven von $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{BF}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]$ dargestellt. $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{BF}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]$ weist eine Zersetzungstemperatur von $270\text{ }^\circ\text{C}$ auf und ist damit das bislang temperaturstabilste Borat-Salz mit einer Carboxylato-Gruppe. Dennoch ist weiterhin die Propoxylato-Gruppe der limitierende Faktor für die thermische Stabilität. Andere Tetraphenylphosphoniumborate, wie zum Beispiel $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{B}(\text{CN})_4]$, sind deutlich robuster. Dieses hat eine Zersetzungstemperatur von $390\text{ }^\circ\text{C}$.^[94] Ebenfalls deutlich niedriger liegt der Schmelzpunkt des Propoxylatoborats. $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{B}(\text{CN})_4]$ hat einen Schmelzpunkt von $193\text{ }^\circ\text{C}$ ^[94] wohingegen $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{BF}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]$ bereits bei $113\text{ }^\circ\text{C}$ schmilzt. Der Schmelzpunkt liegt damit nur knapp oberhalb der für ionische Flüssigkeiten definierten Temperatur mit einem Schmelzpunkt von unter $100\text{ }^\circ\text{C}$.^[14] Im Vergleich zu den Hydridopropoxylatoboraten sorgt das Fluoratom also für eine thermische Stabilisierung des Anions sowie einer Reduzierung des Schmelzpunkts (siehe Kapitel 2.7).

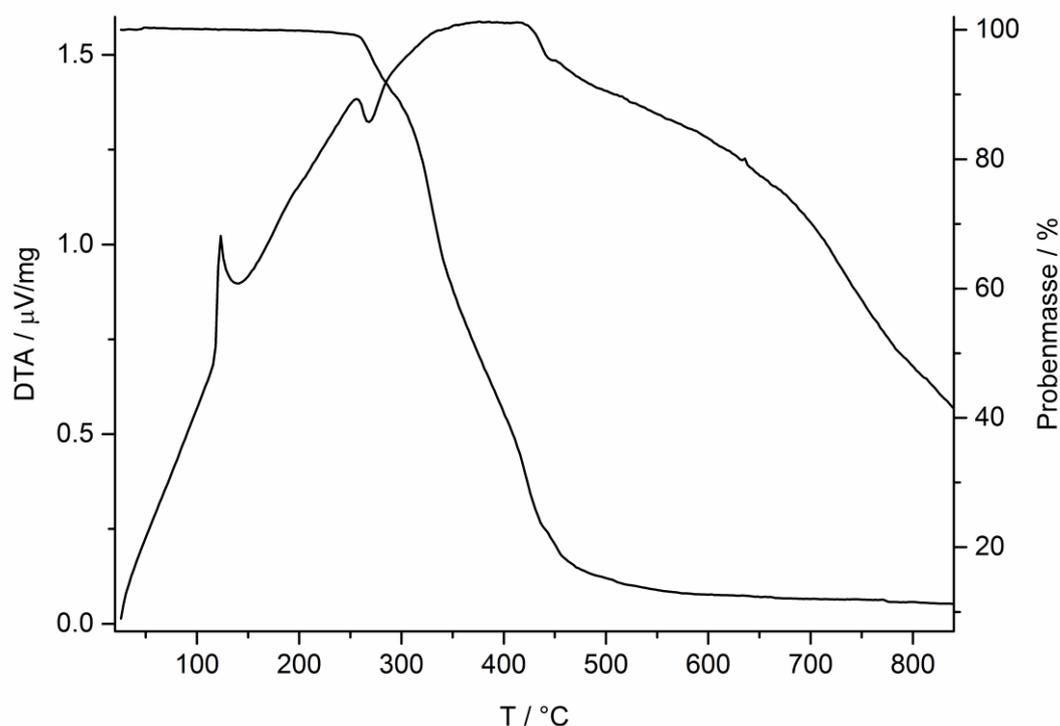


Abbildung 3.3.2.1 DTA/TG-Kurven von $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{BF}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]$.

3.3.3 Kristallstrukturanalyse

Das Tetraphenylphosphonium-Salz des Dicyanofluorpropoxylatoborats kristallisiert solvatafrei in der monoklinen Raumgruppe $C2$ mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle. Weitere Daten sind in Kapitel 7 zusammengefasst. In Tabelle 3.3.3.1 sind ausgewählte Bindungslängen und Winkel aufgeführt.

Die Borat-Anionen liegen frei im Kristallgitter vor und zeigen weder zu benachbarten Kationen noch Anionen nennenswerte Wechselwirkungen. Abbildung 3.3.3.1 zeigt das $[\text{BF}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]^-$ -Anion.

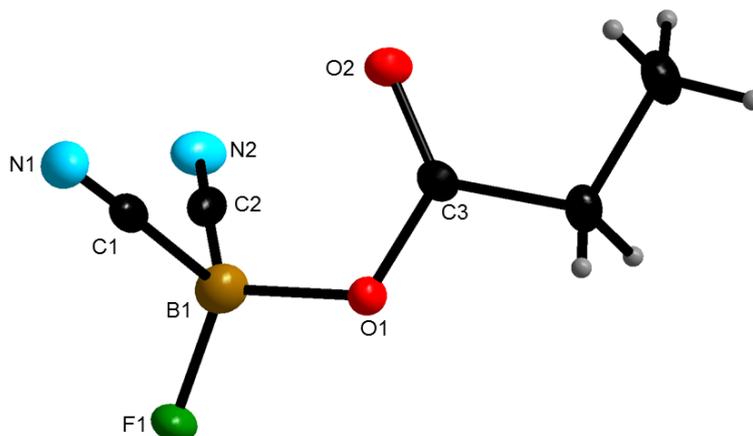


Abbildung 3.3.1 Das $[\text{BF}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]^-$ -Anion vom $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ -Salz im Festkörper (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit, H-Atome sind mit willkürlichen Radien gezeigt).

Das Boratom ist tetraedrisch koordiniert, wobei der O–B–F-Winkel mit $107.6(2)^\circ$ am meisten vom idealen Tetraederwinkel abweicht. Die Verzerrung ist jedoch mit Rund 2° nicht sehr stark ausgeprägt. Der B–O–C-Winkel ist mit $119.9(2)^\circ$ etwas größer als in $\text{Na}[\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]$ mit $118.8(3)^\circ$. Die B–O-Bindung liegt mit einer Länge von 1.472 \AA genau im Bereich anderer B–O-Bindungen wie zum Beispiel dem Tetramethoxyborat-Anion.^[95]

Die Längen der beiden B–CN-Bindungen im Anion unterscheiden sich kaum und liegen im Bereich der Standardabweichung. Mit einer Länge von $1.629(4) \text{ \AA}$ und $1.621(4) \text{ \AA}$ sind sie nur etwas länger als im $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ -Anion mit $1.612(2) \text{ \AA}$ ^[47] und aber deutlich länger als im $\text{Na}[\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]$ mit $1.590(5) \text{ \AA}$ und $1.600(5) \text{ \AA}$. Bei der Länge der B–F-Bindung wird kein Unterschied zu der im $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ -Anion beobachtet.^[47]

Tabelle 3.3.3.1 Ausgewählte Bindungslängen (\AA) und Winkel ($^\circ$) des $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{BF}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]$.

B1–F1	1.394(3)	O1–B1–C1	110.6(2)
B1–C1	1.629(4)	O1–B1–C2	110.5(2)
B1–C2	1.621(4)	O1–B1–F1	107.6(2)
B1–O1	1.472(3)	C1–B1–C2	109.8(2)
C1–N1	1.143(3)	C1–B1–F1	109.0(2)
C2–N2	1.146(3)	C2–B1–F1	109.2(2)
O1–C3	1.335(3)	B1–O1–C3	119.9(2)
O2–C3	1.213(3)		

3.4 Die elektrochemische Fluorierung

3.4.1 Einleitung

Die elektrochemische Fluorierung (ECF) nach dem Simons-Prozess wurde 1949 von J. H. Simons entwickelt und ist eine sehr kostengünstige Methode zur Fluorierung von verschiedensten Verbindungen.^[96] Durch diesen Prozess können hochfluorierte Verbindungen mit teilweise höchsterreichbarer Oxidationsstufe erhalten werden, ohne den direkten oder indirekten Einsatz von elementarem Fluor. Der indirekte Einsatz bezieht sich auf verwendete Fluorierungsreagenzien wie AgF_2 , XeF_2 oder SbF_x ($x = 3, 5$) bei deren Synthese elementares Fluor eingesetzt wird.^[97-98] Das Prinzip des Simons-Prozesses beruht auf der Elektrolyse einer Lösung der zu fluorierenden Substanz in wasserfreiem Fluorwasserstoff an einer Metallelektrode (Nickel). Das Potenzial liegt dabei mit 5.5 V unter der von Fluorgeneratoren, sodass kein elementares Fluor während der Reaktion entsteht.

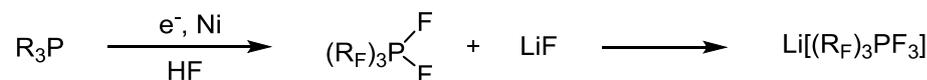
Eine Voraussetzung, die sowohl Ausgangsverbindungen als auch Produkte aufweisen müssen, ist eine hinreichende Stabilität gegen wasserfreien Fluorwasserstoff. Weiter ist eine gute Löslichkeit der Ausgangsverbindung in aHF von großem Vorteil. Die besten Ergebnisse mit Hilfe der ECF konnten erzielt werden, wenn sich die gebildeten Produkte schlechter in aHF lösen als die Edukte und sich zum Beispiel als zweite Phase von der HF-Lösung separieren.^[99] Wichtig ist, dass die Suspension oder Lösung des Edukts in aHF eine genügend gute Leitfähigkeit besitzt und die Lösung mit steigendem perfluorierten Produktanteil an Leitfähigkeit verliert. Durch die Abnahme der Leitfähigkeit kann zum einen der Fortschritt der Reaktion beobachtet werden und zum anderen dadurch die Zersetzung gebildeter Produkte an der Elektrode vermindert werden. Zersetzungsprodukte sowie Reste an H_2O und andere Verunreinigungen werden meist zu wenig störenden Nebenprodukten wie OF_2 , NF_3 oder CF_4 abgebaut und entweichen gasförmig aus dem Reaktionsgemisch. Bei einigen dieser Nebenprodukte ist Vorsicht geboten, da sie hochreaktive Spezies darstellen. Hier ist vor allem OF_2 zu nennen, das bei der elektrochemischen Fluorierung sauerstoffhaltiger Substrate freigesetzt werden kann.

Diverse organische und anorganische Moleküle können in diesem Prozess, zum Teil sogar unter Erhalt von funktionellen Gruppen, umgesetzt werden. So lassen sich zum Beispiel C_8F_{18} ,^[96] CF_3COF ^[100] oder $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ ^[101] aus den entsprechenden C-H-Verbindungen herstellen.

Eine in der Industrie angewendete Synthese ist die elektrochemische Fluorierung von Alkylphosphanen zu Perfluoralkylphosphoranen.^[99] Die anschließende Umsetzung der Perfluoralkylphosphorane mit LiF führt zu den Lithium-Perfluorophosphaten (LiFAP),^[29] die

3 Fluoro- und Perfluoralkylborate

als Leitsalze von industriellem Interesse sind bzw. als Quelle für C_2F_5 -Gruppen dienen können (Schema 3.4.1.1).^[102]



$R = C_2H_5, nC_3H_7, nC_4H_9$

$R_F = C_2F_5, nC_3F_7, nC_4F_9$

Schema 3.4.1.1 Synthese der Lithium-Perfluorophosphate.^[102]

Der Fluorwasserstoff in der elektrochemischen Fluorierung dient nicht nur als Lösemittel sondern auch als Fluorquelle für die Fluorierung. Die aktiven Fluorierungsspezies sind NiF_2/NiF_3 (NiF_4)-Intermediate, die auf der Nickelelektrode durch Anlegen der Spannung mit HF gebildet werden.^[103] Auch noch kurze Zeit nach Abschalten der Zelle findet an der gebildeten NiF_x Oberfläche eine weitere Fluorierung statt.^[104]

In Abbildung 3.4.1^[105] ist schematisch die verwendete elektrochemische Zelle gezeigt. Das Zellenmaterial besteht aus gegen Fluorwasserstoff beständigen Stoffen wie Edelstahl, PTFE (Teflon) und PFA. Die Nickelelektroden müssen nicht durch ein Diaphragma getrennt werden. Es werden lediglich Abstandhalter aus PTFE zwischen die Anoden- und Kathodenplatten gesetzt, sodass es nicht zum Kurzschluss kommen kann. Während der Elektrolyse wird elementarer Wasserstoff gebildet. Dieser entweicht bei laufender Reaktion kontinuierlich als konstanter Gasstrom über den Rückflusskühler. Andere weniger leicht flüchtige Komponenten wie Fluorwasserstoff kondensieren im auf -30 °C gekühlten Rückflusskühler und werden zurückgeführt.

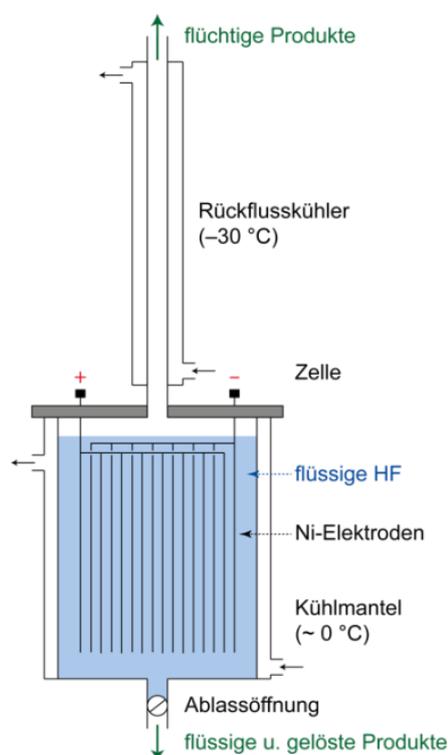
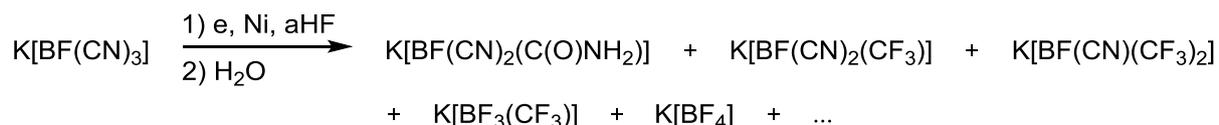


Abbildung 3.4.1
Elektrochemische Zelle.

Bislang ist im Bereich der Borchemie nichts über den Einsatz der elektrochemischen Fluorierung bei der Herstellung von Fluoro- und Perfluoralkylboraten bekannt. Da die in Kapitel 3.2.3 vorgestellte Reaktion des $K[BH(CN)_3]$ mit $K_2[NiF_6]$ zum $K[BF(CN)_3]$ führte, stellte sich die naheliegende Frage, ob sich diese Reaktion auch auf den Simons-Prozess übertragen lässt. Da bei diesem Prozess NiF_x -Verbindungen als aktive Fluorierungsspezies vorliegen und sowohl Edukte als auch Produkte in wasserfreiem Fluorwasserstoff stabil sind.

Spannung des Kalium-Salzes, bei gleicher Stromstärke, während der Reaktion im Durchschnitt um 0.2 V niedriger als beim Natrium-Salz.

Wird bei der ECF von $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ der richtige Zeitpunkt (Menge e^-) verpasst bzw. überschritten, werden im weiteren Reaktionsverlauf weitere bekannte und unbekannte Borspezies erhalten. Am Endpunkt der Reaktion liegt dann lediglich das $[\text{BF}_4]^-$ -Anion vor. Zum besseren Verständnis der Folgereaktionen der ECF von $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ zu $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ wurde auch direkt von $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ bei einer ECF ausgegangen (Schema 3.4.2.2).



Schema 3.4.2.2 ECF von $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$.

Die elektrochemische Fluorierung von $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ liefert ein Gemisch unterschiedlicher Boratspezies. Durch NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen konnte unter anderem das $[\text{BF}(\text{CN})_2(\text{CF}_3)]^-$ -Anion nachgewiesen werden. Durch $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindungsspaltung werden CF_3 -Gruppen aufgebaut. Neben der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindungsspaltung kommt es bei langer Reaktionsdauer vermehrt zur Spaltung von B-C-Bindungen, was anhand der beobachteten Anionen $[\text{BF}_4]^-$ und $[\text{BF}_3(\text{CF}_3)]^-$ deutlich wird. Die Synthese solcher CF_3 -Gruppen aus Cyano-Gruppen ist bei der elektrochemischen Fluorierung bislang unbekannt. Der übliche Syntheseweg erfolgt durch die Umsetzung mit Interhalogenverbindungen wie ClF und ClF_3 .^[87] Neben den CF_3 -Boraten wurden ebenfalls die bereits erwähnten Produkte der HF-Addition $\text{BF}(\text{CN})_2(\text{CF}=\text{NH}_2)$ und $[\text{BF}(\text{CN})(\text{CF}=\text{NH}_2)_2]^+$ in der Reaktionslösung beobachtet, bei denen es sich eventuell um Vorstufen zu den CF_3 -Boraten handelt. Bei der bereits beschriebenen Umsetzung von $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ mit F_2 in aHF (Abbildung 3.2.2.1), bei der ebenfalls die formelle HF-Addition an die Cyanogruppen auftritt, wurde allerdings keinerlei Bildung von CF_3 -Gruppen beobachtet. Die weitere Reaktion führt dort lediglich zur Bildung von $[\text{BF}_4]^-$. Wie in Kapitel 3.2.2.2 beschrieben, kann der Angriff an der Cyano-Gruppe zu $\text{BF}(\text{CN})_2(\text{CF}=\text{NH}_2)$ durch die Zugabe von Br_2 in aHF deutlich beschleunigt werden. Eine Zugabe von Br_2 zur laufenden Elektrofluorierung von $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ führte ebenfalls zu einer Beschleunigung der Reaktion. Hierbei konnte jedoch keine Selektivitätserhöhung sondern nur eine schnellere Zersetzung zum $[\text{BF}_4]^-$ -Anion beobachtet werden.

Die Löslichkeit der Edukte und Produkte in aHF ist entscheidend für die elektrochemische Fluorierung nach dem Simons-Prozess. Da die eingesetzten Borate alle in aHF löslich sind und sich nicht wie bei anderen Synthesen die gebildeten Produkte in einer zweiten Phase separieren oder als Gase entweichen, ist die Steuerung der Fluorierung schwierig. Die relativ

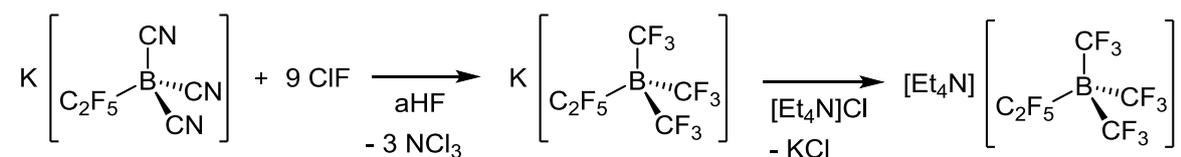
hohe Selektivität der Fluorierung von $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ zu $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ liegt vermutlich an der besseren Löslichkeit des Tricyanohydridoborats gegenüber dem Tricyanofluoroborat. Bei der weiteren Fluorierung von $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ steigt vermutlich die Löslichkeit der gebildeten CF_3 -Borate in HF wieder an, weshalb diese wiederum weiter zum Tetrafluoroborat-Anion abgebaut werden, bevor das gesamte $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ umgesetzt wurde.

3.5 Perfluoralkylborate

Interhalogenverbindungen wie ClF , ClF_3 und BrF_3 sind starke Oxidations- und Fluorierungsmittel. Sie sind in der Lage, Nitrile und Ketone in CF_3 - bzw. CF_2 -Gruppen umzuwandeln.^[106] Bei Boraten ist bislang, wie in der Einleitung beschrieben, nur die Umsetzung von $\text{M}[\text{B}(\text{CN})_4]$ ($\text{M} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$) mit ClF und ClF_3 zu $\text{M}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ bekannt. Die Herstellung von CF_3 -Boraten ist jedoch nicht nur auf dieses Anion beschränkt, sondern lässt sich auf eine Reihe andere Cyanoborate erweitern.

3.5.1 Synthesen

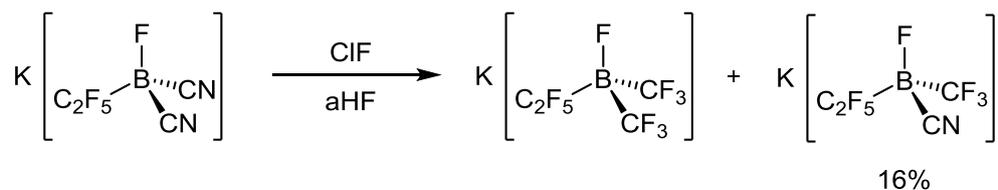
Durch Umsetzung von $\text{K}[(\text{C}_2\text{F}_5)\text{B}(\text{CN})_3]$ mit ClF in wasserfreiem Fluorwasserstoff kann selektiv das perfluorierte Pentafluorethyltris(trifluormethyl)borat-Anion $[(\text{C}_2\text{F}_5)\text{B}(\text{CF}_3)_3]^-$ synthetisiert werden (Schema 3.5.1.1).



Schema 3.5.1.1 Synthese von $[\text{Et}_4\text{N}][(\text{C}_2\text{F}_5)\text{B}(\text{CF}_3)_3]$.

Chlorfluorid wird langsam bei tiefen Temperaturen ($-78\text{ }^\circ\text{C}$) in eine Lösung von $\text{K}[(\text{C}_2\text{F}_5)\text{B}(\text{CN})_3]$ in aHF einkondensiert und über mehrere Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Durch anschließendes Erwärmen auf $45\text{ }^\circ\text{C}$ wird die Reaktion beschleunigt und es wird weniger B-C-Bindungsspaltung beobachtet, so dass selektiv das $[(\text{C}_2\text{F}_5)\text{B}(\text{CF}_3)_3]^-$ -Anion synthetisiert wird. Die Reaktion wurde mit dem ca. fünffachen Überschuss an ClF durchgeführt. Ohne diesen Überschuss wurden noch Reste des teilfluorierten $[(\text{C}_2\text{F}_5)\text{B}(\text{CN})(\text{CF}_3)_2]^-$ -Anions beobachtet. Eine selektive Reaktion zum $[(\text{C}_2\text{F}_5)\text{B}(\text{CN})(\text{CF}_3)_2]^-$ -Anion ließ sich allerdings auch durch eine geringere Zugabe von ClF nicht beobachten.

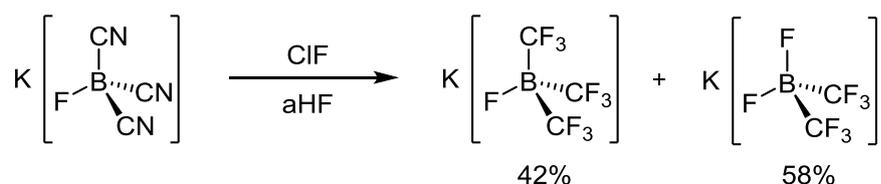
Neben $\text{K}[(\text{C}_2\text{F}_5)\text{B}(\text{CN})_3]$ kann auch das $\text{K}[(\text{C}_2\text{F}_5)\text{BF}(\text{CN})_2]$ mit ClF in wasserfreiem Fluorwasserstoff umgesetzt werden (Schema 3.5.1.2).



Schema 3.5.1.2 Synthese von $\text{K}[(\text{C}_2\text{F}_5)\text{BF}(\text{CF}_3)_2]$.

Die Stabilität der Cyanoborate sinkt mit dem Anteil an Cyano-Gruppen. Die B–C-Bindung in $\text{K}[(\text{C}_2\text{F}_5)\text{B}(\text{CN})_2]$ wird deutlich schneller gebrochen als in $\text{K}[(\text{C}_2\text{F}_5)\text{B}(\text{CN})_3]$. So wurde lediglich ein Produktgemisch aus $[(\text{C}_2\text{F}_5)\text{BF}(\text{CF}_3)_2]^-$, $[(\text{C}_2\text{F}_5)\text{BF}(\text{CN})(\text{CF}_3)]^-$ und $[\text{BF}_4]^-$ beobachtet. Die Umsetzung des $\text{K}[(\text{C}_2\text{F}_5)\text{BF}_2(\text{CN})]$ mit ClF ist nicht sinnvoll, da schon das Edukt in Fluorwasserstoff zu $[(\text{C}_2\text{F}_5)\text{BF}_3]^-$ zersetzt wird (siehe Kapitel 3.2.1).

$\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ reagiert ebenfalls mit ClF sowohl unter $\text{C}\equiv\text{N}$ - als auch B–C-Bindungsspaltung. So wurde ein Gemisch aus $\text{K}[\text{BF}(\text{CF}_3)_3]$ und $\text{K}[\text{BF}_2(\text{CF}_3)_2]$ erhalten (Schema 3.5.1.3).



Schema 3.5.1.3 Synthese von $\text{K}[\text{BF}(\text{CF}_3)_3]$.

^{11}B -NMR-spektroskopisch wurde das $[\text{BF}_2(\text{CF}_3)_2]^-$ -Anion zu 58% und das $[\text{BF}(\text{CF}_3)_3]^-$ -Anion zu 42% beobachtet. Die NMR-Daten der Anionen stimmen gut mit den in der Literatur angegebenen Werten überein.^[24] Der Anteil der B–C-Bindungsspaltung liegt hierbei deutlich höher als bei den Umsetzungen der Borat-Anionen mit C_2F_5 -Gruppen. Die C_2F_5 -Gruppe sorgt also für eine Stabilisierung der Borat-Anionen während der Fluorierung der Cyano-Gruppen.

3.5.2 Analytik

Von den synthetisierten Pentafluorethyl-Boraten sind ausgewählte chemische Verschiebungen sowie Kopplungskonstanten der ^{11}B - und ^{19}F -Kerne in Tabelle 3.5.2 aufgelistet und Bereiche der Spektren in den Abbildungen 3.5.1 und 3.5.2 zusammengestellt. Von $[\text{Et}_4\text{N}][(\text{C}_2\text{F}_5)\text{B}(\text{CF}_3)_3]$ ist zusätzlich das $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum in Abbildung 3.5.3 gezeigt.

Tabelle 3.5.2 NMR-spektroskopische Daten der C₂F₅-Borate.

Anion	¹¹ B	¹⁹ F			¹ J(¹⁹ F, ¹¹ B)	² J(¹⁹ F _{CF₃}, ¹¹B)}
		CF ₂	BCF ₃	BF		
[(C ₂ F ₅)B(CF ₃) ₃] ^{-a)}	-18.2	-122.2	-61.2	-	-	25
[(C ₂ F ₅)B(CN)(CF ₃) ₂] ^{-a)}	-22.0	-123.3	-62.1	-	-	28
[(C ₂ F ₅)B(CN) ₃] ^{-b)}	-32.0	-124.2	-	-	-	-
[(C ₂ F ₅)BF(CF ₃) ₂] ^{-a)}	-6.1	-130.8	-69.3	-230.1	61	28
[(C ₂ F ₅)BF(CN)(CF ₃)] ^{-a)}	-8.5	-130.5* -133.6*	-71.2	-225.6	57	30
[(C ₂ F ₅)BF(CN) ₂] ^{-b)}	-12.0	-132.0	-	-219.3	51.4	-

a) [Et₄N]⁺-Salz in CD₃CN, b) ^[69], chemische Verschiebung in ppm, Kopplungskonstante *J* in Hz, *berechnete Mittelpunkte der F-Signale der CF₂-Gruppe.

Die in Abbildung 3.5.1 gezeigten ¹¹B-NMR-Signale der Borat-Anionen [(C₂F₅)B(CF₃)₃]⁻, [(C₂F₅)B(CN)(CF₃)₂]⁻, [(C₂F₅)BF(CF₃)₂]⁻ und [(C₂F₅)BF(CN)(CF₃)]⁻ zeigen komplexe Kopplungsmuster. Im ¹¹B{¹⁹F}-NMR-Spektrum zeigen die Signale der 4 Verbindungen wie erwartet nur noch ein schmales Singulett. Die Aufspaltungen im ¹¹B-NMR-Spektrum entstehen durch die Kopplung des ¹¹B-Kerns zu 9–14 ¹⁹F-Kernen, welche jeweils 2–3 unterschiedliche Kopplungskonstanten aufweisen. Allgemein zeigen die Borate mit CF₃-Gruppen anstelle von CN-Gruppen eine Verschiebung zu höheren Resonanzfrequenzen. Das ¹¹B-NMR-Signal des vollfluorierten [(C₂F₅)B(CF₃)₃]⁻-Anions kann bei einer Verschiebung von -18.2 ppm beobachtet werden und weist eine Dezett-von-Triplett-Struktur auf. Von den zwei Kopplungen zu den unterschiedlichen ¹⁹F-Kernen lässt sich mit Hilfe der ¹⁹F- und ¹⁹F{¹¹B}-NMR-Spektren lediglich die ²J(¹⁹F_{CF₃}, ¹¹B)-Kopplung der drei CF₃-Gruppen mit 25 Hz bestimmen. Die Kopplung zwischen dem ¹¹B-Kern und der CF₃-Einheit an der C₂F₅-Gruppe ist vermutlich so klein, dass sie nicht beobachtet werden konnte. Die ²J(¹⁹F_{CF₂}, ¹¹B)-Kopplungskonstante zur CF₂-Einheit wurde beobachtet, jedoch aufgrund der komplexen Kopplungsmuster nicht bestimmt. Das ¹¹B-NMR-Signal von [(C₂F₅)B(CN)(CF₃)₂]⁻ ist deutlich zu tieferen Resonanzfrequenzen verschoben und zeigt ein Signal bei -22.0 ppm. Bei der Aufspaltung des Signals in ein Septett von Triplets kann wiederum nur die ²J(¹⁹F_{CF₃}, ¹¹B)-Kopplung der zwei CF₃-Gruppen bestimmt werden. Sie ist mit 28 Hz etwas größer als im [(C₂F₅)B(CF₃)₃]⁻. Bei den Borat-Anionen [(C₂F₅)BF(CF₃)₂]⁻ und [(C₂F₅)BF(CN)(CF₃)]⁻ mit einer B-F-Einheit kann derselbe Trend beobachtet werden. Sie sind allgemein im ¹¹B-NMR-Spektrum zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben. Hierbei kommt jedoch noch eine weitere Kopplung durch das an Bor gebundene Fluoratom hinzu. Das ¹¹B-NMR-Signal des [(C₂F₅)BF(CF₃)₂]⁻-Anions bei -6.1 ppm ist ein Dublett von Septetts von Triplets. Von den drei unterschiedlichen Kopplungskonstanten des ¹¹B-Kerns zu den Fluoratomen wurden die ²J(¹⁹F_{CF₃}, ¹¹B)-Kopplung mit 28 Hz und die ¹J(¹⁹F, ¹¹B)-Kopplung mit 61 Hz ermittelt. Das Signal}}}}

von $[(C_2F_5)BF(CN)(CF_3)]^-$ ist mit -8.5 ppm wiederum zu leicht tieferen Resonanzfrequenzen verschoben. Werden die Kopplungskonstanten des ^{11}B -Kerns von $[(C_2F_5)BF(CN)(CF_3)]^-$ mit denen des $[(C_2F_5)BF(CF_3)_2]^-$ verglichen fällt auf, dass die $^2J(^{19}F_{CF_3}, ^{11}B)$ -Kopplung mit 30 Hz etwas größer ist und die $^1J(^{19}F, ^{11}B)$ -Kopplung des $[(C_2F_5)BF(CN)(CF_3)]^-$ mit 57 Hz etwas kleiner als in $[(C_2F_5)BF(CF_3)_2]^-$. $[(C_2F_5)BF(CN)(CF_3)]^-$ weist vier unterschiedliche Substituenten auf und besitzt somit ein Chiralitätszentrum. Die Chiralität wird im ^{19}F -NMR-Spektrum an der Aufspaltung der zwei magnetisch nicht äquivalenten Fluoratome der CF_2 -Gruppe deutlich.

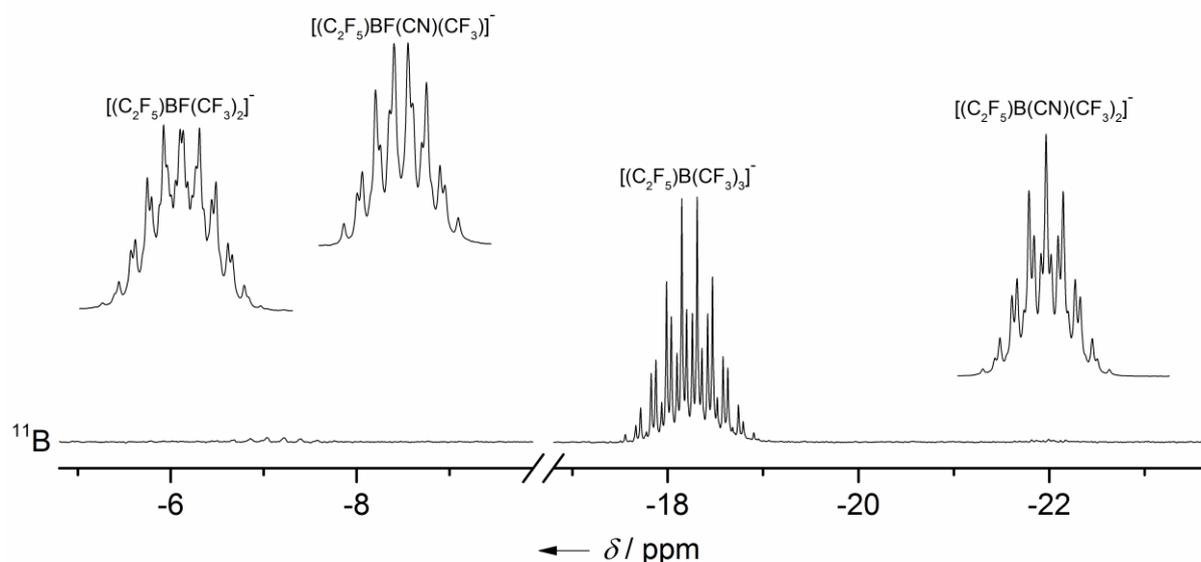


Abbildung 3.5.1 ^{11}B -NMR-Spektren der Pentafluorethylborat-Anionen.

In den ^{19}F -NMR-Spektren können alle Signale den einzelnen Fluoratomen zugeordnet werden. Die ^{19}F - und $^{19}F\{^{11}B\}$ -NMR-Spektren der fluorierten Pentafluorethylborate sind in Abbildung 3.5.2 dargestellt. Die an Bor gebundenen CF_3 -Gruppen können im Bereich von -61.2 bis -71.2 ppm beobachtet werden. Die Signale dieser Gruppe werden von $[(C_2F_5)B(CF_3)_3]^-$ bei -61.2 ppm und $[(C_2F_5)B(CN)(CF_3)_2]^-$ bei -62.1 ppm beobachtet und sind deutlich zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben als die von $[(C_2F_5)BF(CF_3)_2]^-$ bei -69.3 ppm und $[(C_2F_5)BF(CN)(CF_3)]^-$ bei -71.2 ppm. Die Signale der CF_3 -Gruppen weisen im ^{19}F -NMR-Spektrum alle eine größere Quartett-Struktur durch die Kopplung zum Boratom auf. Die $^2J(^{19}F_{CF_3}, ^{11}B)$ -Kopplung liegt allgemein im Bereich von 30 Hz. Die Kopplungskonstanten zu den Kernen der Fluoratome der anderen Gruppen liegen bei unter 6 Hz und konnten nicht immer ausgewertet werden.

Die Signale der Kerne der Fluoratome der CF_3 -Gruppe an den C_2F_5 -Gruppen liegen im Bereich von -83 bis -84 ppm und erfahren keine besondere Verschiebung in Abhängigkeit anderer Substituenten. Durch den Vergleich der ^{19}F - und $^{19}F\{^{11}B\}$ -NMR Spektren zeigt sich,

dass die Kopplung zwischen der CF_3 -Gruppe an den C_2F_5 -Gruppen und dem Boratom sehr klein ist und nicht beobachtet wird.

Die Fluoratome der CF_2 -Gruppe erfahren in den $[(\text{C}_2\text{F}_5)\text{B}(\text{CF}_3)_3]^-$, $[(\text{C}_2\text{F}_5)\text{B}(\text{CN})(\text{CF}_3)_2]^-$, $[(\text{C}_2\text{F}_5)\text{BF}(\text{CF}_3)_2]^-$ und $[(\text{C}_2\text{F}_5)\text{BF}(\text{CN})(\text{CF}_3)]^-$ -Anionen eine ähnliche Verschiebung wie die an Bor gebundenen CF_3 -Gruppen. Sie liegen im Bereich von -122.2 bis -132.1 ppm. Die Signale der $[(\text{C}_2\text{F}_5)\text{BF}(\text{CF}_3)_2]^-$ und $[(\text{C}_2\text{F}_5)\text{BF}(\text{CN})(\text{CF}_3)]^-$ -Anionen sind hier um ca. 8 ppm zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben. Eine Besonderheit zeigt das Fluorsignal der CF_2 -Gruppe im $[(\text{C}_2\text{F}_5)\text{BF}(\text{CN})(\text{CF}_3)]^-$ -Anion. Da es sich um ein chirales Molekül handelt weist das Signal der CF_2 -Gruppe ein AB-Spinsystem auf. Die $^2J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F})$ -Kopplungskonstante beträgt etwa 333 Hz.

Die chemische Verschiebung im ^{19}F -NMR-Spektrum der an Bor gebundenen Fluoratome liegt für $[(\text{C}_2\text{F}_5)\text{BF}(\text{CF}_3)_2]^-$ bei -230.1 ppm sowie für $[(\text{C}_2\text{F}_5)\text{BF}(\text{CN})(\text{CF}_3)]^-$ bei -225.6 ppm. Durch den Vergleich dieser Daten mit denen von $[(\text{C}_2\text{F}_5)\text{BF}(\text{CN})_2]^-$ bei -219.3 ppm, erfahren die an Bor gebundenen Fluoratome mit jeder Substitution eine CN-Gruppe gegen eine CF_3 -Gruppen eine Verschiebung zu niedrigeren Resonanzfrequenzen zu um ca. 5 ppm.

In den ^{13}C -NMR-Spektren von $[\text{Et}_4\text{N}][(\text{C}_2\text{F}_5)\text{B}(\text{CF}_3)_3]$ konnten lediglich die Signale des Kations beobachtet werden. Im $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum können durch das Wegfallen der Fluorkopplungen die Signale der drei unterschiedlichen ^{13}C -Atome jeweils als Quartett beobachtet werden (Abbildung 3.5.3). Bei 133 Hz kann das ^{13}C -Signal der drei CF_3 -Gruppen mit einer Kopplungskonstante von $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 72$ Hz beobachtet werden. Der CF_3 -Kohlenstoff der C_2F_5 -Gruppe zeigt ein schmales Quartett bei 121.7 Hz mit einer $^2J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B})$ -Kopplungskonstanten von 4 Hz. Die CF_2 -Gruppe bei 121.2 ppm hat eine Kopplungskonstante von $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 59$ Hz.

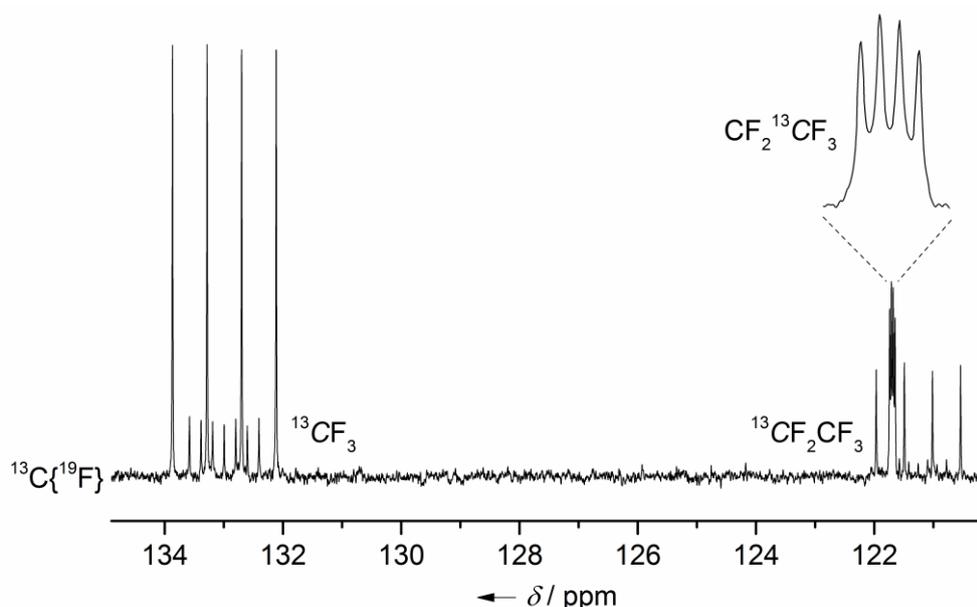


Abbildung 3.5.3 $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Et}_4\text{N}][(\text{C}_2\text{F}_5)\text{B}(\text{CF}_3)_3]$.

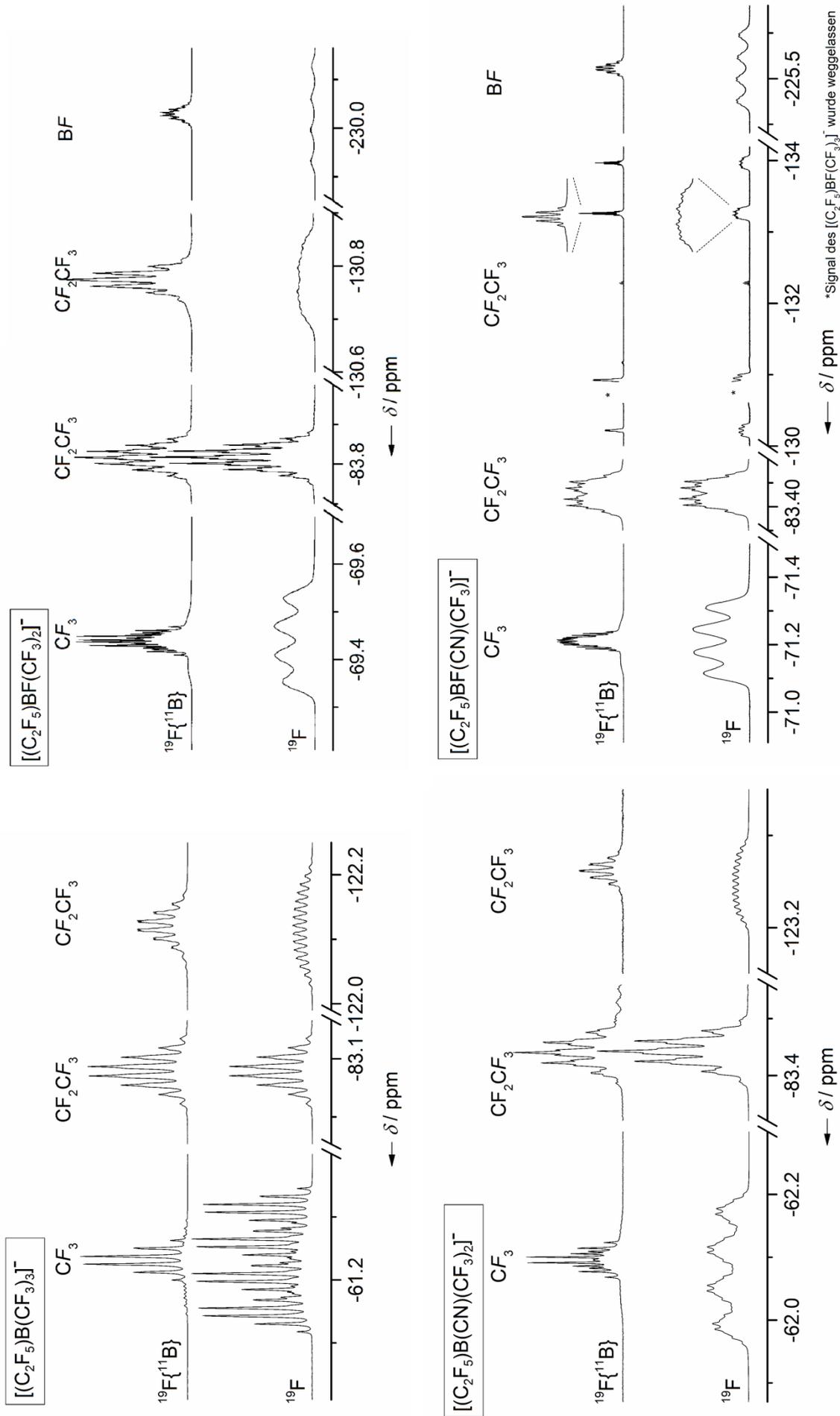


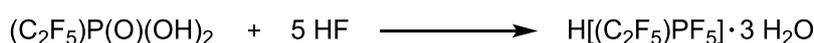
Abbildung 3.5.2: ^{19}F - und $^{19}\text{F}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektren der fluorierten Pentafluorborate $[(\text{C}_2\text{F}_5)\text{B}(\text{CF}_3)_3]^-$ (oben links), $[(\text{C}_2\text{F}_5)\text{B}(\text{CN})(\text{CF}_3)_2]^-$ (oben rechts), $[(\text{C}_2\text{F}_5)\text{B}(\text{CN})(\text{CF}_3)_2]^-$ (unten links) und $[(\text{C}_2\text{F}_5)\text{B}(\text{CN})(\text{CF}_3)]^-$ (unten rechts).

4 Oligo-Pentafluorophosphate

4.1 Einleitung

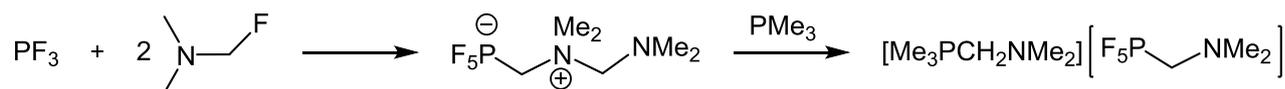
Phosphate sind wichtige Bausteine in der Produktion von elektrischen Bauteilen. Das in diesem Bereich am meisten kommerziell genutzte Phosphat, das Lithiumhexafluorophosphat ($\text{Li}[\text{PF}_6]$), wird durch die Umsetzung von PCl_5 mit LiCl und HF hergestellt.^[107] Neben den Lithium-Salzen sind ebenfalls Salze mit organischen Kationen interessant. Diese zeigen sowohl in Lösung als auch, wie im Fall des $[\text{BMIm}][\text{PF}_6]$, als reine bei Raumtemperatur flüssige ionische Flüssigkeit, hohe thermische und elektrochemische Stabilitäten.^[108] Das Hauptproblem liegt, wie bereits in der Einleitung erwähnt, in der Hydrolyseempfindlichkeit des $[\text{PF}_6]^-$ -Anions, was dazu führt, dass alle Elektrodenkomponenten einen sehr geringen Wassergehalt aufweisen müssen.

Die Synthese besonders hydrolysestabiler Salzen gelingt zum Beispiel durch die Einführung von Alkyl- oder Perfluoralkyl-Gruppen an den Phosphat-Anionen.^[109] Solche „funktionalisierten“ Anionen lassen sich ausgehend von Phosphorsäuren herstellen. Pentafluorethylphosphonsäure oder Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure reagieren mit wasserfreiem Fluorwasserstoff zu den entsprechenden Pentafluoroethylphosphaten (Schema 4.1.1).^[30, 102, 110]



Schema 4.1.1 Synthese von Perfluoralkylphosphaten.

Ionische Flüssigkeiten oder Li-Salze auf Basis der Perfluoralkylphosphat-Anionen anstelle des $[\text{PF}_6]^-$ -Anions zeigen neben der höheren Stabilität gegen Hydrolyse auch eine bessere elektrochemische Stabilität.^[111] Neben der Fluorierung verschiedener phosphorhaltiger Säuren zur Erzeugung von fluorhaltigen Phosphat-Anionen gehen die meisten Synthesen, wie schon beim $\text{Li}[\text{PF}_6]$, von Fluor- oder Chlorphosphanen aus. Die Herstellung von Pentafluorophosphat-Salzen mit Alkyl- bzw. Phenylsubstituenten gelingt zum Beispiel durch die Fluorierung von MePCl_2 mit SbF_3 und anschließender Umsetzung mit Cäsiumfluoriden zum $\text{Cs}[\text{MePF}_5]$,^[112] oder eine Disproportionierung von PhPF_4 in Gegenwart von sekundären Aminen zum $[\text{Me}_2\text{NH}_2][\text{PhPF}_5]$.^[113-114] Ein weiteres Phosphat ist das Phosphonium-Salz des $[\text{F}_5\text{PCH}_2\text{NMe}_2]^-$ -Anions welches über mehrere Stufen ausgehend von PF_3 synthetisiert wird (Schema 4.1.2).^[115]



Schema 4.1.2 Synthese von $[\text{Me}_3\text{PCH}_2\text{NMe}_2][\text{F}_5\text{PCH}_2\text{NMe}_2]$.^[115]

Eine weitere Möglichkeit, Fluorophosphate mit Alkylresten zu synthetisieren, ist der Austausch von an Phosphor gebundenen Methoxy-Gruppen gegen Fluor. $\text{RC}(\text{O})\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2$ ($\text{R} = \text{Cl-C}_6\text{H}_4\text{-}, \text{F}_3\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-}$) reagiert mit Morpholinschwefeltrifluorid (MOST) und anschließender Hydrolyse zum $[\text{RC}(\text{O})\text{PF}_5]^-$ -Anion.^[116] Neben den gezeigten Synthesen zu Salzen mit funktionalisierten Fluorophosphat-Anionen ist auch eine nachträgliche Funktionalisierung von $\text{M}[\text{PF}_6]$ ($\text{M} = [\text{nBu}_4\text{N}]^+, \text{Li}^+, \text{K}^+, \dots$) möglich. $\text{M}[\text{PF}_6]$ reagiert mit TMSCN in Gegenwart von Lewis-Säuren wie SbF_3 oder BCl_3 unter Austausch der Fluoro-Substituenten gegen Cyano-Gruppen zu $\text{M}[\text{PF}_{6-n}(\text{CN})_n]$ ($n = 1-6$).^[71, 117-118]

Neben der Stabilität von Fluorophosphat-Anionen gegenüber Hydrolyse ist eine weitere wichtige Eigenschaft, insbesondere für elektrochemische Anwendungen, die Leitfähigkeit der Elektrolyte (Lösung eines Li-Salzes in einem aprotischen Lösemittel). Die Leitfähigkeit ist dabei abhängig vom Diffusionsvermögen der Li-Kationen. Die schwache Koordination der Gegenanionen sorgt für eine gute Mobilität der Li-Kationen. Für die gesamte Leitfähigkeit ist der Gehalt an Lithium-Ionen und damit die Löslichkeit des Li-Phosphats von entscheidender Bedeutung.^[119] Die Erhöhung des Li-Ionen-Gehalts pro Anion kann ein Weg sein, die Mobilität der Li-Ionen zu erhöhen und so die Voraussetzungen für einen „hopping“-Mechanismus für den Li-Ionen-Transport zu schaffen. Die Erhöhung des Li-Gehalts kann dabei über die Verwendung von mehrfach negativ geladenen Anionen erfolgen. Auf diese Weise werden mehrere einfach geladene Kationen durch ein Anion eingebracht. Jedoch ist die Anzahl bekannter mehrfach geladener schwach koordinierender Anionen bislang sehr begrenzt. Beschrieben wurden einige Salze von fluorierten Sulfonsäuren wie $\text{M}_2[(\text{CF}_2)_n(\text{SO}_2\text{O})_2]$ ^[119-120] ($\text{M} = \text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Ba}^+, \dots$) und $\text{Li}_2[\text{R}_2(\text{CF}_2)_n]$ ^[121] ($\text{R} = \text{SO}_2\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2, \dots$). Weitere Beispiele für zweifach negativ geladene Anionen sind die *closo*-Dodecaborate der Formel $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)^[122] sowie das Hexacyanodiborat-Dianion $\text{M}_2[\text{B}_2(\text{CN})_6]^{2-}$.^[88] Die Synthesen dieser Anionen sind meistens mehrstufig, wobei teure Chemikalien zum Einsatz kommen, was sie für industrielle Anwendungen uninteressant werden lässt.

Mehrfach negativ geladene Phosphat-Anionen konnten bislang nur in Form eines Dikalium-Salzes mit zwei über eine CH_2 -Gruppe verbrückten PF_5 -Einheiten isoliert werden. Das dianionische $[\text{F}_5\text{PCH}_2\text{PF}_5]^{2-}$ -Anion wird durch die Umsetzung von $\text{X}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{S})\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{F}$) mit SbF_5 und KF synthetisiert (Schema 4.1.3). Die erhaltene Verbindung ist extrem hydrolyseempfindlich und auch bei tiefen Temperaturen nur begrenzt stabil.^[123]



X = Cl, F

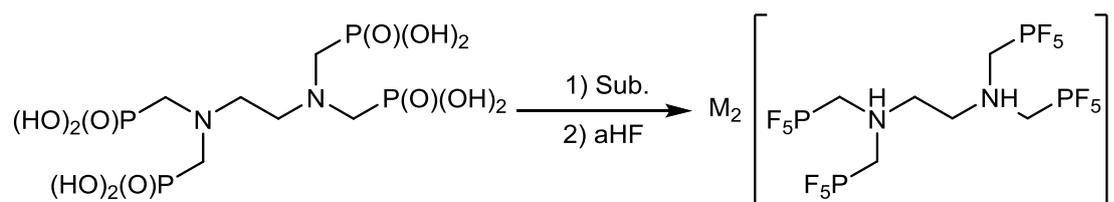
Schema 4.1.3 Synthese von $K_2[F_5PCH_2PF_5]$.^[123]

Wie bereits bei der Synthese des $H[(C_2F_5)PF_5]$ gezeigt, können Phosphonsäuren mit HF in Phosphate umgewandelt werden. Bekannte Verbindungen mit mehreren Phosphonsäure-Gruppen sind die *N,N,N',N'*-Ethyldiamin(tetrakismethylenphosphonsäure)^[124] und die Nitrilotrismethylenphosphonsäure.^[125] Diese „Oligo-Phosphonsäuren“ werden bislang hauptsächlich als Komplexbildungsreagenzien verwendet.^[126-127] Obwohl diese Verbindungen relativ einfach zugänglich sind bzw. preiswert im Fachhandel erworben werden können, ist deren Verhalten gegenüber Fluorierungsmitteln bislang nicht bekannt.

4.2 Die Tetrakis(Pentafluorophosphate)

4.2.1 Synthese von Salzen des $[(F_5PCH_2)_2NHCH_2]_2^{2-}$ -Anions

Die Phosphonsäure-Gruppen der aminverbrückten Tetraphosphonsäure *N,N,N',N'*-Ethyldiamin(tetrakismethylenphosphonsäure) $\{((HO)_2(O)PCH_2)_2NCH_2\}_2$ lassen sich mit wasserfreiem Fluorwasserstoff direkt zu Pentafluorophosphat-Gruppen umsetzen. Mit den verschiedenen vorher zugesetzten Kationen konnten die Salze des $[(F_5PCH_2)_2NHCH_2]_2^{2-}$ -Anions direkt aus aHF isoliert werden (Schema 4.2.1.1).



Sub. = NaOH, KOH, $[Et_4N]OH$, $Et_3N \cdot HCl$, Acetamid

Ausbeute:

M = Na^+	42%
K^+	94%
$[Et_4N]^+$	77%
$[Et_3NH]^+$	71%
$[H_3CC(OH)NH_2]^+$	65%

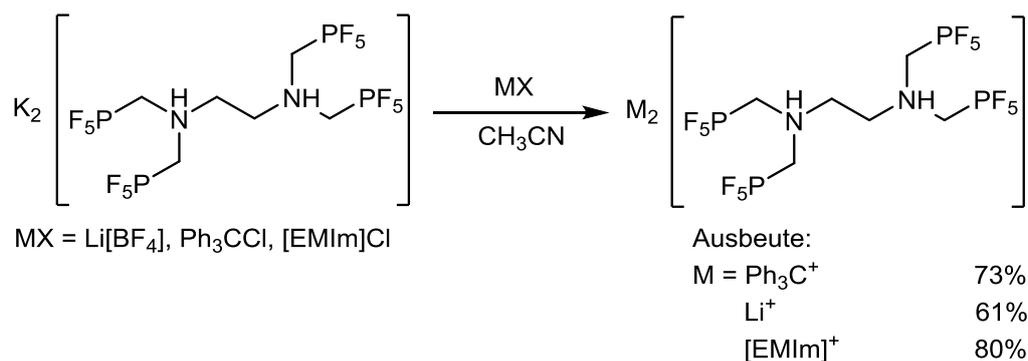
Schema 4.2.1.1 Synthese von Salzen des $[(F_5PCH_2)_2NHCH_2]_2^{2-}$ -Anions.

Eine Voraussetzung für die direkte Synthese der Salze des $[(F_5PCH_2)_2NHCH_2]_2^{2-}$ -Anions liegt in der Stabilität der verwendeten Kationen gegenüber Fluorwasserstoff. Die Alkalimetallhydroxide NaOH und KOH sowie die Ammoniumsalze $[Et_4N]OH$ und $Et_3N \cdot HCl$ werden in einem ersten Schritt mit festem $\{((HO)_2(O)PCH_2)_2NCH_2\}_2$ in Wasser zu den entsprechenden Salzen der Phosphonsäure umgesetzt. Nach vollständigem Entfernen des

Wassers im Vakuum wird das erhaltene Salz weiter mit wasserfreiem Fluorwasserstoff umgesetzt. Die Reaktion ist stark exotherm, weshalb der Fluorwasserstoff langsam zugegeben werden muss. Es ist ebenfalls möglich, $\{((\text{HO})_2(\text{O})\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\}_2$ und NaOH direkt ohne vorheriges Lösen in Wasser als Feststoffe mit aHF umzusetzen, wobei die Reaktion mit Fluorwasserstoff noch deutlich heftiger abläuft. Bei der Umsetzung mit aHF werden neben der Fluorierung der vier $(\text{HO})_2(\text{O})\text{P}$ -Gruppen zu PF_5 -Gruppen auch die verbrückenden Stickstoffatome protoniert. Das erhaltene $\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2]_2\}^{2-}$ -Anion besitzt somit vier negativ geladene PF_5 -Gruppen und zwei positiv geladene Stickstoffatome, was zu einer Gesamtladung von -2 führt. Eine direkte Umsetzung mit LiOH zur Bildung des $\text{Li}_2\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2]_2\}$ ist nicht möglich, da bei der Umsetzung mit Fluorwasserstoff LiF aus der Lösung ausfällt und somit kein Li^+ -Kation mehr zur Verfügung steht. Die synthetisierten Salze sind einige Minuten bis Stunden hydrolysestabil, wobei die Alkalimetall-Salze deutlich schneller hydrolysieren als die Ammonium-Salze. Für die Aufarbeitung wird der Fluorwasserstoff im Vakuum entfernt, der Rückstand in Acetonitril aufgenommen und filtriert. Die Acetonitrillösung wird ebenfalls im Vakuum bis zur Trockene eingeeengt und so werden die Salze des $\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2]_2\}^{2-}$ -Anions als weiße Feststoffe in hohen Reinheiten und Ausbeuten isoliert. Mit Ausnahme von $\text{Na}_2\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2]_2\} \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$, welches zwei Moleküle CH_3CN pro Formeleinheit enthält, wurden alle anderen Salze solvatfrei isoliert.

Einen Sonderfall bildet die Umsetzung mit Acetamid. Wird bei der direkten Umsetzung des $\{((\text{HO})_2(\text{O})\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\}_2$ mit aHF Acetamid zugegeben, fällt nach einigen Stunden ein farbloser Feststoff aus der Fluorwasserstoff-Lösung aus. Dabei handelt es sich um $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]_2\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2]_2\}$ mit zwei an der Sauerstoffposition protonierten Acetamid-Kationen. Es wurde gezeigt, dass Acetamid in den supersauren Systemen HF/MF₅ (M = As, Sb) Salze des Typs $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2][\text{MF}_6]$ bildet.^[128] Die $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2][\text{MF}_6]$ -Salze sind extrem hydrolyseempfindlich und zersetzen sich oberhalb von -10 °C .^[128-129] Das gebildete $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]_2\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2]_2\}$ ist ebenfalls äußerst hydrolyseempfindlich, aber im Gegensatz zu den As- und Sb-Salzen bis 150 °C als Feststoff stabil und in einer Argonatmosphäre lagerbar.

Salze wie $\text{Li}_2\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2]_2\}$, die sich nicht direkt durch die Synthese in wasserfreiem Fluorwasserstoff herstellen lassen, können über eine Metathesereaktionen hergestellt werden (Schema 4.2.1.2).

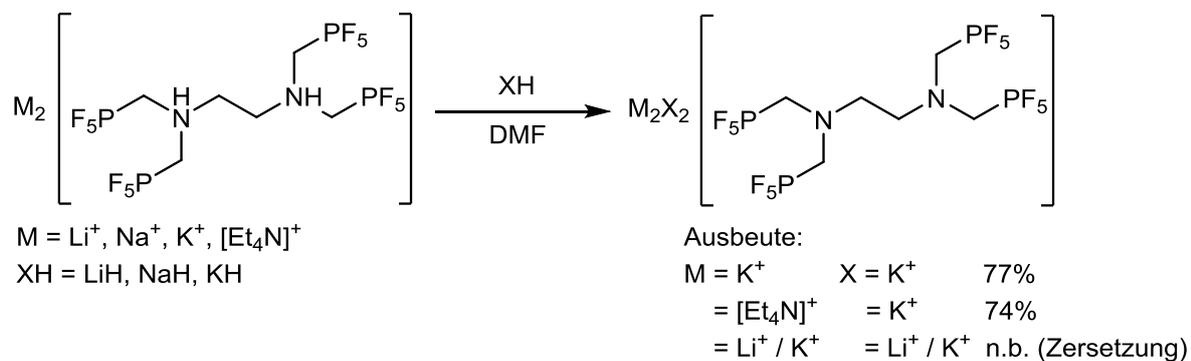


Schema 4.2.1.2 Metathesereaktionen ausgehend von K₂[(F₅PCH₂)₂NHCH₂]₂.

Die Salzmetathesen werden unter inerten Bedingungen in Acetonitril durchgeführt. Nach Zugabe von [EMIm]Cl, Ph₃CCl und Li[BF₄] fällt KCl bzw. K[BF₄] aus der Acetonitrillösung aus, welches abfiltriert wird. Im Fall des Tritylchlorids wird [Ph₃C]₂[(F₅PCH₂)₂NHCH₂]₂ als gelber Feststoff isoliert, der sehr empfindlich gegenüber Wasser ist, in einer Argonatmosphäre aber gelagert werden. Die Synthese von [EMIm]₂[(F₅PCH₂)₂NHCH₂]₂ kann neben Acetonitril, ebenfalls in Wasser durchgeführt werden und muss nicht unter inerten Bedingungen stattfinden. Das [EMIm]⁺-Salz fällt als Feststoff aus der Lösung aus und kann einfach abfiltriert werden. Die Ausbeute sinkt jedoch etwas im Vergleich zur inert durchgeführten Synthese in Acetonitril, da es zur langsamen Hydrolyse der PF₅-Gruppen kommt. Die Hydrolyseprodukte bleiben in wässriger Lösung und fallen nicht aus. So ist [EMIm]₂[(F₅PCH₂)₂NHCH₂]₂ in sehr hohen Reinheiten zugänglich.

4.2.2 Synthese von Salzen des [(F₅PCH₂)₂NCH₂]₂⁴⁻-Anions

Die Umsetzung der Tetraphosphonsäure mit HF führt aufgrund der Protonierung der Stickstoffatome nur zu den Dianionen. Um höher geladene Anionen zu erhalten, muss der Stickstoff wieder deprotoniert werden. Gut funktioniert dies mit Alkalimetallhydriden. Die Synthese führt zu den entsprechenden Salzen mit den Tetra-Anionen (Schema 4.2.2.1).

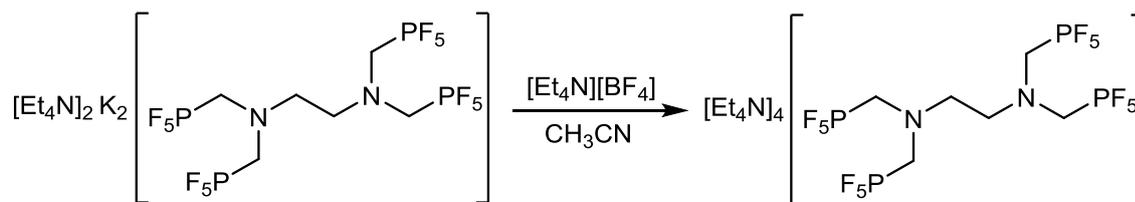


Schema 4.2.2.1 Synthese von Salzen des [(F₅PCH₂)₂NCH₂]₂⁴⁻-Anions.

Die Alkalimetallsalze des $[(F_5PCH_2)_2NHCH_2]_2^{2-}$ -Anions reagieren mit den korrespondierenden Alkalimetallhydriden in Dimethylformamid (DMF) zu den $M_4[(F_5PCH_2)_2NCH_2]_2$ -Salzen ($M = Li^+, Na^+, K^+$). Durch die Deportierung des Stickstoffs und die dadurch wegfallende positive Ladung wird nun von jeder Phosphat-Gruppe eine negative Ladung zur Gesamtladung des Anions beigetragen. Die Salze des Tetra-Anions sind alle sehr hydrolyseempfindlich, wobei die Stabilität der Tetra-Anionen maßgeblich vom Kation abhängt. Bei der Umsetzung von $K_2[(F_5PCH_2)_2NHCH_2]_2$ mit KH entsteht $K_4[(F_5PCH_2)_2NCH_2]_2$, welches in Argonatmosphäre stabil ist. Der Reaktionsverlauf kann durch den freiwerdenden Wasserstoff gut beobachtet werden. Bei den Natrium- und Lithium-Salzen des $[(F_5PCH_2)_2NCH_2]_2^{4-}$ -Anions konnten keine stabilen Feststoffe isoliert werden. Auch in Lösung wurde hier das $[(F_5PCH_2)_2NCH_2]_2^{4-}$ -Anion in Gegenwart von Li^+ nur kurz beobachtet. Nach spätestens 20 Minuten wurde ein komplexes Produktgemisch NMR-spektroskopisch beobachtet. Andere Syntheserouten, die ebenfalls das $Li_4[(F_5PCH_2)_2NCH_2]_2$ zum Ziel hatten, bestätigten das Ergebnis, dass $Li_4[(F_5PCH_2)_2NCH_2]_2$ nicht stabil ist. Hierfür wurde $[Me_3NH]_2[(F_5PCH_2)_2NHCH_2]_2$ mit $nBuLi$ oder LiH umgesetzt. Dabei sollte neben dem Stickstoff des Anions auch das Stickstoffatom des Kations deprotoniert werden und das entstehende Me_3N im Vakuum entfernt werden. Auch hierbei wurde ebenfalls nur die Zersetzung des Anions beobachtet. Die Metathese des isolierten $K_4[(F_5PCH_2)_2NCH_2]_2$ mit $Li[BF_4]$ führte ebenfalls zur Zersetzung des Anions.

Es ist möglich, gemischte Salze mit dem $[(F_5PCH_2)_2NCH_2]_2^{4-}$ -Anion herzustellen. $[Et_4N]_2[(F_5PCH_2)_2NHCH_2]_2$ reagiert mit KH zum gemischten Kalium- Tetraethylammonium-Salz $[Et_4N]_2K_2[(F_5PCH_2)_2NCH_2]_2$. Auch gemischte Alkalimetallsalze lassen sich synthetisieren. Da das reine Lithium-Salz des $[(F_5PCH_2)_2NCH_2]_2^{4-}$ -Anions nicht stabil ist, wurde $M_2[(F_5PCH_2)_2NHCH_2]_2$ ($M = K^+, [Et_4N]^+$) mit LiH umgesetzt. NMR-spektroskopisch wurde das $[(F_5PCH_2)_2NCH_2]_2^{4-}$ -Anion in Gegenwart beider Kationen Li^+ und K^+ beobachtet. Eine Isolierung dieser gemischten Alkalimetallsalze schlug ebenso fehl wie bei den reinen Lithium-Salzen. Die Synthese des $[(F_5PCH_2)_2NCH_2]_2^{4-}$ -Anions mit Lithium-Kationen war bislang trotz verschiedener Reaktionswege leider nicht möglich. Keines der synthetisierten Lithium-Salze war weder als Feststoff noch in Lösung über längere Zeit stabil.

Die Alkalimetallsalze der Tetra-Anionen sind allgemein in unpolareneren Lösemitteln wie Acetonitril nicht löslich. Erst in Dimethylformamid wird eine ausreichend gute Löslichkeit für Synthesen und NMR-spektroskopische Untersuchungen erreicht. Mit organischen Kationen steigt die Löslichkeit in organischen Lösemitteln wie Acetonitril. Die Metathesereaktion von $[Et_4N]_2K_2[(F_5PCH_2)_2NCH_2]_2$ mit $[Et_4N][BF_4]$ in Acetonitril ergibt $[Et_4N]_4[(F_5PCH_2)_2NCH_2]_2$ (Schema 4.2.2.2).

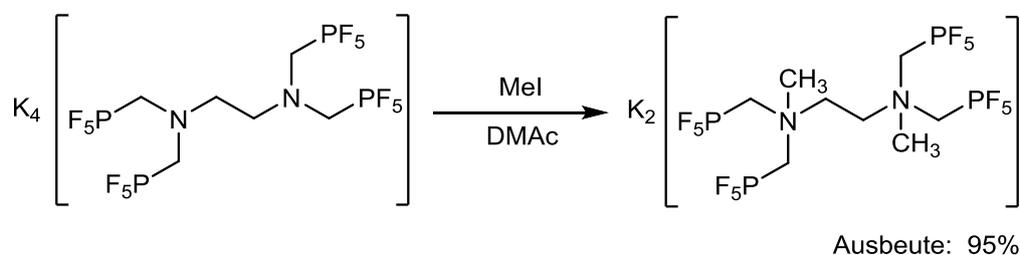


Schema 4.2.2.2 Synthese von $[\text{Et}_4\text{N}]_4\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2]_2\}$.

Die Löslichkeit in Acetonitril steigt in Folge des teilweisen Kationentransfers deutlich. Die Metathesereaktion verläuft aber offenbar nicht quantitativ, sodass restliches $[\text{Et}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ nicht mehr entfernt werden konnte, sodass $[\text{Et}_4\text{N}]_4\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2]_2\}$ laut der ^{19}F -NMR-Spektren mit 26% verunreinigt ist.

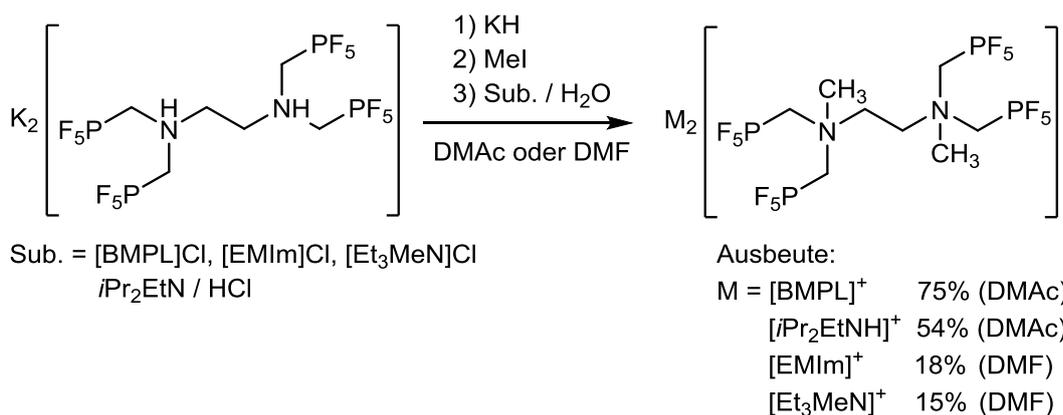
4.2.3 Synthese von Salzen des $\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_2\}^{2-}$ -Anions

Im Anschluss an die Deprotonierung des Stickstoffatoms ist es möglich, dieses weiter zu funktionalisieren und so deutlich stabilere Anionen zu erzeugen. Der Nachteil der Funktionalisierung liegt wiederum in einer Reduzierung der Gesamtladung der Anionen. So reagiert das vierfach negativ geladene $\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2]_2\}^{4-}$ mit Methyljodid (MeI) zum nur noch zweifach negativ geladenen $\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_2\}^{2-}$ (Schema 4.2.3.1).



Schema 4.2.3.1 Synthese von $\text{K}_2\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_2\}$.

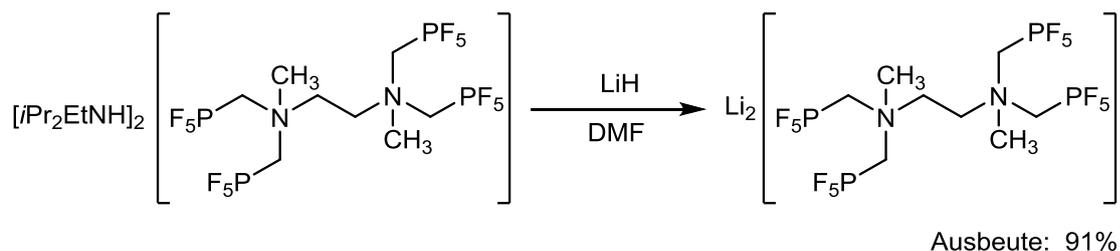
Für die durchgeführten Methylierungsreaktionen wurde das aus $\text{K}_2\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2]_2\}$ und KH hergestellte $\text{K}_4\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2]_2\}$ nicht weiter isoliert, sondern direkt in Lösung mit MeI umgesetzt. Das Stickstoffatom wird dabei methyliert, was zu einer deutlichen Verbesserung der Löslichkeit sowie Stabilität gegenüber Wasser führt. Die bessere Löslichkeit ist sowohl auf die reduzierte Ladung als auch auf die CH_3 -Gruppe zurückzuführen. Durch wässrige Aufarbeitung kann das $\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_2\}^{2-}$ -Anion mit verschiedenen organischen Kationen aus der Lösung ausgefällt und abfiltriert werden (Schema 4.2.3.2).



Schema 4.2.3.2 Synthese von Salzen des $\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_2\}^{2-}$ -Anions mit organischen Kationen.

Aufgrund der schlechten Löslichkeit des intermediär gebildeten $\text{K}_4\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2]_2\}$ werden die polaren organischen Lösemittel Dimethylformamid (DMF) und Dimethylacetamid (DMAc) eingesetzt. Die Ausbeute ist stark abhängig vom Lösemittel. Bei den in DMF durchgeführten Synthesen wurde sowohl $[\text{EMIm}]_2\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_2\}$ als auch $[\text{Et}_3\text{MeN}]_2\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_2\}$ nur in Ausbeuten von weniger als 20% isoliert. Die Reaktionen zu $[\text{BMPL}]_2\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_2\}$ und $[\text{iPr}_2\text{EtNH}]_2\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_2\}$ wurden in DMAc durchgeführt und erzielten 3–4-mal so hohe Ausbeuten von 50–70%. Bei den Umsetzungen in DMF wurde vor dem Fällen mit organischen Kationen ein in Wasser unlöslicher Feststoff abfiltriert. Bei dem, mit einer Ausbeute von 65%, isolierten Feststoff handelt es sich um $[\text{Me}_3\text{NCH}_2\text{OMe}]_2\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_2\}$ mit zwei methylierten Dimethylformamid-Kationen. Das DMF wird sowohl an der Stickstoff-, als auch an der Sauerstoff-Position methyliert und bildet ein $[\text{Me}_3\text{NCH}_2\text{OMe}]^+$ -Kation. Die Ausbeuteverluste gehen auf die Methylierung des Lösemittels und die damit ausfallenden Phosphat-Anionen zurück. Das gebildete Nebenprodukt wurde sowohl durch massenspektrometrische Untersuchungen als auch durch eine Kristallstrukturanalyse eindeutig charakterisiert.

Um den Einfluss der CH₃-Gruppe auf die Stabilität des Anions zu untersuchen, wurde auch hier versucht das Li⁺-Salz herzustellen und zu isolieren. Durch Reaktion von $[\text{iPr}_2\text{EtNH}]_2\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_2\}$ mit stöchiometrischen Mengen LiH in DMF wurde $\text{Li}_2\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_2\}$ erhalten (Schema 4.2.3.3).

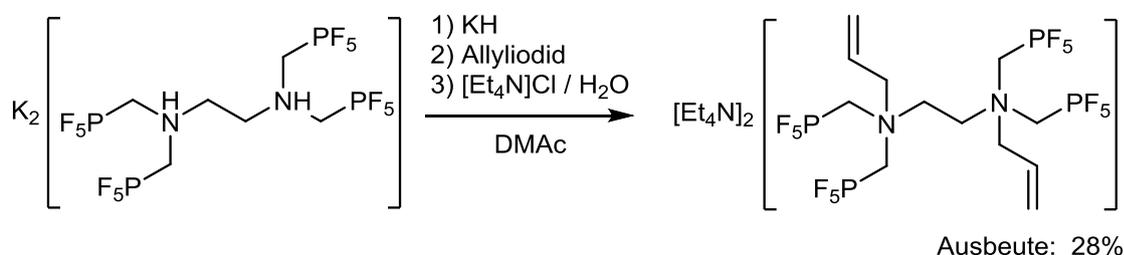


Schema 4.2.3.3 Synthese von $\text{Li}_2\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_2\}$.

Durch die Deprotonierung des Kations mit LiH wird $\text{Li}_2\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_2\}$ erhalten. Das gebildete $i\text{Pr}_2\text{EtN}$ sowie das Lösemittel werden im Vakuum entfernt. Das Produkt wird jedoch, vermutlich durch eine starke Koordination des Lösemittels, zu den Lithium-Kationen, mit noch drei Molekülen DMF pro Formeleinheit isoliert.

4.2.4 Synthese von Salzen des $[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)\text{CH}_2]_2^{2-}$ -Anions

Neben der Methylierung des Stickstoffatoms mit MeI ist auch eine Allylierung mit Allyliodid und damit eine weitere Funktionalisierung (z.B. zu polymerisierbaren Anionen) möglich. $\text{K}_4\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2]_2\}$ reagiert mit Allyliodid analog zu Methyljodid unter Bildung einer N-C-Bindung (Schema 4.2.4.1).



Schema 4.2.4.1 Synthese von $[\text{Et}_4\text{N}]_2\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)\text{CH}_2]_2\}$.

Die Synthese mit Allyliodid ist nicht so selektiv wie die Umsetzung mit Methyljodid. Neben dem gewünschten zweifach allylierten Produkt liegen im Reaktionsgemisch noch das protonierte $[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2]_2^{2-}$ -Anion sowie vermutlich das einfach allylierte Anion vor. Eine selektive Isolierung des $[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)\text{CH}_2]_2^{2-}$ -Anions ist dennoch möglich. Das mit zwei Allyl-Gruppen funktionalisierte Pentafluorophosphat-Anion zeigt eine sehr hohe Hydrolysestabilität im Gegensatz zu den an der Stickstoffposition protonierten Phosphat-Anionen. In einer wässrigen Lösung zersetzen sich die erhaltenen Nebenprodukte allerdings auch nur sehr langsam, was eine wässrige Aufarbeitung erschwert. Durch das Einstellen des pH-Wertes mit wässriger KOH-Lösung auf einen Wert zwischen 9–10 wird die Zersetzung der Nebenprodukte mit einer N-H-Einheit deutlich beschleunigt. Das allylierte Phosphat zeigt hingegen keinerlei Zersetzung und wird selektiv mit $[\text{Et}_4\text{N}]\text{Cl}$ aus der Lösung ausgefällt.

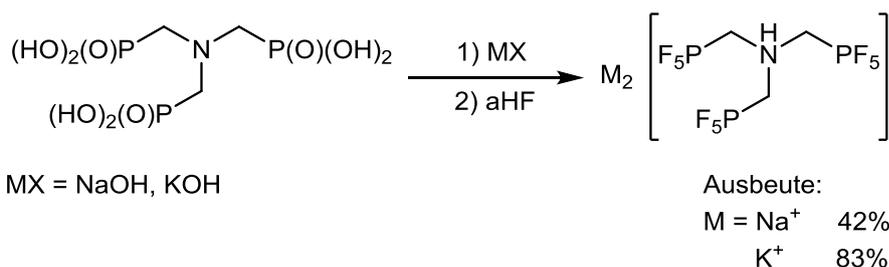
Bei Umsetzungen mit weiteren Alkylierungsreagenzien wie Ethyljodid (EtI), Ethylbromid (EtBr), Iodbenzol (PhI) und Benzylbromid (BzBr) wurden keine vollständig alkylierten Phosphat-Anionen beobachtet. Bei den Umsetzungen mit Ethylbromid wurde ausschließlich wieder selektiv das $[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2]_2^{2-}$ -Anion beobachtet. Bislang konnte noch nicht aufgeklärt werden, wie sich die N-H-Funktion wieder bildet. Bei der Synthese wurde besonders auf wasserfreie und inerte Reagenzien geachtet. Denkbar wäre, dass es nach der

Bildung einer Ethylfunktion am Stickstoffatom direkt zu einer Hofmann-Eliminierung unter Ethen-Abspaltung sowie Bildung einer N-H-Funktion kommt.

4.3 Die Tris(Pentafluorophosphate)

4.3.1 Synthese von Salzen des $[(F_5PCH_2)_3NH]^{2-}$ -Anions

Neben den gezeigten Umsetzungen der aminverbrückten Tetra-Phosphonsäure zum $[(F_5PCH_2)_2NHCH_2]^{2-}$ -Anion konnte die Umsetzung auf weitere aminverbrückte Phosphonsäuren übertragen werden. In der Nitrilotrismethylenphosphonsäure $((HO)_2(O)PCH_2)_3N$ sind drei Phosphonsäure-Gruppen über ein Stickstoffatom verbrückt. Der Vorteil gegenüber den Tetra-Pentafluorophosphat-Anionen wäre eine Verbesserung des Ladungs- zu Molmassen-Verhältnisses. $((HO)_2(O)PCH_2)_3N$ reagiert in wasserfreiem Fluorwasserstoff ebenfalls unter Fluorierung aller drei Phosphonsäure-Gruppen zu PF_5 -Gruppen sowie unter Protonierung des verbrückenden Stickstoffatoms (Schema 4.3.1.1).



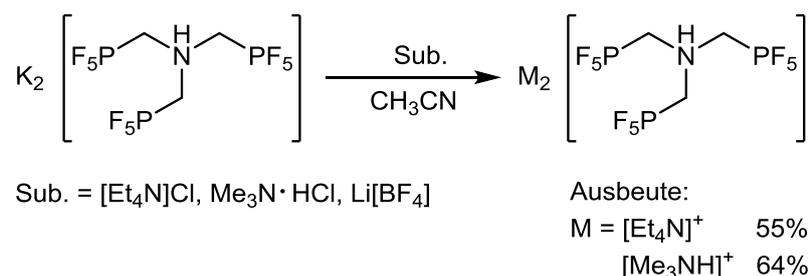
Schema 4.3.1.1 Synthese von $M_2[(F_5PCH_2)_3NH]$ ($M = Na^+, K^+$).

Die verwendete Nitrilotrismethylenphosphonsäure kann lediglich als 2-molare wässrige Lösung käuflich erworben werden. Zu viel Wasser führt jedoch bei der Fluorierung mit aHF wieder zu einer direkten Hydrolyse des gebildeten Produktes. Deshalb ist es nötig die Phosphonsäure möglichst wasserfrei zu erhalten. Durch die Umsetzung mit zwei Äquivalenten NaOH bzw. KOH wird das entsprechende Salz der Phosphonsäure nach Entfernen des Wassers im Vakuum als Feststoff isoliert. Die getrockneten Salze werden dann weiter mit wasserfreiem Fluorwasserstoff umgesetzt. Durch ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchungen der verwendeten Nitrilotrismethylenphosphonsäure wurde festgestellt, dass die Säure nur eine Reinheit von ca. 95% hatte. Nach der Fluorierung wird im ^{19}F -NMR-Spektrum neben dem $[(F_5PCH_2)_3NH]^{2-}$ -Anion noch das $[PF_6]^-$ -Anion beobachtet, welches sich mit großer Wahrscheinlichkeit aus den 5% Verunreinigungen der Phosphonsäure bildet, da keine weiteren Phosphor-Spezies mehr beobachtet werden konnten.

Sowohl von Vorteil als auch von Nachteil ist die Tatsache, dass die Alkalimetall-Salze der Tri-Phosphate $M_2[(F_5PCH_2)_3NH]$ ($M = Na^+, K^+$) eine deutlich geringere Löslichkeit in

Acetonitril besitzen als die entsprechenden Salze der Tetra-Phosphate $M_2\{[(F_5PCH_2)_2NHCH_2]_2\}$ ($M = Na^+, K^+$). Die Aufarbeitung kann also nicht wie bei den Tetra-Phosphaten durch Extraktion mit Acetonitril erfolgen. Dadurch werden keine aus den zu viel eingesetzten Alkalimetallhydroxiden gebildeten Metallfluoride abgetrennt. Eine stöchiometrische Zugabe der Alkalimetallhydroxide ist für die Reinheit des Produktes also entscheidend. Die bei der Reaktion gebildeten $[PF_6]^-$ -Anionen werden jedoch durch Waschen des $M_2[(F_5PCH_2)_3NH]$ -Salzes mit Acetonitril komplett entfernt. Aufgrund einer gewissen Restlöslichkeit der Tri-Phosphate in Acetonitril führt die Reinigung zu Ausbeuteverlusten.

Salze des $[(F_5PCH_2)_3NH]^{2-}$ -Anions mit organischen Kationen werden ebenfalls durch die direkte Synthese in wasserfreiem Fluorwasserstoff erhalten. Durch die verbesserte Löslichkeit dieser Salze in Acetonitril können die Verunreinigungen durch $[PF_6]^-$ -Anionen jedoch nicht mehr abgetrennt werden. Eine Isolierung in hohen Reinheiten gelingt durch Salzmetathese in Acetonitril ausgehend von zuvor isoliertem $K_2[(F_5PCH_2)_3NH]$ (Schema 4.3.1.2).



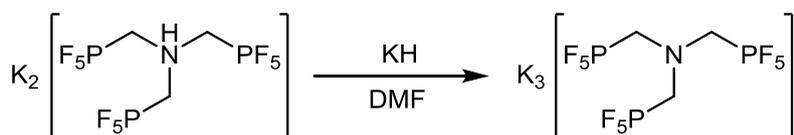
Schema 4.3.1.2 Synthese von $M_2[(F_5PCH_2)_3NH]$ ($M = [Et_4N]^+, [Me_3NH]^+$).

Die Metathesereaktion kann auch in Wasser durchgeführt werden und so das $[(F_5PCH_2)_3NH]^{2-}$ -Anion mit $[Et_4N]Cl$ aus der wässrigen Lösung ausgefällt werden. Die Aufarbeitung in wässriger Lösung muss jedoch zügig erfolgen, da das $[(F_5PCH_2)_3NH]^{2-}$ -Anion langsam hydrolysiert. Allerdings wird die Reinheit des erhaltenen $[Et_4N]_2[(F_5PCH_2)_3NH]$ noch mal deutlich verbessert, da Verunreinigungen ebenfalls hydrolysieren und in der wässrigen Lösung zurück bleiben.

$Li_2[(F_5PCH_2)_3NH]$ wurde ebenfalls durch Metathese von $K_2[(F_5PCH_2)_3NH]$ mit $Li[BF_4]$ erhalten und isoliert. Das Lithium-Salz war jedoch sowohl als Feststoff als auch in Lösung nicht länger als einen Tag stabil und zersetzte sich zu einem nicht näher untersuchten Gemisch aus ca. 6 Verbindungen.

4.3.2 Synthese von Salzen des $[(F_5PCH_2)_3N]^{3-}$ -Anions

Die Umsetzung von Kaliumhydrid mit $K_2[(F_5PCH_2)_3NH]$ verläuft, wie schon bei den $M_2\{[(F_5PCH_2)_2NHCH_2]_2\}$ ($M = Li^+, Na^+, K^+$), unter Deprotonierung des Stickstoffatoms zu Amin(trismethylenpentafluorophosphat) $K_3[(F_5PCH_2)_3N]$ (Schema 4.3.2.1).



Ausbeute: 68%

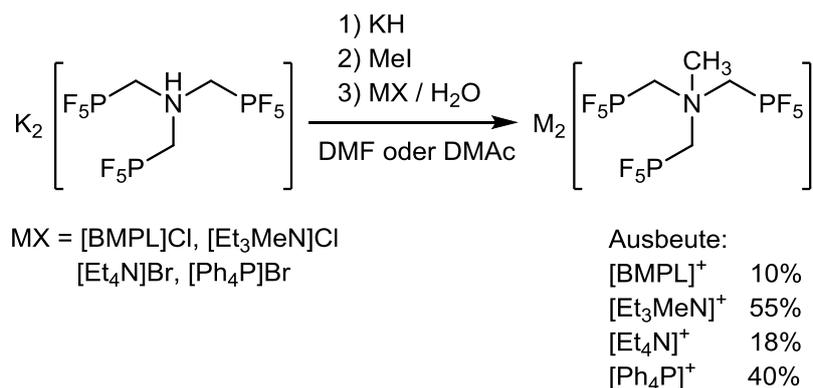
Schema 4.3.2.1 Synthese von $K_3[(F_5PCH_2)_3N]$.

Die Reaktion verläuft quantitativ, wodurch der im Verlauf der Reaktion freiwerdende Wasserstoff eine einfache Kontrolle des Reaktionsfortschritts ermöglicht. Es muss jedoch mit einem deutlich Überschuss an KH gearbeitet werden, da sonst ^{19}F -NMR-spektroskopisch noch $[(F_5PCH_2)_3NH]^{2-}$ im Produkt beobachtet wird, welches nicht entfernt werden kann. Die Aufarbeitung erfolgt durch inerte Filtration, um überschüssiges Kaliumhydrid aus der Lösung zu entfernen. Das isolierte $K_3[(F_5PCH_2)_3N]$ kann in einer Argonatmosphäre gelagert werden. Es zeigt im Vergleich zu seiner protonierten Form eine deutlich schlechtere Löslichkeit in allen verwendeten Lösemitteln.

In Analogie zu den Tetra-Phosphaten wurde auch hier versucht, das Lithiumsalz des Tri-Anions zu erhalten. Dieses hätte, im Verhältnis zur Molmasse des Anions, den höchsten Lithiumgehalt und wäre deshalb besonders interessant für elektrochemische Anwendungen. Die durchgeführten Deprotonierungen mit Lithiumhydrid oder die Metathese von $K_3[(F_5PCH_2)_3N]$ mit $Li[BF_4]$ führten jedoch jeweils nur zu Produktgemischen. Im ^{19}F -NMR-Spektrum wurde ein Signal bei -150 ppm beobachtet, welches auf eine Zersetzung der PF_5 -Gruppe schließen lässt.

4.3.3 Synthese von Salzen des $[(F_5PCH_2)_3NCH_3]^{2-}$ -Anions

Ebenso wie bei den schon beschriebenen Tetra-Phosphaten verläuft die Umsetzung des deprotonierten $K_3[(F_5PCH_2)_3N]$ mit Methyljodid unter Bildung einer N-C-Bindung und anschließender Metathese zu $M_2[(F_5PCH_2)_3NCH_3]$ ($M = [BMPL]^+, [Et_3MeN]^+, [Et_4N]^+, [Ph_4P]^+$) (Schema 4.3.3.1).



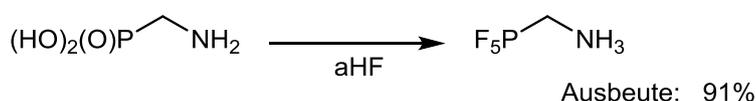
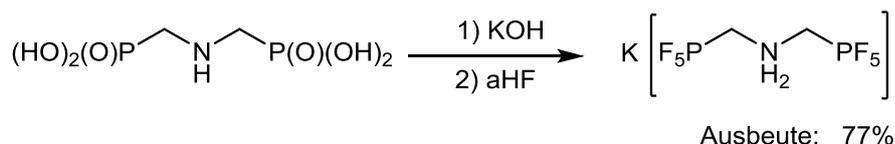
Schema 4.3.3.1 Synthese von Salzen des [(F₅PCH₂)₃NCH₃]³⁻-Anions mit organischen Kationen.

Die Methylierung verläuft nicht komplett quantitativ. So wurde trotz quantitativer Deprotonierung mit KH und trockenem Methyljodid, das protonierte Tri-Phosphat-Anion [(F₅PCH₂)₃NH]²⁻ zu ca. 21% im Produkt beobachtet. Das [(F₅PCH₂)₃NH]²⁻-Anion wurde analog zum Tetra-Anion wiederum mit wässriger KOH zersetzt, wodurch die Salze des [(F₅PCH₂)₃NCH₃]²⁻-Anions mit organischen Kationen, durch Ausfällen aus wässriger Lösung, selektiv erhalten wurden. K₂[(F₅PCH₂)₃NCH₃] konnte nicht selektiv erhalten werden, da sich dieses nicht von den hydrolysierten Phosphor-Verbindungen abtrennen lies. Die moderaten Ausbeuten bei der Synthese von M₂[(F₅PCH₂)₃NCH₃] (M = [BMPL]⁺, [Et₄N]⁺) kann durch den Einsatz von DMAc als Lösemittel anstelle von DMF deutlich verbessert werden, da auch hier die Bildung des [Me₃NCH₂OMe]⁺-Kations beobachtet wurde.

4.4 Weitere Pentafluorophosphate

4.4.1 Synthesen von K[(F₅PCH₂)₂NH₂] und F₅PCH₂NH₃

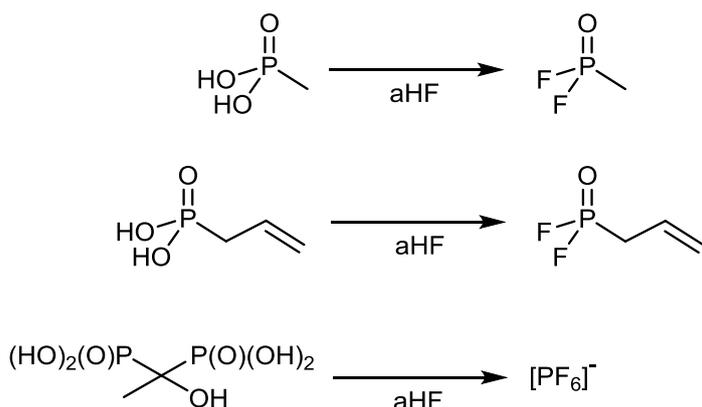
Für eine weiterführende Studie der ungewöhnlichen Fluorierung von Phosphonsäure-Gruppen wurden weitere ausgewählte Säuren mit wasserfreiem Fluorwasserstoff umgesetzt. In Analogie zu der Nitritotrimethylenphosphonsäure {(HO)₂(O)PCH₂}₃N mit drei Phosphonsäure-Gruppen wurden die Säuren {(HO)₂(O)PCH₂}₂NH mit zwei Phosphonsäure-Gruppen und (HO)₂(O)PCH₂NH₂ mit einer Phosphonsäure-Gruppe mit Fluorwasserstoff umgesetzt. Die Säuren reagieren in wasserfreiem Fluorwasserstoff ebenfalls unter kompletter Transformation zu PF₅-Gruppen und Protonierung des Stickstoffatoms (Schema 4.4.1.1).



Schema 4.4.1.1 Synthese von $\text{K}[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NH}_2]$ und $\text{F}_5\text{PCH}_2\text{NH}_3$.

Das $[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NH}_2]^-$ -Anion bildet mit einem Kalium-Kation ein stabiles unter Argonatmosphäre lagerbares Salz. $\text{F}_5\text{PCH}_2\text{NH}_3$ ist ein nach außen neutrales Zwitterion mit einer positiv geladenen Ammoniofunktion und einer negativ geladenen Phosphatfunktion.

Die Fluorierung der gezeigten Phosphonsäuren lässt sich jedoch nicht allgemein auf alle Phosphonsäuren ausweiten. Umsetzungen weiterer Phosphonsäuren mit HF führten nicht zur Bildung von PF_5 -Gruppen (Schema 4.4.1.2).



Schema 4.4.1.2 Umsetzung unterschiedlicher Phosphonsäuren mit aHF.

Im Fall der Methylphosphonsäure $(\text{HO})_2(\text{O})\text{PMe}$ wird nach Umsetzung mit wasserfreiem Fluorwasserstoff nur die teilfluorierte Verbindung $\text{F}_2(\text{O})\text{PMe}$ beobachtet. Die Aminfunktion in β -Position von $(\text{HO})_2(\text{O})\text{PCH}_2\text{NH}_2$ scheint in diesem Fall offenbar essenziell für die direkte Umsetzung der Phosphonsäure-Gruppe in eine PF_5 -Einheit zu sein. Durch die in HF gebildete Ammoniofunktion wird die Elektronendichte am Phosphoratom reduziert, wodurch der Angriff des nukleophilen Fluoratoms deutlich vereinfacht wird. Das Ergebnis wurde durch die Fluorierung der Vinylphosphonsäure bestätigt, bei der ebenfalls nur das teilfluorierte Produkt beobachtet wird.^[130-131] Die teilfluorierten Phosphonsäuren wurden nicht isoliert, da sie bereits literaturbekannt sind und die Reaktion lediglich dem tieferen Verständnis der Reaktivität diene. Die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten stimmen aber mit den in der Literatur angegebenen Daten überein. Die Fluorierung der Alkylphosphonsäuren mit

wasserfreiem Fluorwasserstoff ist jedoch eine sehr effiziente und kostengünstige Methode die teilfluorierten Phosphoranaloge zu synthetisieren. Bekannte Literatursynthesen nutzen bislang teure Fluorierungsreagenzien wie 1-Fluoro-*N,N*-2-trimethyl-1-propenylamin^[130] oder SbCl_5 mit NaF .^[132] Die Di(phosphonsäure) $\{(\text{HO})_2(\text{O})\text{P}\}_2\text{C}(\text{OH})\text{Me}$, in der zwei Phosphonsäure-Gruppen über nur ein Kohlenstoffatom getrennt sind, zersetzt sich in HF komplett zu $[\text{PF}_6]^-$. Durch eine Phosphat-Gruppe in β -Position wird das ganze System deutlich instabiler. Dies steht im Einklang mit den in der Literatur angegebenen Werten von $\text{K}_2[\text{F}_5\text{PCH}_2\text{PF}_5]$, welches auch bei tiefen Temperaturen nicht stabil ist.^[123]

4.5 Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten

Die Chemie der Pentafluorophosphat-Anionen lässt sich aufgrund der Heterokerne ^{19}F und ^{31}P sehr gut NMR-spektroskopisch verfolgen. Besonders geeignet ist die ^{19}F -NMR-Spektroskopie, da sich selbst kleine Veränderungen in dem verbindenden Rückgrat zwischen den PF_5 -Einheiten deutlich auf die Resonanzfrequenzen der Fluorkerne auswirken.

Die PF_5 -Gruppe besitzt zwei magnetisch unterschiedliche Fluoratome. Das zum verbrückenden Kohlenstoffatom *trans*-ständige Fluoratom wird bei den anschließenden Untersuchungen als F_a bezeichnet. Bei den vier restlichen Fluoratomen, welche in einer Ebene senkrecht zu der F_a -P-C-Achse liegen, handelt es sich um die Fluoratome F_b (Abbildung 4.5.1).

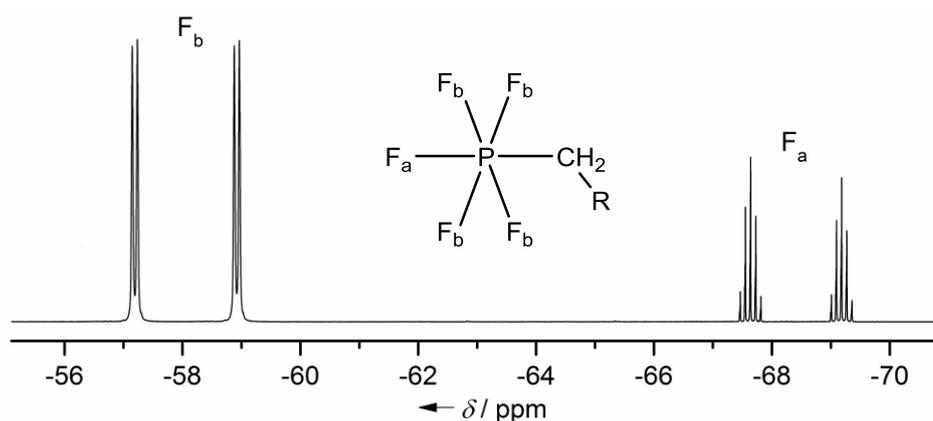


Abbildung 4.5.1 ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{K}_2\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2]_2\}$.

In Tabelle 4.5.1 sind ausgewählte ^{19}F - und ^{31}P -NMR-spektroskopischen Daten der bisher vorgestellten Anionen sowie des literaturbekannten $[(\text{F}_5\text{PCH}_2\text{NMe}_2)]^{-[115]}$, zusammengestellt.

4 Oligo-Pentafluorophosphate

Tabelle 4.5.1 Ausgewählte ^{19}F - und ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten einiger Pentafluorophosphate.

Anion	^{19}F		$^2J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F})$	^{31}P	$^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b)$	$^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a)$
	F_b	F_a				
$[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2]_2^{2- \text{ a)c)}$	-58.1	-68.6	41	-141.0	816	729
$[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2]_2^{4- \text{ a)d)}$	-56.8	-59.5	35	-128.5	871	687
$[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{R}_1)\text{CH}_2]_2^{2- \text{ a)c)}$	-52.6	-67.2	40	-140.1	826	718
$[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{R}_2)\text{CH}_2]_2^{2- \text{ a)c)}$	-52.1	-67.4	40	-139.9	826	718
$[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_3\text{NH}]^{2- \text{ b)c)}$	-56.8	-65.9	42	-139.7	821	715
$[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_3\text{N}]^{3- \text{ a)d)}$	-56.8	-58.9	34	-128.5	868	679
$[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_3\text{NCH}_3]^{2- \text{ a)c)}$	-52.8	-65.1	39	-138.3	832	707
$[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NH}_2]^{- \text{ a)d)}$	-59.3	-66.9	41	-138.9	815	722
$\text{F}_5\text{PCH}_2\text{NH}_3^{\text{ a)d)}$	-60.5	-66.9	41	-138.6	813	722
$[\text{F}_5\text{PCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]^{- \text{ [115]}}$	-56.2	-59.9	37	-130.6	867	685

$\text{R}_1 = \text{CH}_3$, $\text{R}_2 = \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, a) K^+ -Salz, b) $[\text{Et}_4\text{N}]^+$ -Salz, c) in CD_3CN d) in $\text{DMF-}d_7$, chemische Verschiebung in ppm, Kopplungskonstante J in Hz.

In allen ^{19}F -NMR-Spektren der Pentafluorophosphate wird dieselbe Struktur für die Signale der Fluoratomkerne F_a und F_b beobachtet. Das Signal des Fluorkerns F_a zeigt eine Dublett-von-Quintett-Aufspaltung mit einer etwas kleineren $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a)$ Kopplungskonstante von 680–720 Hz als diese für das Signal von F_b beobachtet wird. Die Quintett-Aufspaltung entsteht durch die Kopplung zu den Kernen der vier Fluoratome F_b . Aufgrund der Kopplungen zum Phosphoratom mit 810–870 Hz, sowie zum Fluoratom F_a mit um die 40 Hz zeigt das Signal F_b immer eine übergeordnete Dublett-von-Dublett-Struktur. Die Kopplungen zu den Wasserstoffkernen der verbrückenden CH_2 -Gruppe sowie zu den am Stickstoffatom gebundenen Wasserstoffkernen werden aufgrund der Linienbreite nicht immer aufgelöst. Bei den alkylierten Tetra-Phosphaten $[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_2^{2-}$ und $[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)\text{CH}_2]_2^{2-}$, dem alkylierten Tri-Phosphat $[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_3\text{NCH}_3]^{2-}$ sowie dem Di- und Mono-Phosphat $[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NH}_2]^{-}$ und $\text{F}_5\text{PCH}_2\text{NH}_3$ werden die Wasserstoffkopplungen zur CH_2 -Gruppe als Triplett mit einer Kopplungskonstante von ca. 6 Hz beobachtet. Die Wasserstoffkopplungen sind allgemein nur beim Signal des Fluorkerns F_b zu beobachten und koppeln nicht zum Fluorkern F_a . Allgemein sorgt die Deprotonierung für eine Verbreiterung der Signale und die Alkylierung für eine Verschmälerung der Signale im Vergleich zu den am Stickstoffatom protonierten Phosphaten.

Die Signale der vier Fluorkerne F_b einer Phosphat-Gruppe sind im Vergleich zu den Signalen von F_a immer leicht zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben. Die Signale F_b liegen im Bereich von -52 ppm bis -60 ppm. Im Spektrum von $[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)\text{CH}_2]_2^{2-}$ ist

dieses Signal mit -52.1 ppm am stärksten zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben. Dagegen liegt das F_b -Signal in $F_5PCH_2NH_3$ bei -60.5 ppm am weitesten zu tieferen Resonanzfrequenzen verschoben. Das Signal des Fluorkerns F_a ist im Vergleich zu F_b immer zu niedrigeren Resonanzfrequenzen verschoben. Die Signale liegen im Bereich von -60 ppm bis -69 ppm, wobei die Signale der deprotonierten Anionen $[(F_5PCH_2)_2NCH_2]^{4-}$ mit -59.5 ppm und $[(F_5PCH_2)_3N]^{3-}$ mit -58.9 ppm dabei am weitesten zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben sind. Bei den alkylierten Anionen und dem protonierten Tetra-Phosphat-Anion ist das Signal F_a mit -68.6 ppm am weitesten zu kleinen Resonanzfrequenzen verschoben.

In Abbildung 4.5.2 sind die ^{19}F -NMR-Spektren der Tetra-Phosphat-Anionen $[(F_5PCH_2)_2NHCH_2]^{2-}$, $[(F_5PCH_2)_2NCH_2]^{4-}$ und $[(F_5PCH_2)_2N(CH_3)CH_2]^{2-}$ gezeigt.

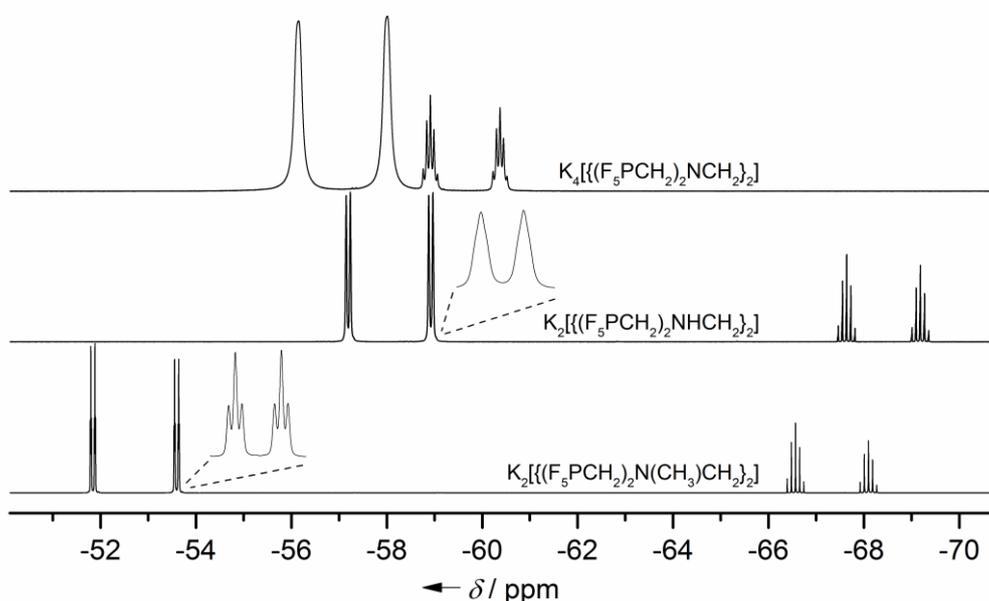


Abbildung 4.5.2 Vergleich der ^{19}F -NMR-Spektren der Kalium-Salze der Tetra-Pentafluorophosphat-Anionen (470.59 MHz).

Durch die unterschiedlichen Substitutionen am zentralen Stickstoffatom wird eine deutliche Verschiebung der Signale der Fluoratome F_a und F_b zueinander beobachtet. Der gleiche Effekt wird ebenfalls bei den Tri-Phosphaten gefunden. Das deprotonierte Tetra-Anion $[(F_5PCH_2)_2NCH_2]^{4-}$ zeigt die geringste Verschiebung der beiden Signale zueinander, wobei die Lage der Signale ca. 3 ppm auseinander liegt. Im protonierten Analogon $[(F_5PCH_2)_2NHCH_2]^{2-}$ ist vor allem das Signal von F_a deutlich weiter zu tiefen Resonanzfrequenzen verschoben, was zu einem Abstand der beiden Signale von 10 ppm führt. Die alkylierte Verbindung $[(F_5PCH_2)_2N(CH_3)CH_2]^{2-}$ weist mit ca. 15 ppm den größten Abstand zwischen den Signalen von F_a und F_b auf. Hierbei ist jedoch im Vergleich mit der protonierten Verbindung das Signal F_b deutlich stärker zu höheren Resonanzfrequenzen

verschoben. Ausgehend von dem $[(F_5PCH_2)_2NHCH_2]^{2-}$ -Anion als Fixpunkt, sorgt die Deprotonierung für eine Verschiebung des Signals von F_a und die Methylierung für eine Verschiebung des Signals F_b zu höheren Resonanzfrequenzen. Auf die Fluor-Fluor-Kopplungskonstante hat nur die Deprotonierung einen signifikanten Einfluss, welche sich um ca. 5 Hz im Vergleich zu den anderen verringert.

In Tabelle 4.5.2 sind die Daten sowie in Abbildung 4.5.3 die ^{19}F -NMR-Spektren der Alkalimetall-Salze des Tetra-Anions $[(F_5PCH_2)_2NCH_2]^{4-}$ gezeigt.

Tabelle 4.5.2 ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten von $M_4[(F_5PCH_2)_2NCH_2]$ ($M = Li^+, Na^+, K^+$) gemessen bei 188.12 MHz.

Salz	^{19}F		$^2J(^{19}F, ^{19}F)$	$^1J(^{31}P, ^{19}F_b)$	$^1J(^{31}P, ^{19}F_a)$
	F_b	F_a			
$Li_4[(F_5PCH_2)_2NCH_2]_2$	-54.9	-62.5	39	864	704
$Na_4[(F_5PCH_2)_2NCH_2]_2$	-57.4	-63.6	38	852	709
$K_4[(F_5PCH_2)_2NCH_2]_2$	-56.8	-59.5	35	871	687

Spektren in DMF gemessen, chemische Verschiebung in ppm, Kopplungskonstante J in Hz.

Durch einen Vergleich der entsprechenden ^{19}F -NMR-Spektren wird ein Trend für den Abstand zwischen den Signalen F_a und F_b der einzelnen Salze deutlich (Abbildung 4.5.3). Von $K_4[(F_5PCH_2)_2NCH_2]_2$ mit einem Abstand von 3.1 ppm bis hin zu $Li_4[(F_5PCH_2)_2NCH_2]_2$ mit 8.3 ppm wird die Verschiebung der Signale zueinander deutlich größer. Ausgehend davon, dass dieser Trend durch eine Reduzierung der Elektronendichte am Stickstoffatom erzeugt wird, kann daraus geschlossen werden, dass sowohl die Natrium- als auch die Lithium-Kationen mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms stärker wechselwirken als die Kalium-Kationen. Dieser Trend wird mit dem protonierten $K_2[(F_5PCH_2)_2NHCH_2]_2$ mit einem Abstand von 19.6 ppm fortgesetzt.

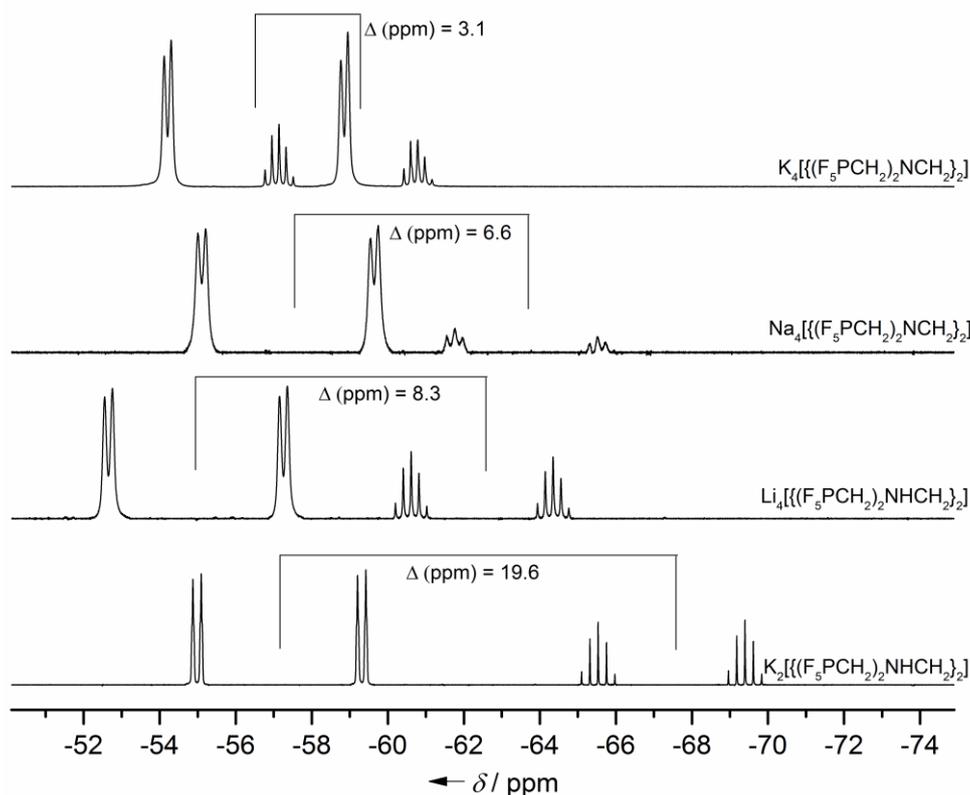


Abbildung 4.5.3 Vergleich der ^{19}F -NMR-Spektren der $\text{M}_4\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2]_2\}$ ($\text{M} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$) mit $\text{K}_2\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2]_2\}$ (188.12 MHz).

Nach der Betrachtung der ^{19}F -NMR-Spektren wird nun näher auf die ^{31}P -NMR-Spektren eingegangen. Allgemein wird in den ^{31}P -NMR-Spektren das Signal des Phosphorkerns der PF_5 -Gruppe, für die beschriebenen Phosphat-Anionen, im Bereich von -128.5 ppm bis -141.0 ppm beobachtet. Abbildung 4.5.4 zeigt die ^{31}P -, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektren von $[\text{Me}_3\text{NH}]_2\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2]_2\}$, in denen das ^{31}P -NMR-Signal bei -141.1 ppm zu beobachten ist. Am stärksten zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben sind die Signale der deprotonierten Anionen $\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2]_2\}^{4-}$ und $[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_3\text{N}]^{3-}$ bei -128.5 ppm. Auch das ^{31}P -NMR-Signal der literaturbekannten Verbindung $[\text{Me}_3\text{PCH}_2\text{NMe}_2][(\text{F}_5\text{PCH}_2\text{NMe}_2)^-]$ liegt mit -130.6 ppm in diesem Bereich.^[115] Alle weiteren Signale der Anionen mit einem quarternisierten Stickstoffatom sind ca. 10 ppm zu tieferen Resonanzfrequenzen verschoben. Alle $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale der Phosphat-Anionen weisen eine Quintett-von-Dublett-Struktur auf, welche sich aus den Kopplungen zu den Fluorkernen F_a und F_b ergeben. Die Kopplung zum Fluorkern F_b liegt zwischen 800–900 Hz und ist etwa 100 Hz größer als die Kopplung zum Fluorkern F_a mit etwa 700 Hz. Wie schon bei der chemischen Verschiebung zu beobachten, hat die Deprotonierung des Stickstoffatoms ebenfalls einen großen Einfluss auf die Kopplungskonstanten. Sowohl die protonierten als auch die alkylierten Phosphat-Anionen haben alle ähnliche Kopplungskonstanten zu den Fluoratomen F_a und F_b . Durch die Deprotonierung erhöht sich die $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b)$ -Kopplungskonstante um 50 Hz und verringert sich die $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a)$ -Kopplungskonstante um 30–40 Hz. Die Signale der

Kerne der Phosphoratome zeigen im ^{31}P -NMR-Spektrum neben den großen Kopplungen zu den Fluoratomen weitere Kopplungen zu den Wasserstoffkernen der verbrückenden CH_2 -Gruppe und soweit vorhanden zu dem des protonierten Stickstoffatoms. Im abgebildeten Spektrum des $\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2]_2\}^{2-}$ -Anions, zeigt sich eine vermeintliche Quartett-Struktur (vergrößerter Ausschnitt in Abbildung 4.5.4). Diese Quartett-Struktur entsteht durch die Überlagerung der Kopplung zur CH_2 -Gruppe sowie der Kopplung zum Wasserstoffkern am Stickstoffatom, sodass eigentlich eine Dublett-von-Triplett-Struktur vorliegt. Die Kopplungskonstanten $^2J(^{31}\text{P}, ^1\text{H})$ und $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H})$ sind mit ca. 16 Hz ungefähr gleich groß.

Ähnliche Überlagerungen führen auch wie im Fall des $\text{F}_5\text{PCH}_2\text{NH}_3$ im ^{31}P -NMR-Spektrum dazu, dass eine eigentliche Quartett-von-Triplett-Aufspaltung als vermeintliches Sextett beobachtet wird. Bei den deprotonierten Anionen $\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2]_2\}^{4-}$ und $\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_3\text{N}]_3\}^{3-}$ sind die Signale der Phosphorkerne leicht verbreitert, sodass sich die Wasserstoffkopplung der CH_2 -Gruppe nur ansatzweise zeigt.

Eine besondere Aufspaltung der ^{31}P -NMR-Signals zeigt das $[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NH}_2]^-$ -Anion. Hierbei handelt es sich um ein Spektrum höherer Ordnung, in dem die Kopplungen $^4J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})$ -Kopplung mit 8 Hz sowie die $^5J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b)$ -Kopplung mit 2 Hz beobachtet werden.

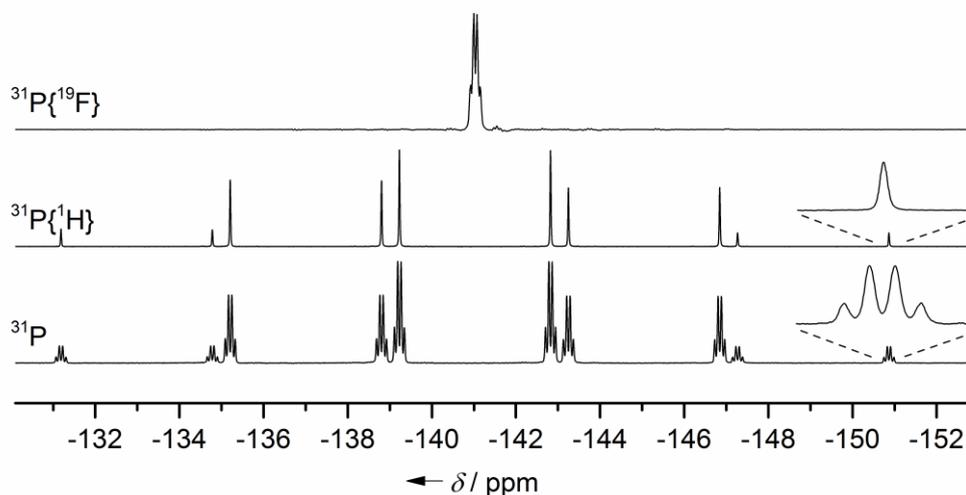


Abbildung 4.5.4 ^{31}P -, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektren von $[\text{Me}_3\text{NH}]_2\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2]_2\}$ mit einem vergrößerten Ausschnitt der vermeintlichen Quartett-Struktur.

Ausgewählte ^1H -, ^{13}C - und ^{15}N -NMR-spektroskopische Daten der diskutierten Pentafluorophosphate sind in Tabelle 4.5.3 zusammengestellt.

4 Oligo-Pentafluorophosphate

Tabelle 4.5.3 Ausgewählte ^1H -, ^{13}C - und ^{15}N -NMR-spektroskopische Daten einiger Pentafluorophosphate.

Anion	^1H			^{13}C		$^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$ $^2J(^{19}\text{F}_b, ^{13}\text{C})$	^{15}N
	NH	CH_2CH_2	PCH_2N	PCH_2N			
$\{(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\}_2^{2-}$ a)c)	6.43	3.60	3.26 bis 2.96	64.8	259	53	-331.4
$\{(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\}_2^{4-}$ a)d)	-	2.61	2.58	64.9	283	46	-344.2
$\{(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{R}_1)\text{CH}_2\}_2^{2-}$ a)c)	-	3.99	3.41 bis 3.07	72.1	263	54	-323.2
$\{(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{R}_2)\text{CH}_2\}_2^{2-}$ a)c)	-	3.00	3.22 bis 3.06	68.5	262	54	n.b.
$(\text{F}_5\text{PCH}_2)_3\text{NH}^{2-}$ b)c)	6.28	-	3.26	64.9	260	51	-329.6
$(\text{F}_5\text{PCH}_2)_3\text{N}^{3-}$ a)d)	-	-	2.53	67.9	285	45	n.b.
$(\text{F}_5\text{PCH}_2)_3\text{NCH}_3^{2-}$ a)c)	-	-	3.35	74.3	265	53	-323.6*
$(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NH}_2^-$ a)d)	7.48	-	3.01	56.2	264	53	-342.5
$\text{F}_5\text{PCH}_2\text{NH}_3$ a)d)	7.83	-	2.85	45.9	268	53	-353.9
$[\text{F}_5\text{PCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]^{-}$ [115]	-	-	2.40	66.5	278	48	n.a.

$\text{R}_1 = \text{CH}_3$, $\text{R}_2 = \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, a) K^+ -Salz, b) $[\text{Et}_4\text{N}]^+$ -Salz, c) in CD_3CN , d) in $\text{DMF}-d_7$, chemische Verschiebung in ppm, Kopplungskonstante J in Hz, *Daten aus [BMPL]-Salz.

Die Verschiebungen der verbrückenden Stickstoffatome aller Pentafluorophosphate wurden über ^{15}N , ^1H -HSQC- oder HMBC-Kopplungsexperimente bestimmt. Sie liegen im Bereich von -323.6 ppm bis -353.9 ppm. Mit steigender Protonanzahl am Stickstoffatom wird das Signal zu kleineren Resonanzfrequenzen verschoben.

In Abbildung 4.5.5 sind Ausschnitte aus den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -, und $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}, ^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von $[\text{Me}_3\text{NH}]_2\{(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\}_2$ und $\text{K}_2[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NH}]$ abgebildet. Die Signale des Kohlenstoffkerns der zwischen Phosphor und Stickstoff verbrückenden CH_2 -Gruppe werden für die Phosphat-Anionen im Bereich von 45.9 ppm bis 72.1 ppm beobachtet. Die abgebildeten Signale der Anionen $\{(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\}_2^{2-}$ und $(\text{F}_5\text{PCH}_2)_3\text{NH}^{2-}$ liegen bei 64.8 bzw. 64.9 ppm. Die Alkylierung des Stickstoffatoms in $(\text{F}_5\text{PCH}_2)_3\text{NCH}_3^{2-}$ und $\{(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\}_2^{2-}$ sorgt für eine Verschiebung des ^{13}C -NMR-Signals der CH_2 -Gruppe zu höheren Resonanzfrequenzen. Durch steigenden Wasserstoffanteil am Stickstoffatom verschiebt sich das Signal des Kohlenstoffkerns zu tieferen Resonanzfrequenzen. So liegt das Signal des $(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NH}_2^-$ -Anions mit zwei Wasserstoffatomen bei 56.2 ppm und das von $\text{F}_5\text{PCH}_2\text{NH}_3$ mit drei am Stickstoff gebundenen Wasserstoffatomen bei 45.9 ppm. Mit jedem Austausch eines F_5PCH_2 -Substituenten am Stickstoff gegen ein Wasserstoffatom wird das ^{13}C -NMR-Signal der CH_2 -Gruppen um jeweils ca. 10 ppm zu tieferen Resonanzfrequenzen verschoben. Das Signal des Kohlenstoffkerns zeigt unabhängig vom Anion und der Ladung im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-

Spektrum eine übergeordnete Dublett-von-Quintett-Aufspaltung. Das Dublett entsteht durch die Kopplung zum benachbarten Phosphoratom und liegt im Bereich von 250–285 Hz. Für das Quintett wird eine Kopplungskonstante zu den Fluoratomen F_b von 45–54 Hz beobachtet. Eine Kopplung zum Fluoratom F_a kann nicht aufgelöst werden. Weiter wird eine $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$ -Kopplung von ca. 6 Hz zu den Phosphoratomen der anderen Gruppen ermittelt. Für das $[(F_5PCH_2)_2NHCH_2]^{2-}$ -Anion ergibt sich somit eine weitere Dublett- und für das $[(F_5PCH_2)_3NH]^{2-}$ -Anion eine Triplet-Aufspaltung.

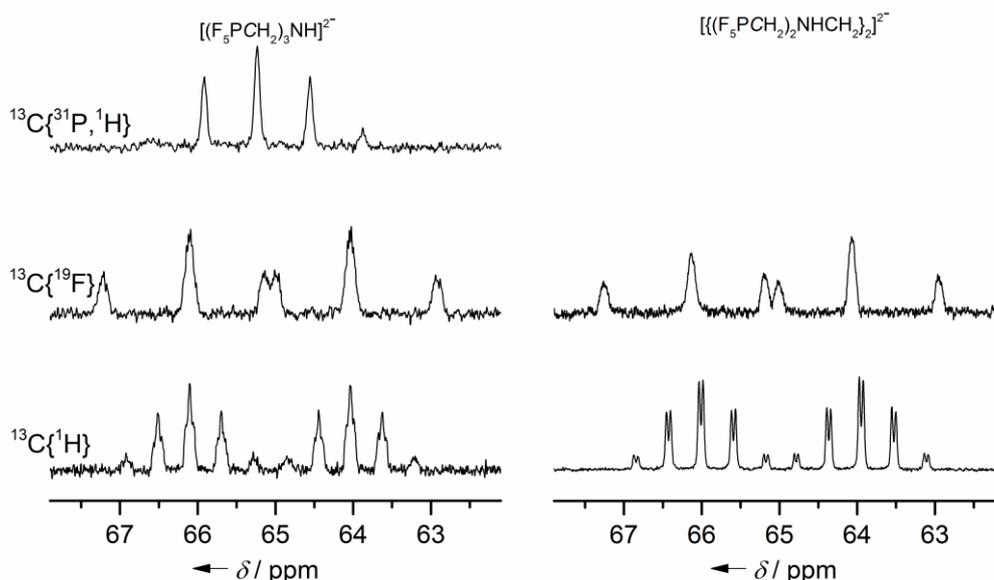


Abbildung 4.5.5 Ausschnitt aus den ^{13}C -, $^{13}C\{^{19}F\}$ - und $^{13}C\{^{31}P, ^1H\}$ -NMR-Spektren von $[Me_3NH]_2[(F_5PCH_2)_2NHCH_2]_2$ und $K_2[(F_5PCH_2)_2NH]$. Gezeigt ist das Signal der verbrückenden CH_2 -Gruppe.

In Abbildung 4.5.6 sind die 1H -NMR-Spektren der Kaliumsalze von $[(F_5PCH_2)_2NHCH_2]^{2-}$, $[(F_5PCH_2)_2NCH_2]^{4-}$ und $[(F_5PCH_2)_2N(CH_3)CH_2]^{2-}$ gezeigt. Das Signal des Wasserstoffatoms am Stickstoff im $[(F_5PCH_2)_2NHCH_2]^{2-}$ -Anion liegt bei 6.43 ppm. Bei den anderen protonierten Phosphat-Anionen liegt das Signal des Wasserstoffkerns (NH) für $[(F_5PCH_2)_2NH_2]^-$ bei 7.48 ppm und für $F_5PCH_2NH_3$ bei 7.83 ppm. Die Signale der Wasserstoffkerne an den verbrückenden CH_2 -Gruppen zeigen je nach untersuchtem Phosphat-Anion deutliche Unterschiede. Die einzelnen Kopplungen zu den Phosphor- und Fluoratomen können nicht aufgelöst werden. Für die deprotonierten Anionen $[(F_5PCH_2)_2NCH_2]^{4-}$ und $[(F_5PCH_2)_3N]^{3-}$ wird das Signal der Wasserstoffkerne der CH_2 -Gruppe als breites Multiplett bei ca. 2.5 ppm beobachtet. Die entsprechenden Signale der protonierten und methylierten Phosphat-Anionen liegen bei 3.0–3.3 ppm. Eine Besonderheit zeigen die Signale der CH_2 -Gruppen der Tetra-Pentafluorophosphate von $[(F_5PCH_2)_2NHCH_2]^{2-}$ und $[(F_5PCH_2)_2N(CH_3)CH_2]^{2-}$ mit den quarternisierten Stickstoffatomen. Hierbei zeigt die CH_2 -Gruppe zwei Multipletts, die sich auch bei hoch- und tieftemperatur-NMR-spektroskopischen Untersuchungen nicht verändern (Abbildung 4.5.6). Da die Kopplung zu anderen Kernen aufgrund der Veränderung der „Kopplungskonstante“

mit der Messfrequenz ausgeschlossen werden kann, liegt die Aufspaltung vermutlich an einer eingeschränkten Drehbarkeit der CH₂-Gruppe.

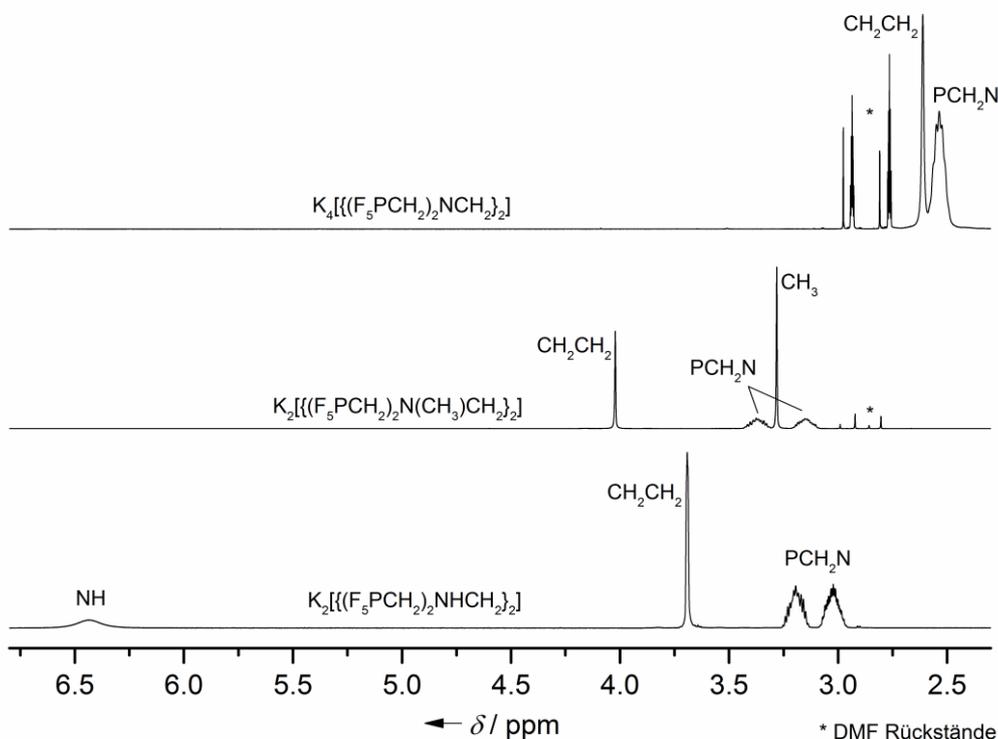


Abbildung 4.5.6 ¹H-NMR-Spektren von K₂[(F₅PCH₂)₂NHCH₂]₂ und K₂[(F₅PCH₂)₂N(CH₃)CH₂]₂ in CD₃CN und K₄[(F₅PCH₂)₂NCH₂]₂ in DMF-*d*₇.

Abbildung 4.5.7 zeigt das ¹H-NMR-Spektrum von [H₃CC(OH)NH₂]₂[(F₅PCH₂)₂NHCH₂]₂. Die Signale des protonierten Acetamids werden bei 11.85 ppm, für das Signal der OH-Gruppe sowie bei 8.53 ppm für das der NH₂-Gruppe beobachtet. Die Methyl-Gruppe des Kations liegt bei 2.36 ppm. Zu den in der Literatur bekannten Salzen mit protoniertem Acetamid [H₃CC(OH)NH₂][MF₆] (M = As, Sb) wurden im ¹H-NMR-Spektrum die Signale des Kations im gleichen Bereich beobachtet.^[129]

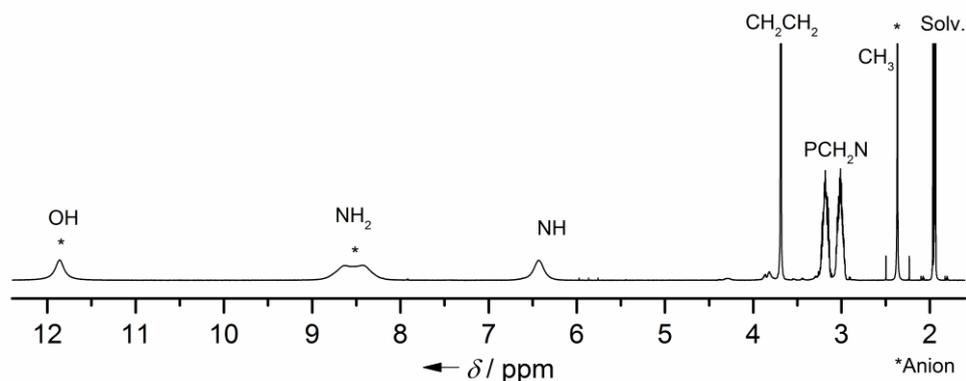


Abbildung 4.5.7 ¹H-NMR-Spektrum von [H₃CC(OH)NH₂]₂[(F₅PCH₂)₂NHCH₂]₂ in CD₃CN.

4.6 Thermische Eigenschaften

Die thermischen Eigenschaften von Salzen mit Pentafluorophosphat-Anionen wurden mittels Differenz-Thermoanalyse mit gekoppelter Thermogravimetrie (DTA/TG) untersucht. Die erhaltenen Messergebnisse sind in Tabelle 4.6.1 zusammengestellt.

Tabelle 4.6.1 Zersetzungstemperaturen sowie Schmelzpunkte ausgesuchter Pentafluorophosphate.

Anion	Kation	Smp. °C	Zers. °C
[{(F ₅ PCH ₂) ₂ NHCH ₂] ₂] ²⁻	[Me ₃ NH] ⁺	120	200
	[Et ₄ N] ⁺	120	210
	[H ₃ CC(OH)NH ₂] ⁺	–	150
	Na ⁺	–	200
	K ⁺	–	200
[{(F ₅ PCH ₂) ₂ NCH ₂] ₂] ⁴⁻	K ⁺	–	220
[{(F ₅ PCH ₂) ₂ N(CH ₃)CH ₂] ₂] ²⁻	K ⁺	–	300
	[BMPL] ⁺	200	270
	[Et ₃ MeN] ⁺	–	270
[(F ₅ PCH ₂) ₃ NH] ²⁻	[Et ₄ N] ⁺	110	210
	Na ⁺	–	240
	K ⁺	–	240
[(F ₅ PCH ₂) ₃ N] ³⁻	K ⁺	–	260
[(F ₅ PCH ₂) ₃ NCH ₃] ²⁻	[Et ₄ N] ⁺	–	340
[(F ₅ PCH ₂) ₂ NH ₂] ⁻	K ⁺	–	150
F ₅ PCH ₂ NH ₃	–	–	120

Heizrate: 10 K/min

Die gemessenen Werte zeigen, dass die thermische Stabilität der Salze hauptsächlich vom Anion abhängig ist. Das gleiche Anion weist mit unterschiedlichen Kationen oft eine ähnliche Zersetzungstemperatur auf. So zeigt das [{(F₅PCH₂)₂NHCH₂]₂]²⁻-Anion sowohl mit Alkalimetall-Kationen (Na⁺, K⁺) als auch mit organischen Kationen ([Et₄N]⁺, [Me₃NH]⁺) eine Zersetzungstemperatur zwischen 200–210 °C auf. Eine Ausnahme bildet hier das Salz mit dem protonierten Acetamid [H₃CC(OH)NH₂]⁺, welches sich bereits ab 150 °C zersetzt. Allerdings ist dieser Zersetzungspunkt deutlich höher als von [H₃CC(OH)NH₂][MF₆] (M = As, Sb), welche sich bereits unterhalb von –40 °C zersetzen.^[128] Werden ausschließlich die Kalium-Salze der einzelnen Anionen betrachtet, wird deutlich, dass die thermische Stabilität

bei den Anionen mit einer N-H-Funktion am niedrigsten sind. Auch der Austausch einer Phosphat-Gruppe durch ein Wasserstoffatom am Stickstoff scheint zu einer Destabilisierung des Systems beizutragen. So sinkt der Zersetzungspunkt von $K_2[(F_5PCH_2)_3NH]$ bei 240 °C zu $K[(F_5PCH_2)_2NH_2]$ bei 150 °C bis zum $F_5PCH_2NH_3$ bei 120 °C. So lässt sich hierbei feststellen, dass je mehr F_5PCH_2 -Substituenten am zentralen Stickstoff koordinieren, desto stabiler sind die Salze gegen thermische Einflüsse. Auch beim Vergleich der Tri-Phosphate gegen die Tera-Phosphate wird deutlich, dass die Tri-Phosphate, egal ob am Stickstoffatom protoniert, deprotoniert oder methyliert, jeweils um 20–40 °C stabiler sind als die Tetra-Phosphate.

Die Deprotonierung des Stickstoffatoms sorgt sowohl bei der Tri- als auch bei der Tetra-Phosphonsäure $K_3[(F_5PCH_2)_3N]$ und $K_4\{(F_5PCH_2)_2NCH_2\}_2$ für eine Erhöhung der Zersetzungstemperatur um 20 °C im Vergleich zu $K_2[(F_5PCH_2)_3NH]$ und $K_2\{(F_5PCH_2)_2NHCH_2\}_2$. Die Substitution des Wasserstoffatoms am Stickstoff durch eine Methyl-Gruppe führt zu noch drastischeren Erhöhungen der thermischen Stabilität der Salze. Das protonierte $K_2\{(F_5PCH_2)_2NHCH_2\}_2$ zersetzt sich ab 200 °C. Durch die Methylierung steigt die Stabilität um 100 °C auf 300 °C für $K_2\{(F_5PCH_2)_2N(CH_3)CH_2\}_2$. Auch bei den Tri-Phosphaten steigt durch die Methylierung die Zersetzungstemperatur der Salze im Durchschnitt um 100 °C.

Neben den Auswirkungen der unterschiedlichen Substitutionsmuster am Stickstoff auf die thermische Zersetzung haben diese auch Einfluss auf den Schmelzpunkt der Verbindungen. Allgemein wird bei den Alkalimetallsalzen der Phosphat-Anionen kein Schmelzpunkt beobachtet. Die Salze mit organischen Kationen haben oft einen Schmelzpunkt, welcher unterhalb der Zersetzungstemperatur liegt. Dieser liegt bei den protonierten Salzen $[Et_4N]_2\{(F_5PCH_2)_2NHCH_2\}_2$ und $[Et_4N]_2[(F_5PCH_2)_3NH]$ bei 120 bzw. 110 °C. Die methylierten Verbindungen zeigen meistens überhaupt keinen Schmelzpunkt. Nur bei $[BMPL]_2\{(F_5PCH_2)_2N(CH_3)CH_2\}_2$ wird ein Schmelzpunkt von 200 °C gefunden. Die Methylierung sorgt sowohl für eine Erhöhung der Zersetzungstemperatur als auch des Schmelzpunktes der einzelnen untersuchten Salze.

In Abbildung 4.6.1 ist die Abbildung der DTA/TG-Messung von $Na_2\{(F_5PCH_2)_2NHCH_2\}_2 \cdot 2 CH_3CN$ gezeigt.

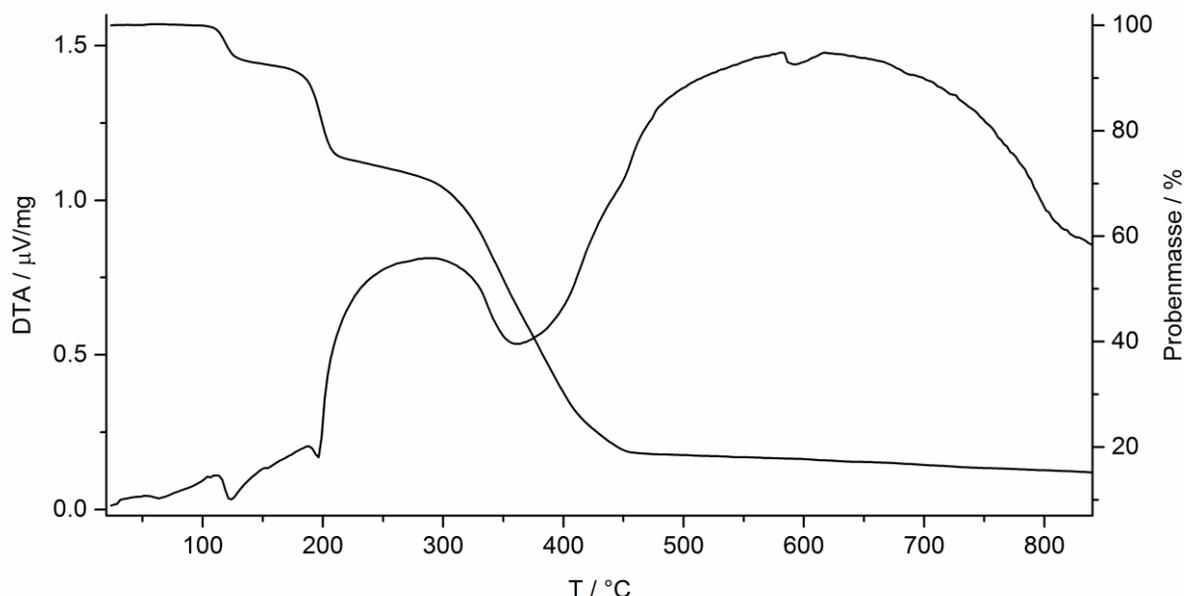


Abbildung 4.6.1 DTA/TG-Kurven von $\text{Na}_2\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2]_2\}$.

$\text{Na}_2\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2]_2\}$ wurde aufgrund der Aufarbeitung mit zwei Molekülen Acetonitril pro Formeleinheit isoliert. Bei 120 °C erfolgt der erste Massenverlust der, auf den Verlust der Acetonitril-Moleküle zurückzuführen ist. Der zweite Massenverlust bei 200 °C von 17% passt exakt zum Verlust einer PF_5 -Gruppe. Dieser Massenverlust von einer PF_5 -Gruppe ist bei allen aufgenommenen DTA/TG-Kurven der Pentafluorophosphat-Salze zu beobachten. Darauf folgt ein schleppender Massenverlust über mehr als 100 °C bis zu einer Restmasse von ca. 18%.

4.7 Hydrolysestabilität der Pentafluorophosphat-Salze

Eine interessante Eigenschaft neuer Leitsalze für elektrochemische Anwendungen ist die Stabilität der Salze gegenüber Wasser. Wie bereits erwähnt, reagiert das bislang am meisten verwendete Leitsalz $\text{Li}[\text{PF}_6]$ mit Wasser zu Flusssäure. Da nicht alle Lithium-Salze der synthetisierten Pentafluorophosphat-Anionen hergestellt werden konnten, wurden die Kalium-Salze eingesetzt, um die Hydrolysestabilität der einzelnen Anionen zu untersuchen. Durch ^{19}F -NMR-spektroskopische Untersuchungen wurde die Hydrolyse der Kaliumsalze der Tetra-Phosphate $\text{K}_2\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2]_2\}$, $\text{K}_4\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2]_2\}$ und $\text{K}_2\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_2\}$ beobachtet. In Tabelle 4.7.1 sind die Zeiten für das erste Auftreten von Hydrolyse-Produkten in den ^{19}F -NMR-Spektren angegeben.

4 Oligo-Pentafluorophosphate

Tabelle 4.7.1 Empfindlichkeit der Kalium-Pentafluorophosphate gegenüber Wasser.

Salz	Lösemittel	Wassergehalt % / pH-Wert	Erste Hydrolyse
$K_2\{(F_5PCH_2)_2NHCH_2\}_2$	CH_3CN / H_2O	10% / 7	14 h
	H_2O	100% / 7	20 min
$K_4\{(F_5PCH_2)_2NCH_2\}_2$	DMF / H_2O	10% / 7	1 min
$K_2\{(F_5PCH_2)_2N(CH_3)CH_2\}_2$	CH_3CN / H_2O	10% / 7	stabil
	H_2O	100% / 7	24 h
	H_2O	100% / 4	1 min
	H_2O	100% / 10	168 h

Das deprotonierte $K_4\{(F_5PCH_2)_2NCH_2\}_2$ wird bereits bei geringsten Mengen Feuchtigkeit wieder an der Stickstoffposition protoniert. Das daraus entstehende $K_2\{(F_5PCH_2)_2NHCH_2\}_2$ hydrolysiert dann wie in der Tabelle 4.7.1 angegeben, je nach H_2O -Gehalt innerhalb von 20 min. $K_2\{(F_5PCH_2)_2NHCH_2\}_2$ ist in Wasser mehrere Minuten stabil. Durch diese kurzzeitige Stabilität sind zum Beispiel Metathesereaktionen mit organischen Kationen in Wasser möglich. Die Stabilität gegenüber Wasser steigt bei den am Stickstoffatom alkylierten Verbindungen deutlich. $K_2\{(F_5PCH_2)_2N(CH_3)CH_2\}_2$ zeigt sowohl in reinem Wasser als auch bei Zugabe von KOH kaum Zersetzung. Diese Stabilität wird wie bei der beschriebenen Synthese von $K_2\{(F_5PCH_2)_2N(CH_3)CH_2\}_2$ ausgenutzt, um Verunreinigungen durch nicht methyliertes $K_2\{(F_5PCH_2)_2NHCH_2\}_2$ zu zersetzen.

Allgemein führt die Hydrolyse der Pentafluorophosphate zur Bildung der entsprechenden Phosphonsäure sowie von Fluorwasserstoff, aber auch zur Zersetzung in mehrere bislang unbekannte Verbindungen. Im ^{31}P -NMR-Spektrum werden nach der Hydrolyse bis zu 10 Signale im Bereich von 0–25 ppm beobachtet, die alle eine Triplettaufspaltung zu zwei Wasserstoffatomen aufweisen. Beispielhaft zeigt die erneute Umsetzung des hydrolysierten $K_2\{(F_5PCH_2)_2NHCH_2\}_2$ mit wasserfreiem Fluorwasserstoff, dass trotz Hydrolyse das $K_2\{(F_5PCH_2)_2NHCH_2\}_2$ wieder zurückgewonnen werden kann. Neben dem wieder gebildeten $\{(F_5PCH_2)_2NHCH_2\}_2^{2-}$ -Anion wird auch das $[PF_6]^-$ -Anions zu ca. 10% gefunden.

4.8 Kristallstrukturanalyse

Von einigen Salzen der Pentafluorophosphate wurden zur Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten. Einzelheiten zu den Messungen sind in Kapitel 7 (Daten der Kristallstrukturanalysen) zusammengefasst. In Tabelle 4.8.1 sind ausgewählte

Bindungslängen und Winkel von unterschiedlichen Salzen der Anionen $[\{(F_5PCH_2)_2NHCH_2\}_2]^{2-}$, $[\{(F_5PCH_2)_2N(CH_3)CH_2\}_2]^{2-}$, $[\{(F_5PCH_2)_2N(CH_2CHCH_2)CH_2\}_2]^{2-}$ und $[(F_5PCH_2)_3NH]^{2-}$ gegenübergestellt. Abbildung 4.8.1 zeigt die Oligo-Phosphat-Anionen im Festkörper.

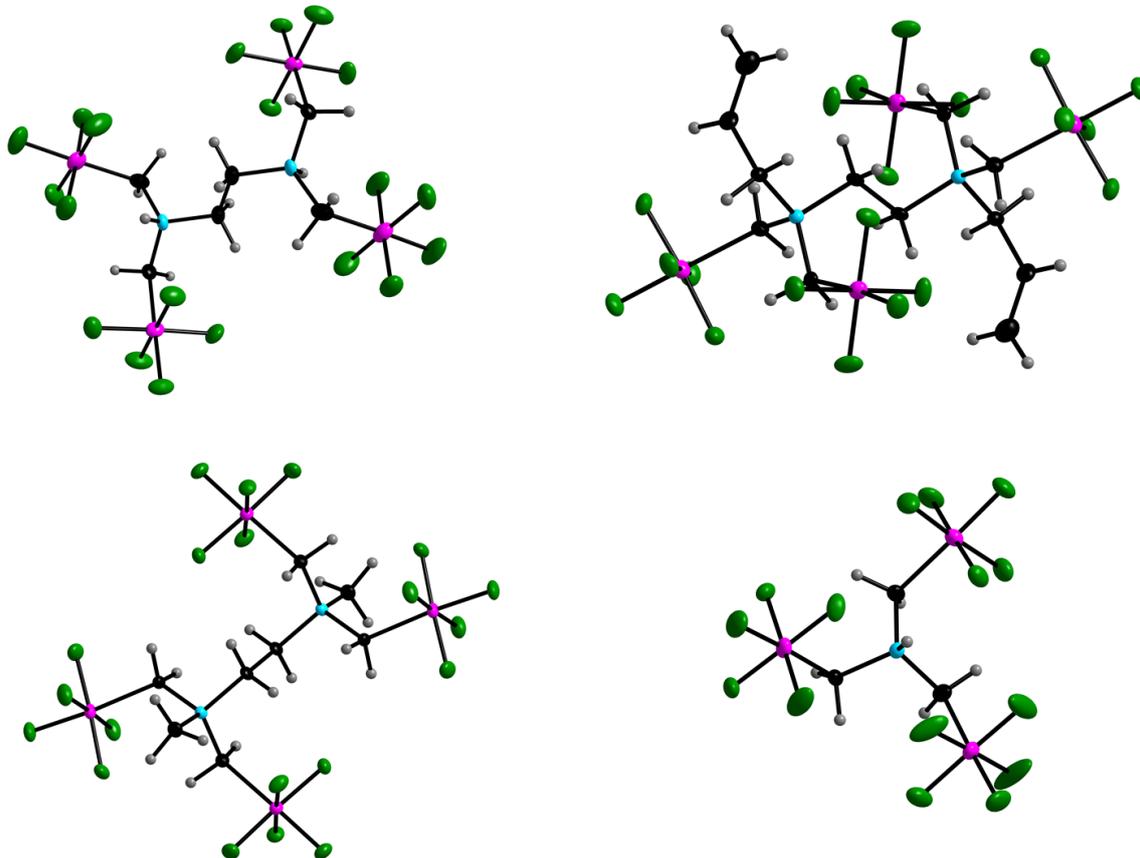


Abbildung 4.8.1 Das $[\{(F_5PCH_2)_2NHCH_2\}_2]^{2-}$ -Anion (oben links), $[\{(F_5PCH_2)_2N(CH_2CHCH_2)CH_2\}_2]^{2-}$ -Anion (oben rechts), $[\{(F_5PCH_2)_2N(CH_3)CH_2\}_2]^{2-}$ -Anion (unten links) sowie $[(F_5PCH_2)_3NH]^{2-}$ -Anion (unten rechts) im Festkörper (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit, H-Atome sind mit willkürlichen Radien gezeigt).

Im Unterschied zum Tri-Phosphat $[Me_3NH]_2[(F_5PCH_2)_3N]$ kristallisieren die Tetra-Phosphate mit einer halben Formeleinheit in der Elementarzelle. Die zweite Hälfte der Anionen ist symmetriegeneriert.

Die Phosphoratome sind von 5 Fluoratomen und einer CH_2 -Gruppe koordiniert und weisen wie erwartet eine oktaedrische Struktur auf. Die zum Kohlenstoffatom *cis*-ständigen Fluoratome F_b sind im Durchschnitt $1-3^\circ$ hin zum *trans*-ständigen Fluoratom F_a geneigt. Die vier Winkel F_a-P-F_b an einer PF_5 -Gruppe zeigen untereinander eine Abweichung von bis zu 1° auf. Diese leichte Verzerrung des Oktaeders wird auch bei anderen Pentafluorophosphat-Anionen wie dem kristallographisch charakterisierten $[HPF_5]^{-[133]}$ und dem mit theoretischen Methoden untersuchten $[CH_3PF_5]^{-[134]}$ beobachtet. Die bestimmten P-F-Bindungslängen der Oligo-Phosphat-Anionen liegen zwischen 1.59 \AA und 1.65 \AA . Verglichen mit dem $[PF_6]^-$ -

Anion^[135] mit einer P–F-Bindungslänge von 1.603(1) Å führt die Substitution eines Fluoratoms durch ein Kohlenstoffatom zu einer geringfügigen Schwächung der P–F-Bindung. Für das $[\text{CH}_3\text{PF}_5]^-$ -Anion wurde hierbei ein Unterschied für die zum Kohlenstoffatom *cis*- und *trans*-ständigen Fluoratome beobachtet. Die P–F-Bindungslänge des *trans*-ständigen Fluoratoms wurde hierbei weniger stark abgeschwächt. Über den Ligandeneinfluss an monosubstituierten oktaedrischen Komplexen wurde bereits mehrfach berichtet.^[136-137] Im Fall eines Zentralatoms in seiner höchsten Oxidationsstufe und einem großen Elektronegativitätsunterschied der Liganden kommt es zu einem *cis*-Effekt. Dabei sollten die Bindungen der *cis*-ständigen Fluoratome F_b stärker abgeschwächt werden als die des *trans*-ständigen Fluoratoms. Der Unterschied der P–F-Bindungslänge im $[\text{CH}_3\text{PF}_5]^-$ -Anion liegt bei 1.7 pm. Bei den hier gezeigten Oligo-Phosphat-Anionen ist dieser Effekt etwas schlechter zu beobachten. Das liegt zum einen an größeren Unterschieden zwischen den PF_5 -Gruppen innerhalb eines Anions sowie Schwankungen zwischen den P– F_b -Bindungslängen innerhalb einer PF_5 -Gruppe. $[\text{Me}_3\text{NH}]_2[\{(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\}_2]$ zeigt zum Beispiel Unterschiede von bis zu 3 pm in den Bindungslängen der vier P– F_b -Bindungen einer PF_5 -Gruppen. Beim Vergleich der Bindungslängen der *trans*-ständigen Fluoratome mit 1.606(1) Å und 1.618(1) Å mit den durchschnittlichen Bindungslängen der *cis*-ständigen Fluoratome von 1.623(1) Å und 1.628(1) Å im $[\text{Me}_3\text{NH}]_2[\{(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\}_2]$ wird ebenfalls ein *cis*-Effekt beobachtet. Die Bindungen der *cis*-ständigen Fluoratome sind im Durchschnitt etwas schwächer.

Für das $[\{(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\}_2]^{2-}$ -Anion wurden für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle mit unterschiedlichen Kationen erhalten. Diese Salze kristallisieren im orthorhombischen Kristallsystem. $[\text{Me}_3\text{NH}]_2[\{(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\}_2]$, das in der Raumgruppe *Pccn* und $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\{(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\}_2]$, das in der Raumgruppe *Pbca* kristallisiert, wurden durch Diffusion von Dichlormethan in eine Lösung des entsprechenden Salzes in Acetonitril erhalten. Die Einkristalle von $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]_2[\{(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\}_2]$ mit der Raumgruppe *P2₁2₁2* wurden direkt aus der wasserfreien Fluorwasserstoff-Lösung gewonnen. Abbildung 4.8.2 zeigt die unterschiedlichen Salze des $[\{(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\}_2]^{2-}$ -Anions im Festkörper.

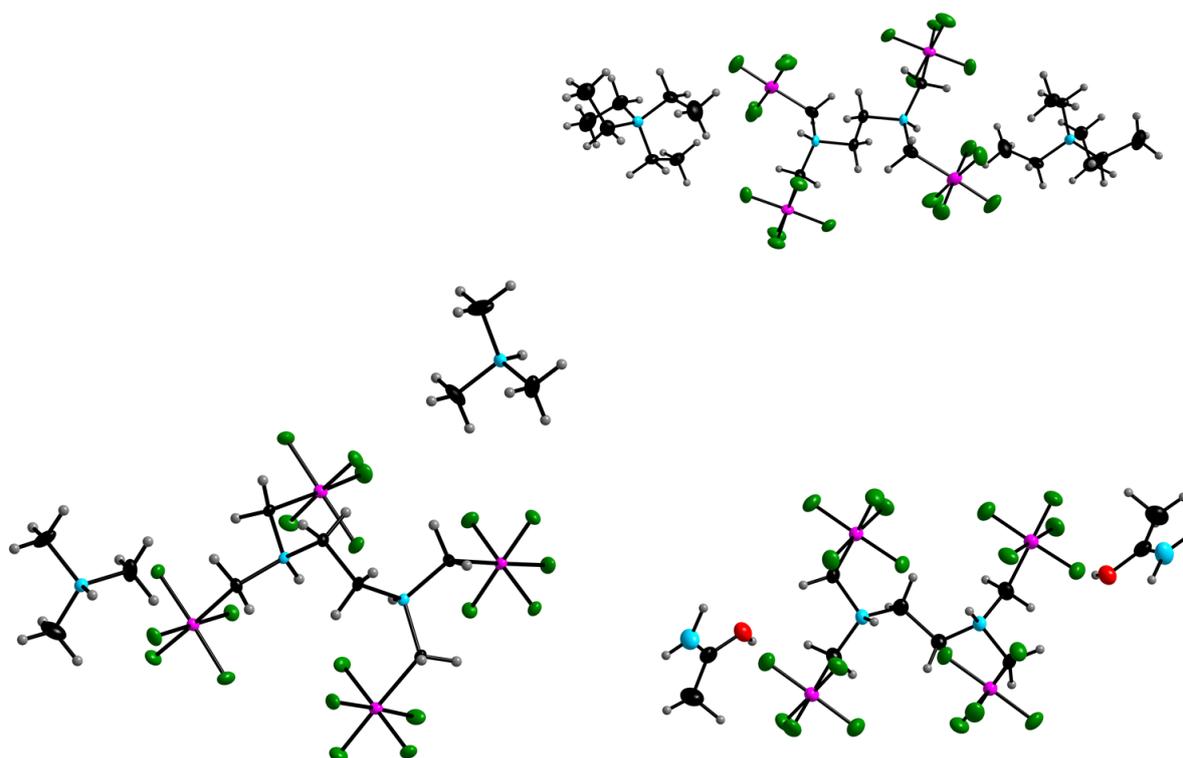


Abbildung 4.8.2 Struktur des $[\text{Me}_3\text{NH}]_2[\{(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\}_2]$ (links), $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\{(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\}_2]$ (rechts oben) und $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]_2[\{(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\}_2]$ (rechts unten) im Festkörper (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit, H-Atome sind mit willkürlichen Radien gezeigt).

Das $\{(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\}_2^{2-}$ -Anion zeigt in den unterschiedlichen Salzen keine signifikanten Änderungen der Bindungslängen und Winkel. Der wesentliche Unterschied betrifft die räumliche Ausrichtung der PF_5 -Gruppen. In Abbildung 4.8.3 sind die Seitenansichten der Anionen mit den $[\text{Me}_3\text{NH}]^+$ - und $[\text{Et}_4\text{N}]^+$ -Kationen gezeigt. Im $[\text{Et}_4\text{N}]^+$ -Salz zeigt das verbrückende Kohlenstoff-Rückgrat eine Zickzackstruktur und ist nahezu planar. Der N-C-C-Winkel beträgt $109.5(4)^\circ$. Im $[\text{Me}_3\text{NH}]^+$ -Salz liegt hingegen eine gekrümmte Struktur vor. Die vier PF_5 -Gruppen weisen räumlich in eine Richtung. Das Kohlenstoff-Rückgrat zeigt hier eine deutlich stärkere Abwinkelung von $114.0(1)^\circ$.

Im Vergleich zum $[\text{Me}_3\text{NH}]^+$ - und $[\text{Et}_4\text{N}]^+$ -Kation zeigt das $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+$ -Kation eine deutliche Koordination in Richtung der PF_5 -Gruppen. Der Abstand des am Sauerstoff koordinierten Protons zum nächstgelegenen Fluoratom liegt mit $1.73(5) \text{ \AA}$ deutlich unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radien mit 2.57 \AA . Hierbei handelt es sich deutlich um eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Anion und dem Kation. Auch die angrenzende P-F-Bindung ist leicht geweitet. Sie ist um 0.02 \AA länger als die durchschnittliche Bindungslänge der anderen P-F-Bindungen.

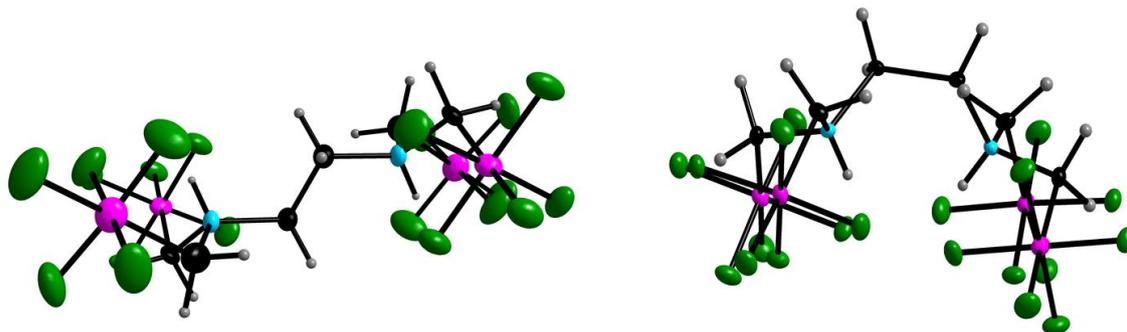


Abbildung 4.8.3 Seitliche Ansicht des $[(F_5PCH_2)_2NHCH_2]^{2-}$ -Anions im $[Et_4N]^+$ -Salz (links) und im $[Me_3NH]^+$ -Salz (rechts) im Festkörper (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit, H-Atome sind mit willkürlichen Radien gezeigt).

Die Alkylierung des Stickstoffatoms sorgt für einige deutliche Änderungen in der Festkörperstruktur. Im Gegensatz zu den Salzen des $[(F_5PCH_2)_2NHCH_2]^{2-}$ -Anions, welche im orthorhombischen Kristallsystem kristallisieren, liegen die Salze der Anionen mit Methyl- und Allyl-Gruppen ($[BMPL]_2[(F_5PCH_2)_2N(CH_3)CH_2]_2$, $[Me_3NCH_2OMe]_2[(F_5PCH_2)_2N(CH_3)CH_2]_2$ und $[Et_4N]_2[(F_5PCH_2)_2N(CH_2CHCH_2)CH_2]_2$) im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P2_1/c$ vor. Neben der veränderten Raumgruppe werden bei den Anionen leicht veränderte Bindungslängen und Winkel beobachtet. Wie zu erwarten, liegen vor allem die Winkel am Stickstoffatom mit $107\text{--}108^\circ$ deutlich näher am idealen Tetraederwinkel von 109.47° . Besonders deutlich ist ebenfalls, dass der N-C-P-Winkel bei den alkylierten Anionen mit durchschnittlich 123° deutlich größer ist als im $[(F_5PCH_2)_2NHCH_2]^{2-}$ -Anion mit $114\text{--}116^\circ$. Zudem kippt das *trans*-ständige Fluoratom etwas mehr aus der linearen Achse für einen ideal oktaedrischen Aufbau. Der C-P-F_{trans}-Winkel ist mit durchschnittlich 174.5° um ca. 3° kleiner als im $[(F_5PCH_2)_2NHCH_2]^{2-}$ -Anion.

Bei den Anionen mit drei PF₅-Gruppen war es möglich vom $[Me_3NH]_2[(F_5PCH_2)_3NH]$ Salz zur Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu erhalten. Das $[Me_3NH]_2[(F_5PCH_2)_3NH]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit einem zusätzlichen $[Me_3NH]Cl$ Molekül aus der Reaktionslösung. In Abbildung 4.8.4 ist die Struktur von $[Me_3NH]_2[(F_5PCH_2)_3NH]$ im Festkörper gezeigt.

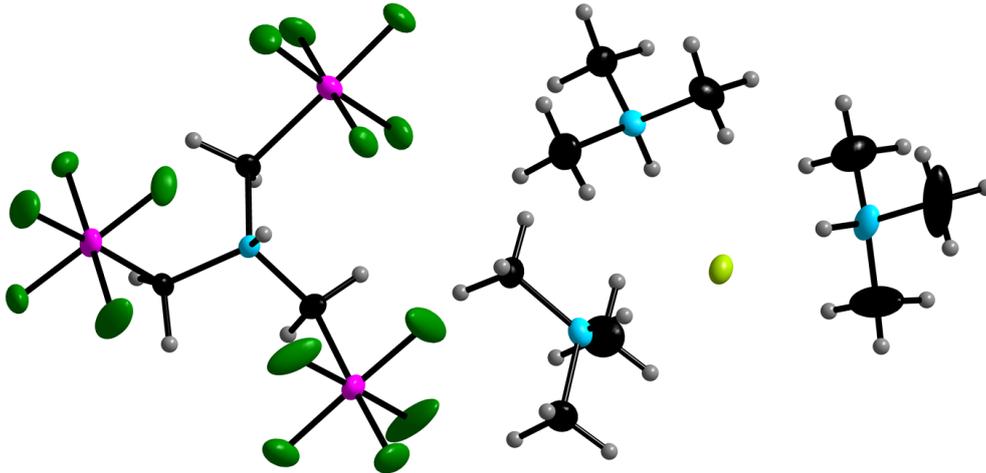


Abbildung 4.8.4 Struktur von $[\text{Me}_3\text{NH}]_2[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_3\text{NH}]$ im Festkörper (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit, H-Atome sind mit willkürlichen Radien gezeigt).

Das Chlorid-Anion ist von drei $[\text{Me}_3\text{NH}]^+$ -Kationen umgeben. Die am Stickstoffatom gebundenen Wasserstoffatome bilden dabei Wasserstoffbrückenbindungen in Richtung des Zentralen Chlorid-Anions aus. Der durchschnittliche N–Cl-Abstand ist mit 3.1 Å kleiner als die Summe der von-der-Waals-Radien. Die aus den drei $[\text{Me}_3\text{NH}]^+$ -Kationen und dem Cl^- -Anion gebildete „trigonal-planare“-Struktur nimmt spiegelbildlich denselben Platz wie das $[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_3\text{NH}]^{2-}$ -Anion ein. Die gemessenen Bindungslängen und Winkel im Phosphat-Anion liegen alle im Bereich des $[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2]_2^{2-}$ -Anions und zeigen keine signifikanten Abweichungen.

Die Kristallisation weiterer Salze von Anionen mit drei PF_5 -Gruppen war bislang nicht erfolgreich, da trotz unterschiedlicher Kristallisationstechniken keine zur Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle erhalten wurden.

Tabelle 4.8.1 Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) der Oligo-Phosphat-Anionen.

Anion:	[[F ₅ PCH ₂) ₂ NHCH ₂) ₂] ²⁻		[[F ₅ PCH ₂) ₂ N(CH ₃)CH ₂) ₂] ²⁻		[[F ₅ PCH ₂) ₂ N(Allyl)CH ₂) ₂] ²⁻		[(F ₅ PCH ₂) ₃ NH] ²⁻	
Kation:	[Me ₃ NH] ⁺	[Et ₄ N] ⁺	[H ₃ CC(OH)NH ₂] ⁺	[BMPL] ⁺	[Me ₃ NCH ₂ OMe] ⁺	[Et ₄ N] ⁺	[Et ₄ N] ⁺	[Me ₃ NH] ⁺
N-H	0.812(16)	0.86(4)	0.84(4)	-	-	-	-	0.87(3)
N-CP	1.505(2)	1.506(8)	1.508(4)	1.521(2)	1.516(5)	1.526(8)	1.526(8)	1.507(3)
	1.511(2)	1.540(5)	1.509(4)	1.526(2)	1.515(5)	1.518(8)	1.518(8)	1.507(3)
N-C	1.518(2)	1.488(5)	1.498(4)	1.5277(2)	1.518(4)	1.518(8)	1.518(8)	-
	1.509(2)	1.505(5)	1.517(6)	1.516(2) (Me)	1.502(Me)	1.539(8) (Vinyl)	1.515(12)	-
C-C	1.509(2)	1.505(5)	1.517(6)	1.526(3)	1.520(7)	1.486(9) (Vinyl)	1.486(9) (Vinyl)	-
	1.869(1)	1.843(4)	1.854(3)	1.879(2)	1.862(5)	1.883(6)	1.883(6)	1.861(2)
C-P	1.870(1)	1.820(5)	1.854(3)	1.888(1)	1.868(4)	1.866(7)	1.866(7)	1.861(2)
	1.608(1) bis	1.604(2) bis	1.596(2) bis	1.612(1) bis	1.601(3) bis	1.595(4) bis	1.595(4) bis	1.590(2) bis
P-F	1.648(1)	1.632(2)	1.649(2)	1.627(1)	1.621(3)	1.621(4)	1.621(4)	1.631(2)
	114.68(8)	114.6(3)	115.5(2)	123.17(9)	123.8(3)	123.2(7)	123.2(7)	116.31(16)
N-C-P	116.99(8)	116.1(3)	115.7(2)	123.32(9)	123.5(3)	123.9(4)	123.9(4)	116.44(16)
	114.03(10)	109.5(4)	112.1(3)	113.63(14)	113.0(4)	113.0(6)	113.0(6)	116.37(17)
PC-N-CP	113.25(10)	111.7(3)	111.7(2)	108.89(10)	108.6(3)	107.5(5)	107.5(5)	110.86(18)
	177.40(5)	177.98(18)	178.48(14)	174.41(6)	173.9(2)	176.6(3)	176.6(3)	111.24(18)
C-P-F _{trans}	178.27(5)	178.19(19)	178.69(14)	175.21(6)	175.6(2)	174.7(3)	174.7(3)	111.62(18)
								177.21(11)
								177.48(11)
								177.74(11)

Standardabweichung in Klammern, Die Beschreibung der Kationen wurde übersichtshalber weggelassen.

4.9 Elektrochemische Untersuchungen der Oligo-Pentafluorophosphate

Für elektrochemische Anwendungen der Oligo-Pentafluorophosphate sind sowohl die Salze mit Lithium-Kationen,^[138-139] aber auch Salze mit organischen Kationen von Interesse. Die Synthese von reinem stabilen Lithium-Salzen gelang im Fall von $\text{Li}_2\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2]_2\}$ und $\text{Li}_2\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_2\}$. Die Lithium-Salze der drei- oder vierfach negativ geladenen Anionen sind nicht stabil (Kapitel 4.2.3). Das stabile $\text{Li}_2\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2]_2\}$ ist aufgrund seiner N-H-Funktion kein geeignetes Salz für elektrochemische Anwendungen. Eine weitere Schwierigkeit liegt in der Löslichkeit von $\text{Li}_2\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_2\}$. In den üblichen Lösemitteln für Leitsalze wie Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, und Propylencarbonat konnte keine ausreichende Löslichkeit beobachtet werden. Mit γ -Butyrolacton wurde eine Lösung von $\text{Li}_2\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_2\}$ mit einer Konzentration von $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ hergestellt. Neben dem Lithium- wurde auch das [BMPL]-Salz auf seine Leitfähigkeit hin untersucht. Die Werte der Leitfähigkeitsmessungen in γ -Butyrolacton sind in Tabelle 4.9.1 angegeben.

Tabelle 4.9.1 Leitfähigkeitsmessungen in γ -Butyrolacton bei 25 °C von verschiedenen Salzen bei 0.01 und $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

	Konzentration (c(n)) in $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	Konzentration (c(Li ⁺)) in $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	Leitfähigkeit (σ_{max}) in $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$
$\text{Li}_2\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_2\}$	0.01	0.02	0.465
	0.1	0.2	2.674
Li[PF ₆]	0.01	0.01	0.352
	0.1	0.1	2.681
Li[BF ₄]	0.01	0.01	0.373
	0.1	0.1	2.485
[BMPL] ₂ {[(F ₅ PCH ₂) ₂ N(CH ₃)CH ₂] ₂ }	0.01	0.02	0.486
	0.1	0.2	3.094
[BMPL][BF ₄]	0.01	0.01	0.469
	0.1	0.1	3.244

$\text{Li}_2\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_2\}$ mit zwei Lithium-Ionen zeigt mit $2.67 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ($c = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) eine sehr gute Leitfähigkeit in γ -Butyrolacton. Die gemessenen Leitfähigkeiten der Lithium-Salze $\text{Li}_2\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_2\}$ und Li[PF₆] weisen bei einer Konzentration der Salze von $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ kaum Unterschiede auf. Bezogen auf die Konzentration der Li⁺-Kationen ist die Leitfähigkeit von $\text{Li}_2\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_2\}$ jedoch gerade einmal halb so hoch. Die gemessenen Werte in von Li[PF₆] in γ -Butyrolacton liegen etwa doppelt so hoch wie die in der Literatur angegebenen Werten, welche jedoch in anderen Lösemitteln gemessen

wurden. So liegt die Leitfähigkeit von $\text{Li}[\text{PF}_6]$ in Dimethoxyethan ($c = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) bei $1.3 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$.^[140] Die Leitfähigkeit der $[\text{BMPL}]^+$ -Salze ist etwas besser als die der Lithium-Salze. $[\text{BMPL}]_2\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_2\}$ hat eine Leitfähigkeit von $3.09 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ($c = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). An $[\text{BMPL}]_2\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_2\}$ wurde ebenfalls das elektrochemische Fenster bei einer Konzentration von $1\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ in Acetonitril gegen Decamethylferrocen und Ferrocen zu 5.2 V bestimmt (Abbildung 4.9.1).

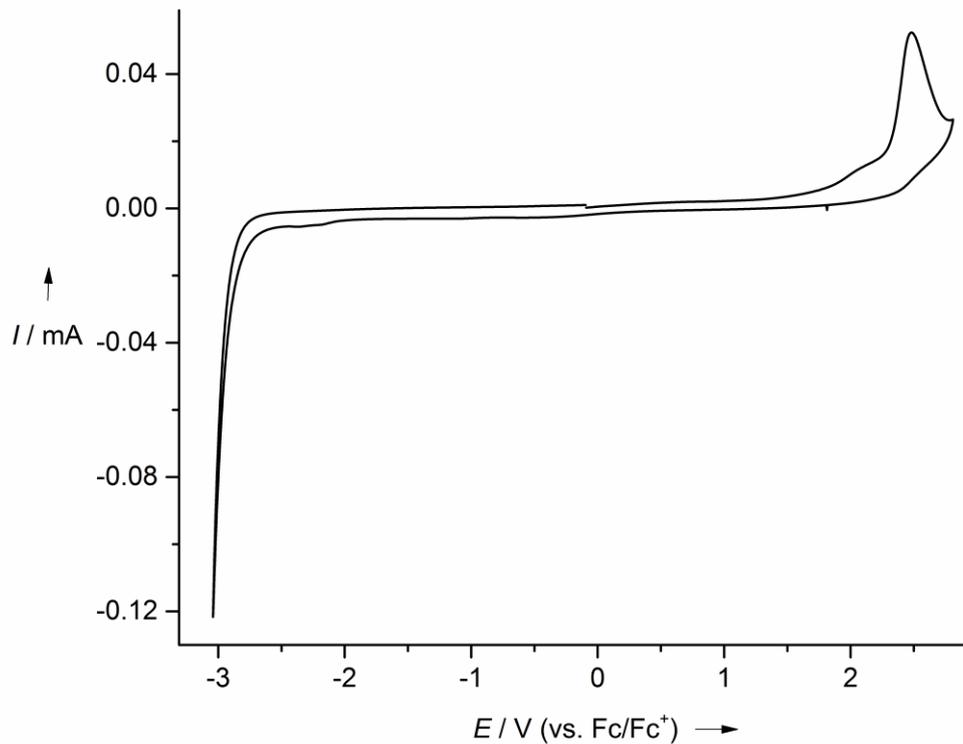


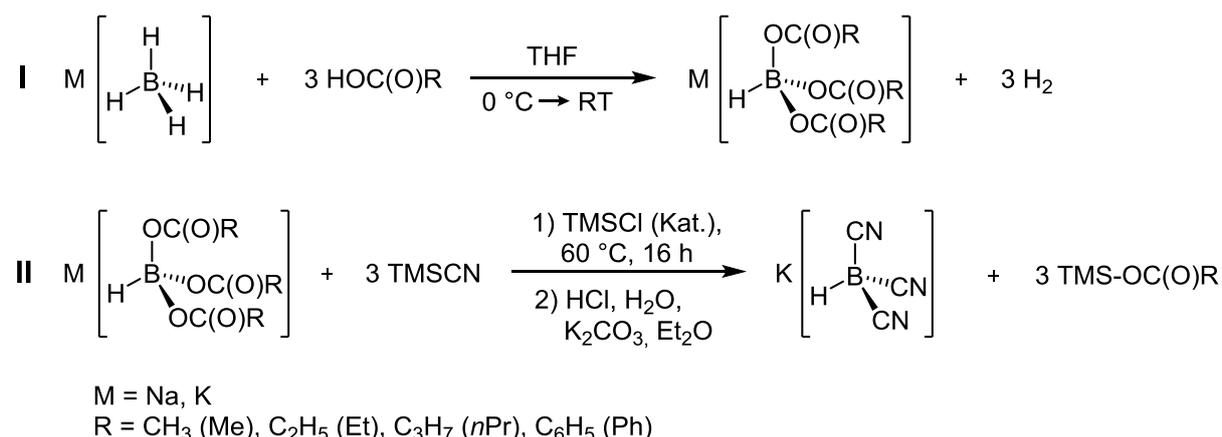
Abbildung 4.9.1 Cyclovoltammogramm von $[\text{BMPL}]_2\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_2\}$ in Acetonitril (Messgeschwindigkeit: $25 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).

5. Zusammenfassung / Summary

Zusammenfassung

Synthetisch einfach zugängliche, thermisch und chemisch robuste schwach oder mittelstark wechselwirkende Anionen sind wichtige Bausteine für neue Materialien wie zum Beispiel ionische Flüssigkeiten und Li-Leitsalze. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zum einen neue schwach koordinierende Borat- und Pentafluorophosphat-Anionen entwickelt und zum anderen effiziente Synthesen zu bereits bekannten Cyanoborat-Anionen ausgearbeitet.

Aufgrund ihrer interessanten Eigenschaften wie niedriger Viskosität und elektrochemischer Stabilität wird der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten mit dem $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anion seit längerer Zeit intensiv untersucht.^[37] Ausgehend von $\text{Na}[\text{BH}_4]$ wurde eine äußerst effiziente Synthese zu $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$, die auch für den molaren Maßstab geeignet ist, entwickelt (Schema 2.2.1).



Schema 2.2.1 Synthese von $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$.

Die Synthese verläuft über Tricarboxylatohydridoborate als Zwischenstufen, welche sich bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen von 60°C weiter mit TMSCN und TMSCl (Kat.) zum $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ -Anion cyanieren lassen. Durch schrittweise Cyanierung mit TMSCN , ohne den Einsatz eines Lewis-Säure-Katalysators wie TMSCl , wurden die Carboxylatocyanoborate $\text{M}[\text{BH}(\text{CN})(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_2]$ ($\text{M}^+ = \text{Na}^+, [\text{Ph}_4\text{P}]^+$) und $\text{M}[\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]$ ($\text{M}^+ = \text{Na}^+, [\text{EMIm}]^+$) synthetisiert und zum Teil strukturell charakterisiert (Abbildung 2.9.1 und 2.9.2). $[\text{EMIm}][\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]$ ist eine bei Raumtemperatur flüssige ionische Flüssigkeit mit einem Schmelzpunkt von -78°C . Die dynamische Viskosität ist mit $44.81 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ bei 20°C etwa vier Mal so hoch wie die von $[\text{EMIm}][\text{BH}(\text{CN})_3]$ mit $12.36 \text{ mPa}\cdot\text{s}$.

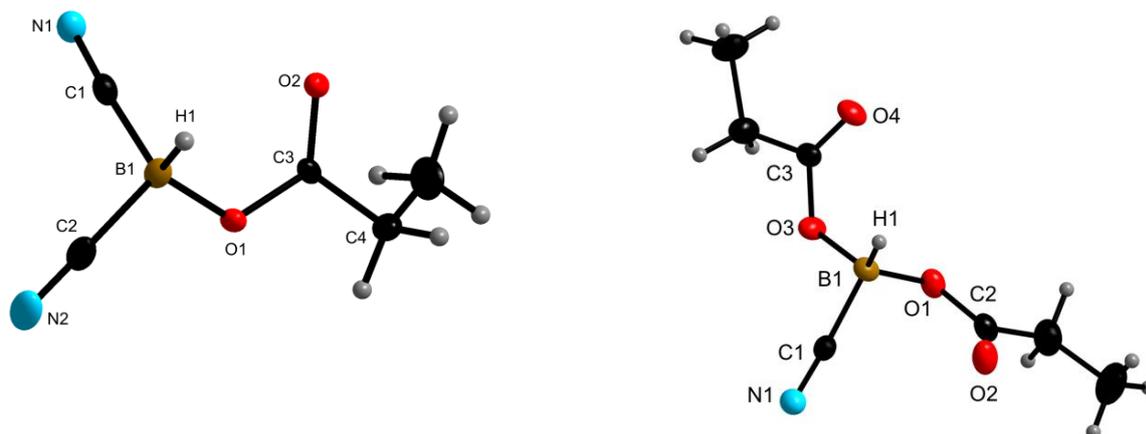


Abbildung 2.9.1 und 2.9.2: Das $[\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]^-$ -Anion im Na-Salz (links) und das $[\text{BH}(\text{CN})(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_2]^-$ -Anion im $[\text{Ph}_4\text{P}]$ -Salz (rechts) im Festkörper (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit, H-Atome sind mit willkürlichen Radien gezeigt).

Ausgehend von den nun in sehr guten Ausbeuten und in hohen Reinheiten zugänglichen Cyanohydridoboraten wurden verschiedene Fluorierungsmethoden untersucht, um daraus Cyanofluoroborate zu synthetisieren. So wurde $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ ausgehend von $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ über direkte Fluorierung mit F_2 in aHF oder F-TEDA, XeF_2 sowie $(\text{Et}_2\text{N})\text{SF}_3$ in Acetonitril synthetisiert. $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ reagiert in aHF in Gegenwart von Fluor jedoch nicht selektiv zu $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$. Es kommt zur teilweisen Addition eines HF-Moleküls an eine Cyanogruppe, welche nach wässriger Aufarbeitung $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_2(\text{C}(\text{O})\text{NH}_2)]$ liefert. Die Säureamid-Gruppe lässt sich aber anschließend mit COCl_2 leicht entwässern, sodass $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ selektiv erhalten wird. Ebenfalls ist eine indirekte Fluorierung durch vorheriges Umsetzen eines entsprechenden $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ Borats mit Cl_2 oder Br_2 und nachfolgender Fluorierung mit $\text{Et}_3\text{N}\cdot 3\text{HF}$ möglich. Die gezeigten Fluorierungen wurden ebenfalls auf weitere Hydridoborate übertragen. $\text{Na}[\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]$ wurde unter Erhalt der Propoxylo-Gruppe in einer Eintopfsynthese mit Br_2 und $\text{Et}_3\text{N}\cdot 3\text{HF}$ zu $\text{Na}[\text{BF}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]$ fluoriert (Abbildung 3.3.1).

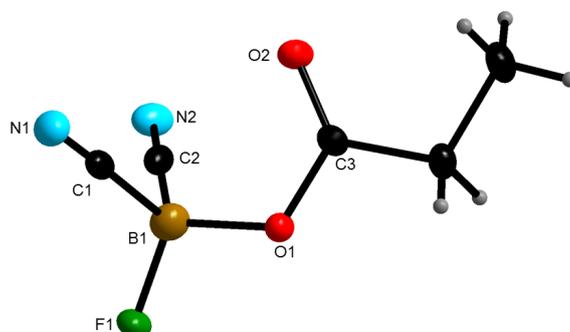
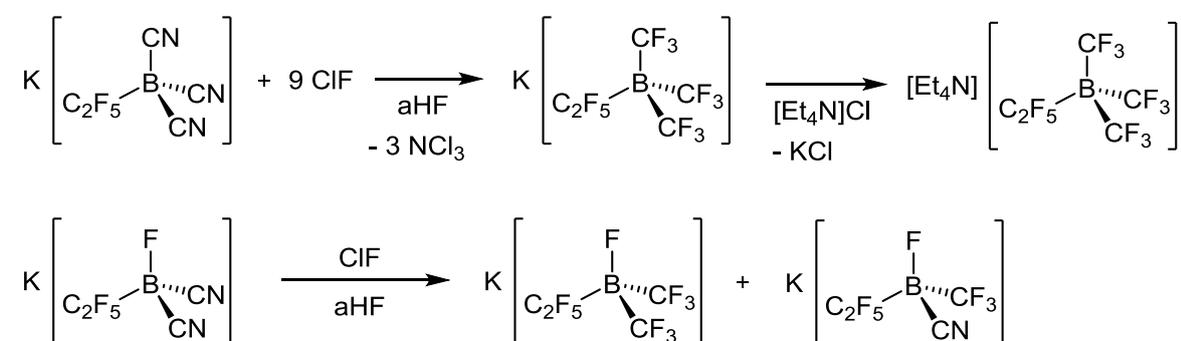


Abbildung 3.3.1 Das $[\text{BF}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]^-$ -Anion im $[\text{Ph}_4\text{P}]$ -Salz im Festkörper (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit, H-Atome sind mit willkürlichen Radien gezeigt).

$K[BF(CN)_3]$ konnte ausgehend von $K[BH(CN)_3]$ ebenfalls mit Hilfe der elektrochemischen Fluorierung (ECF, Simons-Prozess) im Gramm-Maßstab hergestellt werden. Dabei gelang die erste Fluorierung einer B-H-Spezies mit dem Simons-Prozess überhaupt.

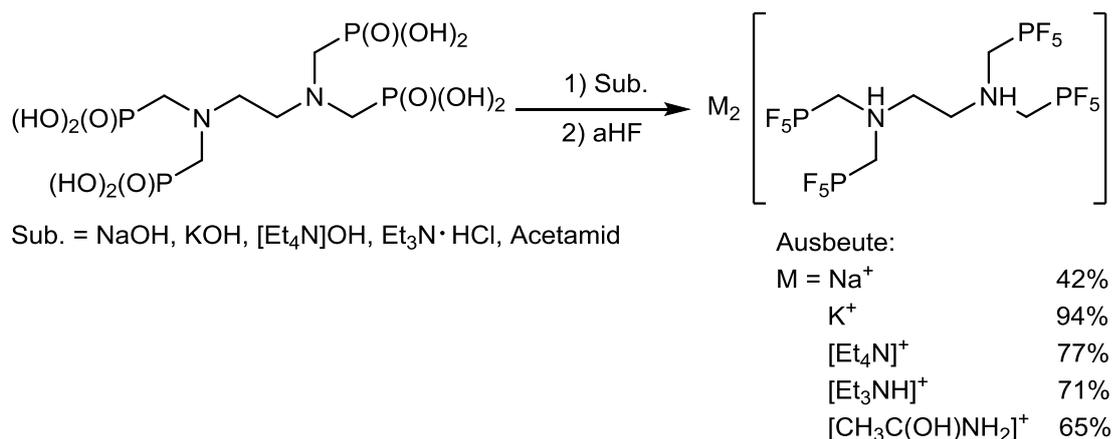
Bei der ECF von $K[BF(CN)_3]$ wurden bei fortschreitender Reaktionsdauer NMR-spektroskopisch verschiedene CF_3 -Borate beobachtet. Während der ECF kommt es also teilweise zu einer $C\equiv N$ -Bindungsspaltung. Dies war bislang nur für die Umsetzung von $M[B(CN)_4]$ ($M = Li^+, Na^+, K^+$) mit ClF oder ClF_3 zu $M[B(CF_3)_4]$ bekannt.^[24]

Die Fluorierung von CN-Gruppen mit ClF zu CF_3 -Gruppen wurde ebenfalls auf eine Reihe weiterer Borate angewendet. So wurden $K[(C_2F_5)B(CF_3)_3]$ und $K[(C_2F_5)BF(CF_3)_2]$ ausgehend von $K[(C_2F_5)B(CN)_3]$ und $K[(C_2F_5)BF(CN)_2]$ synthetisiert und mit einigen Zwischenstufen NMR-spektroskopisch charakterisiert (Schema 3.5.1.1 und 3.5.1.2).



Schema 3.5.1.1(2) Synthese von $[\text{Et}_4\text{N}][(\text{C}_2\text{F}_5)\text{B}(\text{CF}_3)_3]$ (oben) und Synthese von $K[(\text{C}_2\text{F}_5)\text{BF}(\text{CF}_3)_2]$ (unten).

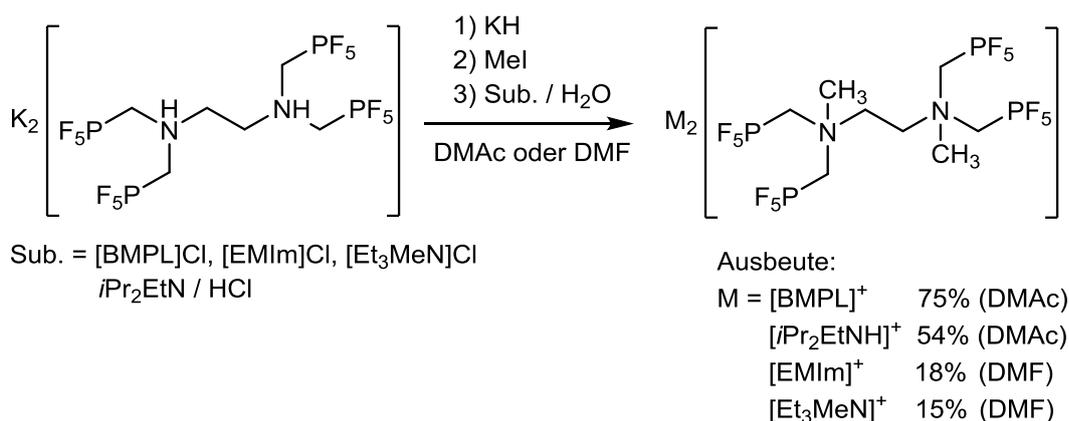
Neben Boraten sind besonders Salze von schwach koordinierende Phosphat-Anionen wie $Li[PF_6]$ für elektrochemische Anwendungen von Interesse. Auf Basis von verschiedenen aminverbrückten Phosphonsäuren wurden neuartige Salze mit mehrfach negativ geladenen Oligo-Phosphat-Anionen synthetisiert. $\{((\text{HO})_2(\text{O})\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\}_2$ und $((\text{HO})_2(\text{O})\text{PCH}_2)_3\text{N}$ reagieren mit wasserfreiem Fluorwasserstoff zu den entsprechenden Oligo-Pentafluorophosphat-Anionen $\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2]_2\}^{2-}$ und $[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NH}]^{2-}$. Die verbrückenden Stickstoffatome werden dabei protoniert, was zu zweifach negativ geladenen Phosphat-Anionen führt. Die Synthesen von Salzen mit dem $\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2]_2\}^{2-}$ -Anion sind in Schema 4.2.1.1 gezeigt.



Schema 4.2.1.1 Synthese des $\{[(F_5PCH_2)_2NHCH_2]_2\}^{2-}$ -Anions und seiner Salze.

Weitere Salze, wie das [Ph₃C]-, [EMIm]- oder das Li-Salz, wurden durch Metathesereaktionen erhalten. Das Stickstoffatom in β-Position zum Phosphoratom scheint essenziell für die Fluorierung der Phosphonsäure-Gruppe mit aHF zu einer PF₅-Gruppe zu sein. Dies wurde durch die Umsetzung anderer funktionalisierter Phosphonsäuren wie z.B. (HO)₂(O)PMe bestätigt, da es dabei nur zu einer Teilfluorierung zum F₂(O)PMe kam.

Die Kalium-Salze K₂[[F₅PCH₂)₂NHCH₂)₂] und K₂[(F₅PCH₂)₃NH] lassen sich mit KH in DMF deprotonieren und so Salze mit den dreifach bzw. vierfach negativ geladenen Anionen [[F₅PCH₂)₂NCH₂)₂]⁴⁻ und [(F₅PCH₂)₃N]³⁻ erhalten. K₄[[F₅PCH₂)₂NCH₂)₂] und K₃[(F₅PCH₂)₂N] sind hydrolyseempfindlich und werden leicht protoniert. Die deprotonierten Anionen können jedoch mit Methyljodid oder Allyljodid weiter umgesetzt und so funktionalisiert werden (Schema 4.2.3.2).



Schema 4.2.3.2 Synthese des $\{[(F_5PCH_2)_2N(CH_3)CH_2]_2\}^{2-}$ -Anions mit organischen Kationen.

Das methylierte bzw. allylierte Stickstoffatom sorgt für eine deutliche Stabilisierung der Anionen. So steigt zum Beispiel die Zersetzungstemperatur von K₂[[F₅PCH₂)₂N(CH₃)CH₂)₂] im Vergleich zu K₂[[F₅PCH₂)₂NHCH₂)₂] um über 100 °C auf 300 °C. Des Weiteren steigt auch die Stabilität gegenüber Hydrolyse bei Salzen mit den methylierten Phosphat-Anionen

deutlich an. $K_2\{[(F_5PCH_2)_2NHCH_2]_2\}^-$ wird nach einigen Minuten in H_2O langsam hydrolysiert. Dagegen ist $K_2\{[(F_5PCH_2)_2N(CH_3)CH_2]_2\}^-$ mehrere Tage sowohl wasser- als auch basenstabil. Das durch eine Metathesereaktion von $Li[BF_4]$ mit $K_2\{[(F_5PCH_2)_2N(CH_3)CH_2]_2\}^-$ erhaltene $Li_2\{[(F_5PCH_2)_2N(CH_3)CH_2]_2\}^-$ hat in γ -Butyrolacton eine Leitfähigkeit von $2.67 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ($c = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Einige Oligo-Pentafluorophosphate wurden ebenfalls strukturanalytisch charakterisiert (Abbildung 4.8.1 und 4.8.4).

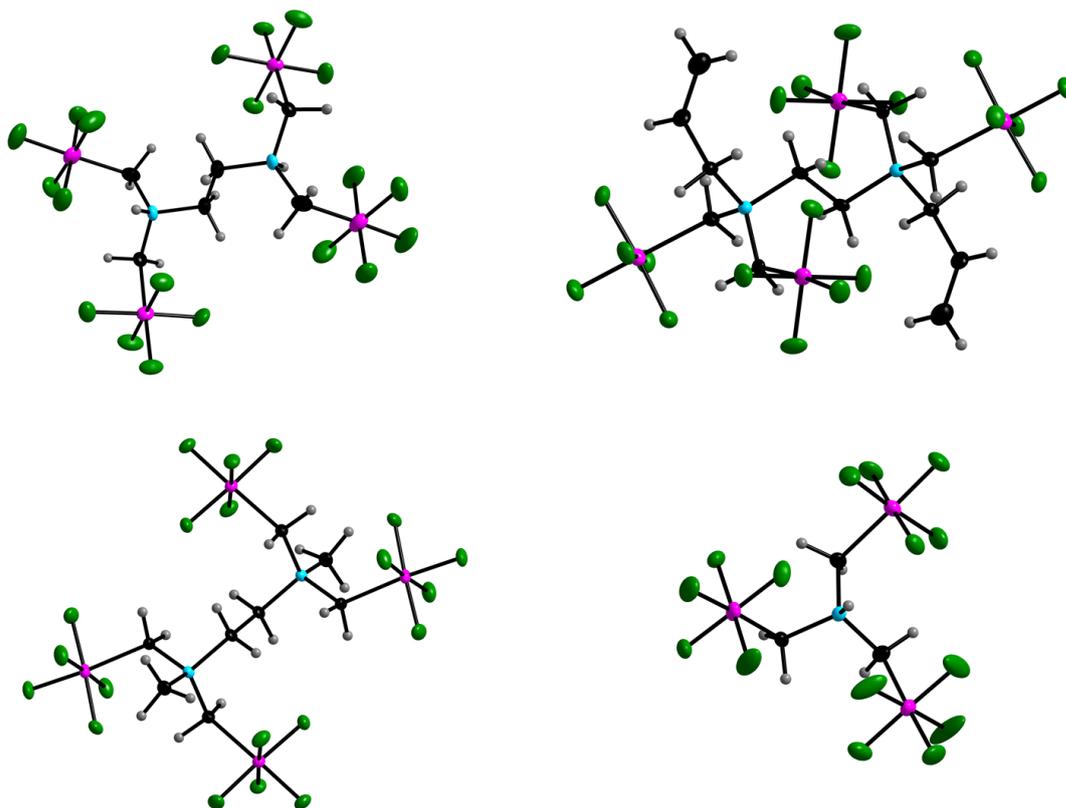


Abbildung 4.8.1 Das $\{[(F_5PCH_2)_2NHCH_2]_2\}^{2-}$ -Anion (oben links), $\{[(F_5PCH_2)_2N(CH_2CHCH_2)CH_2]_2\}^{2-}$ -Anion (oben rechts), $\{[(F_5PCH_2)_2N(CH_3)CH_2]_2\}^{2-}$ -Anion (unten links) sowie $\{[(F_5PCH_2)_3NH]_2\}^{2-}$ -Anion (unten rechts) im Festkörper (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit, H-Atome sind mit willkürlichen Radien gezeigt).

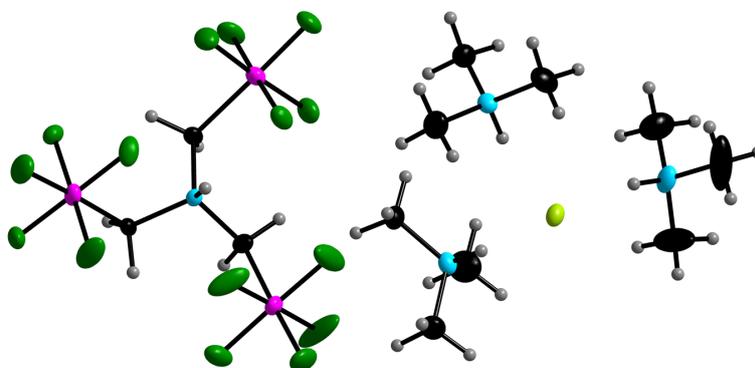
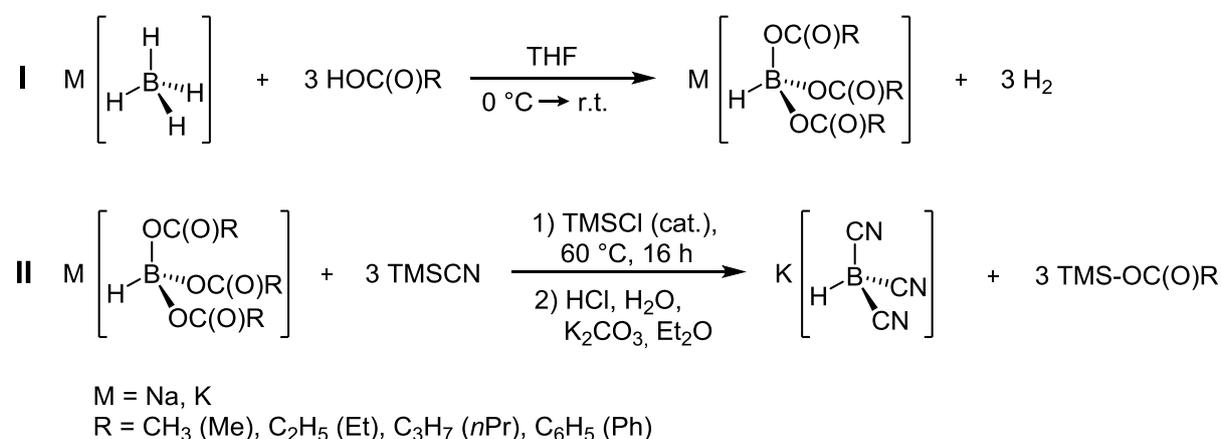


Abbildung 4.8.4 Struktur von $[Me_3NH]_2[(F_5PCH_2)_3NH]$ im Festkörper (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit, H-Atome sind mit willkürlichen Radien gezeigt).

Summary

Weakly or moderately coordinating anions which are synthetically easily accessible and thermally and chemically robust are important building blocks for new materials such as ionic liquids or Li-conducting salts. Within the scope of the present work, new weakly coordinating borate and pentafluorophosphate anions were developed and efficient syntheses for already known cyanoborate anions were developed.

Due to their interesting properties such as low viscosity and electrochemical stability, the use of ionic liquids with the $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ anion has been extensively investigated for a long time.^[37] Starting from $\text{Na}[\text{BH}_4]$, a very efficient synthesis for $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$, which is also suitable for the molar scale, has been developed (Scheme 2.2.1).



Scheme 2.2.1 Synthesis of $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$.

The synthesis proceeds via tricarboxylatohydridoborates as intermediates, which can be cyanated with TMSCN and TMSCl (cat.) to the $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ anion at a relatively low temperature of 60°C . The carboxylatocyanoborates $\text{M}[\text{BH}(\text{CN})(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_2]$ ($\text{M}^+ = \text{Na}^+$, $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$) and $\text{M}[\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]$ ($\text{M}^+ = \text{Na}^+$, $[\text{EMIm}]^+$) were synthesized by stepwise cyanation with TMSCN of the tricarboxylatohydridoborates without using a Lewis acid catalyst. Some of the carboxylatocyanoborates were structurally characterized (Figure 2.9.1 and 2.9.2). $[\text{EMIm}][\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]$ is an ionic liquid and liquid at room temperature with a melting point of -78°C . Its dynamic viscosity at 20°C is $44.81 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, which is about four times higher than the one of $[\text{EMIm}][\text{BH}(\text{CN})_3]$ with $12.36 \text{ mPa}\cdot\text{s}$.

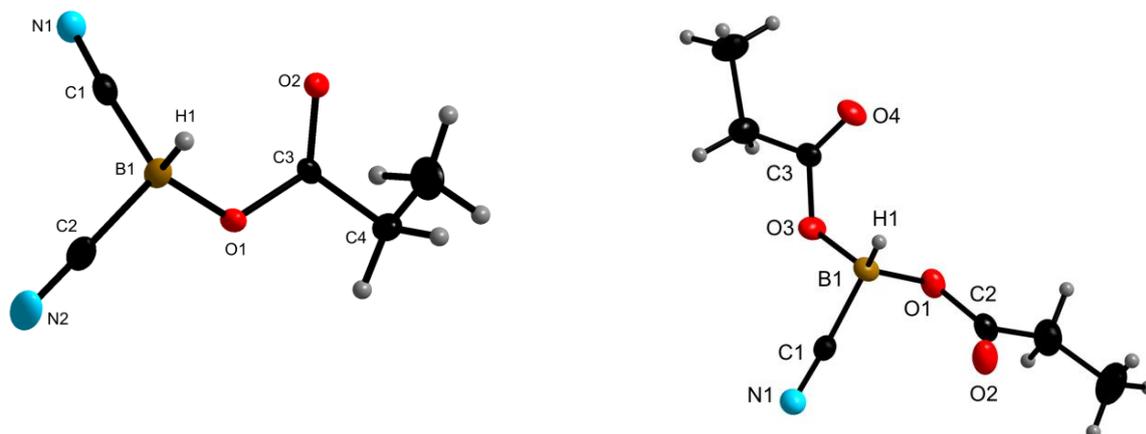


Figure 2.9.1 and 2.9.2: The $[\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]^-$ anion in its Na^+ salt (left) and the $[\text{BH}(\text{CN})(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_2]^-$ anion in its $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ salt (right) in the solid state (thermal ellipsoids at 50% probability, H atoms are shown with arbitrary radii).

Various fluorination methods were investigated in order to synthesize cyanofluoroborates starting from the cyanohydridoborates which are now available in very good yields and in high purities. $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ was obtained by direct fluorination with F_2 in aHF or F-TEDA, XeF_2 , and $(\text{Et}_2\text{N})\text{SF}_3$ in acetonitrile. $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ reacts in aHF in the presence of fluorine non-selectively to $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$, and one HF molecule adds to single cyano group, which provides $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_2(\text{C}(\text{O})\text{NH}_2)]$ after aqueous work-up. The carboxamide group can be easily dehydrated with COCl_2 to give $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ selectively. An indirect fluorination is possible as well. In the first step the the $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ borate is reacted with Cl_2 or Br_2 and subsequent fluorination with $\text{Et}_3\text{N}\cdot 3\text{HF}$ yields $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$. The new fluorination reactions were applied to other hydridoborates. $\text{Na}[\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]$ was fluorinated while retaining the propoxylato group in a one pot synthesis with Br_2 and $\text{Et}_3\text{N}\cdot 3\text{HF}$ to give $\text{Na}[\text{BF}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]$ (Figure 3.3.1).

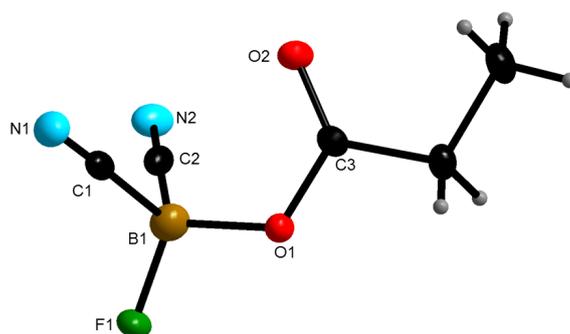
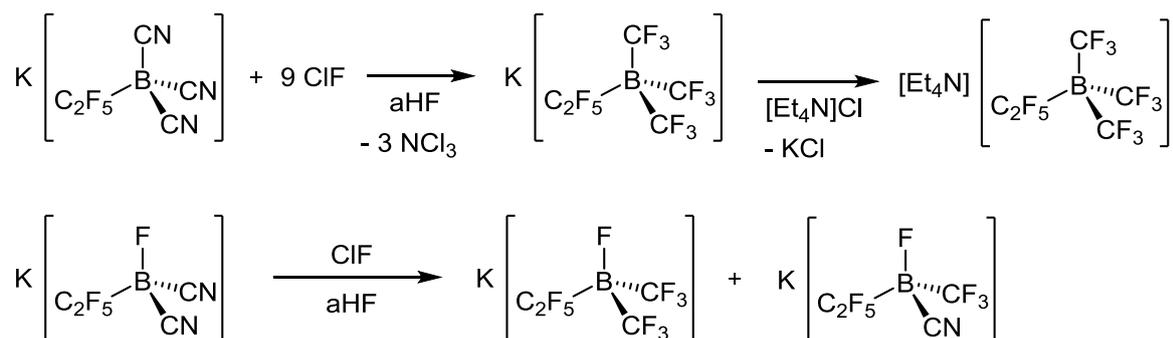


Figure 3.3.1 The $[\text{BF}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]^-$ anion in its $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ salt (thermal ellipsoids at 50% probability, H atoms are shown with arbitrary radii).

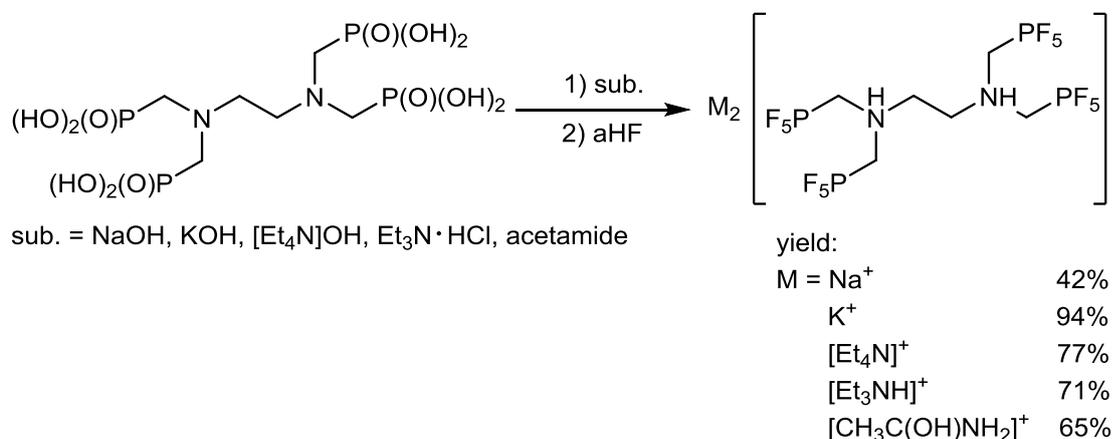
Starting from $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$, $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ was also prepared by means of electrochemical fluorination (ECF, Simons process) on a gram scale. With this process the first fluorination of a B-H species according to the Simons process was achieved. The ECF of $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ gives

several CF_3 borates when longer reaction times were applied as shown by NMR spectroscopy. Thus the ECF leads to a partial $\text{C}\equiv\text{N}$ bond cleavage. Similar transformation have been reported for $\text{M}[\text{B}(\text{CN})_4]$ ($\text{M} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$) and ClF or ClF_3 to give $\text{M}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$.^[24] The fluorination of CN groups with ClF to CF_3 groups has also been adopted for a range of other borates. For example, $\text{K}[(\text{C}_2\text{F}_5)\text{B}(\text{CF}_3)_3]$ and $\text{K}[(\text{C}_2\text{F}_5)\text{BF}(\text{CF}_3)_2]$ were synthesized from $\text{K}[(\text{C}_2\text{F}_5)\text{B}(\text{CN})_3]$ and $\text{K}[(\text{C}_2\text{F}_5)\text{BF}(\text{CN})_2]$ and together with some intermediates these borate anions were characterized by NMR spectroscopy (Scheme 3.5.1.1 und 3.5.1.2).



Scheme 3.5.1.1(2) Synthesis of $[\text{Et}_4\text{N}][(\text{C}_2\text{F}_5)\text{B}(\text{CF}_3)_3]$ (top) and synthesis of $\text{K}[(\text{C}_2\text{F}_5)\text{BF}(\text{CF}_3)_2]$ (bottom).

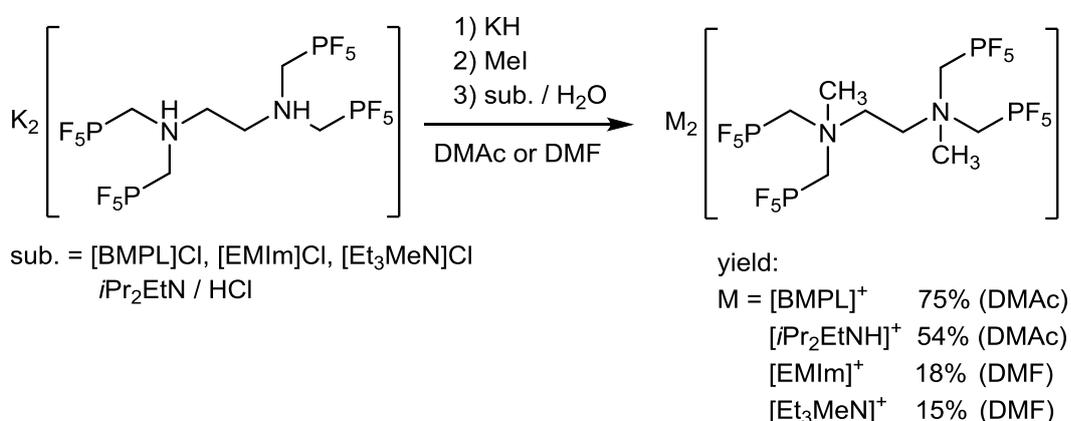
In addition to borates, salts of weakly coordinating phosphate anions such as $\text{Li}[\text{PF}_6]$ are of particular interest for electrochemical applications. On the basis of various amine-bridged phosphonic acids, novel salts were synthesized with multiple negatively charged oligo-phosphate anions. $\{((\text{HO})_2(\text{O})\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\}_2$ and $((\text{HO})_2(\text{O})\text{PCH}_2)_3\text{N}$ react with anhydrous hydrogen fluoride to the corresponding oligo-pentafluorophosphate anions $\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2]_2\}^{2-}$ and $[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NH}]^{2-}$. The bridging nitrogen atoms are protonated, during the reaction, which leads to double negatively charged phosphate anions. The syntheses of salts with the $\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2]_2\}^{2-}$ anion are shown in Scheme 4.2.1.1.



Scheme 4.2.1.1 Syntheses of salts with the $\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2]_2\}^{2-}$ anion.

Other salts such like the $[\text{Ph}_3\text{C}]$, $[\text{EMIm}]$, or the Li salt were obtained by metathesis reactions. The nitrogen atom in β -position to the phosphorus atom seems to be essential for the fluorination of the phosphonic acid group with aHF to a PF_5 group. This assumption was proven by reacting other functionalized phosphonic acids, e.g. $(\text{HO})_2(\text{O})\text{PMe}$, that showed only partial fluorination to $\text{F}_2(\text{O})\text{PMe}$.

The potassium salts $\text{K}_2[\{(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\}_2]$ and $\text{K}_2[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_3\text{NH}]$ were deprotonated with KH in DMF to obtain salts with the triple or quadruple negatively charged anions $[\{(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\}_2]^{4-}$ and $[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_3\text{N}]^{3-}$. $\text{K}_4[\{(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\}_2]$ and $\text{K}_3[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{N}]$ are sensitive to hydrolysis and were easily protonated. However the deprotonated anions can be further reacted with methyl iodide or allyl iodide and thus functionalized (Scheme 4.2.3.2).



Scheme 4.2.3.2 Syntheses of $[\{(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\}_2]^{2-}$ containing salts with organic cations.

The methylated or allylated nitrogen atom ensures a significant stabilization of the anions. For example, the decomposition temperature of $\text{K}_2[\{(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\}_2]$ increases by 100 °C to 300 °C compared to $\text{K}_2[\{(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\}_2]$. Furthermore, the stability of salts with the methylated phosphate anions towards hydrolysis increases significantly, also $\text{K}_2[\{(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\}_2]$ is slowly hydrolyzed after a few minutes in H_2O . On the other hand, $\text{K}_2[\{(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\}_2]$ is water- and base-stable for several days. During a metathesis reaction of $\text{Li}[\text{BF}_4]$ with $\text{K}_2[\{(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\}_2]$ the obtained $\text{Li}_2[\{(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\}_2]$ has a conductivity of $2.67 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ in γ -Butyrolacton ($c = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Some oligopentafluorophosphates were also characterized by X-ray crystallography (Figure 4.8.1 and 4.8.4).

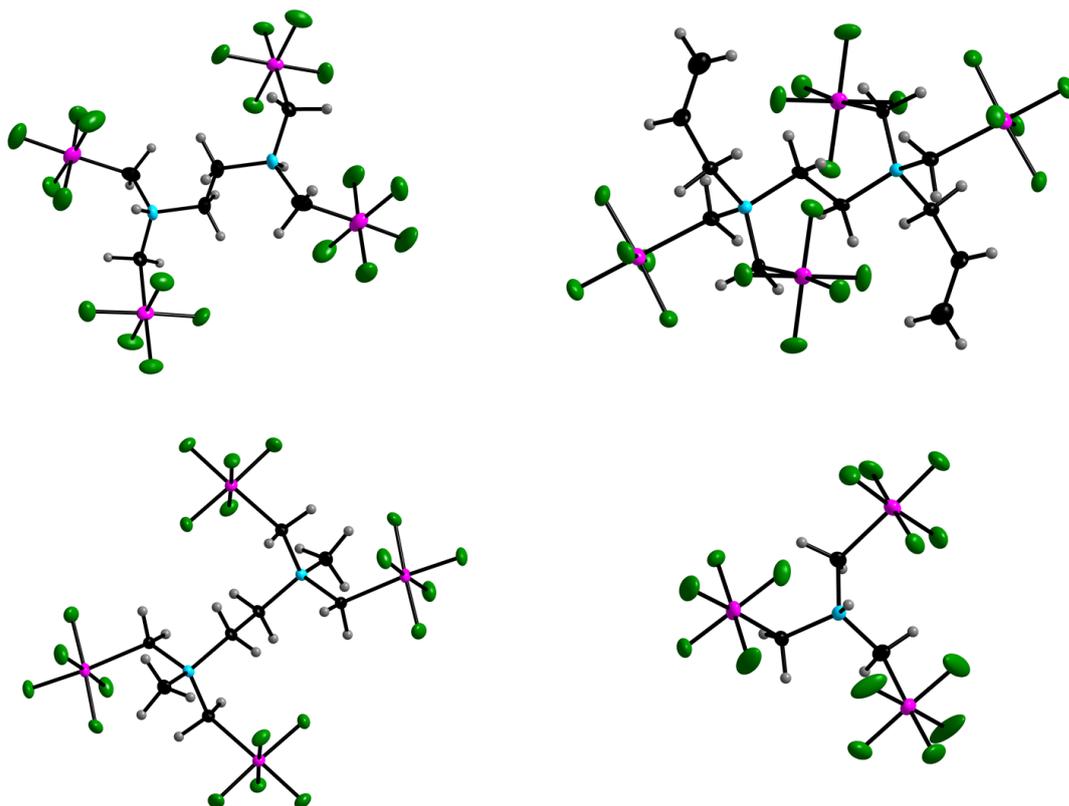


Figure 4.8.1 The $[(F_5PCH_2)_2NHCH_2]_2^{2-}$ anion (top left), the $[(F_5PCH_2)_2N(CH_2CHCH_2)CH_2]_2^{2-}$ anion (top right), the $[(F_5PCH_2)_2N(CH_3)CH_2]_2^{2-}$ anion (bottom left) and the $[(F_5PCH_2)_3NH]_2^{2-}$ anion (bottom right) in the solid state (thermal ellipsoids at 50% probability, H atoms are shown with arbitrary radii).

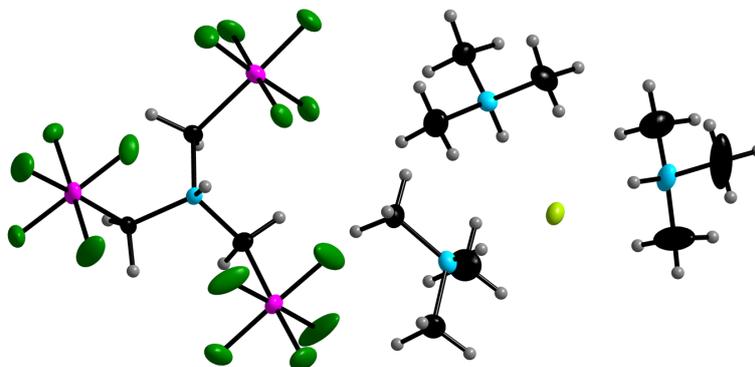


Figure 4.8.4 Structure of $[Me_3NH]_2[(F_5PCH_2)_3NH]$ in the solid state (thermal ellipsoids at 50% probability, H atoms are shown with arbitrary radii).

6 Experimenteller Teil

6.1 Arbeitsmethoden und Geräte

Zu Beginn der Promotion wurde durch mich ein Technologie- und Knowhow-Transfer der elektrochemischen Fluorierung von der Arbeitsgruppe von Prof. Willner in Wuppertal nach Würzburg durchgeführt. In diesem Zuge wurde durch mich mit Unterstützung der Feinmechanik-Werkstadt sowohl der Physikalischen als auch der Anorganischen Chemie der Universität Würzburg eine Edelstahl-Vakuumanlage für den Umgang mit F_2 und ClF aufgebaut.

Folgende Arbeitstechniken und Geräte wurden in dieser Arbeit für die Synthesen und für die Charakterisierung der Verbindungen eingesetzt.

6.1.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Arbeiten mit oxidations- und hydrolyseempfindlichen Reagenzien und Produkten wurden, soweit nicht gesondert erwähnt, unter Argonatmosphäre (Argon 5.0, Air Liquide) mit einer modifizierten Schlenktechnik^[141] und Stockschen Vakuumanlage^[142] mit Glasventilen und PTFE-Spindeln (Rettberg) durchgeführt.^[143] Reaktions- und Vorratsgefäße mit NS14 Langschliff-Kernen wurden direkt, ohne den Einsatz von Schlauchverbindungen, über einen Hülsenschliff mit der Vakuumanlage verbunden. Sämtliche Reaktions- und Vorratsgefäße sowie Schlauchverbindungen wurden vor Gebrauch an einer Feinvakuumanlage bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar evakuiert und mit Argon 5.0 gespült.

Die Lagerung oxidations- und hydrolyseempfindlichen Substanzen erfolgte in einer Schutzgas-Box der Firma *Innovative Technologies* mit Argonatmosphäre (Argon 5.0, Air Liquide). Alle verwendeten Lösemittel wurden nach laborüblichen Methoden getrocknet, destilliert und unter Argonatmosphäre gelagert.^[144]

Das Abmessen von flüssigen Reagenzien erfolgte in den meisten Fällen über das Volumen. Die berechneten Molmassen beziehen sich auf die in der gängigen Literatur angegebenen Dichten bei Raumtemperatur.

6.1.2 Arbeiten mit wasserfreiem Fluorwasserstoff (aHF) und verwendeten reaktiven Gasen

Vor Arbeitsbeginn wurde eine komplette Schutzausrüstung, bestehend aus Helm mit Schutzvisier, Laborkittel, Schürze aus EPDM (Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk) und

6 Experimenteller Teil

armlangen Handschuhen aus Petroben 133, angelegt.^[145] Als weitere Sicherheitsmaßnahme wurden eine Notdusche sowie eine Augendusche mit Hexafluorine-Lösung der Firma Prevor bereitgestellt.^[146]

Die Arbeiten mit wasserfreiem Fluorwasserstoff und Gasen wie elementarem Fluor (F_2), Chlorfluorid (ClF) und Schwefeltetrafluorid (SF_4) wurden in PTFE- (Teflon) oder PFA-Kolben durchgeführt. Mittels PTFE-Stopfen mit verschraubbarem Edelstahl-Flansch sowie PFA-Nadelventilen (Fluoroware 204-30, Galtek Needle Valve) wurden die Reaktionskolben verschlossen. NMR-Experimente an HF-Lösungen wurden in einem dünnwandigen NMR-Rohr mit PFA-Einsatz und PTFE-Stopfen durchgeführt.



Bild 6.1: Verwendetes Labormaterial aus PFA, PTFE und Edelstahl für Arbeiten in/mit HF-Lösungen.

Gasvolumetrische Zugaben erfolgten an einer Edelstahl-Vakuumparatur mit Faltenbalgventilen (Swagelok, SS-4H-VCR), einem Faltenbalgventil mit Kugel-Spindelspitze (Swagelok, SS-8BG-VCR) und VCR-Verschraubungen mit Kupferdichtscheiben. Der Druck wurde mit zwei Kapazitätsmanometern (MKS, Typ 626BX01TBE, 0.001–1 Torr und MKS, Typ 626BX13TBE, 1–1000 Torr) gemessen und über einen zweikanalige Digitalanzeige- und Stromversorgungseinheit (PR 4000 von MKS Instruments) angezeigt. Die Apparatur wurde mit einer Vakuumpumpe vom Typ TRIVAC D16BSC-PFPE der Firma Oerlikon Leybold Vacuum betrieben. Alle verwendeten Edelstahlgeräte wurden vor Gebrauch mit F_2 passiviert. Sämtliche Bauteile und Kolben wurden bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar evakuiert.



Bild 6.2: Edelstahl-Vakuumparatur

6.1.3 Elektrochemische Fluorierung

Die in dieser Arbeit durchgeführten elektrochemischen Fluorierungen (ECF) wurden in einer Elektrolysezelle mit einem Füllvolumen von 200 mL und einem Elektrodenpack aus Nickel 201 nach J. H. Simons durchgeführt.^[96] Das Elektrodenpaket besteht aus 5 Nickel-Anoden- und 5 Nickel-Kathoden-Platten mit einer Wandstärke von 2 mm, welche im Wechsel mit einem Abstand von 3 mm angebracht sind.^[147]

Für die Kühlung während der Elektrolyse wurden zwei Kryostaten PROLINE RP845 der Firma Lauda verwendet. Die Elektrolysezelle wurde auf eine Temperatur von 0–5 °C und der Rückflusskühler auf –35 °C gekühlt.



Bild 6.3: ECF-Zelle mit Kühler

Zur Stromversorgung wurde ein DC power supply des Typs NGA 15 der Firma Rohde & Schwarz verwendet, bei der die Betriebsspannung der Zelle zwischen 4.5 und 5.5 V sowie die Anodenstromdichte auf 0.2 bis 0.4 A·dm⁻² eingestellt wurde. Spannung und Stromstärke wurden mit zwei Green Multimetern VC 150 der Firma VOLTCRAFT gemessen.

6.1.4 Analysengeräte

6.1.4.1 Kernresonanzspektroskopie

NMR-Spektren von Reaktionsgemischen sowie Reaktionsverläufen wurden an einem Bruker Avance 200 und einem Bruker DPX 400 NMR-Spektrometer aufgenommen. Spektren von isolierten Substanzen und Gemischen sowie Tieftemperatur-NMR-Spektren wurden an einem Bruker Avance 500 NMR-Spektrometer detektiert. Oxidations- sowie hydrolyseempfindliche Substanzen wurden unter inerten Bedingungen in einem NMR-Rohr mit Glasventil und PTFE-Spindel (Rettberg) in deuterierten Lösemitteln gemessen. Wasserfreie deuterierte Lösemittel wurden im Vakuum bei –195.8 °C einkondensiert oder im Falle des DMF-*d*₇ durch eine Spritze in einer Inertgasatmosphäre zugegeben.

Die NMR-Spektren der Heterokerne wurden wie folgt referenziert:

^{11}B -NMR-Spektren: $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (0 ppm, extern)

^{19}F - NMR-Spektren: CFCl_3 (0 ppm, extern)

^{31}P - NMR-Spektren: 85% H_3PO_4 (0 ppm, extern)

^{15}N - NMR-Spektren: CH_3NO_2 (0 ppm, extern)

^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden auf die Restprotonensignale der deuterierten Lösemittel beziehungsweise deren ^{13}C -NMR-Signale referenziert.^[148]

$-\text{CD}_3\text{CN}$: $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm): 1.94; $^{13}\text{C-NMR}$ (δ ppm): 1.32, 118.26

$-\text{THF-}d_8$: $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm): 1.72, 3.58; $^{13}\text{C-NMR}$ (δ ppm): 25.31, 67.21

$-\text{DMF-}d_7$: $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm): 2.75, 2.92, 8.03; $^{13}\text{C-NMR}$ (δ ppm): 29.76, 34.89, 163.15

6.1.4.2 Infrarot- und Ramanspektroskopie

IR-Spektren wurden in einer Inertgasbox an einem Bruker Alpha mit ATR-Technik und einer Auflösung von 2 cm^{-1} im Bereich von $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ sowie 1024 Scans gemessen. Die Aufnahme der Raman Spektren erfolgte mit Hilfe eines Bruker MultiRam-Spektrometers mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} im Bereich von $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ sowie 1000 Scans. Zur Probenvorbereitung wurden die Substanzen in einer Inertgasbox in eine Schmelzpunktkapillare gefüllt und mit fluoriertem Fett verschlossen. Die Intensität der Signale wurde in folgende Bereiche unterteilt: vw (very weak; sehr schwach), w (weak; schwach), m (medium; mittel), s (strong; stark), vs (very strong; sehr stark).

6.1.4.3 Mikroelementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden durch Verbrennungsanalyse mit dem Gerät ELEMENTAR Vario Micro Cube (C, H, N, S) bestimmt. Analysenergebnisse wurden in Gewichtsprozent angegeben.

6.1.4.4 Thermische Analysen

DTA/TG-Messungen: DTA/TG-Messungen der Proben wurde an einem STA 409 C/CD der Firma Netzsch im Arbeitskreis von Prof. Dr. Müller-Buschbaum an der Universität Würzburg durchgeführt. Zwischen 20 und 30 mg der einzelnen Proben wurden in einem Argonstrom mit einer Rate von $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ auf eine Temperatur von $850\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt.

Schmelzpunktbestimmung: Die Schmelzpunkte wurden mit Hilfe eines OptiMelt der Firma SRS bestimmt. Die Aufheizrate lag bei $20\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Dynamische Differenzkalorimetrie: DIE DSC-Messungen wurden an einem NETZSCH DSC 204F Phoenix 240-12-0445-L mit einer Aufheizrate von $5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ durchgeführt.

6.1.4.5 Konduktometrie

Die Leitfähigkeiten wurden mit Hilfe eines Labor-Konduktometers 703 mit einer 4-Pol-Meßzelle Typ ZU 6985 der Firma Knick bestimmt. Die Temperaturkontrolle erfolgte durch simultane Messung der Temperatur durch die Messzelle. Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 25 °C durchgeführt, welche mittels Kryostaten (PROLINE RP845 der Firma Lauda) konstant gehalten wurde.

6.1.4.6 Kristallstrukturanalyse

Zur Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden an einem Röntgendiffraktometer Apex II der Firma Bruker mit Mo-K_α -Strahlung und CCD-Detektor (Helios- oder Graphit-Monochromator) gemessen. In den Tabellen in Kapitel 7 sind Einzelheiten zu den Messungen angegeben.

6.1.4.7 Massenspektrometrie

Massenspektroskopische Untersuchungen wurden zum einen mit einem Thermo Scientific Extractive Plus Massenspektrometer mit einem Orbitrap Mass Analyzer und Ionisation durch ESI-Verfahren durchgeführt. Zum anderen mit einem Daltonics Autoflex II LRF der Firma Bruker mittels Ionisation durch MALDI-Verfahren.

6.1.4.8 Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammetrie wurde mit einem Potentiostaten Autolab PGSTAT30 der Firma Metrohm durchgeführt. Als Zelle wurde eine Standard-Drei-Elektroden-Anordnung benutzt. Diese besteht aus einer Pt-Gegenelektrode mit einer Länge von 5 cm , einem Drahtdurchmesser von 0.5 mm , sowie einer Fläche von 89.5 mm^2 . Als Referenzelektrode wurde sofern nicht anders angegeben eine RE-7 *non aqueous reference electrode* (Ag/Ag^+), Junction: Vycor glass verwendet. Als Arbeitselektrode wurde eine ESA EE047 Glassy

Carbon in Glas, mit Außendurchmesser von 6mm, Innendurchmesser von 3 mm und einer Fläche von 7.07 mm² verwendet. Die Referenzelektrode besteht aus einem Platindraht in einer 0.1 mol·L⁻¹ [TBA][PF₆], 0.01 mol/L AgNO₃ Acetonitrillösung. Die Konzentration der verwendeten Proben betrug 3·10⁻³ mol/L des jeweiligen Pentafluorophosphats in einer 0.1 mol·L⁻¹ [TBA][PF₆] Acetonitrillösung. Für die Auswertung der Cyclovoltammogramme wurde das Programm Nova 1.10 verwendet.

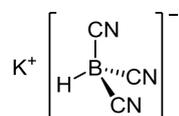
6.1.4.9 Viskosität

Die Viskositäten und Dichten wurden mit einem DMA 4100 M der Firma Anton Paar bestimmt. Das Lovis Kugelroll-Viskosimeter wurde mit einem Kapillardurchmesser von 1.8 mm betrieben.

6.2 Synthesen der Hydridoborate

6.2.1 Synthesen von Tricyanohydridoboraten

6.2.1.1 Synthese von $K[BH(CN)_3]$ mit Propionsäure – $K[BH(CN)_3]$



In einem 2 L Rundkolben mit Glasventil und PTFE-Stopfen (Rettberg) wurde Natriumborhydrid (40.0 g, 1.06 mol) in THF (400 mL) suspendiert. Die Suspension wurde in einem Eisbad auf 0 °C gekühlt und unter Rühren wurde innerhalb von einer Stunde Propionsäure (239 mL, 3.20 mol) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf RT gebracht und über Nacht gerührt. Der entstandene Wasserstoff wurde durch ein Überdruckventil kontinuierlich abgelassen. Zum Reaktionsgemisch wurden Trimethylsilylcyanid (452 mL, 3.61 mol) und Trimethylsilylchlorid (10 mL, 78.6 mmol) gegeben. Das Gemisch wurde auf 60 °C erhitzt und 16 Stunden gerührt. Das THF wurde destillativ bei 60 °C und vermindertem Druck (20 mbar) abgetrennt. Der Rückstand wurde mit Dichlormethan (200 mL) versetzt und der ausgefallene Feststoff abfiltriert. Der gelbliche Feststoff wurde im Vakuum bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-1}$ mbar getrocknet.

Der Rückstand wurde in 15%-iger HCl gelöst und eine Stunde bei 45 °C gerührt. Anschließend wurde die wässrige Lösung mit Et₂O extrahiert (3 × 100 mL). Die vereinigten Etherphasen wurden mit K₂CO₃ versetzt. Die Et₂O-Phase wurde dekantiert und der Rückstand mit THF extrahiert, bis NMR-spektroskopisch im Rückstand kein [BH(CN)₃]⁻-Anion mehr beobachtet werden konnte. Die vereinigten THF-Phasen wurden bis zur Trockene eingeeengt und der Rückstand in Aceton aufgenommen. Unlösliche Bestandteile wurden abfiltriert und durch anschließende Zugabe von CH₂Cl₂ wurde K[BH(CN)₃] ausgefällt. Das Produkt wurde abfiltriert und im Vakuum bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

Ausbeute: 112 g (0.87 mol, 82%)

¹H-NMR (500.13 MHz, CD₃CN, δ ppm): 1.76 (q, ¹J(¹¹B, ¹H) = 97.8 Hz, BH, 1H). ¹H{¹¹B}-NMR (500.13 MHz, CD₃CN, δ ppm): 1.76 (s, BH, 1H). ¹¹B-NMR (160.46 MHz, CD₃CN, δ ppm): -40.2 (d, ¹J(¹¹B, ¹H) = 98 Hz, 1B). ¹¹B{¹H}-NMR (160.46 MHz, CD₃CN, δ ppm): -40.2 (s, 1B). ¹³C{¹H}-NMR (125.75 MHz, CD₃CN, δ ppm): 128.2 (q, CN, 3C).

IR (cm⁻¹): 2459 (w), 2219 (w), 1563 (vw), 1047 (vs), 836 (w), 516 (w), 494 (w).

Elementaranalyse (%): gefunden (berechnet) für: KBHC_3N_3
C = 27.81 (27.94), H = 0.84 (0.78), N = 32.81 (32.58)

Zersetzung ab: 400 °C.

6.2.1.2 Synthese von $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ mit Buttersäure – $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$

Natriumborhydrid (500 mg, 13.21 mmol) wurde in THF (15 mL) suspendiert. Die Suspension wurde auf 0 °C gekühlt und unter Rühren Buttersäure (3.68 mL, 40.17 mmol) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT gebracht und über Nacht gerührt. Der entstandene Wasserstoff wurde durch ein Überdruckventil kontinuierlich abgelassen. Zum Reaktionsgemisch wurden Trimethylsilylcyanid (7 mL, 55.9 mmol) und Trimethylsilylchlorid (0.5 mL, 3.93 mmol) gegeben. Das Gemisch wurde auf 55 °C erhitzt und über Nacht gerührt. Die leicht gelbe Lösung wurde im Vakuum bis zu einem Volumen von 3 mL eingeeengt. Der Rückstand wurde mit Dichlormethan (30 mL) versetzt und der ausgefallene Feststoff über eine Fritte (Pore 4) gefiltert. Der farblose Feststoff wurde im Vakuum bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet. Der Feststoff wurde in H_2O (2 mL) gelöst und mit K_2CO_3 (2 g) versetzt. Das Gemisch wurde mit THF (3×10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit K_2CO_3 (3 g) getrocknet, filtriert und mit CH_2Cl_2 versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde im Vakuum bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

Ausbeute: 1.30 g (10.1 mmol, 76%)

Reinheit bezüglich ^{11}B -NMR-Spektrum: >99%

6.2.1.3 Synthese von $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ mit Buttersäure und $\text{K}[\text{BH}_4]$ – $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$

In einem 500 mL Glaskolben mit Glasventil und PTFE-Stopfen (Rettberg) wurde Kaliumborhydrid (5.00 g, 92.7 mmol) in THF (50 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und unter Rühren Buttersäure (25.9 mL, 287 mmol) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT gebracht und über Nacht gerührt. Der entstandene Wasserstoff wurde durch ein Überdruckventil kontinuierlich abgelassen. Zum Reaktionsgemisch wurden Trimethylsilylcyanid (35.9 mL, 287 mmol) und Trimethylsilylchlorid (0.5 mL, 3.93 mmol) gegeben. Das Gemisch wurde auf 55 °C erhitzt und über Nacht gerührt. Die leicht gelbe Lösung wurde im Vakuum auf ein Volumen von 10 mL eingeeengt. Der Rückstand wurde mit Dichlormethan (150 mL) versetzt und der ausgefallene Feststoff mit einer Fritte (Pore 4) abfiltriert. Der farblose Feststoff wurde im Vakuum bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet, anschließend in H_2O (8 mL) gelöst und mit K_2CO_3 (20 g)

versetzt. Das Gemisch wurde mit THF (5 × 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit K₂CO₃ (15 g) getrocknet, filtriert und mit CH₂Cl₂ versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde im Vakuum bis zu einem Druck von 1·10⁻³ mbar getrocknet.

Ausbeute: 5.9 g (45.7 mmol, 49%)

Reinheit bezüglich ¹¹B-NMR-Spektrum: 99%

6.2.1.4 Synthese von K[BH(CN)₃] mit Essigsäure – K[BH(CN)₃]

Natriumborhydrid (360 mg, 9.51 mmol) wurde in THF (15 mL) suspendiert. Die Suspension wurde auf 0 °C gekühlt und unter Rühren Essigsäure (1.7 mL, 29.0 mmol) zugegeben. Es bildete sich ein weißes zähflüssiges Gemisch, welches auf RT erwärmt und über Nacht gerührt wurde. Der entstandene Wasserstoff wurde durch ein Überdruckventil kontinuierlich abgelassen. Zum Reaktionsgemisch wurden Trimethylsilylcyanid (5 mL, 39.9 mmol) und Trimethylsilylchlorid (0.5 mL, 3.93 mmol) gegeben. Es wurde auf 55 °C erhitzt und über Nacht gerührt. Die leicht gelbe Lösung wurde im Vakuum auf ein Volumen von 3 mL eingengt. Der Rückstand wurde mit Dichlormethan (30 mL) versetzt, der ausgefallene Feststoff mit einer Fritte (Pore 4) abfiltriert und der farblose Feststoff im Vakuum bis zu einem Druck von 1·10⁻³ mbar getrocknet. Der Feststoff wurde in H₂O (2 mL) gelöst und mit K₂CO₃ (2 g) versetzt. Das Gemisch wurde mit THF (3 × 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit K₂CO₃ (3 g) getrocknet, filtriert, das Filtrat im Vakuum bis zur Trockene eingengt und der Rückstand bis zu einem Druck von 1·10⁻³ mbar getrocknet.

Ausbeute: 1.05 g (8.14 mmol, 86%)

Reinheit bezüglich ¹¹B-NMR-Spektrum: 98.5%

6.2.1.5 Synthese von Na[BH(CN)₃] mit Benzoesäure – Na[BH(CN)₃]

Natriumborhydrid (800 mg, 21.1 mmol) wurde in THF (20 mL) suspendiert. Die Benzoesäure (7.70 g, 63.4 mmol) wurde langsam unter starkem Rühren zugegeben. Es bildete sich ein weißes zähflüssiges Gemisch, welches zwei Stunden weiter gerührt wurde. Der entstandene Wasserstoff wurde durch ein Überdruckventil kontinuierlich abgelassen. Zum Reaktionsgemisch wurden Trimethylsilylcyanid (10 mL, 79.8 mmol) und Trimethylsilylchlorid (0.5 mL, 3.93 mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 12 Stunden bei 60 °C gerührt und anschließend im Vakuum auf ein Volumen von 10 mL eingengt. Der Rückstand wurde langsam mit Dichlormethan (30 mL) versetzt, der ausgefallene Feststoff mit einer Fritte (Pore 4) abfiltriert und im Vakuum bis zu einem Druck von 1·10⁻² mbar getrocknet. Der Rückstand

wurde in 15%-iger HCl gelöst und eine Stunde bei 45 °C gerührt. Anschließend wurde die wässrige Lösung mit Et₂O extrahiert (3 × 10 mL). Die vereinigten Etherphasen wurden mit Na₂CO₃ versetzt. Die Et₂O-Phase wurde dekantiert und der Rückstand mit THF extrahiert. Die vereinigten THF-Phasen wurden bis zur Trockene eingeeengt und der Rückstand in Aceton aufgenommen. Unlösliche Bestandteile wurden abfiltriert und durch anschließende Zugabe von CH₂Cl₂ wurde K[BH(CN)₃] ausgefällt. Das Produkt wurde abfiltriert und im Vakuum bis zu einem Druck von 1·10⁻³ mbar getrocknet.

Ausbeute: 1.74 g (15.4 mmol, 72%)

Zersetzung ab: 340 °C.

6.2.1.6 Synthese von K[BH(CN)₃] mit in situ erzeugtem TMSCN – K[BH(CN)₃]

Natriumborhydrid (590 mg, 15.6 mmol) wurde in THF (15 mL) suspendiert. Die Suspension wurde auf 0 °C gekühlt und unter Rühren Essigsäure (2.8 mL, 47.8 mmol) zugetropft. Es bildete sich ein weißes zähflüssiges Gemisch. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT gebracht und über Nacht gerührt. Der entstandene Wasserstoff wurde durch ein Überdruckventil kontinuierlich abgelassen. In einem weiteren Kolben wurden Natriumcyanid (3.80 g, 78.0 mmol), Trimethylsilylchlorid (10.7 mL, 85.0 mmol) und Natriumiodid (600 mg, 4.00 mmol) in THF (10 mL) suspendiert. Das Gemisch wurde unter Lichtausschluss über Nacht gerührt. Der Inhalt des zweiten Kolbens wurde durch eine Kanüle in den ersten Kolben gegeben und die vereinigten Reaktionsgemische 24 Stunden bei 55 °C gerührt. Die leicht gelbe Suspension wurde im Vakuum auf ein Volumen von 3 mL eingeeengt. Der Rückstand wurde mit Dichlormethan (30 mL) versetzt und der ausgefallene Feststoff mit einer Fritte (Pore 4) abfiltriert. Der farblose Feststoff wurde im Vakuum bis zu einem Druck von 1·10⁻³ mbar getrocknet. Der Feststoff wurde in H₂O (10 mL) gelöst und mit K₂CO₃ (2 g) versetzt. Die Lösung wurde mit THF (3 × 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit K₂CO₃ (3 g) getrocknet. Die Suspension wurde filtriert, das Filtrat im Vakuum bis zur Trockene eingeeengt und der erhaltene Feststoff anschließend bis zu einem Druck von 1·10⁻³ mbar getrocknet.

Ausbeute: 420 mg (3.26 mmol, 21%)

Reinheit bezüglich ¹¹B-NMR-Spektrum: 94%

6.2.1.7 Umsetzung von Na[BH(OAc)₃] mit KCN und 18-Krone-6

Na[BH(OAc)₃] (440 mg, 2.07 mmol), Kaliumcyanid (820 mg, 12.6 mmol) und 18-Krone-6 (400 mg, 1.51 mmol) wurden vorgelegt und anschließend in Diglyme (20 mL) aufgenommen. Das Gemisch wurde bei 120 °C zwei Tage gerührt und anschließend NMR-spektroskopisch untersucht.

¹¹B-NMR-spektroskopisch wurde folgende Produktzusammensetzung bestimmt:

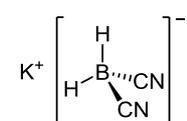
[BH(CN)₃]⁻: 10% Andere borhaltige Spezies: 90%

6.2.1.8 Umsetzung von Na[BH(OAc)₃] mit KCN und TMSCN

Na[BH(OAc)₃] (50 mg, 0.23 mmol) und Kaliumcyanid (31 mg, 0.47 mmol) wurden mit THF (10 mL) versetzt. Im Anschluss wurden unter Rühren Trimethylsilylcyanid (0.06 mL, 0.47 mmol) sowie Trimethylsilylchlorid (0.01 mL, 0.08 mmol) zugegeben. Das Gemisch wurde auf 55 °C erhitzt und über Nacht gerührt anschließend NMR-spektroskopisch untersucht.

¹¹B-NMR-spektroskopisch wurde folgende Produktzusammensetzung bestimmt:

[BH(CN)₃]⁻: 80% Andere borhaltige Spezies: 20%

6.2.2 Synthesen von Dicyanodihydridoboraten**6.2.2.1 Umsetzung von Na[BH₄] mit Trifluoressigsäure und TMSCN**

A) Natriumborhydrid (440 mg, 11.6 mmol) wurde in Benzol (10 mL) suspendiert, auf 0 °C gekühlt und im Anschluss wurde Trifluoressigsäure (4.02 g, 35.3 mmol) langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Wasserstoff wurde durch ein Überdruckventil kontinuierlich abgelassen. Zum Reaktionsgemisch wurden Trimethylsilylcyanid (5.81 mL, 46.4 mmol) und Trimethylsilylchlorid (0.5 mL, 3.93 mmol) gegeben. Es wurde auf 55 °C erhitzt und über Nacht gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt anschließend NMR-spektroskopisch untersucht.

¹¹B-NMR-spektroskopisch wurde folgende Produktzusammensetzung bestimmt:

[BH₂(CN)₂]⁻: 30% Andere borhaltige Spezies: 70%

B) Natriumborhydrid (500 mg, 13.2 mmol) wurde in THF (10 mL) suspendiert, auf 0 °C gekühlt und im Anschluss wurde Trifluoressigsäure (4.51 g, 39.9 mmol) langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Wasserstoff wurde durch ein Überdruckventil kontinuierlich abgelassen. Zum Reaktionsgemisch wurden Trimethylsilylcyanid (6.00 mL, 47.9 mmol) und Trimethylsilylchlorid (0.5 mL, 3.93 mmol) gegeben. Es wurde auf 55 °C erhitzt und über Nacht gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt anschließend NMR-spektroskopisch untersucht.

¹¹B-NMR-spektroskopisch wurde folgende Produktzusammensetzung bestimmt:

$[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$: 16% Andere borhaltige Spezies: 84%

¹¹**B-NMR** (64.14 MHz, THF, δ ppm): -42.0 (t, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 96$ Hz, 1B). ¹¹**B{¹H}-NMR** (64.14 MHz, THF, δ ppm): -42.0 (s, 1B).

6.2.2.2 Umsetzung von Na[BH₃CN] mit Trifluoressigsäure und TMSCN

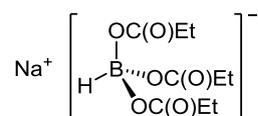
Na[BH₃CN] (400 mg, 6.58 mmol) wurde in einem Kolben auf 0 °C gekühlt und langsam mit Trifluoressigsäure (10 mL) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Wasserstoff wurde durch ein Überdruckventil kontinuierlich abgelassen. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Zum Reaktionsgemisch wurden Trimethylsilylcyanid (7.92 g, 10 mL, 79.8 mmol) und Trimethylsilylchlorid (427 mg, 0.5 mL, 3.93 mmol) gegeben. Es wurde auf 55 °C erhitzt und über Nacht gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt.

¹¹B-NMR-spektroskopisch wurde folgende Produktzusammensetzung bestimmt:

$[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$: 50% Andere borhaltige Spezies: 50%

6.2.3 Synthesen von Carboxylatoboraten

6.2.3.1 Natriumhydridotripropoxylatoborat – Na[BH(OC(O)Et)₃]



Die Herstellung des Natriumhydridotripropoxylatoborats erfolgte in Anlehnung zu der in der Literatur beschriebenen Synthese von Na[BH(OAc)₃]^[51-53] und Na[BH(OC(O)Et)₃].^[56] Na[BH₄] (1.00 g, 26.4 mmol) wurden in THF (15 mL) suspendiert und auf 0 °C im Eisbad abgekühlt.

Im Anschluss wurde Propionsäure (5.9 mL, 78.8 mmol) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT erwärmt und eine Stunde weiter gerührt bis keine Wasserstoffentwicklung mehr zu beobachten war. Der entstandene Wasserstoff wurde durch ein Überdruckventil kontinuierlich abgelassen. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum bis zur Trockene eingengt, mit wenig Pentan (3 mL) gewaschen und bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

Ausbeute: 4.16 g (16.4 mmol, 62%).

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, THF- d_6 , δ ppm): 3.90 (s, br, BH, 1H), 2.27 (q, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, CH_2 , 6H), 1.04 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, CH_3 , 9H). $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}\text{-NMR}$ (500.13 MHz, THF- d_6 , δ ppm): 3.90 (s, BH, 1H), 2.27 (q, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, CH_2 , 6H), 1.04 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, CH_3 , 9H). $^{11}\text{B-NMR}$ (160.46 MHz, THF- d_6 , δ ppm): -1.3 (d, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 94.2$ Hz, 1B). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (160.46 MHz, THF- d_6 , δ ppm): -1.3 (s, 1B). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.75 MHz, THF- d_6 , δ ppm): 177.5 (s, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3$, 3C), 29.9 (s, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3$, 3C), 9.8 (s, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3$, 3C).

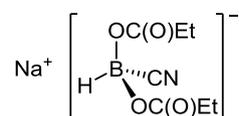
Elementaranalyse (%): gefunden (berechnet) für: $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{BNaO}_6$
C = 42.02 (42.56), H = 6.52 (6.35)

IR (cm^{-1}): 2977(vw), 2456(vw), 1700(m), 1661(s), 1624(s), 1463(w), 1387(s), 1359(s), 1251(m), 1164(m), 1113(m), 1084(m), 1014(w), 941(m), 851(vs), 809(m), 660(vw), 582(vw), 489(w).

Raman (cm^{-1}): 2977(s), 2942(vs), 2885(m), 2859(vw), 2737(vw), 2486(vw), 1708(vw), 1452(w), 1423(w), 1085(w), 1085(vw), 904(vw).

Zersetzung ab: ~ 110 °C.

6.2.3.2 Natriumcyanohydridodipropoxylatoborat – $\text{Na}[\text{BH}(\text{CN})(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_2]$



Natriumborhydrid (1.00 g, 26.4 mmol) wurde in THF (15 mL) suspendiert. Die Suspension wurde auf 0 °C gekühlt und unter Rühren wurde Propionsäure (5.9 mL, 78.8 mmol) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT gebracht und eine Stunde gerührt. Der entstandene Wasserstoff wurde durch ein Überdruckventil kontinuierlich abgelassen. Zu dem Reaktionsgemisch wurde Trimethylsilylcyanid (15 mL, 119 mmol) gegeben und eine Stunde bei RT gerührt. Das THF wurde destillativ aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Im Anschluss wurde CH_2Cl_2 (10 mL) zugegeben und der ausgefallene Feststoff abfiltriert. Der Feststoff

wurde mit CH₂Cl₂ (10 mL) gewaschen und im Vakuum bis zu einem Druck von 1·10⁻³ mbar getrocknet.

Ausbeute: 4.45 g (21.5 mmol, 81%)

¹H-NMR (500.13 MHz, CD₃CN, δ ppm): 3.21 (q, br, ¹J(¹B,¹H) = 120 Hz, BH, 1H), 2.19 (q, ³J(¹H,¹H) = 7 Hz, CH₂, 4H), 1.01 (t, ³J(¹H,¹H) = 7 Hz, CH₃, 6H). ¹H{¹¹B}-NMR (500.13 MHz, CD₃CN, δ ppm): 3.20 (s, BH, 1H), 2.19 (q, ³J(¹H,¹H) = 7 Hz, CH₂, 4H), 1.01 (t, ³J(¹H,¹H) = 7 Hz, CH₃, 6H). ¹¹B-NMR (160.46 MHz, CD₃CN, δ ppm): -7.9 (d, ¹J(¹B,¹H) = 119.5 Hz, 1B). ¹¹B{¹H}-NMR (160.46 MHz, CD₃CN, δ ppm): -7.9 (s, 1B). ¹³C{¹H}-NMR (125.75 MHz, CD₃CN, δ ppm): 176.8 (s, O₂CCH₂CH₃, 2C), 134.1 (m, br, CN, 1C), 29.9 (s, O₂CCH₂CH₃, 2C), 9.9 (s, O₂CCH₂CH₃, 2C).

Elementaranalyse (%): gefunden (berechnet) für: C₇H₁₁BNaO₄N
C = 40.34 (40.62), H = 5.53 (5.36), N = 6.64 (6.77)

IR (cm⁻¹): 2984(vw), 2405(vw), 2288(vw), 1681(vs), 1462(w), 1377(m), 1349(m), 1318(vw), 1248(m), 1148(m), 1117(vs), 1084(vs), 1012(w), 894(s), 857(vs), 809(m), 780(w), 560(w).

Raman (cm⁻¹): 2984(m), 2947(vs), 2916(m), 2890(m), 2859(vw), 2455(w), 2217(m), 1700(w), 1462(w), 1423(w), 1087(w), 907(w), 857(w).

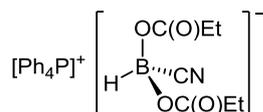
ESI-MS *m/z* [BH(CN)(OC(O)Et)₂]⁻:

berechnet: 184.08 (100%), 183.08 (24.8%), 185.08 (7.6%)

gefunden: 184.08 (100%), 183.08 (25%), 185.08 (2.5%)

Schmelzpunkt: 143 °C. Zersetzung ab: 200 °C.

6.2.3.3 Tetraphenylphosphonium-cyanohydridodipropoxylatoborat – [Ph₄P][BH(CN)(OC(O)Et)₂]



Natriumcyanohydridodipropoxylatoborat (334 mg, 1.61 mmol) wurde in zweifach destilliertem Wasser (20 mL) gelöst und zügig mit Tetraphenylphosphoniumbromid (675 mg, 1.61 mmol) versetzt. Die wässrige Lösung wurde mit CH₂Cl₂ (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten CH₂Cl₂-Lösungen wurden mit K₂CO₃ getrocknet und anschließend filtriert. Die Lösung wurde mit Hilfe eines Rotationsverdampfers eingedunstet und der daraus erhaltene Feststoff im Vakuum bis zu einem Druck von 1·10⁻³ mbar getrocknet.

Ausbeute: 612 mg (1.19 mmol, 74%)

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, CD_3CN , δ ppm): 7.94-7.66 (m, Ph, 20H), 3.22 (q, br, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 121$ Hz, BH, 1H), 2.15 (q, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, CH_2 , 4H), 0.99 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, CH_3 , 6H). **$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR** (500.13 MHz, CD_3CN , δ ppm): 7.94-7.66 (m, Ph, 20H), 2.20 (s, BH, 1H), 2.15 (q, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, CH_2 , 4H), 0.99 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, CH_3 , 6H). **$^{11}\text{B-NMR}$** (160.46 MHz, CD_3CN , δ ppm): -7.0 (d, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 121.3$ Hz, 1B). **$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (160.46 MHz, CD_3CN , δ ppm): -7.0 (s, 1B). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.75 MHz, CD_3CN , δ ppm): 175.2 (s, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3$, 2C), 136.6-118.4 (Ph, 24C), 134.1 (m, br, CN, 1C), 29.8 (s, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3$, 2C), 10.0 (s, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3$, 2C).

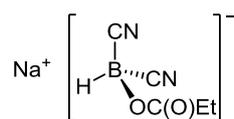
Elementaranalyse (%): gefunden (berechnet) für: $\text{C}_{31}\text{H}_{31}\text{BNO}_4\text{P}$
C = 71.18 (71.14), H = 5.97 (5.97), N = 2.61 (2.68)

IR (cm^{-1}): 2413(vw), 1702(m), 1683(m), 1585(vw), 1483(vw), 1438(w), 1362(w), 1228(m), 1104(s), 1079(s), 890(w), 860(w), 755(m), 720(s), 689(s), 525(vs), 457(w).

Raman (cm^{-1}): 3064(vs), 2938(w), 2416(vw), 2201(w), 1586(s), 1575(vw), 1188(vw), 1098(w), 1027(m), 1001(s), 678(vw), 615(vw).

Schmelzpunkt: 122 °C. Zersetzung ab: 240 °C

6.2.3.4 Natriumdicyanohydridopropoxyborat – $\text{Na}[\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]$



Natriumborhydrid (1.05 g, 27.8 mmol) wurde in THF (15 mL) suspendiert. Die Suspension wurde auf 0 °C gekühlt und unter Rühren wurde Propionsäure (6.19 mL, 82.8 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT gebracht und eine Stunde weiter gerührt. Der entstandene Wasserstoff wurde durch ein Überdruckventil kontinuierlich abgelassen. Zu dem Reaktionsgemisch wurde Trimethylsilylcyanid (15 mL, 119 mmol) gegeben und weitere 16 Stunden bei 60 °C gerührt. Das THF wurde destillativ aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Im Anschluss wurden CH_2Cl_2 (10 mL) zugegeben und der ausgefallene Feststoff abfiltriert. Dieser wurde mit CH_2Cl_2 (10 mL) gewaschen und im Vakuum bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

Ausbeute: 3.69 g (23.1 mmol, 83%)

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, CD_3CN , δ ppm): 2.56 (q, br, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) = 107$ Hz, BH, 1H), 2.20 (q, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 7$ Hz, CH_2 , 2H), 1.02 (t, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 7$ Hz, CH_3 , 3H). **$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR** (500.13 MHz, CD_3CN , δ ppm): 2.57 (s, BH, 1H), 2.19 (q, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 7$ Hz, CH_2 , 2H), 1.01 (t, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 7$ Hz, CH_3 , 3H). **$^{11}\text{B-NMR}$** (160.46 MHz, CD_3CN , δ ppm): -20.6 (d, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) = 107.7$ Hz, 1B). **$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (160.46 MHz, CD_3CN , δ ppm): -20.6 (s, 1B). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.75 MHz, CD_3CN , δ ppm): 176.3 (s, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3$, 1C), 132.3 (q, $^1J(^{13}\text{C},^{11}\text{B}) = 63$ Hz, CN, 2C), 29.6 (s, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3$, 1C), 9.9 (s, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3$, 1C).

Elementaranalyse (%): gefunden (berechnet) für: $\text{C}_5\text{H}_6\text{BNaO}_2\text{N}_2$
C = 37.19 (37.55), H = 4.08 (3.78), N = 17.40 (17.52)

IR (cm^{-1}): 2993(vw), 2465(w), 2216(vw), 1638(s), 1457(w), 1395(m), 1352(m), 1316(w), 1278(vw), 1249(vw), 1067(vs), 1018(s), 941(w), 856(m), 813(m), 733(vw), 507(w).

Raman (cm^{-1}): 2986(w), 2949(w), 2920(w), 2890(w), 2467(m), 2216(vs), 858(vw), 735(vw).

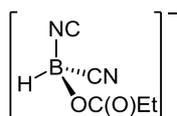
ESI-MS m/z $[\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]^-$:

berechnet: 137.05 (100%), 136.05 (24.8%), 138.05 (5.5%)

gefunden: 137.05 (100%), 136.05 (25%), 138.05 (5%)

Schmelzpunkt: 171 °C. Zersetzung ab: 220 °C.

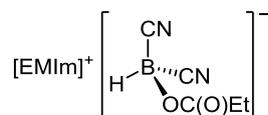
6.2.3.5 NMR-Experiment zur Bildung von $[\text{BH}(\text{CN})(\text{NC})(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]^-$:



In einem NMR-Rohr mit Glasventil und PTFE-Spindel wurde $\text{Na}[\text{BH}(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_3]$ (40 mg, 0.16 mmol) in THF (0.6 mL) und TMS-CN (0.2 mL) gelöst. Zu verschiedenen Zeiten wurden NMR-Spektren der Reaktionslösung gemessen und zwischendurch das NMR-Rohr im Ölbad auf verschiedene Temperaturen erhitzt. Die größte Konzentration an $[\text{BH}(\text{CN})(\text{NC})(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]^-$ konnte nach insgesamt einer Stunde bei 50 °C beobachtet werden.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.46 MHz, THF, δ ppm): -14.9 (d, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) = 116$ Hz, 1B). **$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (128.46 MHz, THF, δ ppm): -14.9 (s, br, 1B). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.68 MHz, THF, δ ppm): 175.3 (s, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3$, 1C), 167.5 (s, NC, 1C), 131.5 (q, $^1J(^{13}\text{C},^{11}\text{B}) = 63$ Hz, CN, 1C), 28.4 (s, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3$, 1C), 8.6 (s, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3$, 1C).

6.2.3.6 1-Ethyl-3-methylimidazolium-dicyanohydridopropoxylatoborat – [EMIm][BH(CN)₂(OC(O)Et)]



A) Wässrige Metathese: Natriumdicyanohydridopropoxylatoborat (1.00 g, 6.25 mmol) und 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid (917 mg, 6.25 mmol) wurden in Wasser (20 mL) gelöst, zehn Minuten gerührt und die Lösung anschließend mit Dichlormethan (3 × 30 mL) extrahiert. Die vereinigten CH₂Cl₂-Phasen wurden mit Wasser (5 mL) gewaschen und über K₂CO₃ getrocknet. Mit Hilfe eines Rotationsverdampfers wurden alle flüchtigen Bestandteile aus der Lösung entfernt. Die klare Flüssigkeit wurde im Vakuum bis zu einem Druck von 1·10⁻³ mbar getrocknet.

Ausbeute: 720 mg (2.90 mmol, 46%)

Elementaranalyse (%): gefunden (berechnet) für: C₁₁H₁₇BN₄O₂
C = 52.42 (53.25), H = 7.23 (6.91), N = 22.16 (22.58)

B) Wasserfreie Metathese: Natriumdicyanohydridopropoxylatoborat (9.70 g, 60.9 mmol) und 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid (8.00 g, 54.6 mmol) wurden in trockenem CH₂Cl₂ (40 mL) suspendiert. Die Suspension wurde für sechs Stunden gerührt und anschließend filtriert. Die Dichlormethanlösung wurde im Vakuum eingeeengt und der klare flüssige Rückstand bis zu einem Druck von 1·10⁻³ mbar getrocknet.

Ausbeute: 12.4 g (50.2 mmol, 92%)

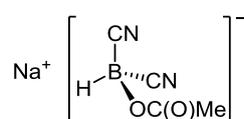
Elementaranalyse (%): gefunden (berechnet) für: C₁₁H₁₇BN₄O₂
C = 52.97 (53.25), H = 7.07 (6.91), N = 22.54 (22.58)

¹H-NMR (500.13 MHz, CD₃CN, δ ppm): 8.47 (s, N-CH=N, 1H), 7.40 (s, N-CH=CH-N, 1H), 7.35 (s, N-CH=CH-N, 1H), 4.18 (q, ³J(¹H,¹H) = 7 Hz, H₃C-CH₂-N, 2H), 3.83 (s, H₃C-N, 3H), 2.55 (q, br, ¹J(¹¹B,¹H) = 107 Hz, BH, 1H), 2.19 (q, ³J(¹H,¹H) = 7 Hz, OCH₂, 2H), 1.46 (t, ³J(¹H,¹H) = 7 Hz, H₃C-CH₂-N, 3H), 1.01 (t, ³J(¹H,¹H) = 7 Hz, CH₃, 3H). ¹H{¹¹B}-NMR (500.13 MHz, CD₃CN, δ ppm): 8.47 (s, N-CH=N, 1H), 7.40 (s, N-CH=CH-N, 1H), 7.35 (s, N-CH=CH-N, 1H), 4.18 (q, ³J(¹H,¹H) = 7 Hz, H₃C-CH₂-N, 2H), 3.83 (s, H₃C-N, 3H), 2.55 (s, BH, 1H), 2.19 (q, ³J(¹H,¹H) = 7 Hz, OCH₂, 2H), 1.46 (t, ³J(¹H,¹H) = 7 Hz, H₃C-CH₂-N, 3H), 1.01 (t, ³J(¹H,¹H) = 7 Hz, CH₃, 3H). ¹¹B-NMR (160.46 MHz, CD₃CN, δ ppm): -20.6 (d, ¹J(¹¹B,¹H) = 107 Hz, 1B). ¹¹B{¹H}-NMR (160.46 MHz, CD₃CN, δ ppm): -20.6 (s, 1B). ¹³C{¹H}-NMR

(125.75 MHz, CD₃CN, δ ppm): 176.0 (s, O₂CCH₂CH₃, 1C), 136.7 (s, N-CH=N, 1C), 132.3 (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 63$ Hz, CN, 2C), 124.7 (s, N-CH=CH-N, 1C), 123.0 (s, N-CH=CH-N, 1C), 45.8 (s, H₃C-CH₂-N, 1C), 36.8 (s, H₃C-N, 1C), 29.6 (s, O₂CCH₂CH₃, 1C), 15.4 (s, H₃C-CH₂-N, 1C), 9.9 (s, O₂CCH₂CH₃, 1C).

Raman (cm⁻¹): 3167(vw), 2963(m), 2943(s), 2403(w), 2202(vs), 1450(vw), 1422(w), 1337(vw), 1084(vw), 1023(w), 597(vw).

6.2.3.7 Natriumacetoxycyanohydridoborat – Na[BH(CN)₂(OC(O)Me)]



Natriumborhydrid (1.03 g, 27.22 mmol) wurde in THF (15 mL) suspendiert. Die Suspension wurde auf 0 °C gekühlt und unter Rühren Essigsäure (4.7 mL, 81.3 mmol) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT erwärmt und eine Stunde gerührt. Der entstandene Wasserstoff wurde durch ein Überdruckventil kontinuierlich abgelassen. Zu dem Reaktionsgemisch wurde Trimethylsilylcyanid (15 mL, 119 mmol) gegeben und 16 Stunden bei 60 °C gerührt. Das THF wurde destillativ aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Im Anschluss wurden CH₂Cl₂ (10 mL) zugegeben und der ausgefallene Feststoff mit einer Fritte (Pore 4) abfiltriert. Der Feststoff wurde mit CH₂Cl₂ (10 mL) gewaschen und im Vakuum bis zu einem Druck von 1·10⁻³ mbar getrocknet.

Ausbeute: 3.36 g (23.0 mmol, 84%)

¹H-NMR (500.13 MHz, CD₃CN, δ ppm): 2.55 (q, br, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 107$ Hz, BH, 1H), 1.89 (s, CH₃, 3H). **¹H{¹¹B}-NMR** (500.13 MHz, CD₃CN, δ ppm): 2.55 (s, BH, 1H), 2.19 (s, CH₃, 3H). **¹¹B-NMR** (160.46 MHz, CD₃CN, δ ppm): -20.6 (d, $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 107$ Hz, 1B). **¹¹B{¹H}-NMR** (160.46 MHz, CD₃CN, δ ppm): -20.6 (s, 1B). **¹³C{¹H}-NMR** (125.75 MHz, CD₃CN, δ ppm): 173.0 (s, O₂CCH₃, 1C), 132.0 (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 64$ Hz, CN, 2C), 22.9 (s, O₂CCH₃, 1C).

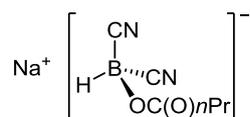
Elementaranalyse (%): gefunden (berechnet) für: C₄H₄BNaO₂N₂
C = 33.04 (32.93), H = 3.04 (2.76), N = 19.04 (19.20)

IR (cm⁻¹): 2462(m), 2215(vw), 1636(s), 1372(s), 1331(vs), 1093(vs), 1065(vs), 1033(m), 988(s), 853(s), 826(w), 807(s), 762(vw), 742(w), 630(w), 522(m), 457(vw).

ESI-MS *m/z* [BH(CN)₂(OC(O)Me)]⁻:

berechnet: 123.04 (100%), 122.04 (24.8%), 124.04 (4.3%)

gefunden: 123.04 (100%), 122.04 (25%), 124.04 (5%)

6.2.3.8 Natriumbutoxylatodicyanohydridoborat – Na[BH(CN)₂(OC(O)*n*Pr)]

Natriumborhydrid (1.01 g, 26.7 mmol) wurde in THF (15 mL) suspendiert. Die Suspension wurde auf 0 °C gekühlt und unter Rühren wurde *n*-Buttersäure (7.17 mL, 79.7 mmol) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT gebracht eine Stunde weiter gerührt. Der entstandene Wasserstoff wurde durch ein Überdruckventil kontinuierlich abgelassen. Zu dem Reaktionsgemisch wurde Trimethylsilylcyanid (15 mL, 119 mmol) gegeben und 16 Stunden bei 60 °C gerührt. Das THF wurde destillativ aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Im Anschluss wurden CH₂Cl₂ (10 mL) zugegeben und der ausgefallene Feststoff abfiltriert. Der Feststoff wurde mit CH₂Cl₂ (10 mL) gewaschen und im Vakuum bis zu einem Druck von 1·10⁻³ mbar getrocknet.

Ausbeute: 3.92 g (22.3 mmol, 84%)

¹H-NMR (500.13 MHz, CD₃CN, δ ppm): 2.55 (q, br, ¹J(¹B, ¹H) = 107 Hz, BH, 1H), 2.16 (t, ³J(¹H, ¹H) = 7 Hz, CH₂CH₂CH₃, 2H), 1.55 (tq, ³J(¹H, ¹H) = 7 Hz, CH₂CH₂CH₃, 2H), 0.90 (t, ³J(¹H, ¹H) = 7 Hz, CH₃, 3H). ¹H{¹¹B}-NMR (500.13 MHz, CD₃CN, δ ppm): 2.55 (s, BH, 1H), 2.16 (t, ³J(¹H, ¹H) = 7 Hz, CH₂CH₂CH₃, 2H), 1.55 (tq, ³J(¹H, ¹H) = 7 Hz, CH₂CH₂CH₃, 2H), 0.90 (t, ³J(¹H, ¹H) = 7 Hz, CH₃, 3H). ¹¹B-NMR (160.46 MHz, CD₃CN, δ ppm): -20.6 (d, ¹J(¹¹B, ¹H) = 107 Hz, 1B). ¹¹B{¹H}-NMR (160.46 MHz, CD₃CN, δ ppm): -20.6 (s, 1B). ¹³C{¹H}-NMR (125.75 MHz, CD₃CN, δ ppm): 175.4 (s, O₂CCH₂CH₂CH₃, 1C), 132.1 (m, br, CN, 2C), 38.5 (s, O₂CCH₂CH₂CH₃, 1C), 19.1 (s, O₂CCH₂CH₂CH₃, 1C) 14.1 (s, O₂CCH₂CH₂CH₃, 1C).

Elementaranalyse (%): gefunden (berechnet) für: C₆H₈BNaO₂N₂
C = 41.02 (41.43), H = 4.79 (4.64), N = 16.08 (16.11)

IR (cm⁻¹): 2966(w), 2876(vw), 2468(w), 2219(vw), 1631(s), 1457(vw), 1374(s), 1343(m), 1316(s), 1226(vw), 1093(vs), 1067(vs), 1049(s), 976(m), 906(w), 976(w), 850(m), 813(m), 733(w), 509(m), 453(vw).

ESI-MS *m/z* [BH(CN)₂(OC(O)*n*Pr)]⁻:

berechnet: 151.07 (100%), 150.07 (24.8%), 152.07 (6.5%)

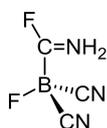
gefunden: 151.07 (100%), 150.07 (25%), 152.07 (5%)

Triethylamin (0.8 mL, 5.79 mmol) zugegeben und das Gemisch auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde Phosgen (395 mg, 4.00 mmol) einkondensiert und das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösung wurde über Nacht gerührt. Im Anschluss wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der erhaltene Feststoff bis zu einem Druck von $1\cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet. $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ wurde als hellbrauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 850 mg (1.91 mmol, 88%)

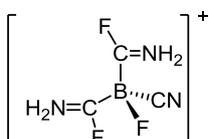
NMR-spektroskopisch nachgewiesene Intermediate:

$\text{BF}(\text{CN})_2(\text{CFNH}_2)$:



$^{11}\text{B-NMR}$ (160.46 MHz, aHF, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, δ ppm): -15.5 (dd, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 32$ Hz, 1B). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (160.46 MHz, aHF, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, δ ppm): -15.5 (dd, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 32$ Hz, 1B). $^{19}\text{F-NMR}$ (470.59 MHz, aHF, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, δ ppm): -14.04 (m, $-\text{CF}=\text{NH}_2$, 1F), -221.47 (qd, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 6$ Hz, BF, 1F). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (188.21 MHz, aHF, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, δ ppm): -12.37 (qd, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 31$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 5$ Hz, $-\text{CF}=\text{NH}_2$, 1F), -220.30 (qd, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 44$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 5$ Hz, BF, 1F). $^{19}\text{F}\{^{11}\text{B}\}\text{-NMR}$ (470.59 MHz, aHF, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, δ ppm): -13.97 (ddd, $^3J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}_{\text{trans}}) = 38$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}_{\text{cis}}) = 12$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 6$ Hz, $-\text{CF}=\text{NH}_2$, 1F), -221.41 (d, $^2J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 6$ Hz, BF, 1F).

$[\text{BF}(\text{CN})(\text{CFNH}_2)_2]^+$:



$^{11}\text{B-NMR}$ (160.46 MHz, aHF, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, δ ppm): -12.6 (dt, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 49$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 30$ Hz, 1B). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (160.46 MHz, aHF, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, δ ppm): -12.6 (dt, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 49$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 30$ Hz, 1B). $^{19}\text{F-NMR}$ (470.59 MHz, aHF, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, δ ppm): -12.70 (m, $-\text{CF}=\text{NH}_2$, 2F), -224.35 (qt, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 49$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 8$ Hz, BF, 1F). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (188.21 MHz, aHF, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, δ ppm): -11.19 (qt, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 31$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 8$ Hz, $-\text{CF}=\text{NH}_2$, 2F), -223.04 (qt, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 49$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 8$ Hz, BF, 1F). $^{19}\text{F}\{^{11}\text{B}\}\text{-NMR}$ (470.59 MHz, aHF, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, δ ppm): -12.72 (dm, $^3J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}_{\text{trans}}) = 37$ Hz, $-\text{CF}=\text{NH}_2$, 2F), -224.30 (t, $^2J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 8$ Hz, BF, 1F).

6.3.1.3 Tricyanofluoroborat aus $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ mit F_2 (Entwässerung in Gegenwart eines Alkalimetall-Kations) – $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}(\text{CN})_3]$

In einen 250 mL PFA-Kolben wurde Kaliumtricyanohydridoborat (1.00 g, 7.75 mmol) eingewogen und in wasserfreiem Fluorwasserstoff (30 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und anschließend F_2 (90 mg, 8.14 mmol) langsam einkondensiert. Das Gemisch wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde in THF (10 mL) aufgenommen. Unlösliche Bestandteile wurde abfiltriert und aus der Lösung, durch Zugabe von Dichlormethan (25 mL), ein Gemisch aus 77% $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ und 23% $\text{K}[\text{H}_2\text{NC}(\text{O})\text{BF}(\text{CN})_2]$ gefällt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit Dichlormethan (10 mL) gewaschen und im Vakuum bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

A) Aufarbeitung mit $(\text{OCCl})_2$

500 mg (ca. 3.41 mmol) des Produktgemisches wurden in THF (10 mL) gelöst. Danach wurde Triethylamin (1.00 mL, 7.22 mmol) zugegeben und Oxalylchlorid (1.00 mL, 11.6 mmol) langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch färbte sich langsam schwarz und wurde zwei Stunden gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und mit THF (5 mL) gewaschen. Die vereinten THF-Phasen wurden im Vakuum bis zur Trockene eingengt und der Rückstand in Wasser (7 mL) gelöst. Die erhaltene Suspension wurde filtriert und die wässrige Lösung mit wässriger Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung (20 Gew.-%, 5 mL) versetzt. Der ausgefallene weiße Feststoff ($[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}(\text{CN})_3]$) wurde abfiltriert, mit Wasser (5 mL) gewaschen und im Vakuum bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

Ausbeute: 850 mg (2.42 mmol, 62%)

B) Aufarbeitung mit OCCl_2

500 mg (ca. 3.41 mmol) des Produktgemisches wurden in Acetonitril (10 mL) gelöst. Danach wurde Triethylamin (1.00 mL, 7.22 mmol) zugegeben und das Gemisch auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wurde Phosgen (253 mg, 2.55 mmol) einkondensiert und das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt. Das Gemisch wurde zwei Stunden gerührt und im Anschluss alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Wasser (5 mL) gelöst und die Lösung unter Rühren mit wässriger Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung (20 Gew.-%, 4 mL) versetzt. Der Feststoff ($[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}(\text{CN})_3]$) wurde abfiltriert, mit Wasser (10 mL) gewaschen und im Vakuum bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

Ausbeute: 820 mg (2.34 mmol, 60%)

6.3.1.4 Tricyanofluoroborat aus $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ mit $\text{K}_2[\text{NiF}_6]$ – $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}(\text{CN})_3]$

Kaliumtricyanohydridoborat (50.0 mg, 0.39 mmol) und Kaliumhexafluornickelat(IV) (130 mg, 0.52 mmol) wurden unter Argonatmosphäre in einen PFA-Kolben eingewogen. Der Kolben wurde auf -78 °C gekühlt und wasserfreier Fluorwasserstoff (15 mL) einkondensiert. Die Suspension wurde langsam auf RT gebracht und über Nacht gerührt. Im Anschluss wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Wasser (10 mL) suspendiert und der nicht gelöste Feststoff abfiltriert. Die Lösung wurde mit wässriger Tetrabutylammoniumhydroxidlösung (20 Gew.-%, 5 mL) versetzt. Der entstandene hellgrüne Feststoff wurde abfiltriert und im Vakuum bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

Ausbeute: 20 mg (0.06 mmol, 15%)

6.3.1.5 Tricyanofluoroborat aus $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ mit F-TEDA – $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}(\text{CN})_3]$

Kaliumtricyanohydridoborat (200 mg, 1.54 mmol) und F-TEDA (Selectfluor) (1.10 g, 3.11 mmol) wurden in einen Kolben mit Glasventil und PTFE-Stopfen (Rettberg) eingewogen und in Acetonitril (10 mL) gelöst. Die Lösung wurde drei Tage lang bei 50 °C gerührt. Im Anschluss wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Wasser (5 mL) gelöst und mit Kaliumhydroxid (3 g) versetzt. Die Lösung wurde zehn Minuten gerührt und anschließend mit Dichlormethan (20 mL) extrahiert. Die wässrige Phase wurde eingeeengt und anschließend unter Rühren mit wässriger Tetrabutylammoniumhydroxidlösung (20 Gew.-%, 6 mL) versetzt. Der entstandene weiße Feststoff ($[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}(\text{CN})_3]$) wurde gefiltert und im Vakuum bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

Ausbeute: 197 mg (1.34 mmol, 87%)

6.3.1.6 Tricyanofluoroborat aus $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ mit DAST – $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}(\text{CN})_3]$

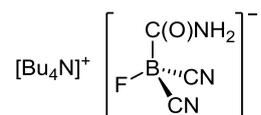
Kaliumtricyanohydridoborat (100 mg, 0.77 mmol) wurde in Acetonitril (5 mL) gelöst und auf -78 °C im Trockeneisbad gekühlt. Danach wurde Diethylaminoschwefeltrifluorid (DAST) (0.2 mL, 244 mg, 1.51 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde langsam erwärmt und zwei Tage bei 40 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und das Filtrat im Anschluss im Vakuum bis zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wurde in Wasser (5 mL) gelöst und durch Zugabe von wässriger Tetrabutylammoniumhydroxidlösung (20 Gew.-%, 6 mL) $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ ausgefällt. Der Feststoff wurde abfiltriert und im Vakuum bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

Ausbeute: 52 mg (0.14 mmol, 19%)

¹¹B-NMR-spektroskopisch wurde folgende Produktzusammensetzung bestimmt:

[BF(CN)₃]⁻: 82% Andere borhaltige Spezies: 18%

6.3.1.7 Synthese von Tetrabutylammonium-dicyanocarboxamidfluoroborat – [Bu₄N][BF(CN)₂C(O)NH₂]



In einen 250 mL PFA-Kolben wurde Kaliumtricyanohydridoborat (560 mg, 4.34 mmol) eingewogen und in wasserfreiem Fluorwasserstoff (20 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf -78 °C gekühlt und anschließend F₂ (90 mg, 8.14 mmol) langsam einkondensiert. Das Gemisch wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, über Nacht gerührt und im Anschluss im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde in Wasser (10 mL) gelöst. Anschließend wurde unter Rühren wässrige Tetrabutylammoniumhydroxidlösung (20 Gew.-%, 5 mL) zugegeben. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert ([Bu₄N][BF(CN)₃]). Die wässrige Phase wurde im Anschluss im Vakuum bis zur Trockene eingengt und der Rückstand in THF suspendiert und filtriert. Die THF Phase wurde im Vakuum ebenfalls bis zur Trockene eingengt und der erhaltene schleimige Feststoff im Vakuum bis zu einem Druck von 1·10⁻³ mbar getrocknet.

Ausbeute: 260 mg (0.70 mmol, 16%)

¹¹B-NMR-spektroskopisch wurde folgende Produktzusammensetzung bestimmt:

[BF(CN)₂C(O)NH₂]⁻: 88% Andere borhaltige Spezies: 12%

¹H-NMR (500.13 MHz, CD₃CN, δ ppm): 6.37 (s, br, NH₂, 1H), 5.93 (s, br, NH₂, 1H), 3.09 (m, NCH₂, 8H), 1.61 (m, NCH₂CH₂, 8H), 1.37 (m, NCH₂CH₂CH₂, 8H), 0.98 (t, ³J(¹H, ¹H) = 7 Hz, NCH₂CH₂CH₂CH₃, 12H). ¹¹B-NMR (160.46 MHz, CD₃CN, δ ppm): -14.1 (d, ¹J(¹⁹F, ¹¹B) = 55 Hz, 1B). ¹¹B{¹H}-NMR (160.46 MHz, CD₃CN, δ ppm): -14.1 (d, ¹J(¹⁹F, ¹¹B) = 55 Hz, 1B). ¹⁹F-NMR (470.59 MHz, CD₃CN, δ ppm): -211.28 (q, ¹J(¹⁹F, ¹¹B) = 55 Hz, 1F).

MALDI-MS *m/z* [BH(CN)₂C(O)NH₂]⁻:

berechnet: 126.03 (100%), 125.03 (24.8%), 127.03 (3.2%)

gefunden: 125.9 (100%), 124.9 (40%), 126.9 (10%)

6.3.1.8 Tricyanofluoroborat aus $K[BH(CN)_3]$ mit $tBuOCl$ und $Et_3N \cdot 3HF$ – $[Bu_4N][BF(CN)_3]$

Kaliumtricyanohydridoborat (2.00 g, 15.5 mmol) wurde in Acetonitril (10 mL) gelöst, im Eisbad auf 0 °C gekühlt und anschließend $tBuOCl$ (3.37 g, 31.0 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 90 Minuten im Eisbad und danach vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand in Acetonitril (3 mL) gelöst. Unlösliche Bestandteile wurde abfiltriert, das Filtrat im Vakuum bis zur Trockene eingeeengt und der erhaltene Feststoff bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

Der Feststoff wurde in einem PFA-Kolben in Triethylamintrihydrofluorid (12 mL) gelöst und das Reaktionsgemisch vier Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde mit Dichlormethan (40 mL) versetzt und der ausgefallene Feststoff abfiltriert. Das Filtrat wurde bis zur Trockene eingeeengt und der Rückstand in Wasser (10 mL) aufgenommen. Anschließend wurde die Lösung unter Rühren mit wässriger Tetrabutylammoniumhydroxidlösung (20 Gew.-%, 15 mL) versetzt. Der entstandene weiße Feststoff wurde abfiltriert und im Vakuum bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

Ausbeute: 4.91 g (13.9 mmol, entsprechend 90%)

6.3.1.9 Tricyanofluoroborat aus $K[BH(CN)_3]$ mit Cl_2 und $Et_3N \cdot 3HF$ – $K[BF(CN)_3]$

In einem 100 mL PFA-Kolben wurde Kaliumtricyanohydridoborat (3.00 g, 23.3 mmol) in Acetonitril (15 mL) gelöst, im Trockeneisbad auf -78 °C gekühlt und anschließend Cl_2 (3.3 g, 46.6 mmol) einkondensiert. Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde bei -78 °C gerührt und anschließend langsam auf RT erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Triethylamintrihydrofluorid (11 mL, 11.3 g, 69.8 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 50 °C erhitzt und 24 Stunden gerührt. Im Anschluss wurde es mit Wasser (10 mL) verdünnt und die Lösung mit Kaliumcarbonat (10 g) versetzt bis die Lösung basisch reagierte. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit THF (7 × 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Kaliumcarbonat (5 g) getrocknet und filtriert. Die THF-Phase wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt und langsam mit CH_2Cl_2 (20 mL) versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und im Vakuum bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

Ausbeute: 2.31 g (15.7 mmol, 67%)

^{11}B -NMR-spektroskopisch wurde folgende Produktzusammensetzung bestimmt:

$[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$: 96% Andere borhaltige Spezies: 4%

6.3.1.10 Tricyanofluoroborat aus $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ mit Cl_2 und KF – $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}(\text{CN})_3]$

Kaliumtricyanohydridoborat (1.00 g, 7.75 mmol) wurde in Acetonitril (10 mL) gelöst, im Trockeneisbad auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und anschließend Cl_2 (6.41 g, 9.02 mmol) einkondensiert. Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und anschließend bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ über Nacht gelagert. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand in Acetonitril (26 mL) gelöst. Zur Lösung wurde Kaliumfluorid (1.80 g, 31.11 mmol) gegeben und die Suspension zehn Tage bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ im geschlossenen Kolben gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand in Wasser (20 mL) aufgenommen. Die Lösung wurde filtriert und unter Rühren mit wässriger Tetrabutylammoniumhydroxidlösung (20 Gew.-%, 10 mL) versetzt. Der entstandene weiße Feststoff ($[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}(\text{CN})_3]$) wurde abfiltriert und im Vakuum bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

Ausbeute: 1.07 g (3.06 mmol, 45%)

^{11}B -NMR-spektroskopisch wurde folgende Produktzusammensetzung bestimmt:

$[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$: 87% Andere borhaltige Spezies: 13%

6.3.1.11 Tricyanofluoroborat aus $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ mit Cl_2 und $[\text{Me}_4\text{N}]\text{F}$ – $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}(\text{CN})_3]$

Kaliumtricyanohydridoborat (1.00 g, 7.75 mmol) wurde in Acetonitril (10 mL) gelöst, im Trockeneisbad auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und anschließend Cl_2 (6.41 g, 9.02 mmol) einkondensiert. Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und anschließend bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ über Nacht gelagert. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand in Acetonitril (20 mL) gelöst. Anschließend wurde unter Rühren, Tetramethylammoniumfluorid (500 mg, 5.37 mmol) zugegeben. Nach zwei Stunden bei Raumtemperatur wurde weiteres Tetramethylammoniumfluorid (600 mg, 6.44 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt. Die Lösung wurde filtriert und das Filtrat mit Hilfe eines Rotationsverdampfers bis zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wurde in Wasser (30 mL) gelöst, die unlöslichen Bestandteile abfiltriert und das Filtrat unter Rühren mit wässriger Tetrabutylammoniumhydroxidlösung (20 Gew.-%, 10 mL) versetzt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Der weiße Feststoff wurde im Vakuum bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

Ausbeute: 2.16 g (6.18 mmol, 79%)

6.3.1.12 Tricyanofluoroborat aus $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ mit Br_2 und $\text{Et}_3\text{N}\cdot 3\text{HF}$ – $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ und $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}(\text{CN})_3]$

A) In einem 250 mL PFA-Kolben wurde Kaliumtricyanohydridoborat (9.00 g, 69.8 mmol) in Acetonitril (50 mL) gelöst, im Eisbad auf 0 °C gekühlt und anschließend unter Argonatmosphäre mit Br_2 (22.3 g, 139.55 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 90 Minuten im Eisbad und zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Triethylamintrihydrofluorid (22 mL, 139.5 mmol) versetzt, auf 50 °C erwärmt und 16 Stunden gerührt. Das Gemisch wurde mit Wasser (30 mL) und Kaliumcarbonat (15 g) versetzt, bis die Lösung basisch reagierte. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit THF (5 × 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Kaliumcarbonat (5 g) getrocknet und filtriert. Die THF-Phase wurde am Rotationsverdampfer auf ein Volumen von ca. 10 mL eingeeengt und langsam mit CH_2Cl_2 versetzt. Als erstes fiel ein schwarzer schleimiger Feststoff (450 mg) aus, welcher abgetrennt (Pore 4) und verworfen wurde. Durch weitere Zugabe von CH_2Cl_2 wurde sauberes $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ erhalten. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und im Vakuum bis zu einem Druck von $1\cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

Ausbeute: 6.31 g (42.9 mmol, 61%)

B) Kaliumtricyanohydridoborat (770 mg, 5.97 mmol) wurde in einem PFA-Kolben in Triethylamintrihydrofluorid (10 mL, 63.4 mmol) gelöst und mit Br_2 (0.9 mL, 17.5 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 50 °C erhitzt und drei Tage gerührt. Im Anschluss wurde Wasser (50 mL) zugegeben und die Lösung mit K_2CO_3 (10 g) versetzt bis die Lösung basisch reagierte. Unlöslichen Bestandteile abfiltriert und das Filtrat unter Rühren mit wässriger Tetrabutylammoniumhydroxidlösung (20 Gew.-%, 10 mL) versetzt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Der weiße Feststoff wurde im Vakuum bis zu einem Druck von $1\cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

Ausbeute: 1.89 g (5.40 mmol, 90%)

6.3.1.13 Tricyanofluoroborat aus $K[BH(CN)_3]$ mit Br_2 und $KF - K[BF(CN)_3]$

Kaliumtricyanohydridoborat (100 mg, 0.77 mmol) und Kaliumfluorid (224 mg, 3.85 mmol) wurden in einen Kolben eingewogen und in Acetonitril (10 mL) suspendiert. Die Lösung wurde auf 0 °C im Eisbad gekühlt und langsam unter Rühren elementares Brom (624 mg, 7.81 mmol, 0.2 mL) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf Raumtemperatur gebracht und dann einen Tag bei 65 °C gerührt.

^{11}B -NMR-spektroskopisch wurde folgende Produktzusammensetzung bestimmt:

$[BF(CN)_3]^-$: 64% Andere borhaltige Spezies: 36%

6.3.1.14 Tricyanofluoroborat aus $K_2[B_2(CN)_6]$ mit $F_2 - [Ph_4P][BF(CN)_3]$

In einen 100 mL PFA-Kolben wurde Dikaliumhexacyanodiborat (145 mg, 0.57 mmol) eingewogen und in wasserfreiem Fluorwasserstoff (10 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf -78 °C gekühlt und langsam elementares Fluor (85.9 mg, 2.26 mmol) einkondensiert. Das Gemisch wurde langsam im Trockeneisbad auf Raumtemperatur gebracht und über Nacht gerührt. Im Anschluss wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Wasser (10 mL) gelöst und mit einer Lösung von Tetraphenylphosphoniumbromid (476 mg, 1.12 mmol), in Wasser (10 mL), versetzt. Die erhaltene Feststoff wurde filtriert und bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet. Das ebenfalls entstanden $[Ph_4P][BF(CN)_2(C(O)NH_2)]$ kann bei dieser Aufarbeitung abgetrennt werden.

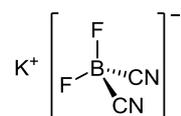
Ausbeute: 231 mg (0.516 mmol, 46%)

^{11}B -NMR-spektroskopisch wurde folgende Produktzusammensetzung bestimmt:

$[BF(CN)_3]^-$: 38% $[BF_4]^-$: 62%

6.3.2 Synthesen von Dicyanodifluoroboraten

6.3.2.1 Dicyanodifluoroborat aus $K[BH_2(CN)_2]$ mit Cl_2 und $Et_3N \cdot 3HF - K[BF_2(CN)_2]$



In einem 100 mL PFA-Kolben wurde Kaliumdicyanodihydridoborat (300 mg, 2.89 mmol) in Acetonitril (10 mL) gelöst, im Trockeneisbad auf -78 °C gekühlt und anschließend elementares Chlor (1.00 g, 14.1 mmol) einkondensiert. Das Reaktionsgemisch wurde eine

Stunde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend auf RT erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Triethylamintrihydrofluorid (4 mL, 4.11 g, 25.4 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt und einen Tag gerührt. Das Gemisch wurde mit Wasser (5 mL) und Kaliumcarbonat (5 g) versetzt bis die Lösung basisch reagierte. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit THF ($5 \times 10\text{ mL}$) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Kaliumcarbonat (5 g) getrocknet und filtriert. Die THF-Phase mit Hilfe eines Rotationsverdampfers auf ein Volumen von 2 mL eingeeengt. Durch Zugabe von CH_2Cl_2 wurde sauberes $\text{K}[\text{BF}_2(\text{CN})_2]$ erhalten. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und im Vakuum bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

Ausbeute: 122 mg (0.87 mmol, 30%)

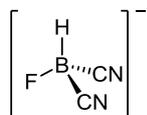
$^{11}\text{B-NMR}$ (160.46 MHz, CD_3CN , δ ppm): -7.4 (t, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 41\text{ Hz}$, 1B). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.46 MHz, CD_3CN , δ ppm): -7.4 (t, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 41\text{ Hz}$, 1B). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.75 MHz, CD_3CN , δ ppm): 129.5 (tq, $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}) = 80\text{ Hz}$, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 29\text{ Hz}$, CN, 2C), $^{19}\text{F-NMR}$ (470.59 MHz, CD_3CN , δ ppm): -154.25 (q, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 41\text{ Hz}$, 2F).

Elementaranalyse (%): gefunden (berechnet) für: $\text{C}_2\text{BKF}_2\text{N}_2$
C = 17.37 (17.17), N = 19.37 (20.02)

6.3.2.2 Dicyanodifluoroborat aus $\text{K}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ mit XeF_2 – $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_2(\text{CN})_2]$

Kaliumdicyanodihydridoborat (200 mg, 1.92 mmol) und Xenondifluorid (660 mg, 3.90 mmol) wurden jeweils in zwei getrennten Kolben mit Glasventil und PTFE-Stopfen (Rettberg) eingewogen und in jeweils Acetonitril (5 mL) gelöst. Die Boratlösung wurde auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und die Xenondifluorid-Lösung langsam hinzugefroht. Die Lösung wurde zwei Tage bei $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und im Anschluss im Vakuum bis zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wurde in Wasser (5 mL) gelöst und unter Rühren mit einer wässrigen Tetrabutylammoniumhydroxidlösung (20 Gew.-%, 10 mL) versetzt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Der weiße Feststoff wurde im Vakuum bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

Ausbeute: 186 mg (0.53 mmol, 27%)

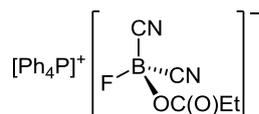
NMR-spektroskopisch nachgewiesene Intermediate:**[BFH(CN)₂]⁻:**

¹H-NMR (500.13 MHz, CD₃CN, δ ppm): 2.69 (qd, ¹J(¹¹B, ¹H) = 110 Hz, ²J(¹⁹F, ¹H) = 40 Hz, 1H). ¹H{¹¹B}-NMR (500.13 MHz, CD₃CN, δ ppm): 2.69 (d, ²J(¹⁹F, ¹H) = 40 Hz, 1H). ¹¹B-NMR (160.46 MHz, CD₃CN, δ ppm): -15.2 (dd, ¹J(¹¹B, ¹H) = 110 Hz, ¹J(¹⁹F, ¹¹B) = 55 Hz, 1B). ¹¹B{¹H}-NMR (160.46 MHz, CD₃CN, δ ppm): -15.2 (d, ¹J(¹⁹F, ¹¹B) = 55 Hz, 1B). ¹⁹F-NMR (470.59 MHz, CD₃CN, δ ppm): -233.88 (qd, ¹J(¹⁹F, ¹¹B) = 55 Hz, ²J(¹⁹F, ¹H) = 40 Hz, 1F). ¹⁹F{¹H}-NMR (376.49 MHz, CD₃CN, δ ppm): -233.89 (q, ¹J(¹⁹F, ¹¹B) = 55 Hz, 1F). ¹⁹F{¹¹B}-NMR (470.59 MHz, CD₃CN, δ ppm): -233.88 (d, ²J(¹⁹F, ¹H) = 40 Hz, 1F).

MALDI-MS *m/z* [BFH(CN)₂]⁻:

berechnet: 83.02 (100%), 82.03 (24.8%), 84.03 (2.2%)

gefunden: 83.00 (100%), 82.00 (20%), 84.00 (5%)

6.3.3 Synthesen von Dicyanofluoropropoxylatoboraten**6.3.3.1 Teraphenylphosphonium-dicyanofluoropropoxylatoborat –****[Ph₄P][BF(CN)₂(OC(O)Et)]**

Natriumdicyanohydridopropoxylatoborat (200 mg, 1.25 mmol) wurde in einen PFA-Kolben eingewogen und mit Et₃N·3HF (6.00 mL, 36.8 mmol) sowie Brom (0.1 mL, 3.9 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde zehn Minuten bei RT gerührt und anschließend mit Wasser (20 mL) und K₂CO₃ versetzt bis die Lösung basisch reagierte. Die wässrige Lösung wurde filtriert und mit Teraphenylphosphoniumbromid (525 mg, 1.25 mmol), gelöst in Wasser (10 mL), versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser (5 mL) gewaschen und im Vakuum bis zu einem Druck von 1·10⁻³ mbar getrocknet.

Ausbeute: 530 mg (1.07 mmol, 86%)

¹H-NMR (500.13 MHz, CD₃CN, δ ppm): 7.94-7.65 (m, C₆H₅, 20H), 2.24 (q, ³J(¹H, ¹H) = 7 Hz, CH₂CH₃, 2H), 1.03 (t, ³J(¹H, ¹H) = 7 Hz, CH₃, 3H). ¹¹B-NMR (160.46 MHz, CD₃CN, δ ppm): -9.1 (d, ¹J(¹⁹F, ¹¹B) = 39 Hz, 1B). ¹¹B{¹H}-NMR (160.46 MHz, CD₃CN, δ ppm): -9.1 (d,

$^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 39 \text{ Hz}$, 1B). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.75 MHz, CD_3CN , δ ppm): 174.2 (s, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3$, 1C), 135.4-130.3 (m, C_6H_5 , 24C), 129.1 (dq, CN, 2C), 28.3 (s, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3$, 1C), 8.6 (s, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3$, 1C). ^{19}F -NMR (470.59 MHz, CD_3CN , δ ppm): -171.90 (q, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 39 \text{ Hz}$, 1F). ^{31}P -NMR (202.45 MHz, CD_3CN , δ ppm): 22.92 (m, 1P). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.45 MHz, CD_3CN , δ ppm): 22.92 (s, 1P).

Elementaranalyse (%): gefunden (berechnet) für: $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{BFPO}_2\text{N}_2$
C = 70.48 (70.47), H = 4.98 (5.10), N = 5.66 (5.67)

IR (cm^{-1}): 1696(w), 1437(w), 1369(w), 1236(m), 1108(m), 1063(m), 1015(vw), 994(w), 955(w), 894(w), 814(vw), 753(w), 722(s), 688(s), 644(vw), 525(vs), 482(vw), 451(vw).

Raman (cm^{-1}): 3065(vs), 2931(w), 2207(w), 1588(m), 1111(vw), 1099(w), 1028(w), 1000(vs), 680(w), 615(w).

ESI-MS m/z [$\text{BF}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})^-$]:

berechnet: 155.04 (100%), 154.05 (24.8%), 156.05 (5.4%)

gefunden: 155.05 (100%), 154.05 (25%), 156.05 (5%)

Schmelzpunkt: 113 °C. Zersetzung ab: 270 °C.

6.3.3.2 Synthese von $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ ausgehend von $\text{Na}[\text{BH}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})] - \text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$

Natriumdicyanohydridopropoxylatoborat (1.00 g, 6.25 mmol) wurde in einen PFA-Kolben eingewogen und mit $\text{Et}_3\text{N}\cdot 3\text{HF}$ (10.0 mL, 61.3 mmol) sowie Brom (0.3 mL, 11.7 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde zehn Minuten bei RT gerührt und anschließend mit Wasser (30 mL) und K_2CO_3 versetzt bis die Lösung basisch reagierte. Die wässrige Lösung wurde filtriert und im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde in CH_3CN (10 mL) gelöst, filtriert und die Lösung wiederum im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Der Feststoff wurde in THF gelöst und die Lösung mit Trimethylsilylcyanid (11.9 g, 15 mL, 119 mmol) und Trimethylsilylchlorid (854 mg, 1.00 mL, 7.86 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 36 Stunden bei 70 °C gerührt und danach im Vakuum bis zur Trockene eingengt.

Der Rückstand wurde in 10%-iger HCl gelöst und eine Stunde gerührt. Anschließend wurde die wässrige Lösung mit Et_2O extrahiert (3 x 10 mL). Die vereinigten Etherphasen wurden mit K_2CO_3 versetzt. Die Et_2O -Phase wurde abdekantiert und der Rückstand mit THF extrahiert. Die vereinigten THF-Phasen wurden bis zur Trockene eingengt und der Rückstand in Aceton aufgenommen. Unlösliche Bestandteile wurden abfiltriert und durch

anschließende Zugabe von CH_2Cl_2 konnte $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ ausgefällt werden. Das Produkt wurde abfiltriert und im Vakuum bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

Ausbeute: 690 mg (5.35 mmol, 85%)

6.3.4 Elektrochemische Fluorierung

6.3.4.1 Selektive elektrochemische Fluorierung von $\text{Na}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ – $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$

Die Temperatur der Zelle wurde auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ und der Kühler auf $-35\text{ }^\circ\text{C}$ eingestellt. Wasserfreier Fluorwasserstoff (250 mL) wurde in die ECF-Zelle gefüllt und bei einer Spannung von 5.2 V getrocknet, bis die Stromstärke auf 0.6 A abgesunken war. Im Anschluss wurde $\text{Na}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ (5.00 g, 44.0 mmol) in aHF (10 mL) gelöst und über eine PFA-Kanüle in die ECF-Zelle geleitet. Die Elektrolyse (Spannung: 5.1–5.4 V; Stromdichte: $0.2\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$) lief 19 Stunden. Der Reaktionsfortschritt wurde NMR-spektroskopisch überwacht. Die Elektrolyse wurde nach 291 A·min (Stromeinsatz: 204 % bezogen auf das eingesetzte $\text{Na}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ für den Austausch eines Protons) beendet und die gesamte HF-Lösung wurde aus der Zelle entfernt. Der Fluorwasserstoff wurde aus der Lösung abdestilliert und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Der Rückstand wurde in THF (15 mL) gelöst und über einen Faltenfilter filtriert. Der Rückstand wurde mit THF ($3 \times 5\text{ mL}$) gewaschen. Zur THF-Phase wurden Wasser (1 mL) und K_2CO_3 (5 g) gegeben. Das Gemisch wurde zehn Minuten gerührt und anschließend abfiltriert. Der Rückstand wurde mit THF ($2 \times 5\text{ mL}$) extrahiert. Die vereinigten THF-Phasen wurden eingeeengt und das Produkt durch Zugabe von CH_2Cl_2 gefällt.

^{11}B -NMR-spektroskopisch wurde folgende Produktzusammensetzung bestimmt:

$[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$:	86%
$[\text{BF}(\text{CN})_2(\text{C}(\text{O})\text{NH}_2)]^-$:	12%
$[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$:	2%

Das Produktgemisch wurde wieder in THF (10 mL) gelöst, mit Triethylamin (4 mL, 28.9 mmol) versetzt und unter Rühren Oxalylchlorid (3 mL, 34.8 mmol) langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch färbte sich langsam schwarz und wurde zwei Stunden gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und mit THF (20 mL) gewaschen. Die vereinten THF-Phasen wurden im Vakuum bis zur Trockene eingeeengt und der Rückstand in Wasser (7 mL) gelöst. Ungelöster Feststoff wurde abfiltriert und die wässrige Lösung wiederum bis zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wurde in THF (10 mL) gelöst und das Produkt durch

Zugabe von CH_2Cl_2 gefällt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit CH_2Cl_2 (10 mL) gewaschen und im Vakuum bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

Ausbeute: 2.93 g (19.7 mmol, 45%)

6.3.4.2 Selektive elektrochemische Fluorierung von $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ – $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$

250 mL aHF wurden in die ECF-Zelle gegeben und bei einer Spannung von 5.2 V getrocknet, bis die Stromstärke auf 0.6 A abgesunken war. Im Anschluss wurde $\text{K}[\text{HB}(\text{CN})_3]$ (5.00 g, 0.04 mol) in 10 mL aHF gelöst und über eine PFA-Kanüle in die ECF-Zelle gegeben. Die Temperatur der Zelle wurde auf 0°C und der Kühler auf -35°C eingestellt. Die Elektrolyse lief (Spannung: 5.1–5.4 V; Stromdichte: $0.2 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$) 7 Stunden. Der Reaktionsfortschritt wurde NMR-spektroskopisch überwacht. Die Elektrolyse war nach 176 A·min (Stromausbeute: 141.2% bezogen auf das eingesetzte $\text{K}[\text{HB}(\text{CN})_3]$ für den Austausch eines Protons) beendet und die gesamte HF-Lösung wurde aus der Zelle entfernt. Die HF wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Der Rückstand wurde in 15 mL THF aufgenommen und filtriert. Der Rückstand wurde mit THF (3 x 5 mL) gewaschen. In die vereinigten THF-Phasen wurde Wasser (2 mL) und K_2CO_3 (5 g) gegeben. Das Gemisch wurde 10 min gerührt und anschließend abfiltriert. Das K_2CO_3 wurde mit THF (2 x 5 mL) extrahiert. Die vereinigten THF-Phasen wurden eingeeengt und das Produkt durch Zugabe von CH_2Cl_2 gefällt.

Ausbeute: 2.4 g (16.3 mmol; 42%)

^{11}B -NMR-spektroskopisch wurde folgende Produktzusammensetzung bestimmt:

$[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$:	72%
$[\text{BF}(\text{CN})_2(\text{C}(\text{O})\text{NH}_2)]^-$:	21%
$[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$:	5%

6.3.5 Synthese von Perfluoralkylboraten

6.3.5.1 Umsetzung von $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ mit CIF

Kaliumtricyanofluoroborat (100 mg, 0.68 mmol) wurde in einem PFA-Kolben mit wasserfreiem Fluorwasserstoff (20 mL) versetzt. Die Lösung wurde im Trockeneisbad auf -78°C gekühlt und durch langsames Einkondensieren mit Chlorfluorid (0.99 g, 18.2 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde drei Tage bei RT gerührt. Im Anschluss wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

^{11}B -NMR-spektroskopisch wurde folgende Produktzusammensetzung bestimmt:

$[\text{BF}(\text{CF}_3)_3]^-$: 42%

$[\text{BF}_2(\text{CF}_3)_2]^-$: 58%

$[\text{BF}(\text{CF}_3)_3]^-$:

^{11}B -NMR (64.14 MHz, CD_3CN , δ ppm): -6.2 (m, 1B). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (64.14 MHz, CD_3CN , δ ppm): -6.2 (m, 1B). ^{19}F -NMR (188.12 MHz, CD_3CN , δ ppm): -69.35 (q, $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 29$ Hz, CF_3 , 9F), -230.81 (q, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 59$ Hz, BF, 1F). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (188.12 MHz, CD_3CN , δ ppm): -69.35 (q, $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 29$ Hz, CF_3 , 9F), -230.81 (q, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 59$ Hz, BF, 1F).

$[\text{BF}_2(\text{CF}_3)_2]^-$:

^{11}B -NMR (64.14 MHz, CD_3CN , δ ppm): -1.1 (m, 1B). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (64.14 MHz, CD_3CN , δ ppm): -1.1 (m, 1B). ^{19}F -NMR (188.12 MHz, CD_3CN , δ ppm): -74.27 (q, $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 30$ Hz, CF_3 , 6F), -181.21 (q, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 56$ Hz, BF, 2F). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (188.12 MHz, CD_3CN , δ ppm): -74.27 (q, $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 30$ Hz, CF_3 , 6F), -181.21 (q, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 56$ Hz, BF, 2F).

6.3.5.2 Umsetzung von $\text{K}[(\text{CF}_3)\text{B}(\text{CN})_3]$ mit CIF

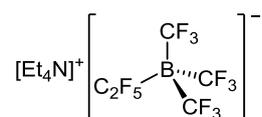
In einem 50 mL PFA-Kolben wurde $\text{K}[(\text{CF}_3)\text{B}(\text{CN})_3]$ (50 mg, 0.25 mmol) eingewogen, mit wasserfreiem Fluorwasserstoff (20 mL) versetzt und im Trockeneisbad auf -78 °C gekühlt. Chlorfluorid (0.74 g, 13.6 mmol) wurde langsam in den Kolben einkondensiert und zehn Tage bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

^{11}B -NMR-spektroskopisch wurde folgende Produktzusammensetzung bestimmt:

$[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$: 16%

$[\text{BF}_4]^-$: 84%

6.3.5.3 Synthese von Tetraethylammonium-Pentafluoroethyltris(trifluormethyl)borat – $[\text{Et}_4\text{N}][(\text{C}_2\text{F}_5)\text{B}(\text{CF}_3)_3]$



$\text{K}[(\text{C}_2\text{F}_5)\text{B}(\text{CN})_3]$ (50 mg, 0.20 mmol) wurde in einem PFA-Kolben eingewogen und in wasserfreiem Fluorwasserstoff (20 mL) gelöst. Die Lösung wurde im Trockeneisbad auf -78 °C gekühlt und die restliche Atmosphäre durch mehrmaliges kurzes Evakuieren entfernt.

6 Experimenteller Teil

Im Anschluss wurde Chlorfluorid (1.00 g, 18.3 mmol) einkondensiert und das Gemisch langsam auf RT erwärmt. Nach einem Tag bei RT wurde die Temperatur auf 45 °C für einem weiteren Tag erhöht. Im Anschluss wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand in Acetonitril (10 mL) gelöst. Die Acetonitrillösung wurde mit K_2CO_3 getrocknet und filtriert. Die Lösung wurde mit Hilfe eines Rotationsverdampfers eingeeengt und der Rückstand in H_2O gelöst. Die wässrige Lösung wurde mit Teraethylammoniumbromid (200 mg) versetzt und der ausgefallene Feststoff abfiltriert. Der Feststoff wurde im Vakuum bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

Ausbeute: 42 mg (0.09 mmol, 45%)

1H -NMR (500.13 MHz, CD_3CN , δ ppm): 3.16 (q, $^3J(^1H, ^1H) = 7$ Hz, CH_2 , 8H), 1.21 (tt, $^3J(^1H, ^1H) = 7$ Hz, $^3J(^{15}N, ^1H) = 2$ Hz, CH_3 , 12H). **^{11}B -NMR** (160.46 MHz, CD_3CN , δ ppm): -18.2 (m, 1B). **$^{11}B\{^1H\}$ -NMR** (160.46 MHz, CD_3CN , δ ppm): -18.2 (m, 1B). **$^{11}B\{^{19}F\}$ -NMR** (160.46 MHz, CD_3CN , δ ppm): -18.2 (s, 1B). **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (125.75 MHz, CD_3CN , δ ppm): 53.1 (t, $^1J(^{15}N, ^{13}C) = 2$ Hz, CH_2 , 4C), 7.7 (s, CH_3 , 4C). **$^{13}C\{^{19}F\}$ -NMR** (125.75 MHz, CD_3CN , δ ppm): 133.0 (q, $^1J(^{13}C, ^{11}B) = 72$ Hz, CF_3 , 3C), 121.7 (q, $^2J(^{13}C, ^{11}B) = 4$ Hz, CF_2CF_3 , 1C), 121.2 (q, $^1J(^{13}C, ^{11}B) = 59$ Hz, CF_2CF_3 , 1C), 53.1 (t, $^1J(^{13}C, ^1H) = 144$ Hz, CH_2 , 4C), 7.64 (q, $^1J(^{13}C, ^1H) = 127$ Hz, CH_3 , 4C). **^{19}F -NMR** (470.59 MHz, CD_3CN , δ ppm): -61.23 (qtq, $^2J(^{19}F, ^{11}B) = 25$ Hz, $^4J(^{19}F, ^{19}F) = 6$ Hz, $^5J(^{19}F, ^{19}F) = 5.6$ Hz, CF_3 , 9F), -83.08 (tdec, $^5J(^{19}F, ^{19}F) = 5.6$ Hz, $^3J(^{19}F, ^{19}F) = 1$ Hz, CF_2CF_3 , 3F), -122.12 (m, CF_2CF_3 , 2F). **$^{19}F\{^1H\}$ -NMR** (470.59 MHz, CD_3CN , δ ppm): -61.23 (qtq, $^2J(^{19}F, ^{11}B) = 25$ Hz, $^4J(^{19}F, ^{19}F) = 6$ Hz, $^5J(^{19}F, ^{19}F) = 5.6$ Hz, CF_3 , 9F), -83.08 (tdec, $^5J(^{19}F, ^{19}F) = 5.6$ Hz, $^3J(^{19}F, ^{19}F) = 1$ Hz, CF_2CF_3 , 3F), -122.12 (m, CF_2CF_3 , 2F). **$^{19}F\{^{11}B\}$ -NMR** (470.59 MHz, CD_3CN , δ ppm): -61.23 (tq, $^4J(^{19}F, ^{19}F) = 6$ Hz, $^5J(^{19}F, ^{19}F) = 5.6$ Hz, CF_3 , 9F), -83.08 (tdec, $^5J(^{19}F, ^{19}F) = 5.6$ Hz, $^3J(^{19}F, ^{19}F) = 1$ Hz, CF_2CF_3 , 3F), -122.12 (qqdec, $^4J(^{19}F, ^{19}F) = 6$ Hz, $^3J(^{19}F, ^{19}F) = 1$ Hz, CF_2CF_3 , 2F).

Elementaranalyse (%): gefunden (berechnet) für: $C_{13}H_{20}BNF_{14}$
C = 33.85 (33.43), H = 4.34 (4.32), N = 3.71 (3.00)

IR (cm^{-1}): 1487(w), 1397(w), 1367(vw), 1320(vw), 1249(s), 1205(m), 1161(m), 1101(vs), 1066(m), 1000(w), 920(m), 893(vs), 852(w), 836(s), 783(w), 736(w), 709(m), 693(s), 521(w), 512(w).

Raman (cm^{-1}): 3000(vs), 2967(s), 2952(s), 2903(vw), 2859(vw), 1465(m), 1299(vw), 1118(w), 1001(vw), 736(m), 710(w), 674(w), 418(w).

ESI-MS m/z [$(C_2F_5)B(CF_3)_3$] $^-$:

berechnet: 336.99 (100%), 335.99 (24.8%), 337.99 (5.4%)

gefunden: 336.99 (100%), 335.99 (25%), 337.99 (5%)

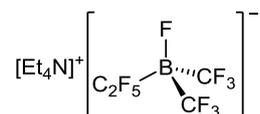
NMR-spektroskopisch nachgewiesene Intermediate: **$[(C_2F_5)B(CN)(CF_3)_2]^-$:**

^{11}B -NMR (160.46 MHz, CD_3CN , δ ppm): -22.0 (m, 1B). $^{11}B\{^1H\}$ -NMR (160.46 MHz, CD_3CN , δ ppm): -22.0 (m, 1B). $^{11}B\{^{19}F\}$ -NMR (160.46 MHz, CD_3CN , δ ppm): -22.0 (s, 1B). ^{19}F -NMR (470.59 MHz, CD_3CN , δ ppm): -62.09 (qtq, $^2J(^{19}F, ^{11}B) = 28$ Hz, $^4J(^{19}F, ^{19}F) = 6.6$ Hz, $^5J(^{19}F, ^{19}F) = 4$ Hz, CF_3 , 6F), -83.42 (tsep, $^5J(^{19}F, ^{19}F) = 4$ Hz, $^3J(^{19}F, ^{19}F) = 1$ Hz, CF_2CF_3 , 3F), -123.29 (m, CF_2CF_3 , 2F). $^{19}F\{^1H\}$ -NMR (470.59 MHz, CD_3CN , δ ppm): -62.09 (qtq, $^2J(^{19}F, ^{11}B) = 28$ Hz, $^4J(^{19}F, ^{19}F) = 6.6$ Hz, $^5J(^{19}F, ^{19}F) = 4$ Hz, CF_3 , 6F), -83.42 (tsep, $^5J(^{19}F, ^{19}F) = 4$ Hz, $^3J(^{19}F, ^{19}F) = 1$ Hz, CF_2CF_3 , 3F), -123.29 (m, CF_2CF_3 , 2F). $^{19}F\{^{11}B\}$ -NMR (470.59 MHz, CD_3CN , δ ppm): -62.09 (tq, $^4J(^{19}F, ^{19}F) = 6.6$ Hz, $^5J(^{19}F, ^{19}F) = 4$ Hz, CF_3 , 6F), -83.42 (sept, $^5J(^{19}F, ^{19}F) = 4$ Hz, $^3J(^{19}F, ^{19}F) = 1$ Hz, CF_2CF_3 , 3F), -123.29 (sepg, $^4J(^{19}F, ^{19}F) = 6.6$ Hz, $^3J(^{19}F, ^{19}F) = 1$ Hz, CF_2CF_3 , 2F).

ESI-MS m/z $[(C_2F_5)B(CN)(CF_3)_2]^-$:

berechnet: 293.99 (100%), 293.00 (24.8%), 295.00 (5.4%)

gefunden: 294.00 (100%), 293.00 (25%), 295.00 (5%)

6.3.5.4 Synthese von Tetraethylammonium-Pentafluoroethyl-di(trifluormethyl)fluoroborat – $[Et_4N][[(C_2F_5)BF(CF_3)_2]$ 

$K[(C_2F_5)BF(CN)_2]$ (50 mg, 0.21 mmol) wurde in einem PFA-Kolben eingewogen und in wasserfreiem Fluorwasserstoff (20 mL) gelöst. Die Lösung wurde im Trockeneisbad auf -78 °C gekühlt und die restliche Atmosphäre durch mehrmaliges kurzes Evakuieren entfernt. Im Anschluss wurde Chlorfluorid (750 mg, 13.7 mmol) einkondensiert und das Gemisch langsam auf RT aufgetaut. Nach einem Tag bei RT wurde die Temperatur auf 45 °C für einen weiteren Tag erhöht. Im Anschluss wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand in Acetonitril (10 mL) gelöst. Die Acetonitrillösung wurde mit K_2CO_3 getrocknet und filtriert. Die Lösung wurde mit Hilfe eines Rotationsverdampfers eingeeengt und der Rückstand in H_2O gelöst. Die wässrige Lösung wurde mit Tetraethylammoniumbromid (200 mg) versetzt und der ausgefallene Feststoff abfiltriert. Der Feststoff wurde im Vakuum bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

Ausbeute: 21 mg (0.06 mmol, 30%)

^{11}B -NMR-spektroskopisch wurde folgende Produktzusammensetzung bestimmt:

$[(\text{C}_2\text{F}_5)\text{BF}(\text{CF}_3)_2]^-$:	78%
$[(\text{C}_2\text{F}_5)\text{BF}(\text{CF}_3)(\text{CN})]^-$:	16%
$[\text{BF}_4]^-$:	5%

^{11}B -NMR (160.46 MHz, CD_3CN , δ ppm): -6.1 (m, 1B). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.46 MHz, CD_3CN , δ ppm): -6.1 (m, 1B). $^{11}\text{B}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (160.46 MHz, CD_3CN , δ ppm): -6.1 (s, 1B). ^{19}F -NMR (470.59 MHz, CD_3CN , δ ppm): -69.43 (qm, $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 28$ Hz, CF_3 , 6F), -83.81 (m, CF_2CF_3 , 3F), -130.78 (m, CF_2CF_3 , 2F) -230.06 (qm, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 61.8$ Hz, BF, 1F). $^{19}\text{F}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (470.59 MHz, CD_3CN , δ ppm): -69.43 (m, CF_3 , 6F), -83.81 (m, CF_2CF_3 , 3F), -130.78 (m, CF_2CF_3 , 2F), -230.06 (m, BF, 1F).

ESI-MS m/z $[(\text{C}_2\text{F}_5)\text{BF}(\text{CF}_3)_2]^-$:

berechnet: 286.99 (100%), 285.99 (24.8%), 287.99 (4.3%)

gefunden: 286.99 (100%), 285.99 (25%), 287.99 (5%)

NMR-spektroskopisch nachgewiesene Intermediate:

$[(\text{C}_2\text{F}_5)\text{BF}(\text{CN})(\text{CF}_3)]^-$:

^{11}B -NMR (160.46 MHz, CD_3CN , δ ppm): -8.5 (m, 1B). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.46 MHz, CD_3CN , δ ppm): -8.5 (m, 1B). $^{11}\text{B}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (160.46 MHz, CD_3CN , δ ppm): -8.5 (s, 1B). ^{19}F -NMR (470.59 MHz, CD_3CN , δ ppm): -71.22 (qm, $^2J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 30.5$ Hz, CF_3 , 3F), -83.42 (m, CF_2CF_3 , 3F), -130.5 und -133.6 (dm, $^2J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 333$ Hz, CF_2CF_3 , 2F), -225.55 (qm, $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B}) = 57$ Hz, BF, 1F). $^{19}\text{F}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (470.59 MHz, CD_3CN , δ ppm): -71.22 (m, CF_3 , 3F), -83.42 (m, CF_2CF_3 , 3F), -130.5 und -133.6 (dm, $^2J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 333$ Hz, CF_2CF_3 , 2F), -225.55 (m, BF, 1F).

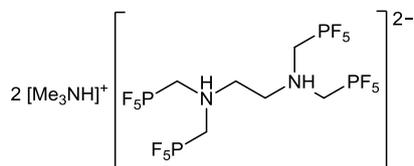
ESI-MS m/z $[(\text{C}_2\text{F}_5)\text{BF}(\text{CN})(\text{CF}_3)]^-$:

berechnet: 243.99 (100%), 243.00 (24.8%), 245.00 (4.3%)

gefunden: 244.00 (100%), 243.00 (25%), 245.00 (5%)

6.4 Synthesen der Pentafluorophosphate

6.4.1 Synthesen auf Basis der Amin-verbrückten Tetra-Phosphonsäure

6.4.1.1 Bis(trimethylammonio)-*N,N,N',N'*-Ethylendiammonio(tetrakismethylenpentafluorophosphat) – $[\text{Me}_3\text{NH}]_2\{(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\}_2$ 

In einem 250 mL PFA-Kolben wurden *N,N,N',N'*-Ethylendiamin(tetrakismethylenphosphonsäure) (5.00 g, 11.8 mmol) und Trimethylammoniummonohydrochlorid (2.29 g, 24.0 mmol) bei 0 °C mit wasserfreiem Fluorwasserstoff (15 mL) versetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch im Vakuum an einer PTFE-Apparatur bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-2}$ mbar getrocknet. Der Rückstand wurde in Acetonitril (20 mL) aufgenommen und unlösliche Bestandteile abfiltriert. Im Anschluss wurde das Filtrat mittels eines Rotationsverdampfers bis zur Trockene eingeeengt und der Rückstand mit Dichlormethan (2×10 mL) gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

Ausbeute: 6.13 g (8.30 mmol, 71%)

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, CD_3CN , δ ppm): 6.84 (t, $^1J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) = 55$ Hz, $\text{HN}(\text{CH}_3)_3$, 2H), 6.44 (s, $(\text{R}_1)_2(\text{R}_2)\text{N-H}$, 2H), 3.69 (s, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$, 4H), 3.25-2.94 (m, br, $\text{P-CH}_2\text{-N}$, 8H), 2.82 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5$ Hz, $\text{HN}(\text{CH}_3)_3$, 18H). **$^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}\text{-NMR}$** (400.13 MHz, CD_3CN , δ ppm): 6.84 (t, $^1J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) = 55$ Hz, $\text{HN}(\text{CH}_3)_3$, 2H), 6.44 (s, $(\text{R}_1)_2(\text{R}_2)\text{N-H}$, 2H), 3.69 (s, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$, 4H), 3.25-2.94 (m, br, $\text{P-CH}_2\text{-N}$, 8H), 2.82 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5$ Hz, $\text{HN}(\text{CH}_3)_3$, 18H). **$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}\text{-NMR}$** (500.13 MHz, CD_3CN , δ ppm): 6.84 (t, $^1J(^1\text{H}, ^{15}\text{N}) = 55$ Hz, $\text{HN}(\text{CH}_3)_3$, 2H), 6.44 (s, $(\text{R}_1)_2(\text{R}_2)\text{N-H}$, 2H), 3.69 (s, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$, 4H), 3.25-2.94 (m, br, $\text{P-CH}_2\text{-N}$, 8H), 2.82 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5$ Hz, $\text{HN}(\text{CH}_3)_3$, 18H). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (125.75 MHz, CD_3CN , δ ppm): 65.0 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 259$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_b, ^{13}\text{C}) = 53$ Hz, $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 6$ Hz, $\text{P-CH}_2\text{-N}$, 4C), 52.7 (s, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$, 2C), 46.1 (s, $\text{HN}(\text{CH}_3)_3$, 6C). **$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}\text{-NMR}$** (125.75 MHz, CD_3CN , δ ppm): 65.0 (dt, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 260$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 141$ Hz, $\text{P-CH}_2\text{-N}$, 4C), 52.7 (t, $^2J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 148$ Hz, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$, 2C), 46.1 (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 144$ Hz, $\text{HN}(\text{CH}_3)_3$, 6C). **$^{15}\text{N-}^1\text{H-HSQC-NMR}$** (F2: 500.13 Hz, F1: 50.69 Hz, CD_3CN , δ ppm): 331.5 (s, $(\text{R}_1)_2(\text{R}_2)\text{N-H}$, 2N), 349.5 (s, $\text{HN}(\text{CH}_3)_3$, 2N). **$^{19}\text{F-NMR}$** (470.59 MHz, CD_3CN , δ ppm): -58.02 (dd, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 815$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 41$ Hz, 16F), -68.42 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 729$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 41$ Hz, 4F). **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (376.49 MHz, CD_3CN , δ ppm): -58.02 (dd, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 815$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 41$ Hz, 16F), -68.42 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a)$

6 Experimenteller Teil

= 729 Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 41$ Hz, 4F). ^{31}P -NMR (202.46 MHz, CD_3CN , δ ppm): -141.02 (dq_{uintd}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 814$ Hz, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 729$ Hz, $^2J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 16$ Hz, $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 16$ Hz, 4P). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.46 MHz, CD_3CN , δ ppm): -141.02 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 814$ Hz, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 729$ Hz, 4P). $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (202.46 MHz, CD_3CN , δ ppm): -141.02 (td, $^2J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 15$ Hz, $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 15$ Hz, 4P).

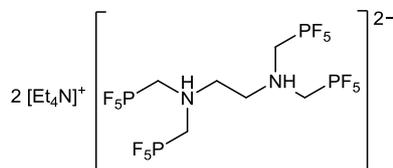
Elementaranalyse (%): gefunden (berechnet) für: $\text{C}_{12}\text{H}_{34}\text{F}_{20}\text{N}_4\text{P}_4$
C: 19.58 (19.52), H: 4.09 (4.64), N: 7.22 (7.59)

IR (cm^{-1}): 3238(w), 1478(vw), 1452(vw), 1405(vw), 1382(vw), 1336(vw), 1256(vw), 1207(vw), 1051(vw), 979(vw), 942(w), 879(w), 763(vs), 704(m), 615(m), 552(s), 515(s), 442(w), 419(vw).

Raman (cm^{-1}): 3234(vw), 3061(w), 2982(vs), 2899(w), 2826(vw), 1460(m), 1215(vw), 983(w), 807(m), 708(s), 618(w), 529(vw), 443(vw).

Schmelzpunkt: 120 °C. Zersetzung ab: 200 °C.

6.4.1.2 Bis(tetraethylammonium)-*N,N,N',N'*-Ethylendiammonio(tetrakismethylenpentafluorophosphat) – $[\text{Et}_4\text{N}]_2\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2]_2\}$



In einem 250 mL PFA-Kolben wurde *N,N,N',N'*-Ethylendiamin(tetrakismethylenphosphonsäure) (10.0 g, 22.9 mmol) in Wasser (20 mL) suspendiert. Anschließend wurde eine wässrige Tetraethylammoniumhydroxidlösung (59.0 ml, 20 Gew.-%, 45.86 mmol) zutropft. Die entstandene klare Lösung wurde mit Hilfe eines Rotationsverdampfers eingengt und der erhaltene Feststoff, im Vakuum bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar, getrocknet. Der Feststoff wurde auf -78 °C gekühlt und unter Rühren wasserfreier Fluorwasserstoff (40 mL) zugegeben. Der Kolben wurde verschlossen und zwei Tage bei RT gerührt. Die Suspension wurde dekantiert, der Rückstand in Vakuum getrocknet und anschließend in Acetonitril (50 mL) aufgenommen. Die erhaltene Suspension wurde filtriert und die Acetonitrillösung im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Der Feststoff wurde anschließend mit Dichlormethan (10 mL) gewaschen und im Vakuum bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

Ausbeute: 15.43 g (17.56 mmol; 77%)

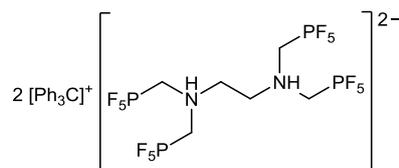
$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, CD_3CN , δ ppm): 6.42 (s, br, NH , 2H), 3.68 (t, $^3J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) = 2$ Hz, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$, 4H), 3.16 (q, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, $\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-N}$, 16H), 3.23-2.94 (m, $\text{P-CH}_2\text{-N}$, 8H), 1.21 (tt, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, $^3J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) = 2$ Hz, $\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-N}$, 16H). **$^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}\text{-NMR}$** (400.13 MHz, CD_3CN , δ ppm): 6.42 (s, br, NH , 2H), 3.68 (t, $^3J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) = 2$ Hz, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$, 4H), 3.16 (q, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, $\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-N}$, 16H), 3.23-2.94 (m, $\text{P-CH}_2\text{-N}$, 8H), 1.21 (tt, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, $^3J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) = 2$ Hz, $\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-N}$, 16H). **$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}\text{-NMR}$** (500.13 MHz, CD_3CN , δ ppm): 6.42 (s, br, NH , 2H), 3.68 (t, $^3J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) = 2$ Hz, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$, 4H), 3.16 (q, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, $\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-N}$, 16H), 3.23-2.94 (m, $\text{P-CH}_2\text{-N}$, 8H), 1.21 (tt, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, $^3J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) = 2$ Hz, $\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-N}$, 16H). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (125.75 MHz, CD_3CN , δ ppm): 64.9 (dq_{uin}d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 258$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 53$ Hz, $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 6$ Hz, $\text{P-CH}_2\text{-N}$, 4C), 53.0 (t, $^1J(^{15}\text{N}, ^{13}\text{C}) = 3$ Hz, $\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-N}$, 8C), 52.5 (s, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$, 2C), 7.6 (s, $\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-N}$, 8C). **$^{15}\text{N-}^1\text{H-HSQC-NMR}$** (F2: 500.13 Hz, F1: 50.69 Hz, CD_3CN , δ ppm): -331.4 (s, 2N, Anion). **$^{15}\text{N-}^1\text{H-HMBC-NMR}$** (F2: 500.13 Hz, F1: 50.69 Hz, CD_3CN , δ ppm): -317.4 (s, 2N, Kation). **$^{19}\text{F-NMR}$** (470.59 MHz, CD_3CN , δ ppm): -58.13 (dd, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 813$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 41$ Hz, 16F), -68.52 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 727$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 41$ Hz, 4F). **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (376.49 MHz, CD_3CN , δ ppm): -58.13 (dd, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 813$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 41$ Hz, 16F), -68.52 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 727$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 41$ Hz, 4F). **$^{31}\text{P-NMR}$** (202.46 MHz, CD_3CN , δ ppm): -141.08 (dq_{uin}td, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 813$ Hz, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 727$ Hz, $^2J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 16$ Hz, $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 16$ Hz, 4P). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (202.46 MHz, CD_3CN , δ ppm): -141.08 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 813$ Hz, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 727$ Hz, 4P).

IR (cm^{-1}): 3235(vw), 3000(vw), 1486(w), 1400(w), 1330(vw), 1211(w), 1171(w), 1009(w), 953(w), 850(m), 770(vs), 724(s), 615(m), 555(m), 515(m), 452(w).

Raman (cm^{-1}): 3237(vw), 2995(vs), 2949(vs), 2902(w), 2756(vw), 1467(m), 1397(vw), 1308(w), 1175(vw), 1116(w), 1072(vw), 1043(vw), 1003(vw), 910(vw), 781(vw), 718(m), 676(w), 618(w), 549(vw), 419(m).

Elementaranalyse (%): gefunden (berechnet) für: $\text{C}_{22}\text{H}_{54}\text{F}_{20}\text{N}_4\text{P}_4$
C: 30.08 (30.40), H: 6.20 (6.22), N: 6.37 (6.13)

Schmelzpunkt: 120 °C. Zersetzung ab: 210 °C.

6.4.1.3 Ditrityl-*N,N,N',N'*-Ethyldiammonio(tetrakismethylenpentafluorophosphat)– $[\text{Ph}_3\text{C}]_2\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2]_2\}$ 

In einem 50 mL Kolben mit Glasventil und PTFE-Spindel (Rettberg) wurden Dikalium-*N,N,N',N'*-Ethyldiammonio(tetrakismethylenpentafluorophosphat) (500 mg, 0.72 mmol) und Tritylchlorid (400 mg, 1.44 mmol) abgewogen. In einer Argonatmosphäre wurde Acetonitril (10 mL) zugegeben und das Reaktionsgemisch 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltene Suspension wurde filtriert und der Feststoff mit Acetonitril (5 mL) gewaschen. Die vereinigten Acetonitrilphasen wurden im Vakuum bis zur Trockene eingengt und der entstandene Feststoff bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

Ausbeute: 582 mg (0.53 mmol, 73%)

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, CD_3CN , δ ppm): 7.40-7.23 (m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}$, 30H), 6.49 (s, br, NH, 2H), 3.73 (t, $^3J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) = 2$ Hz, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$, 4H), 3.15 (m, br, P- $\text{CH}_2\text{-N}$, 8H). **$^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}\text{-NMR}$** (400.13 MHz, CD_3CN , δ ppm): 7.42-7.21 (m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}$, 30H), 6.47 (s, br, NH, 2H), 3.73 (t, $^3J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) = 2$ Hz, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$, 4H), 3.15 (m, br, P- $\text{CH}_2\text{-N}$, 8H). **$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}\text{-NMR}$** (500.13 MHz, CD_3CN , δ ppm): 7.40-7.23 (m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}$, 30H), 6.49 (s, br, NH, 2H), 3.73 (t, $^3J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) = 2$ Hz, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$, 4H), 3.15 (m, br, P- $\text{CH}_2\text{-N}$, 8H). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (125.75 MHz, CD_3CN , δ ppm): 145.1 (s, Ph, 6C), 129.4 (s, Ph, 6C), 128.0 (s, Ph, 12C), 127.9 (s, Ph, 12C), 81.7 (s, C-Ph, 2C), 63.8 (dq_{quind}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 259$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 53$ Hz, $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 6$ Hz, P- $\text{CH}_2\text{-N}$, 4C), 51.8 (s, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$, 2C). **$^{15}\text{N}\text{-}^1\text{H-HSQC-NMR}$** (F2: 500.13 Hz, F1: 50.69 Hz, CD_3CN , δ ppm): -331.9 (s, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$, 2N). **$^{19}\text{F-NMR}$** (470.59 MHz, CD_3CN , δ ppm): -58.07 (dd, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 814$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 40$ Hz, 16F), -68.40 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 727$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 40$ Hz, 4F). **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (376.49 MHz, CD_3CN , δ ppm): -58.07 (dd, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 814$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 41$ Hz, 16F), -68.40 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 727$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 40$ Hz, 4F). **$^{31}\text{P-NMR}$** (202.46 MHz, CD_3CN , δ ppm): -140.91 (dq_{uintd}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 815$ Hz, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 727$ Hz, $^2J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 16$ Hz, $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 16$ Hz, 4P). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (202.46 MHz, CD_3CN , δ ppm): -140.91 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 815$ Hz, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 727$ Hz, 4P).

IR (cm^{-1}): 3060(vw), 1478(vw), 1445(w), 1316(vw), 1210(vw), 1184(vw), 1135(vw), 1102(vw), 894(w), 763(s), 697(vs), 661(m), 615(m), 558(m), 522(m), 486(w), 446(w).

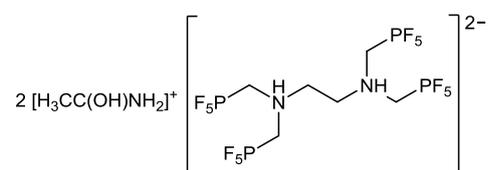
Raman (cm^{-1}): 3167(vw), 3073(m), 2867(vw), 1565(w), 1446(w), 1181(vw), 1154(w), 1031(w), 999(vs), 668(vw), 624(vw), 497(vw), 342(w), 109(m).

8.43 (s, N-CH=N, 2H), 7.38 (s, N-CH=CH-N, 2H), 7.32 (s, N-CH=CH-N, 2H), 6.51 (s, br, NH, 2H), 4.26 (q, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, H₃C-CH₂-N, 4H), 3.81 (s, H₃C-N, 6H), 3.69 (t, $^3J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) = 2$ Hz, N-CH₂-CH₂-N, 4H), 3.24-2.96 (m, P-CH₂-N, 8H), 1.45 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, H₃C-CH₂-N, 6H). **$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR** (500.13 MHz, CD₃CN, δ ppm): 8.43 (s, N-CH=N, 2H), 7.38 (s, N-CH=CH-N, 2H), 7.32 (s, N-CH=CH-N, 2H), 6.51 (s, br, NH, 2H), 4.26 (q, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, H₃C-CH₂-N, 4H), 3.81 (s, H₃C-N, 6H), 3.69 (t, $^3J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) = 2$ Hz, N-CH₂-CH₂-N, 4H), 3.24-2.96 (m, P-CH₂-N, 8H), 1.45 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, H₃C-CH₂-N, 6H). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.75 MHz, CD₃CN, δ ppm): 134.7 (s, N-CH=N, 2C), 123.7 (s, N-CH=CH-N, 2C), 122.0 (s, N-CH=CH-N, 2C), 63.9 (dq_{uin}d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 258$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 52$ Hz, $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 6$ Hz, P-CH₂-N, 4C), 52.6 (s, N-CH₂-CH₂-N, 2C), 44.9 (s, H₃C-CH₂-N, 2C), 35.8 (s, H₃C-N, 2C), 14.5 (s, H₃C-CH₂-N, 2C). **^{15}N - ^1H -HSQC-NMR** (F2: 500.13 Hz, F1: 50.69 Hz, CD₃CN, δ ppm): -331.4 (s, N-CH₂-CH₂-N, 2N). **^{19}F -NMR** (470.59 MHz, CD₃CN, δ ppm): -58.13 (dd, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 814$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 41$ Hz, 16F), -68.44 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 727$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 41$ Hz, 4F). **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (376.49 MHz, CD₃CN, δ ppm): -58.13 (dd, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 814$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 41$ Hz, 16F), -68.44 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 727$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 41$ Hz, 4F). **^{31}P -NMR** (202.46 MHz, CD₃CN, δ ppm): -140.98 (dq_{uin}td, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 814$ Hz, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 728$ Hz, $^2J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 16$ Hz, $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 16$ Hz, 4P). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (202.46 MHz, CD₃CN, δ ppm): -140.98 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 814$ Hz, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 728$ Hz, 4P).

IR (cm⁻¹): 3219(vw), 3179(vw), 3129(vw), 2990(vw), 1577(w), 1465(vw), 1425(vw), 1392(vw), 1220(vw), 1207(vw), 1170(m), 1108(vw), 1002(vw), 893(w), 843(m), 754(vs), 649(m), 608(s), 555(s), 519(s), 439(m).

Raman (cm⁻¹): 3033(w), 2975(vs), 2933(w), 2911(vw), 1470(w), 1457(w), 1429(vw), 1036(vw), 721(m), 701(vw), 625(vw), 612(vw), 598(vw), 545(vw), 446(vw).

6.4.1.5 Protoniertes Formamid mit *N,N,N',N'*-Ethylendiammonio(tetrakisäthylmethylen-pentafluorophosphat)-Anion – [H₃CC(OH)NH₂]₂[(F₅PCH₂)₂NHCH₂]₂



In einem 500 mL PFA-Kolben wurden *N,N,N',N'*-Ethylendiamin(tetrakisäthylmethylen-phosphonsäure) (3.00 g, 6.88 mmol) und Acetamid abgewogen. Das Gemisch wurde mit wasserfreiem Fluorwasserstoff (40 mL) versetzt, eine Stunde gerührt, bis das Produkt langsam aus der Lösung ausfiel. Die überschüssige HF wurde dekantiert und der Rückstand

6 Experimenteller Teil

noch einmal mit wasserfreiem Fluorwasserstoff (40 mL) versetzt. Die Lösung wurde erneut dekantiert und der Feststoff in Vakuum bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

Ausbeute: 3.42 g (4.63 mmol, 68%)

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, CD_3CN , δ ppm): 11.85 (s, br, $\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2$, Kation, 2H), 8.53 (m, br, $\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2$, Kation, 4H), 6.43 (s, $(\text{R}_1)_2(\text{R}_2)\text{N-H}$, 2H), 3.68 (s, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$, 4H), 3.25-2.94 (m, br, $\text{P-CH}_2\text{-N}$, 8H), 2.36 (s, $\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2$, Kation, 6H). **$^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}\text{-NMR}$** (400.13 MHz, CD_3CN , δ ppm): 11.85 (s, br, $\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2$, Kation, 2H), 8.53 (m, br, $\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2$, Kation, 4H), 6.43 (s, $(\text{R}_1)_2(\text{R}_2)\text{N-H}$, 2H), 3.68 (s, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$, 4H), 3.25-2.94 (m, br, $\text{P-CH}_2\text{-N}$, 8H), 2.36 (s, $\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2$, Kation, 6H). **$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}\text{-NMR}$** (500.13 MHz, CD_3CN , δ ppm): 11.85 (s, br, $\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2$, Kation, 2H), 8.53 (m, br, $\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2$, Kation, 4H), 6.43 (s, $(\text{R}_1)_2(\text{R}_2)\text{N-H}$, 2H), 3.68 (s, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$, 4H), 3.25-2.94 (m, br, $\text{P-CH}_2\text{-N}$, 8H), 2.36 (s, $\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2$, Kation, 6H). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (125.75 MHz, CD_3CN , δ ppm): 181.9 (s, $\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2$, Kation, 2C), 64.9 (dq_{uin}d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 259$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_b, ^{13}\text{C}) = 53$ Hz, $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 6$ Hz, $\text{P-CH}_2\text{-N}$, 4C), 52.6 (s, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$, 2C), 20.1 (s, $\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2$, Kation, 2C). **$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}\text{-NMR}$** (125.75 MHz, CD_3CN , δ ppm): 181.9 (s, $\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2$, Kation, 2C), 64.9 (dt, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 259$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 142$ Hz, $\text{P-CH}_2\text{-N}$, 4C), 52.6 (t, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 147$ Hz, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$, 2C), 20.1 (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 131$ Hz, $\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2$, Kation, 2C). **$^{15}\text{N-}^1\text{H-HSQC-NMR}$** (F2: 500.13 Hz, F1: 50.69 Hz, CD_3CN , δ ppm): -331.4 (s, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$, 2N), -248.6 (s, $\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2$, Kation, 2N). **$^{19}\text{F-NMR}$** (470.59 MHz, CD_3CN , δ ppm): -58.01 (dd, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 815$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 41$ Hz, 16F), -68.47 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 727$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 41$ Hz, 4F). **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (376.49 MHz, CD_3CN , δ ppm): -57.98 (dd, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 815$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 41$ Hz, 16F), -68.44 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 727$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 41$ Hz, 4F). **$^{31}\text{P-NMR}$** (202.46 MHz, CD_3CN , δ ppm): -141.05 (dq_{uin}td, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 814$ Hz, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 729$ Hz, $^2J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 16$ Hz, $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 16$ Hz, 4P). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (202.46 MHz, CD_3CN , δ ppm): -141.05 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 814$ Hz, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 729$ Hz, 4P).

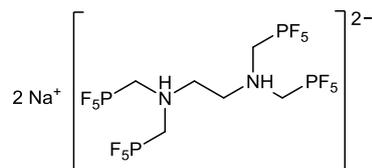
Elementaranalyse (%): gefunden (berechnet) für: $\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{F}_{20}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_4$
C: 17.07 (16.27), H: 3.24 (3.55), N: 7.85 (7.59)

IR (cm^{-1}): 3444(w), 3337(w), 3237(w), 1721(m), 1493(w), 1455(vw), 1417(vw), 1381(vw), 1331(vw), 1219(w), 1087(vw), 937(vw), 906(w), 773(vs), 707(vs), 612(s), 548(s), 515(vs), 442(m).

Raman (cm^{-1}): 2989(vs), 2954(w), 2859(w), 1455(w), 884(w), 708(s), 610(w), 517(w), 478(w), 445(vw), 424(vw).

Zersetzung ab: 150 °C.

6.4.1.6 Dinatrium-*N,N,N',N'*-Ethylendiamnio(tetrakismethylenpentafluorophosphat) – Na₂[(F₅PCH₂)₂NHCH₂]₂



In einem 250 mL PFA-Kolben wurde *N,N,N',N'*-Ethylendiamin(tetrakismethylenphosphonsäure) (1.00 g, 2.29 mmol) in VE-Wasser (10 mL) suspendiert. Anschließend wurde unter Rühren Natriumhydroxid (420 mg, 10.5 mmol), gelöst in VE-Wasser (10 mL), zugegeben. Das Wasser wurde mittels eines Rotationsverdampfers entfernt und der erhaltene Feststoff wurde im Vakuum bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet. Der getrocknete Feststoff wurde langsam mit wasserfreiem Fluorwasserstoff (20 mL) versetzt und das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand in Acetonitril (30 mL) aufgenommen. Die Lösung wurde mit Natriumcarbonat (10 g) versetzt, zwei Stunden gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum bis zur Trockene eingengt und der erhaltene Feststoff bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet. (Das Produkt wurde mit zwei Molekülen Acetonitril pro Formeleinheit isoliert.)

Ausbeute: 719 mg (0.96 mmol, 42%)

¹H-NMR (500.13 MHz, CD₃CN, δ ppm): 6.43 (s, br, NH, 2H), 3.68 (t, $^3J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) = 2$ Hz, N-CH₂-CH₂-N, 4H), 3.24-2.95 (m, P-CH₂-N, 8H), 1.96 (s, CH₃CN, 6H). **¹H{¹⁹F}-NMR** (400.13 MHz, CD₃CN, δ ppm): 6.43 (s, br, NH, 2H), 3.68 (t, $^3J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) = 2$ Hz, N-CH₂-CH₂-N, 4H), 3.24-2.95 (m, P-CH₂-N, 8H), 1.96 (s, CH₃CN, 6H). **¹H{³¹P}-NMR** (500.13 MHz, CD₃CN, δ ppm): 6.43 (s, br, NH, 2H), 3.68 (t, $^3J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) = 2$ Hz, N-CH₂-CH₂-N, 4H), 3.24-2.95 (m, P-CH₂-N, 8H), 1.96 (s, CH₃CN, 6H). **¹³C{¹H}-NMR** (125.75 MHz, CD₃CN, δ ppm): 64.8 (dq_{uin}d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 259$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 53$ Hz, $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 6$ Hz, P-CH₂-N, 4C), 52.5 (s, N-CH₂-CH₂-N, 2C). **¹⁵N-¹H-HSQC-NMR** (F2: 500.13 Hz, F1: 50.69 Hz, CD₃CN, δ ppm): -331.8 (s, 2N). **¹⁹F-NMR** (470.59 MHz, CD₃CN, δ ppm): -58.15 (dd, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 814$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 41$ Hz, 16F), -68.57 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 729$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 41$ Hz, 4F). **¹⁹F{¹H}-NMR** (376.49 MHz, CD₃CN, δ ppm): -58.15 (dd, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 815$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 41$ Hz, 16F), -68.57 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 729$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 41$ Hz, 4F). **³¹P-NMR** (202.46 MHz, CD₃CN, δ ppm): -141.03 (dq_{uin}td, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 815$ Hz, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 727$ Hz, $^2J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 16$ Hz, $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 16$ Hz, 4P). **³¹P{¹H}-NMR** (202.46 MHz, CD₃CN, δ ppm): -141.03 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 814$ Hz, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 727$ Hz, 4P).

6 Experimenteller Teil

Elementaranalyse (%): gefunden (berechnet) für: $C_{10}H_{20}F_{20}N_4Na_2P_4$ (berechnet mit zwei Molekülen Acetonitril pro Formeleinheit)

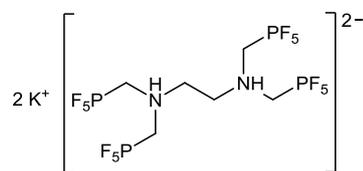
C: 15.80 (16.10) H: 2.53 (2.70), N: 7.52 (7.51)

IR (cm^{-1}): 3242(vw), 3020(vw), 1453(vw), 1410(vw), 1340(vw), 1274(w), 1214(vw), 1115(w), 936(vw), 890(vw), 762(vs), 721(vw), 615(s), 555(s), 522(s), 442(w).

Raman (cm^{-1}): 2998(s), 2978(s), 2953(vs), 2269(w), 720(m).

Zersetzung ab: 200 °C.

6.4.1.7 Dikalium-*N,N,N',N'*-Ethylendiammonio(tetrakismethylenpentafluorophosphat) – $K_2[[(F_5PCH_2)_2NHCH_2]_2]$



In einem 250 mL PFA-Kolben wurde *N,N,N',N'*-Ethylendiamin(tetrakismethylenphosphonsäure) (10.0 g, 22.9 mmol) in VE-Wasser (20 mL) suspendiert. Anschließend wurde unter Rühren Kaliumhydroxid (2.64 g, 47.0 mmol), gelöst in VE-Wasser (10 mL), zugegeben. Das Wasser wurde mittels eines Rotationsverdampfers entfernt und der erhaltene Feststoff wurde im Vakuum bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet. Der getrocknete Feststoff wurde mit wasserfreiem Fluorwasserstoff (20 mL) versetzt und die Lösung über Nacht gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand nochmal mit wasserfreiem Fluorwasserstoff (20 mL) versetzt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand in Acetonitril (50 mL) aufgenommen. Die Lösung wurde mit Kaliumcarbonat (5 g) versetzt, gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum bis zur Trockene eingeeengt. Der Feststoff wurde mit Dichlormethan (10 mL) gewaschen und im Vakuum bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

Ausbeute: 13.82 g (22.3 mmol, 94%)

1H -NMR (500.13 MHz, CD_3CN , δ ppm): 6.43 (s, br, NH, 2H), 3.68 (t, $^3J(^{15}N, ^1H) = 2$ Hz, N- CH_2-CH_2-N , 4H), 3.26-2.96 (m, P- CH_2-N , 8H). $^1H\{^{19}F\}$ -NMR (400.13 MHz, CD_3CN , δ ppm): 6.46 (s, br, NH, 2H), 3.72 (t, $^3J(^{15}N, ^1H) = 2$ Hz, N- CH_2-CH_2-N , 4H), 3.28-2.94 (m, P- CH_2-N , 8H). $^1H\{^{31}P\}$ -NMR (500.13 MHz, CD_3CN , δ ppm): 6.43 (s, br, NH, 2H), 3.68 (t, $^3J(^{15}N, ^1H) = 2$ Hz, N- CH_2-CH_2-N , 4H), 3.24-2.97 (m, P- CH_2-N , 8H). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.75 MHz, CD_3CN , δ ppm): 64.8 (dq_{quid}, $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 259$ Hz, $^2J(^{19}F, ^{13}C) = 53$ Hz, $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 6$ Hz, P- CH_2-N ,

4C), 52.7 (s, N-CH₂-CH₂-N, 2C). ¹⁵N-¹H-HSQC-NMR (F2: 500.13 Hz, F1: 50.69 Hz, CD₃CN, δ ppm): -331.4 (s, 2N). ¹⁹F-NMR (470.59 MHz, CD₃CN, δ ppm): -58.15 (dd, ¹J(³¹P, ¹⁹F_b) = 816 Hz, ²J(¹⁹F_a, ¹⁹F_b) = 41 Hz, 16F), -68.57 (dq_{uin}, ¹J(³¹P, ¹⁹F_a) = 729 Hz, ²J(¹⁹F_a, ¹⁹F_b) = 41 Hz, 4F). ¹⁹F{¹H}-NMR (376.49 MHz, CD₃CN, δ ppm): -58.15 (dd, ¹J(³¹P, ¹⁹F_b) = 816 Hz, ²J(¹⁹F_a, ¹⁹F_b) = 41 Hz, 16F), -68.57 (dq_{uin}, ¹J(³¹P, ¹⁹F_a) = 729 Hz, ²J(¹⁹F_a, ¹⁹F_b) = 41 Hz, 4F). ³¹P-NMR (202.46 MHz, CD₃CN, δ ppm): -141.03 (dq_{uintd}, ¹J(³¹P, ¹⁹F_b) = 816 Hz, ¹J(³¹P, ¹⁹F_a) = 727 Hz, ²J(³¹P, ¹H) = 16 Hz, ³J(³¹P, ¹H) = 16 Hz, 4P). ³¹P{¹H}-NMR (202.46 MHz, CD₃CN, δ ppm): -141.03 (dq_{uin}, ¹J(³¹P, ¹⁹F_b) = 816 Hz, ¹J(³¹P, ¹⁹F_a) = 727 Hz, 4P).

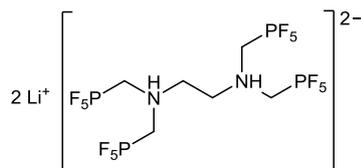
Elementaranalyse (%): gefunden (berechnet) für: C₆H₁₄F₂₀N₂K₂P₄
C: 10.94 (10.35), H: 1.99 (2.03), N: 4.66 (4.02)

IR (cm⁻¹): 3222(vw), 1466(vw), 1446(vw), 1390(vw), 1241(w), 1019(vw), 946(vw), 856(vw), 797(s), 760(vs), 724(s), 615(m), 545(m), 522(m), 442(w).

Raman (cm⁻¹): 3229(vw), 3047(w), 3020(m), 2990(s), 2861(w), 1481(vw), 1465(w), 1349(vw), 1068(vw), 1048(vw), 936(vw), 873(vw), 840(vw), 730(vs), 694(vw), 625(m), 542(w), 446(vw).

Zersetzung ab: 200 °C.

6.4.1.8 Dilithium-*N,N,N',N'*-Ethylendiammonio(tetrakis(methylenpentafluorophosphat) – Li₂[(F₅PCH₂)₂NHCH₂]₂]



In einen 50 mL Kolben mit Glasventil und PTFE-Spindel (Rettberg) wurden Dikalium-*N,N,N',N'*-Ethylendiammonio-tetrakis(methylenpentafluorophosphat) (250 mg, 0.36 mmol) und Lithiumtetrafluoroborat (62.0 mg, 0.66 mmol) eingewogen. Das Lithiumtetrafluoroborat wurde zuvor über Nacht bei 160 °C im Vakuum getrocknet. In einer Argonatmosphäre wurde Acetonitril (10 mL) zugegeben und das Reaktionsgemisch 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde auf -30 °C gekühlt, filtriert und der Rückstand mit Acetonitril (5 mL) gewaschen. Die vereinigten Acetonitrilphasen wurden im Vakuum bis zur Trockene eingengt und der entstandene Feststoff bis zu einem Druck von 1·10⁻³ mbar getrocknet.

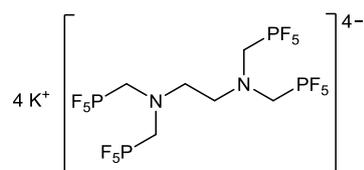
Ausbeute: 140 mg (0.22 mmol, 61%)

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, CD_3CN , δ ppm): 6.43 (s, br, NH, 2H), 3.68 (t, $^3J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) = 2$ Hz, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$, 4H), 3.26-2.96 (m, P- $\text{CH}_2\text{-N}$, 8H). **$^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}\text{-NMR}$** (400.13 MHz, CD_3CN , δ ppm): 6.46 (s, br, NH, 2H), 3.72 (t, $^3J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) = 2$ Hz, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$, 4H), 3.28-2.94 (m, P- $\text{CH}_2\text{-N}$, 8H). **$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}\text{-NMR}$** (500.13 MHz, CD_3CN , δ ppm): 6.43 (s, br, NH, 2H), 3.68 (t, $^3J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) = 2$ Hz, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$, 4H), 3.24-2.97 (m, P- $\text{CH}_2\text{-N}$, 8H). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (125.75 MHz, CD_3CN , δ ppm): 65.3 (dq_{uin}d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 259$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 53$ Hz, $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 6$ Hz, P- $\text{CH}_2\text{-N}$, 4C), 53.0 (s, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$, 2C). **$^{15}\text{N-}^1\text{H-HSQC-NMR}$** (F2: 500.13 Hz, F1: 50.69 Hz, CD_3CN , δ ppm): -331.8 (s, 2N). **$^{19}\text{F-NMR}$** (470.59 MHz, CD_3CN , δ ppm): -58.02 (dd, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 816$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 41$ Hz, 16F), -68.45 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 729$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 41$ Hz, 4F). **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (376.49 MHz, CD_3CN , δ ppm): -58.01 (dd, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 816$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 41$ Hz, 16F), -68.44 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 729$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 41$ Hz, 4F). **$^{31}\text{P-NMR}$** (202.46 MHz, CD_3CN , δ ppm): -140.9 (dq_{uint}d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 816$ Hz, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 727$ Hz, $^2J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 16$ Hz, $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 16$ Hz, 4P). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (202.46 MHz, CD_3CN , δ ppm): -140.9 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 816$ Hz, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 727$ Hz, 4P).

IR (cm^{-1}): 3229(vw), 1456(vw), 1409(vw), 1333(vw), 1261(vw), 1214(vw), 1120(vw), 935(vw), 885(w), 767(vs), 716(m), 613(m), 553(m), 519(m).

Raman (cm^{-1}): 2987(vs), 2951(vs), 2861(s), 2279(w), 2262(w), 2087(vw), 2028(vw), 1455(w), 718(m), 620(w), 538(w).

6.4.1.9 Tetrakalium-*N,N,N',N'*-Ethyldiamin(tetrakismethylenpentafluorophosphat) – $\text{K}_4[\{(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\}_2]$



In einen 50 mL Kolben mit Glasventil und PTFE-Spindel (Rettberg) wurden Dikalium-*N,N,N',N'*-Ethyldiammonio(tetrakismethylenpentafluorophosphat) (650 mg, 0.93 mmol) und Kaliumhydrid (95 mg, 2.37 mmol) eingewogen. Im Argongegenstrom wurden Dimethylformamid (10 mL) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zehn Minuten gerührt. Der entstandene Wasserstoff wurde durch ein Überdruckventil kontinuierlich abgelassen. Die Suspension wurde filtriert und die Lösung im Vakuum bis zur Trockene eingeeengt. Der erhaltene Feststoff wurde mit Acetonitril (10 mL) gewaschen und im Vakuum bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

Ausbeute: 439 mg (0.71 mmol, 77%)

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, DMF- d_7 , δ ppm): 2.61 (s, br, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$, 4H), 2.53 (m, br, P- $\text{CH}_2\text{-N}$, 8H). **$^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}\text{-NMR}$** (400.13 MHz, DMF- d_7 , δ ppm): 2.60 (s, br, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$, 4H), 2.52 (d, br, $^2J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 12$ Hz P- $\text{CH}_2\text{-N}$, 8H). **$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}\text{-NMR}$** (500.13 MHz, DMF- d_7 , δ ppm): 2.58 (s, br, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$, 4H), 2.51 (m, br, P- $\text{CH}_2\text{-N}$, 8H). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** : (125.75 MHz, DMF- d_7 , δ ppm): 64.9 (dq_{uin}d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 283$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 46$ Hz, $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 14$ Hz, P- $\text{CH}_2\text{-N}$, 4C), 56.7 (t, $^1J(^{15}\text{N}, ^{13}\text{C}) = 12$ Hz, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$, 2C). **$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}\text{-NMR}$** (125.75 MHz, DMF- d_7 , δ ppm): 64.9 (dt, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 283$ Hz, $^3J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 128$ Hz, P- $\text{CH}_2\text{-N}$, 4C), 56.7 (t, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 133$ Hz, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$, 2C). **$^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}, ^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (75.48 MHz, DMF- d_7 , δ ppm): 64.8 (q_{uin}, $^2J(^{19}\text{F}_b, ^{13}\text{C}) = 43$ Hz, P- $\text{CH}_2\text{-N}$, 4C), 56.7 (s, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$, 2C). **$^{15}\text{N}\text{-}^1\text{H-HMBC-NMR}$** (F2: 500.13 Hz, F1: 50.69 Hz, DMF- d_7 , δ ppm): -344.2 (s, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$, 2N). **$^{19}\text{F-NMR}$** (470.59 MHz, DMF- d_7 , δ ppm): -56.81 (dd, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 871$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 35$ Hz, 16F), -59.47 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 687$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 35$ Hz, 4F). **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (376.49 MHz, DMF- d_7 , δ ppm): -56.81 (dd, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 871$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 35$ Hz, 16F), -59.47 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 687$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 35$ Hz, 4F). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (202.46 MHz, DMF- d_7 , δ ppm): -128.47 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 871$ Hz, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 687$ Hz, 4P). **$^{31}\text{P-NMR}$** (202.46 MHz, DMF- d_7 , δ ppm): -128.47 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 871$ Hz, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 687$ Hz, 4P).

Elementaranalyse (%): gefunden (berechnet) für: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{F}_{20}\text{N}_2\text{K}_4\text{P}_4$
C: 9.99 (9.33), H: 1.29 (1.57), N: 4.16 (3.63)

IR (cm^{-1}): 2843(vw), 1665(vw), 1595(vw), 1458(vw), 1444(vw), 1377(vw), 1300(vw), 1264(vw), 1090(vw), 980(vw), 915(w), 879(vw), 768(m), 737(vs), 689(m), 585(vs), 518(m), 429(vw).

Raman (cm^{-1}): 2996(s), 2904(m), 2846(s), 1461(m), 1351(w), 1113(w), 701(vs), 603(w), 543(w), 425(vw).

Zersetzung ab: 220 °C.

6.4.1.10 Versuch zur Herstellung von Tetranatrium- N,N,N',N' -Ethylendiamin(tetrakis-methylenpentafluorophosphat) – $\text{Na}_4\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2]_2\}$

Di(trimethylammonio)- N,N,N',N' -Ethylendiammonio(tetrakis-methylenpentafluoro-phosphat) (300 mg, 0.41 mmol) und Natriumhydrid (78 mg, 3.21 mmol) wurden in der Trockenbox in einen 70 mL Kolben mit Glasventil und PTFE-Spindel (Rettberg) eingewogen und in Dimethylformamid (10 mL) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde gerührt, wobei der entstehende Wasserstoff durch ein Überdruckventil kontinuierlich abgelassen wurde. Die erhaltene Suspension wurde anschließend filtriert und aus der Lösung alle flüchtigen

Bestandteile im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

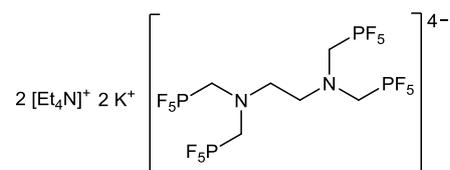
$^{19}\text{F-NMR}$ (188.12 MHz, DMF- d_7 , δ ppm): -57.39 (dd, br, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 852$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 38$ Hz, 19F), -63.63 (dq, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 709$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 38$ Hz, 4F).

6.4.1.11 Versuch zur Herstellung von Tetralithium-*N,N,N',N'*-Ethylendiamin(tetrakis-methylenpentafluorophosphat) – $\text{Li}_4[\{(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\}_2]$

Di(trimethylammonio)-*N,N,N',N'*-Ethylendiammonio(tetrakismethylenpentafluoro-phosphat) (100 mg, 0.14 mmol) und Lithiumhydrid (8.1 mg, 1.08 mmol) wurden in der Trockenbox in einen 10 mL Kolben mit Glasventil und PTFE-Spindel (Rettberg) eingewogen und in Dimethylacetamid (7 mL) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde zehn Minuten gerührt, wobei der entstehende Wasserstoff durch ein Überdruckventil kontinuierlich abgelassen wurde. Die Lösung wurde NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{19}\text{F-NMR}$ (188.12 MHz, DMF- d_7 , δ ppm): -54.94 (dd, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 864$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 39$ Hz, 16F), -62.45 (dq, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 704$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 39$ Hz, 4F). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (188.12 MHz, DMF- d_7 , δ ppm): -54.94 (dd, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 864$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 39$ Hz, 16F), -62.45 (dq, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 704$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 39$ Hz, 4F). $^{31}\text{P-NMR}$ (202.46 MHz, DMF- d_7 , δ ppm): -132.81 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 864$ Hz, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 704$ Hz, 4P).

6.4.1.12 Dikaliumbis(tetraethylammonium)-*N,N,N',N'*-Ethylendiamin(tetrakismethylen-pentafluorophosphat) – $[\text{Et}_4\text{N}]_2\text{K}_2[\{(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\}_2]$



In einem 50 mL Kolben mit Glasventil und PTFE-Spindel (Rettberg) wurden Bis(tetraethylammonium)-*N,N,N',N'*-Ethylendiammonio(tetrakismethylenpentafluorophosphat) (1.00 g, 1.14 mmol) und Kaliumhydrid (360 mg, 8.97 mmol) abgewogen. Im Argongegenstrom wurde Dimethylformamid (10 mL) zugegeben und das Reaktionsgemisch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Wasserstoff wurde durch ein Überdruckventil kontinuierlich abgelassen. Die Suspension wurde filtriert und die Lösung im Vakuum bis zur Trockene eingengt und bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

Ausbeute: 810 mg (0.85 mmol, 74%)

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, DMF- d_7 , δ ppm): 3.44 (q, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, $\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-N}$, 16H), 2.67 (s, br, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$, 4H), 2.61 (m, br, $\text{P-CH}_2\text{-N}$, 8H), 1.45 (tt, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, $^3J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) = 2$ Hz, $\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-N}$, 24H). **$^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}\text{-NMR}$** (400.13 MHz, DMF- d_7 , δ ppm): 3.44 (q, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, $\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-N}$, 16H), 2.67 (s, br, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$, 4H), 2.61 (d, br, $^2J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 10$ Hz, $\text{P-CH}_2\text{-N}$, 8H), 1.45 (tt, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, $^3J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) = 2$ Hz, $\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-N}$, 24H). **$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}\text{-NMR}$** (500.13 MHz, DMF- d_7 , δ ppm): 3.44 (q, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, $\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-N}$, 16H), 2.67 (s, br, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$, 4H), 2.61 (m, br, $\text{P-CH}_2\text{-N}$, 8H), 1.45 (tt, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, $^3J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) = 2$ Hz, $\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-N}$, 24H). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (125.75 MHz, DMF- d_7 , δ ppm): 64.0 (dq_{uin}d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 280$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 46$ Hz, $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 12$ Hz, $\text{P-CH}_2\text{-N}$, 4C), 56.0 (t, $^1J(^{15}\text{N}, ^{13}\text{C}) = 12$ Hz, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$, 2C), 52.0 (t, $^1J(^{15}\text{N}, ^{13}\text{C}) = 3$ Hz, $\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-N}$, 8C), 6.9 (s, $\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-N}$, 8C). **$^{15}\text{N-}^1\text{H-HMBC-NMR}$** (F2: 500.13 Hz, F1: 50.69 Hz, DMF- d_7 , δ ppm): -317.6 (s, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$, 2N, Kation), -345.3 (s, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$, 2N). **$^{19}\text{F-NMR}$** (470.59 MHz, DMF- d_7 , δ ppm): -56.35 (dd, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 880$ Hz, 16F), -59.32 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 685$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 35$ Hz, 4F). **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (376.49 MHz, DMF- d_7 , δ ppm): -56.35 (d, br, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 880$ Hz, 16F), -59.32 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 685$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 35$ Hz, 4F). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (202.46 MHz, DMF- d_7 , δ ppm): -127.73 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 880$ Hz, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 685$ Hz, 4P). **$^{31}\text{P-NMR}$** (202.46 MHz, DMF- d_7 , δ ppm): -127.73 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 880$ Hz, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 685$ Hz, 4P).

IR (cm^{-1}): 2997(vw), 2831(vw), 1671(vw), 1496(vw), 1396(vw), 913(w), 890(w), 817(m), 747(vs), 697(s), 595(s), 542(w), 519(m).

Raman (cm^{-1}): 2993(vs), 2949(vs), 2897(m), 2829(m), 1462(m), 1444(w), 1414(w), 1350(vw), 1301(vw), 1117(w), 1069(vw), 1002(vw), 867(vw), 789(m), 705(w), 603(w), 523(w), 417(w).

6.4.1.13 Tetrakis(tetraethylammonium)- N,N,N',N' -Ethylendiamin(tetrakis-methylen-pentafluorophosphat) – $[\text{Et}_4\text{N}]_4\{(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\}_2$

$[\text{Et}_4\text{N}]_2\{(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\}_2$ (400 mg, 0.45 mmol) wurde zusammen mit Kaliumhydrid (120 mg, 2.99 mmol) in DMF (7 mL) suspendiert und für 20 Minuten gerührt. Der entstandene Wasserstoff wurde durch ein Überdruckventil kontinuierlich abgelassen. Die Suspension wurde filtriert und die Lösung im Vakuum bis zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wurde in Acetonitril (10 mL) suspendiert. Im Anschluss wurde $[\text{Et}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ (98.0 mg, 0.45 mmol) zur Lösung gegeben und eine Stunde gerührt. Die Reaktionslösung wurde filtriert und die Lösung im Vakuum bis zur Trockene eingeeengt.

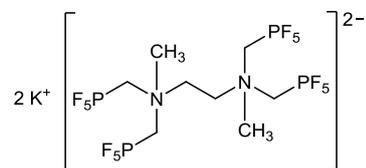
^{19}F -NMR-spektroskopisch wurde folgende Produktzusammensetzung bestimmt:

$\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2]_2\}^-$: 74%

$[\text{BF}_4]^-$: 26%

^{19}F -NMR (188.12 MHz, CD_3CN , δ ppm): -56.60 (dd, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 883$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 31$ Hz, 16F), -59.21 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 682$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 31$ Hz, 4F). ^{31}P -NMR (80.93 MHz, CD_3CN , δ ppm): -127.6 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 883$ Hz, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 682$ Hz, 4P).

6.4.1.14 Dikalium-*N,N,N',N'*-Ethylendiammonio(bismethyltetrakismethylenpentafluorophosphat) – $\text{K}_2\{[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_2\}$



A) In Dimethylformamid

In einem 70 mL Kolben mit Glasventil und PTFE-Spindel (Rettberg) wurden Dikalium-*N,N,N',N'*-Ethylendiammonio(tetrakismethylen-pentafluorophosphat) (1.00 g, 1.43 mmol) und Kaliumhydrid (147 mg, 3.67 mmol) abgewogen. Unter Argonatmosphäre wurde Dimethylformamid (40 mL) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zehn Minuten gerührt. Der entstandene Wasserstoff wurde durch ein Überdruckventil kontinuierlich abgelassen. Im Anschluss wurde Methyljodid (1.00 mL, 16.01 mmol) zum Reaktionsgemisch gegeben. Die Reaktionslösung wurde 16 Stunden bei 60 °C gerührt, filtriert und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Acetonitril (50 mL) aufgenommen. Die unlöslichen Bestandteile wurden filtriert und aus dem Filtrat die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde anschließend in bidestilliertem Wasser (20 mL) aufgenommen und die unlöslichen Bestandteile abfiltriert. Die wässrige Lösung wurde mit Hilfe eines Rotationsverdampfers eingedunstet und der erhaltene Feststoff bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

Ausbeute: 937 mg (1.29 mmol, 90%)

B) In Dimethylacetamid

In einem 70 mL Kolben mit Glasventil und PTFE-Spindel wurden Dikalium-*N,N,N',N'*-Ethylendiammonio(tetrakismethylenpentafluorophosphat) (500 mg, 0.71 mmol) und Kaliumhydrid (70 mg, 1.74 mmol) abgewogen. Im Argongegenstrom wurde

Dimethylacetamid (20 mL) zugegeben und das Reaktionsgemisch eine Stunde gerührt. Der entstandene Wasserstoff wurde durch ein Überdruckventil kontinuierlich abgelassen. Im Anschluss wurde Methyljodid (0.30 mL, 4.83 mmol) zum Reaktionsgemisch gegeben. Die Reaktionslösung wurde 12 Stunden bei RT gerührt, filtriert und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in VE-Wasser (50 mL) gelöst. Die unlöslichen Bestandteile wurden abfiltriert und aus dem Filtrat die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde anschließend mit Dichlormethan (20 mL) gewaschen und bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

Ausbeute: 490 mg (0.67 mmol, 95%)

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, CD_3CN , δ ppm): 3.99 (s, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$, 4H), 3.41-3.07 (m, $\text{P-CH}_2\text{-N}$, 8H), 3.25 (s, $(\text{R}_1)_2(\text{R}_2)\text{N-CH}_3$, 6H). **$^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}\text{-NMR}$** (400.13 MHz, CD_3CN , δ ppm): 3.99 (s, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$, 4H), 3.41-3.06 (m, br, $\text{P-CH}_2\text{-N}$, 8H), 3.25 (s, $(\text{R}_1)_2(\text{R}_2)\text{N-CH}_3$, 6H). **$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}\text{-NMR}$** (500.13 MHz, CD_3CN , δ ppm): 3.99 (s, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$, 4H), 3.41-3.07 (m, $\text{P-CH}_2\text{-N}$, 8H), 3.25 (s, $(\text{R}_1)_2(\text{R}_2)\text{N-CH}_3$, 6H). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (125.75 MHz, CD_3CN , δ ppm): 72.1 (dq_{uin}d, $^1\text{J}(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 263$ Hz, $^2\text{J}(^{19}\text{F}_b, ^{13}\text{C}) = 54$ Hz, $^3\text{J}(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 8$ Hz, $\text{P-CH}_2\text{-N}$, 4C), 57.3 (s, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$, 2C), 51.8 (s, $(\text{R}_1)_2(\text{R}_2)\text{N-CH}_3$, 2C). **$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}\text{-NMR}$** (125.75 MHz, CD_3CN , δ ppm): 72.1 (dt, $^1\text{J}(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 262$ Hz, $^1\text{J}(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 141$ Hz, $\text{P-CH}_2\text{-N}$, 4C), 57.4 (t, $^2\text{J}(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 141$ Hz, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$, 2C), 51.9 (q, $^1\text{J}(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 141$ Hz, $(\text{R}_1)_2(\text{R}_2)\text{N-CH}_3$, 2C). **$^{15}\text{N-}^1\text{H-HMBC-NMR}$** (F2: 500.13 Hz, F1: 50.69 Hz, CD_3CN , δ ppm): -323.2 (s, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$, 2N). **$^{19}\text{F-NMR}$** (470.59 MHz, CD_3CN , δ ppm): -52.65 (ddt, $^1\text{J}(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 826$ Hz, $^2\text{J}(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 40$ Hz, $^3\text{J}(^{19}\text{F}_b, ^1\text{H}) = 6$ Hz, 16F), -67.16 (dq_{uin}, $^1\text{J}(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 718$ Hz, $^2\text{J}(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 40$ Hz, 4F). **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (376.49 MHz, CD_3CN , δ ppm): -52.66 (dd, $^1\text{J}(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 826$ Hz, $^2\text{J}(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 40$ Hz, 16F), -67.17 (dq_{uin}, $^1\text{J}(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 718$ Hz, $^2\text{J}(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 40$ Hz, 4F). **$^{31}\text{P-NMR}$** (202.46 MHz, CD_3CN , δ ppm): -140.12 (dq_{uin}t, $^1\text{J}(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 826$ Hz, $^1\text{J}(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 718$ Hz, $^2\text{J}(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 17$ Hz, 4P). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (202.46 MHz, CD_3CN , δ ppm): -140.12 (dq_{uin}, $^1\text{J}(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 825$ Hz, $^1\text{J}(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 718$ Hz, 4P). **$^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}\text{-NMR}$** (202.46 MHz, CD_3CN , δ ppm): -140.15 (t, $^2\text{J}(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 16$ Hz, 4P).

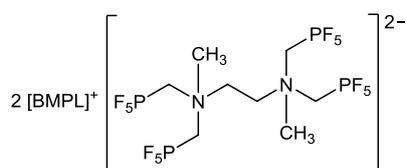
Elementaranalyse (%): gefunden (berechnet) für: $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{F}_{20}\text{N}_4\text{P}_4\text{K}_2$
C: 13.54 (13.27), H: 2.35 (2.51), N: 4.04 (3.87)

IR (cm^{-1}): 1476(vw), 911(vw), 879(w), 777(vs), 762(vs), 716(m), 702(m), 630(m), 611(m), 554(m), 518(m).

Raman (cm^{-1}): 3074(w), 3058(vw), 3047(w), 3029(vw), 2992(s), 2859(vw), 1475(vw), 1450(vw), 946(vw), 710(vs), 635(vw), 621(w), 552(vw).

Zersetzung ab: 300 °C.

6.4.1.15 Di(1-butyl-1-methylpyrrolidinium)-*N,N,N',N'*-Ethylendiammonio(bismethyl-tetrakismethylenpentafluorophosphat) – [BMPL]₂[{(F₅PCH₂)₂N(CH₃)CH₂}₂]



A) Metathese

Dikalium-*N,N,N',N'*-Ethylendiammonio(bismethyltetrakis-methylenpentafluorophosphat) (300 mg, 0,41 mmol) wurde in bidestilliertem Wasser (30 mL) aufgenommen und unlösliche Bestandteile abfiltriert. Eine Lösung aus 1-Butyl-1-methylpyrrolidiniumchlorid (264 mg, 1,48 mmol) in bidestilliertem Wasser (10 mL) wurde langsam in die Phosphat-Lösung getropft. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert und im Vakuum bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

Ausbeute: 202 mg (0,22 mmol, 52%)

B) Direktsynthese

In einem 70 mL Kolben mit Glasventil und PTFE-Spindel wurden Dikalium-*N,N,N',N'*-Ethylendiammonio(tetrakismethylenpentafluorophosphat) (500 mg, 0,71 mmol) und Kaliumhydrid (70 mg, 1,74 mmol) abgewogen. Im Argongegenstrom wurde Dimethylacetamid (20 mL) zugegeben und das Reaktionsgemisch eine Stunde gerührt. Der entstandene Wasserstoff wurde durch ein Überdruckventil kontinuierlich abgelassen. Im Anschluss wurde Methyljodid (0,30 mL, 4,83 mmol) zum Reaktionsgemisch gegeben. Die Reaktionslösung wurde 12 Stunden bei RT gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in bidestilliertem Wasser (50 mL) gelöst. Die unlöslichen Bestandteile wurden abfiltriert und zu dem Filtrat eine Lösung aus 1-Butyl-1-methylpyrrolidiniumchlorid (300 mg, 1,68 mmol) in bidestilliertem Wasser (10 mL) getropft. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und im Vakuum bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

Ausbeute: 486 mg (0,52 mmol, 75%)

¹H-NMR (500,13 MHz, CD₃CN, δ ppm): 4,00 (s, N-CH₂-CH₂-N, 4H), 3,43-3,06 (m, P-CH₂-N, 8H), 3,41 (m, -N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, Kation, 8H), 3,26 (s, (R₁)₂(R₂)N-CH₃, 6H), 3,23 (m, -N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, Kation, 4H), 2,95 (s, -N-CH₃, Kation, 6H), 2,17 (m, -N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, Kation, 8H), 1,74 (m, -N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, Kation, 4H), 1,39 (m, -N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, Kation, 4H), 0,99 (t, ³J(¹H,¹H) = 7 Hz, -N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, Kation, 6H). ¹H{¹⁹F}-NMR

(400.13 MHz, CD₃CN, δ ppm): 4.00 (s, N-CH₂-CH₂-N, 4H), 3.43-3.06 (m, P-CH₂-N, 8H), 3.41 (m, -N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, Kation, 8H), 3.26 (s, (R₁)₂(R₂)N-CH₃, 6H), 3.23 (m, -N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, Kation, 4H), 2.95 (s, -N-CH₃, Kation, 6H), 2.17 (m, -N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, Kation, 8H), 1.74 (m, -N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, Kation, 4H), 1.39 (m, -N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, Kation, 4H), 0.99 (t, $^3J(^1H, ^1H) = 7$ Hz, -N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, Kation, 6H). **¹H{³¹P}-NMR** (500.13 MHz, CD₃CN, δ ppm): 4.00 (s, N-CH₂-CH₂-N, 4H), 3.43-3.06 (m, P-CH₂-N, 8H), 3.41 (m, -N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, Kation, 8H), 3.26 (s, (R₁)₂(R₂)N-CH₃, 6H), 3.23 (m, -N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, Kation, 4H), 2.95 (s, -N-CH₃, Kation, 6H), 2.17 (m, -N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, Kation, 8H), 1.74 (m, -N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, Kation, 4H), 1.39 (m, -N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, Kation, 4H), 0.99 (t, $^3J(^1H, ^1H) = 7$ Hz, -N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, Kation, 6H). **¹³C{¹H}-NMR** (125.75 MHz, CD₃CN, δ ppm): 72.2 (dq_{quind}, $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 262$ Hz, $^2J(^{19}F_b, ^{13}C) = 54$ Hz, $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 8$ Hz, P-CH₂-N, 4C), 65.3 (t, $^1J(^{15}N, ^{13}C) = 3$ Hz, -N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, Kation, 4C), 65.0 (t, $^1J(^{15}N, ^{13}C) = 3$ Hz, -N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, Kation, 2C), 57.3 (s, N-CH₂-CH₂-N, 2C), 51.7 (s, (R₁)₂(R₂)N-CH₃, 2C), 49.1 (t, $^1J(^{15}N, ^{13}C) = 3$ Hz, N-CH₃, Kation, 2C), 26.3 (s, -N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, Kation, 2C), 22.3 (s, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, Kation, 4C), 20.4 (s, -N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, Kation, 2C), 13.8 (s, -N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, Kation, 2C). **¹³C{¹⁹F}-NMR** (125.75 MHz, CD₃CN, δ ppm): 72.2 (dt, $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 262$ Hz, $^1J(^{13}C, ^1H) = 139$ Hz, P-CH₂-N, 4C), 65.3 (t, $^1J(^{13}C, ^1H) = 147$ Hz, -N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, Kation, 4C), 65.0 (t, $^1J(^{13}C, ^1H) = 147$ Hz, -N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, Kation, 2C), 57.3 (t, $^1J(^{13}C, ^1H) = 148$ Hz, N-CH₂-CH₂-N, 2C), 51.7 (q, $^1J(^{13}C, ^1H) = 148$ Hz, (R₁)₂(R₂)N-CH₃, 2C), 49.2 (q, $^1J(^{13}C, ^1H) = 148$ Hz, N-CH₃, Kation, 2C), 26.3 (t, $^1J(^{13}C, ^1H) = 128$ Hz, -N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, Kation, 2C), 22.3 (t, $^1J(^{13}C, ^1H) = 140$ Hz, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, Kation, 4C), 20.4 (t, $^1J(^{13}C, ^1H) = 128$ Hz, -N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, Kation, 2C), 13.8 (q, $^1J(^{13}C, ^1H) = 128$ Hz, -N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, Kation, 2C). **¹⁵N-¹H-HMBC-NMR** (F2: 500.13 Hz, F1: 50.69 Hz, CD₃CN, δ ppm): -323.2 (s, N-CH₂-CH₂-N, 2N), -308.1 (s, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, Kation, 2N). **¹⁹F-NMR** (470.59 MHz, CD₃CN, δ ppm): -52.64 (ddt, $^1J(^{31}P, ^{19}F_b) = 826$ Hz, $^2J(^{19}F_a, ^{19}F_b) = 40$ Hz, $^3J(^{19}F_b, ^1H) = 6$ Hz, 16F), -67.16 (dq_{quind}, $^1J(^{31}P, ^{19}F_a) = 718$ Hz, $^2J(^{19}F_a, ^{19}F_b) = 40$ Hz, 4F). **¹⁹F{¹H}-NMR** (376.49 MHz, CD₃CN, δ ppm): -52.64 (dd, $^1J(^{31}P, ^{19}F_b) = 826$ Hz, $^2J(^{19}F_a, ^{19}F_b) = 40$ Hz, 16F), -67.17 (dq_{quind}, $^1J(^{31}P, ^{19}F_a) = 718$ Hz, $^2J(^{19}F_a, ^{19}F_b) = 40$ Hz, 4F). **³¹P-NMR** (202.46 MHz, CD₃CN, δ ppm): -140.50 (dq_{quint}, $^1J(^{31}P, ^{19}F_b) = 826$ Hz, $^1J(^{31}P, ^{19}F_a) = 718$ Hz, $^2J(^{31}P, ^1H) = 17$ Hz, 4P). **³¹P{¹H}-NMR** (202.46 MHz, CD₃CN, δ ppm): -140.12 (dq_{quind}, $^1J(^{31}P, ^{19}F_b) = 825$ Hz, $^1J(^{31}P, ^{19}F_a) = 720$ Hz, 4P).

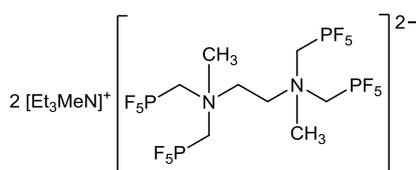
Elementaranalyse (%): gefunden (berechnet) für: C₂₆H₅₈F₂₀N₄P₄
C: 33.64 (33.56), H: 6.35 (6.28), N: 6.48 (6.02)

IR (cm⁻¹): 2977(vw), 2881(vw), 1465(w), 1432(vw), 1356 (vw), 1300(vw), 1124(vw), 1031(vw), 1008(vw), 952(vw), 934(vw), 899(w), 866(w), 843(w), 823(m), 800(s), 767(vs), 717(m), 697(w), 634(s), 615(m), 548(m), 522(m).

Raman (cm^{-1}): 3096(vw), 3064(w), 2996(vs), 2979(vs), 1459(m), 1317(vw), 1121(vw), 1065(vw), 931(vw), 904(w), 701(m), 551(vw).

Schmelzpunkt: 200 °C. Zersetzung ab: 270 °C.

6.4.1.16 Bis(triethylmethylammonium)-*N,N,N',N'*-Ethylendiammonio(bismethylenpentakis-methylenpentafluorophosphat) – $[\text{Et}_3\text{MeN}]_2[\{(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\}_2]$



In einem 70 mL Kolben mit Glasventil und PTFE-Spindel (Young, London) wurden Dikalium-*N,N,N',N'*-Ethylendiammonio(tetrakis-methylenpentafluorophosphat) (600 mg, 0.86 mmol) und Kaliumhydrid (90 mg, 2.25 mmol) abgewogen. Im Argongegenstrom wurde Dimethylformamid (30 mL) zugegeben und das Reaktionsgemisch eine Stunde gerührt. Der entstandene Wasserstoff wurde durch ein Überdruckventil kontinuierlich abgelassen. Im Anschluss wurde Methyljodid (0.30 mL, 4.80 mmol) zum Reaktionsgemisch gegeben. Die Reaktionslösung wurde 16 Stunden bei RT gerührt, anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in bidestilliertem Wasser (50 mL) aufgenommen und unlösliche Bestandteile abfiltriert. Eine Lösung aus Triethylmethylammoniumchlorid (400 mg, 2.64 mmol) in bidestilliertem Wasser (5 mL) wurde in die Reaktionslösung getropft. Das ausgefallene Produkt wurde abfiltriert und im Vakuum bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

Ausbeute: 110 mg (0.12 mmol, 15%)

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, CD_3CN , δ ppm): 3.99 (s, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$, 4H), 3.40-3.04 (m, $\text{P-CH}_2\text{-N}$, 8H), 3.27 (s, $(\text{R}_1)_2(\text{R}_2)\text{N-CH}_3$, 6H), 3.21 (q, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, $\text{-N-CH}_2\text{-CH}_3$, Kation, 12H), 2.83 (s, -N-CH_3 , Kation, 6H), 1.25 (tt, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, $^3J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) = 2$ Hz, $\text{-N-CH}_2\text{-CH}_3$, Kation, 18H). $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}\text{-NMR}$ (400.13 MHz, CD_3CN , δ ppm): 3.99 (s, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$, 4H), 3.40-3.04 (m, $\text{P-CH}_2\text{-N}$, 8H), 3.27 (s, $(\text{R}_1)_2(\text{R}_2)\text{N-CH}_3$, 6H), 3.21 (q, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, $\text{-N-CH}_2\text{-CH}_3$, Kation, 12H), 2.83 (s, -N-CH_3 , Kation, 6H), 1.25 (tt, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, $^3J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) = 2$ Hz, $\text{-N-CH}_2\text{-CH}_3$, Kation, 18H). $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}\text{-NMR}$ (500.13 MHz, CD_3CN , δ ppm): 3.99 (s, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$, 4H), 3.40-3.04 (m, $\text{P-CH}_2\text{-N}$, 8H), 3.27 (s, $(\text{R}_1)_2(\text{R}_2)\text{N-CH}_3$, 6H), 3.21 (q, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, $\text{-N-CH}_2\text{-CH}_3$, Kation, 12H), 2.83 (s, -N-CH_3 , Kation, 6H), 1.25 (tt, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, $^3J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) = 2$ Hz, $\text{-N-CH}_2\text{-CH}_3$, Kation, 18H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.75 MHz, CD_3CN , δ ppm): 72.3 (dq_{quid}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$

= 262 Hz, $^2J(^{19}\text{F}_b, ^{13}\text{C}) = 54$ Hz, $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 8$ Hz, P-CH₂-N, 4C), 57.6 (s, N-CH₂-CH₂-N, 2C), 56.8 (t, $^1J(^{15}\text{N}, ^{13}\text{C}) = 3$ Hz, N-CH₂-CH₃, Kation, 6C), 51.7 (s, (R₁)₂(R₂)N-CH₃, 2C), 47.4 (t, $^1J(^{15}\text{N}, ^{13}\text{C}) = 3$ Hz, -N-CH₃, Kation, 2C), 8.0 (s, -N-CH₂-CH₃, Kation, 6C). **¹³C{¹⁹F}-NMR** (125.75 MHz, CD₃CN, δ ppm): 72.3 (dtd, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 262$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 140$ Hz, $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 8$ Hz, P-CH₂-N, 4C), 57.6 (t, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 150$ Hz, N-CH₂-CH₂-N, 2C), 56.8 (t, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 144$ Hz, N-CH₂-CH₃, Kation, 6C), 51.7 (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 141$ Hz, (R₁)₂(R₂)N-CH₃, 2C), 47.4 (t, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 144$ Hz, -N-CH₃, Kation, 2C), 8.0 (qt, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 128$ Hz, $^2J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 3$ Hz, -N-CH₂-CH₃, Kation, 6C). **¹⁵N-¹H-HMBC-NMR** (F2: 500.13 Hz, F1: 50.69 Hz, CD₃CN, δ ppm): -322.8 (s, N-CH₂-CH₂-N, 2N), -322.1 (s, N-CH₂-CH₃, Kation, 2N). **¹⁹F-NMR** (470.59 MHz, CD₃CN, δ ppm): -52.65 (ddt, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 826$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 40$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}_b, ^1\text{H}) = 6$ Hz, 16F), -67.16 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 718$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 40$ Hz, 4F). **¹⁹F{¹H}-NMR** (376.49 MHz, CD₃CN, δ ppm): -52.65 (dd, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 826$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 40$ Hz, 16F), -67.17 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 718$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 40$ Hz, 4F). **³¹P-NMR** (202.46 MHz, CD₃CN, δ ppm): -140.29 (dq_{uint}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 824$ Hz, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 719$ Hz, $^2J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 17$ Hz, 4P). **³¹P{¹H}-NMR** (202.46 MHz, CD₃CN, δ ppm): -140.29 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 824$ Hz, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 719$ Hz, 4P).

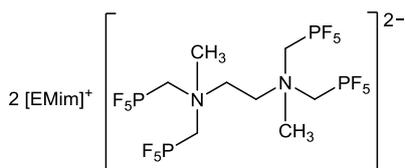
Elementaranalyse (%): gefunden (berechnet) für: C₂₂H₅₄F₂₀N₄P₄
C: 29.83 (30.08), H: 6.15 (6.20), N: 6.46 (6.38)

IR (cm⁻¹): 1463(vw), 1009(vw), 958(vw), 902(w), 866(w), 842(w), 801(m), 765(vs), 716(m), 631(m), 618(s), 549(s), 521(m).

Raman (cm⁻¹): 3598(vw), 3547(vw), 3005(vs), 2954(s), 2859(w), 1484(vw), 1457(vw), 1448(vw), 702(vw), 682(vw).

Zersetzung ab: 270 °C

6.4.1.17 Di(ethylmethylimidazolium)-*N,N,N',N'*-Ethylendiammonio(bismethyltetrakis-methylenpentafluorophosphat) – [EMIm]₂[(F₅PCH₂)₂N(CH₃)CH₂]₂



In einem 70 mL Kolben mit Glasventil und PTFE-Spindel (Rettberg) wurden Dikalium-*N,N,N',N'*-Ethylendiammonio(tetrakis-methylenpentafluorophosphat) (600 mg, 0.86 mmol) und Kaliumhydrid (90 mg, 2.25 mmol) abgewogen. Im Argongegenstrom wurde

Dimethylformamid (30 mL) zugegeben und das Reaktionsgemisch eine Stunde gerührt. Der entstandene Wasserstoff wurde durch ein Überdruckventil kontinuierlich abgelassen. Im Anschluss wurde Methyljodid (0.30 mL, 4.80 mmol) zum Reaktionsgemisch gegeben, 16 Stunden bei RT gerührt und anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in bidestilliertem Wasser (50 mL) aufgenommen und unlösliche Bestandteile abfiltriert. Eine Lösung aus Ethylmethylimidazoliumchlorid (400 mg, 2.73 mmol) in bidestilliertem Wasser (5 mL) wurde in die Phosphat-Lösung getropft. Das ausgefallene Produkt wurde abfiltriert und im Vakuum bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

Ausbeute: 130 mg (0.15 mmol, 18%).

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, CD_3CN , δ ppm): 8.39 (s, -N-CH=N-, Kation, 2H), 7.37 (s, N-CH=CH-N, Kation, 2H), 7.32 (s, N-CH=CH-N, Kation, 2H), 4.16 (q, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, $\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-N}$, Kation, 4H), 3.93 (s, N-CH₂-CH₂-N, 4H), 3.81 (s, $\text{H}_3\text{C-N}$, Kation, 6H), 3.40-3.03 (m, P-CH₂-N, 8H), 3.24 (s, (R₁)₂(R₂)N-CH₃, 6H), 1.45 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, $\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-N}$, Kation, 6H). **$^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR** (400.13 MHz, CD_3CN , δ ppm): 8.39 (s, -N-CH=N-, Kation, 2H), 7.37 (s, N-CH=CH-N, Kation, 2H), 7.32 (s, N-CH=CH-N, Kation, 2H), 4.16 (q, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, $\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-N}$, Kation, 4H), 3.93 (s, N-CH₂-CH₂-N, 4H), 3.81 (s, $\text{H}_3\text{C-N}$, Kation, 6H), 3.40-3.03 (m, P-CH₂-N, 8H), 3.24 (s, (R₁)₂(R₂)N-CH₃, 6H), 1.45 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, $\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-N}$, Kation, 6H). **$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR** (500.13 MHz, CD_3CN , δ ppm): 8.39 (s, -N-CH=N-, Kation, 2H), 7.37 (s, N-CH=CH-N, Kation, 2H), 7.32 (s, N-CH=CH-N, Kation, 2H), 4.16 (q, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, $\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-N}$, Kation, 4H), 3.93 (s, N-CH₂-CH₂-N, 4H), 3.81 (s, $\text{H}_3\text{C-N}$, Kation, 6H), 3.40-3.03 (m, P-CH₂-N, 8H), 3.24 (s, (R₁)₂(R₂)N-CH₃, 6H), 1.45 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, $\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-N}$, Kation, 6H). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.75 MHz, CD_3CN , δ ppm): 136.6 (s, -N-CH=N-, Kation, 2C), 124.6 (s, N-CH=CH-N, Kation, 2C), 123.0 (s, N-CH=CH-N, Kation, 2C), 72.3 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 263$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 54$ Hz, $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 6$ Hz, P-CH₂-N, 4C), 57.6 (s, (R₁)₂(R₂)N-CH₃, 2C), 51.7 (s, N-CH₂-CH₂-N, 2C), 45.9 (s, $\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-N}$, Kation, 2C), 36.8 (s, $\text{H}_3\text{C-N}$, Kation, 2C), 14.5 (s, $\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-N}$, Kation, 2C). **$^{15}\text{N-}^1\text{H-HMBC-NMR}$** (F2: 500.13 Hz, F1: 50.69 Hz, CD_3CN , δ ppm): -323.2 (s, N-CH₂-CH₂-N, 2N), -209.9 (s, N-CH₃, Kation, 2N), -195.1 (s, N-CH₂-CH₃, Kation, 2N). **$^{19}\text{F-NMR}$** (470.59 MHz, CD_3CN , δ ppm): -52.64 (ddt, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 826$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 40$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}_b, ^1\text{H}) = 6$ Hz, 16F), -67.16 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 718$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 40$ Hz, 4F). **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (376.49 MHz, CD_3CN , δ ppm): -52.64 (dd, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 826$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 40$ Hz, 16F), -67.17 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 718$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 40$ Hz, 4F). **$^{31}\text{P-NMR}$** (202.46 MHz, CD_3CN , δ ppm): -140.29 (dq_{uint}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 824$ Hz, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 719$ Hz, $^2J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 17$ Hz, 4P). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (202.46 MHz, CD_3CN , δ ppm): -140.29 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 824$ Hz, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 719$ Hz, 4P).

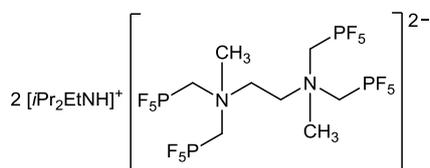
6 Experimenteller Teil

Elementaranalyse (%): gefunden (berechnet) für: $C_{20}H_{40}F_{20}N_6P_4$
C: 27.84 (27.66), H: 4.25 (4.64), N: 9.78 (9.68)

IR (cm^{-1}): 3174(vw), 3126(vw), 1575(vw), 1463(vw), 1429(vw), 1348(vw), 1169(w), 1113(vw), 958(vw), 903(vw), 868(vw), 844(w), 825(w), 800(m), 769(vs), 718(m), 633(m), 617(m), 549(m), 521(m).

Raman (cm^{-1}): 3819(vw), 2972(vs), 2859(w), 1459(w), 1429(w), 1347(vw), 1089(vw), 1025(w), 959(vw), 704(vs), 617(vw), 596(vw), 547(vw), 448(vw).

6.4.1.18 Bis(diisopropylethylammonium)-*N,N,N',N'*-Ethylendiammonio(bismethyl-tetrakismethylenpentafluorophosphat) – $[iPr_2EtNH]_2[[(F_5PCH_2)_2N(CH_3)CH_2]_2]$



In einen 70 mL Kolben mit Glasventil und PTFE-Spindel (Rettberg) wurden in einer Argonatmosphäre, Dikalium-*N,N,N',N'*-Ethylendiammonio(bismethyltetrakismethylenpentafluorophosphat) (1.00 g, 1.44 mmol) und Kaliumhydrid (0.14 g, 3.50 mmol) eingewogen und in Dimethylacetamid (30 mL) suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde gerührt. Der entstandene Wasserstoff wurde durch ein Überdruckventil kontinuierlich abgelassen. Im Anschluss wurde Methyljodid (0.60 mL, 9.60 mmol) zugegeben und die Reaktionslösung 12 Stunden bei RT gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in bidestilliertem Wasser (50 mL) aufgenommen, unlösliche Bestandteile wurden abfiltriert und die Reaktionslösung im Anschluss mit Diisopropylethylamin (1.00 mL, 0.76 g, 83.0 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde mit 10%-iger HCl-Lösung angesäuert. Das ausgefallene Produkt wurde abfiltriert und im Vakuum bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

Ausbeute: 0.71 g (0.78 mmol, 54%).

1H -NMR (500.13 MHz, CD_3CN , δ ppm): 6.18 (t, $^1J(^{15}N, ^1H) = 50$ Hz, HN, 2H, Kation), 3.98 (s, N- CH_2 - CH_2 -N, 4H), 3.68 (septd, $^3J(^1H, ^1H) = 7$ Hz, $^3J(^1H, ^1H) = 4$ Hz, NCH(CH_3) $_2$, 4H, Kation), 3.40-3.07 (m, P- CH_2 -N, 8H), 3.24 (s, (R $_1$) $_2$ (R $_2$)N- CH_3 , 6H), 3.15 (qd, $^3J(^1H, ^1H) = 7$ Hz, $^3J(^1H, ^1H) = 4$ Hz, NCH $_2$ CH $_3$, 4H, Kation), 1.32 (t, $^3J(^1H, ^1H) = 7$ Hz, NCH $_2$ CH $_3$, 6H, Kation), 1.31 (dd, $^3J(^1H, ^1H) = 7$ Hz, $^4J(^1H, ^1H) = 6$ Hz NCH(CH_3) $_2$, 12H, Kation). $^1H\{^{31}P\}$ -NMR (500.13 MHz, CD_3CN , δ ppm): 6.18 (t, $^1J(^{15}N, ^1H) = 50$ Hz, HN, 2H, Kation), 3.98 (s, N- CH_2 - CH_2 -N,

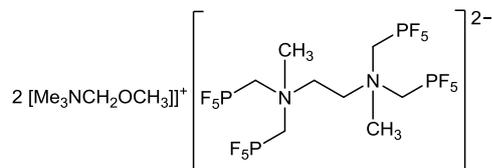
4H), 3.68 (septd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7 \text{ Hz}$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 4 \text{ Hz}$, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$, 4H, Kation), 3.40-3.07 (m, $\text{P-CH}_2\text{-N}$, 8H), 3.24 (s, $(\text{R}_1)_2(\text{R}_2)\text{N-CH}_3$, 6H), 3.15 (qd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7 \text{ Hz}$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 4 \text{ Hz}$, NCH_2CH_3 , 4H, Kation), 1.32 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7 \text{ Hz}$, NCH_2CH_3 , 6H, Kation), 1.31 (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7 \text{ Hz}$, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6 \text{ Hz}$, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$, 12H, Kation). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.75 MHz, CD_3CN , δ ppm): 72.2 (dq_{uin}d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 263 \text{ Hz}$, $^2J(^{19}\text{F}_b, ^{13}\text{C}) = 54 \text{ Hz}$, $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 8 \text{ Hz}$, $\text{P-CH}_2\text{-N}$, 4C), 57.6 (s, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$, 2C), 56.1 (s, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$, 4C, Kation), 51.7 (s, $(\text{R}_1)_2(\text{R}_2)\text{N-CH}_3$, 2C), 44.1 (s, NCH_2CH_3 , 2C, Kation), 18.7-17.3 (s, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$, 8C, Kation), 13.0 (s, NCH_2CH_3 , 2C, Kation). **$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR** (125.75 MHz, CD_3CN , δ ppm): 72.2 (dt, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 263 \text{ Hz}$, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 141 \text{ Hz}$, $\text{P-CH}_2\text{-N}$, 4C), 57.6 (t, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 149 \text{ Hz}$, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$, 2C), 56.1 (d, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 146 \text{ Hz}$, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$, 4C, Kation), 51.7 (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 145 \text{ Hz}$, $(\text{R}_1)_2(\text{R}_2)\text{N-CH}_3$, 2C), 44.1 (t, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 144 \text{ Hz}$, NCH_2CH_3 , 2C, Kation), 18.7-17.3 (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 128 \text{ Hz}$, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$, 8C, Kation), 13.0 (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 128 \text{ Hz}$, NCH_2CH_3 , 2C, Kation). **$^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}, ^1\text{H}\}$ -NMR** (75.48 MHz, CD_3CN , δ ppm): 72.3 (q_{uin}, $^2J(^{19}\text{F}_b, ^{13}\text{C}) = 55 \text{ Hz}$, $\text{P-CH}_2\text{-N}$, 4C), 57.7 (s, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$, 2C), 56.1 (s, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$, 4C, Kation), 51.7 (s, $(\text{R}_1)_2(\text{R}_2)\text{N-CH}_3$, 2C), 44.1 (s, NCH_2CH_3 , 2C, Kation), 18.7-17.4 (s, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$, 8C, Kation), 13.0 (s, NCH_2CH_3 , 2C, Kation). **$^{15}\text{N-}^1\text{H-HMBC-NMR}$** (F2: 500.13 Hz, F1: 50.69 Hz, CD_3CN , δ ppm): -323.3 (s, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$, 2N), -306.8 (s, HN- , Kation, 2N). **$^{19}\text{F-NMR}$** (470.59 MHz, CD_3CN , δ ppm): -52.68 (ddt, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 826 \text{ Hz}$, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 40 \text{ Hz}$, $^3J(^{19}\text{F}_b, ^1\text{H}) = 6 \text{ Hz}$, 16F), -67.42 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 718 \text{ Hz}$, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 40 \text{ Hz}$, 4F). **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (376.49 MHz, CD_3CN , δ ppm): -52.69 (dd, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 826 \text{ Hz}$, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 40 \text{ Hz}$, 16F), -67.44 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 719 \text{ Hz}$, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 40 \text{ Hz}$, 4F). **$^{31}\text{P-NMR}$** (202.46 MHz, CD_3CN , δ ppm): -140.29 (dq_{uin}t, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 824 \text{ Hz}$, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 719 \text{ Hz}$, $^2J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 17 \text{ Hz}$, 4P). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (202.46 MHz, CD_3CN , δ ppm): -140.28 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 824 \text{ Hz}$, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 719 \text{ Hz}$, 4P).

Elementaranalyse (%): gefunden (berechnet) für: $\text{C}_{24}\text{H}_{58}\text{F}_{20}\text{N}_4\text{P}_4$
C: 31.98 (31.80), H: 6.06 (6.45), N: 6.25 (6.18)

IR (cm^{-1}): 3200(w), 1472(vw), 1130(vw), 901(w), 845(w), 824(m), 804(s), 766(vs), 718(m), 699(w), 634(m), 617(m), 554(m), 521(m), 511(m).

Raman (cm^{-1}): 3204(vw), 3078(vw), 3055(vw), 3007(vs), 2992(s), 2964(s), 2859(vw), 1455(w), 1416(w), 1184(vw), 1032(vw), 955(vw), 909(vw), 722(w), 703(s), 640(vw), 616(w), 449(vw).

6.4.1.19 Di(methoxymethyltrimethylammonium)-*N,N,N',N'*-Ethylendiammonio(bis-methyltetrakismethylenpentafluorophosphat) – $[\text{Me}_3\text{NCH}_2\text{OMe}]_2[\{(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\}_2]^{2-}$



In einen 70 mL Kolben mit Glasventil und PTFE-Spindel wurden Dikalium-*N,N,N',N'*-Ethylendiammonio(tetrakismethylenpentafluorophosphat) (600 mg, 0.86 mmol) und Kaliumhydrid (90 mg, 2.25 mmol) abgewogen. Im Argongegenstrom wurde Dimethylformamid (30 mL) zugegeben und das Reaktionsgemisch eine Stunde gerührt. Der entstandene Wasserstoff wurde durch ein Überdruckventil kontinuierlich abgelassen. Im Anschluss wurde Methyljodid (0.30 mL, 4.80 mmol) zum Reaktionsgemisch gegeben und dieses für 16 Stunden bei 60 °C gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit bidestilliertem Wasser (50 mL) suspendiert. Das Produkt wurde abfiltriert und im Vakuum bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

Ausbeute: 480 mg (0.56 mmol, 65%).

¹H-NMR (400.40 MHz, CD₃CN, δ ppm): 4.43 (s, (CH₃)₃NCH₂OCH₃, Kation), 3.99 (s, N-CH₂-CH₂-N), 3.66 (s, (CH₃)₃NCH₂OCH₃, Kation), 3.40-3.07 (m, P-CH₂-N), 3.24 (s, (R₁)₂(R₂)N-CH₃), 2.96 (s, (CH₃)₃NCH₂OCH₃, Kation). **¹⁹F-NMR** (376.75 MHz, CD₃CN, δ ppm): -52.68 (ddt, ¹J(³¹P, ¹⁹F_b) = 826 Hz, ²J(¹⁹F_a, ¹⁹F_b) = 40 Hz, ³J(¹⁹F_b, ¹H) = 6 Hz, 16F), -67.42 (dq_{uin}, ¹J(³¹P, ¹⁹F_a) = 718 Hz, ²J(¹⁹F_a, ¹⁹F_b) = 40 Hz, 4F).

ESI-MS *m/z* [(CH₃)₃NCH₂OCH₃]⁺:

berechnet: 104.11 (100%), 105.11 (5.4%)

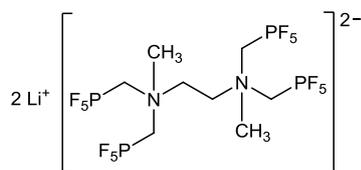
gefunden: 104.11 (100%), 105.11 (5.0%)

ESI-MS *m/z* [(F₅PCH₂)₂N(CH₃)CH₂]₂²⁻:

berechnet: 323.01 (100%), 323.51 (8.7%)

gefunden: 323.01 (100%), 323.51 (10.0%)

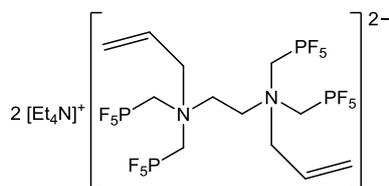
6.4.1.20 Di(lithium)-*N,N,N',N'*-Ethylendiammonio(bismethyltetrakis-methylen-pentafluorophosphat) – $\text{Li}_2[\{(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\}_2]$



In einem 30 mL Kolben mit Glasventil und PTFE-Spindel (Rettberg) wurden Bis(diisopropylethylammonium)-*N,N,N',N'*-Ethylendiammonio(bismethyltetrakis-methylen-pentafluorophosphat) (50 mg, 0.05 mmol) und Lithiumhydrid (4 mg, 0.45 mmol) abgewogen. Im Argongegenstrom wurde Dimethylformamid (10 mL) zugegeben und das Reaktionsgemisch zehn Minuten bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und das Filtrat im Vakuum bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet. (Das Produkt wurde mit 3 Molekülen Dimethylformamid pro Formeleinheit isoliert.)

Ausbeute: 42 mg (0.045 mmol, 91%).

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, CD_3CN , δ ppm): 3.98 (s, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$, 4H), 3.40-3.04 (m, $\text{P-CH}_2\text{-N}$, 8H), 3.24 (s, $(\text{R}_1)_2(\text{R}_2)\text{N-CH}_3$, 6H). **$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}\text{-NMR}$** (500.13 MHz, CD_3CN , δ ppm): 3.98 (s, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$, 4H), 3.40-3.04 (m, $\text{P-CH}_2\text{-N}$, 8H), 3.24 (s, $(\text{R}_1)_2(\text{R}_2)\text{N-CH}_3$, 6H). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (125.75 MHz, CD_3CN , δ ppm): 72.25 (dq_{uin}d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 262$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_b, ^{13}\text{C}) = 55$ Hz, $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 8$ Hz, $\text{P-CH}_2\text{-N}$, 4C), 57.61 (s, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$, 2C), 51.72 (s, $(\text{R}_1)_2(\text{R}_2)\text{N-CH}_3$, 2C). **$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}\text{-NMR}$** (125.75 MHz, CD_3CN , δ ppm): 72.3 (dt, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 261$ Hz, $^1J(^1\text{H}, ^{13}\text{C}) = 140$ Hz, $\text{P-CH}_2\text{-N}$, 4C), 57.6 (t, $^2J(^1\text{H}, ^{13}\text{C}) = 141$ Hz, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$, 2C), 51.7 (q, $^1J(^1\text{H}, ^{13}\text{C}) = 141$ Hz, $(\text{R}_1)_2(\text{R}_2)\text{N-CH}_3$, 2C). **$^{15}\text{N-}^1\text{H-HMBC-NMR}$** (F2: 500.13 Hz, F1: 50.69 Hz, CD_3CN , δ ppm): -323.1 (s, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$, 2N). **$^{19}\text{F-NMR}$** (470.59 MHz, CD_3CN , δ ppm): -52.70 (ddt, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 826$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 40$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}_b, ^1\text{H}) = 6$ Hz, 16F), -67.16 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 718$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 40$ Hz, 4F). **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (376.75 MHz, CD_3CN , δ ppm): -52.71 (dd, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 826$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 40$ Hz, 16F), -67.45 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 718$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 40$ Hz, 4F). **$^{31}\text{P-NMR}$** (202.46 MHz, CD_3CN , δ ppm): -140.30 (dq_{uint}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 826$ Hz, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 718$ Hz, $^2J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 17$ Hz, 4P). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (202.46 MHz, CD_3CN , δ ppm): -140.12 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 825$ Hz, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 718$ Hz, 4P).

6.4.1.21 Bis(tetraethylammonium)-*N,N,N',N'*-Ethylendiammonio(bisallyltetrakis-methylenpentafluorophosphat) – [Et₄N]₂[(F₅PCH₂)₂N(CH₂CH=CH₂)CH₂]₂


Dikalium-*N,N,N',N'*-Ethylendiammonio(tetrakis-methylen-pentafluorophosphat) (500 mg, 0.72 mmol) und Kaliumhydrid (100 mg, 2.50 mmol) wurden in einem 50 mL Kolben mit Glasventil und PTFE-Spindel (Rettberg) in Dimethylacetamid (20 mL) suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde gerührt. Der entstandene Wasserstoff wurde durch ein Überdruckventil kontinuierlich abgelassen. Im Anschluss wurde Allyliodid (0.30 mL, 3.29 mmol) zum Reaktionsgemisch gegeben. Die Reaktionslösung wurde 16 Stunden bei RT gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand wurde in bidestilliertem Wasser (50 mL) aufgenommen und unlösliche Bestandteile abfiltriert. Die wässrige Lösung wurde mit einer verdünnten KOH-Lösung auf einen pH-Wert von 10 eingestellt und zehn Minuten gerührt. Danach wurde eine Lösung von Tetraethylammoniumbromid (300 mg, 1.43 mmol) in bidestilliertem Wasser (5 mL) zugetropft und das ausgefallene Produkt abfiltriert. Das Produkt wurde im Vakuum bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

Ausbeute: 190 mg (0.20 mmol, 28%).

¹H-NMR (500.13 MHz, CD₃CN, δ ppm): 6.19 (ddt, ³*J*(¹H,¹H) = 16 Hz, ³*J*(¹H,¹H) = 10 Hz, ³*J*(¹H,¹H) = 7 Hz, CH₂-CH=CH₂, 2H), 5.65 (dd, ³*J*(¹H,¹H) = 16 Hz, ²*J*(¹H,¹H) = 2 Hz, CH₂-CH=CH₂ (trans), 2H), 5.60 (dd, ³*J*(¹H,¹H) = 10 Hz, ²*J*(¹H,¹H) = 2 Hz, CH₂-CH=CH₂ (cis), 2H), 4.26 (d, ³*J*(¹H,¹H) = 7 Hz, CH₂-CH=CH₂, 4H), 3.00 (s, N-CH₂-CH₂-N, 4H), 3.32-3.06 (m, P-CH₂-N, 8H), 3.16 (q, ³*J*(¹H,¹H) = 7 Hz, H₃C-CH₂-N, 16H), 1.21 (tt, ³*J*(¹H,¹H) = 7 Hz, ³*J*(¹⁵N,¹H) = 2 Hz, H₃C-CH₂-N, 16H). **¹H{³¹P}-NMR** (500.13 MHz, CD₃CN, δ ppm): 6.19 (ddt, ³*J*(¹H,¹H) = 16 Hz, ³*J*(¹H,¹H) = 10 Hz, ³*J*(¹H,¹H) = 7 Hz, CH₂-CH=CH₂, 2H), 5.65 (dd, ³*J*(¹H,¹H) = 16 Hz, ²*J*(¹H,¹H) = 2 Hz, CH₂-CH=CH₂ (trans), 2H), 5.60 (dd, ³*J*(¹H,¹H) = 10 Hz, ²*J*(¹H,¹H) = 2 Hz, CH₂-CH=CH₂ (cis), 2H), 4.26 (d, ³*J*(¹H,¹H) = 7 Hz, CH₂-CH=CH₂, 4H), 3.00 (s, N-CH₂-CH₂-N, 4H), 3.32-3.06 (m, P-CH₂-N, 8H), 3.16 (q, ³*J*(¹H,¹H) = 7 Hz, H₃C-CH₂-N, 16H), 1.21 (tt, ³*J*(¹H,¹H) = 7 Hz, ³*J*(¹⁵N,¹H) = 2 Hz, H₃C-CH₂-N, 16H). **¹³C{¹H}-NMR** (125.75 MHz, CD₃CN, δ ppm): 128.6 (s, CH₂-CH=CH₂, 2C), 127.5 (s, CH₂-CH=CH₂, 2C), 68.5 (dq_{quind}, ¹*J*(³¹P,¹³C) = 262 Hz, ²*J*(¹⁹F,¹³C) = 54 Hz, ³*J*(³¹P,¹³C) = 7 Hz, P-CH₂-N, 4C), 66.4 (s, CH₂-CH=CH₂, 2C), 55.2 (s, N-CH₂-CH₂-N, 2C), 53.1 (t, ¹*J*(¹⁵N,¹³C) = 3 Hz, H₃C-CH₂-N, 8C), 7.6 (s, H₃C-CH₂-N, 8C). **¹³C{¹⁹F}-NMR** (125.75 MHz, CD₃CN, δ ppm): 128.6 (t, ¹*J*(¹³C,¹H) = 159 Hz, CH₂-

6 Experimenteller Teil

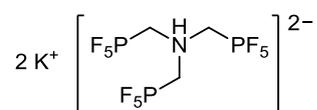
CH=CH₂, 2C), 127.5 (s, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 160$ Hz, CH₂-CH=CH₂, 2C), 64.5 (dt, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 262$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 138$ Hz, P-CH₂-N, 4C), 66.4 (t, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 151$ Hz, CH₂-CH=CH₂, 2C), 55.2 (t, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 150$ Hz, N-CH₂-CH₂-N, 2C), 53.1 (t, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 143$ Hz, H₃C-CH₂-N, 8C), 7.6 (qt, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 128$ Hz, $^1J(^{15}\text{N}, ^{13}\text{C}) = 3$ Hz, H₃C-CH₂-N, 8C). **¹⁵N-¹H-HMBC-NMR** (F2: 500.13 Hz, F1: 50.69 Hz, CD₃CN, δ ppm): -318.2 (s, NEt₄, Kation, 2N). **¹⁹F-NMR** (470.59 MHz, CD₃CN, δ ppm): -52.06 (ddt, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 826$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 40$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}_b, ^1\text{H}) = 6$ Hz, 16F), -67.44 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 718$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 40$ Hz, 4F). **¹⁹F{¹H}-NMR** (376.75 MHz, CD₃CN, δ ppm): -52.06 (dd, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 826$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 40$ Hz, 16F), -67.44 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 718$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 40$ Hz, 4F). **³¹P-NMR** (202.46 MHz, CD₃CN, δ ppm): -139.93 (dq_{uint}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 824$ Hz, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 719$ Hz, $^2J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 17$ Hz, 4P). **³¹P{¹H}-NMR** (202.46 MHz, CD₃CN, δ ppm): -139.93 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 824$ Hz, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 719$ Hz, 4P).

Elementaranalyse (%): gefunden (berechnet) für: C₂₈H₆₂F₂₀N₄P₄
C: 35.55 (35.08), H: 6.28 (6.52), N: 5.86 (5.84)

IR (cm⁻¹): 2995(vw), 1461(vw), 1402(vw), 1185(vw), 1006(vw), 962(w), 896(w), 854(vw), 774(vs), 724(w), 647(w), 623(w), 548(m), 522(m), 474(vw).

Raman (cm⁻¹): 2998(vs), 2958(s), 2859(w), 1642(w), 1464(w), 1304(w), 1070(w), 703(m), 661(w).

6.4.2 Synthesen auf Basis der Amin-verbrückten Tri-Phosphonsäure

6.4.2.1 Dikaliumammoniotrismethylenpentafluorophosphat – $K_2[(F_5PCH_2)_3NH]$ 

In einem 250 mL PFA-Kolben wurde Nitriлотrismethylenphosphonsäure ($2.2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, 8.1 mL, 10.8 g, 17.8 mmol) mit VE-Wasser (10 mL) verdünnt. Anschließend wurde unter Rühren Kaliumhydroxid (1.57 g, 35.6 mmol), in VE-Wasser (10 mL), zugegeben. Das Wasser wurde mittels eines Rotationsverdampfers entfernt und der erhaltene Feststoff wurde im Vakuum bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet. Der Feststoff wurde mit wasserfreiem Fluorwasserstoff (20 mL) versetzt und über Nacht gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand noch einmal mit wasserfreiem Fluorwasserstoff (20 mL) versetzt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden wiederum im Vakuum entfernt und der Rückstand in Acetonitril suspendiert. Die Suspension wurde filtriert und der Rückstand mit Acetonitril ($3 \times 10 \text{ mL}$) gewaschen. Der Feststoff wurde im Vakuum bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

Ausbeute: 6.45 g (14.8 mmol, 83%)

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, DMF- d_7 , δ ppm): 6.28 (s, br, NH, 1H), 3.26 (m, P- CH_2 -N, 6H). **$^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR** (400.13 MHz, DMF- d_7 , δ ppm): 6.33 (s, br, NH, 1H), 3.27 (d, br, $^2J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 16 \text{ Hz}$ P- CH_2 -N, 6H). **$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR** (500.13 MHz, DMF- d_7 , δ ppm): 6.28 (s, br, NH, 1H), 3.26 (m, br, P- CH_2 -N, 6H). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.75 MHz, DMF- d_7 , δ ppm): 64.9 (dq_{uint}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 260 \text{ Hz}$, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 51 \text{ Hz}$, $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 7 \text{ Hz}$, P- CH_2 -N, 3C). **$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR** (125.75 MHz, DMF- d_7 , δ ppm): 65.1 (dtt, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 260 \text{ Hz}$, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 51 \text{ Hz}$, $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 8 \text{ Hz}$, P- CH_2 -N, 3C). **$^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}, ^1\text{H}\}$ -NMR** (75.48 MHz, DMF- d_7 , δ ppm): 65.2 (q_{uin}, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 51 \text{ Hz}$, P- CH_2 -N, 3C). **^{15}N - ^1H -HSQC-NMR** (F2: 500.13 Hz, F1: 50.69 Hz, DMF- d_7 , δ ppm): -329.6 (s, NH, 1N). **^{19}F -NMR** (470.59 MHz, DMF- d_7 , δ ppm): -56.84 (dd, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 821 \text{ Hz}$, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 42 \text{ Hz}$, 12F), -65.88 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 715 \text{ Hz}$, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 42 \text{ Hz}$, 3F). **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (376.49 MHz, DMF- d_7 , δ ppm): -56.84 (dd, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 821 \text{ Hz}$, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 42 \text{ Hz}$, 12F), -65.88 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 715 \text{ Hz}$, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 42 \text{ Hz}$, 3F). **^{31}P -NMR** (202.46 MHz, DMF- d_7 , δ ppm): -139.72 (dq_{uint}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 822 \text{ Hz}$, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 717 \text{ Hz}$, $^2J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 16 \text{ Hz}$, $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 13 \text{ Hz}$, 3P). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (202.46 MHz, DMF- d_7 , δ ppm): -139.72 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 822 \text{ Hz}$, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 717 \text{ Hz}$, 3P).

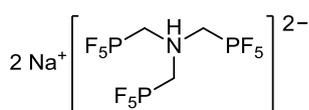
IR (cm^{-1}): 3295(vw), 1451(vw), 1347(vw), 1215(vw), 989(vw), 885(w), 812(m), 765(vs), 721(s), 615(s), 551(m), 522(m), 448(m), 420(vw).

Raman (cm^{-1}): 3051 (w), 3001(s), 2857(vw), 1450(w), 1389(vw), 1347(vw), 1220(vw), 1028(w), 989(vw), 805(vw), 771(vw), 719(vs), 615(m), 547(m), 447(m).

Elementaranalyse (%): gefunden (berechnet) für: $\text{C}_3\text{H}_7\text{F}_{15}\text{K}_2\text{N}_1\text{P}_3$
 C: 7.80 (7.02), H: 1.67 (1.32), N: 3.49 (2.73)

Zersetzung ab: 240 °C.

6.4.2.2 Dinatriumammoniotrismethylenpentafluorophosphat – $\text{Na}_2[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_3\text{NH}]$



In einem 250 mL PFA-Kolben wurden Nitrilotrismethylenphosphonsäure ($2.2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, 8.2 mL, 10.9 g, 18.1 mmol) mit VE-Wasser (10 mL) verdünnt. Anschließend wurde unter Rühren Natriumhydroxid (1.59 g, 39.7 mmol), in VE-Wasser (10 mL), zugegeben. Das Wasser wurde mittels eines Rotationsverdampfers entfernt und der erhaltene Feststoff wurde im Vakuum bis zu einem Druck von $1\cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet. Der Feststoff wurde mit wasserfreiem Fluorwasserstoff (20 mL) versetzt und über Nacht gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand noch einmal mit wasserfreiem Fluorwasserstoff (20 mL) versetzt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden wiederum im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Acetonitril suspendiert. Die Suspension wurde filtriert und der Rückstand mit Acetonitril ($3 \times 10 \text{ mL}$) gewaschen. Der Feststoff wurde im Vakuum bis zu einem Druck von $1\cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

Ausbeute: 3.68 g (7.65 mmol, 42%).

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, DMF- d_7 , δ ppm): 6.30 (s, br, NH, 1H), 3.28 (m, P- CH_2 -N, 6H). **$^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR** (400.13 MHz, DMF- d_7 , δ ppm): 6.30 (s, br, NH, 1H), 3.28 (d, br, 6H). **$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR** (500.13 MHz, DMF- d_7 , δ ppm): 6.30 (s, br, NH, 1H), 3.28 (m, br, P- CH_2 -N, 6H). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.75 MHz, DMF- d_7 , δ ppm): 64.9 (dq_{uint}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 260 \text{ Hz}$, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 52 \text{ Hz}$, $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 6 \text{ Hz}$, P- CH_2 -N, 3C). **$^{15}\text{N}\text{-}^1\text{H-}^1\text{HSQC-NMR}$** (F2: 500.13 Hz, F1: 50.69 Hz, DMF- d_7 , δ ppm): -330.1 (s, NH, 1N). **$^{19}\text{F-NMR}$** (470.59 MHz, DMF- d_7 , δ ppm): -56.81 (dd, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 821 \text{ Hz}$, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 42 \text{ Hz}$, 12F), -65.91 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 715 \text{ Hz}$, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 42 \text{ Hz}$, 3F). **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (376.49 MHz, DMF- d_7 , δ ppm): -56.81 (dd, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 821 \text{ Hz}$, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 42 \text{ Hz}$, 12F), -65.91 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 715 \text{ Hz}$, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 42 \text{ Hz}$, 3F). **$^{31}\text{P-NMR}$** (202.46 MHz, DMF- d_7 , δ ppm): -139.72 (dq_{uint}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 821 \text{ Hz}$, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 716 \text{ Hz}$, $^2J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 16 \text{ Hz}$, $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 12 \text{ Hz}$, 3P). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (202.46 MHz, DMF- d_7 , δ ppm): -139.72 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 821 \text{ Hz}$, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 716 \text{ Hz}$, 3P).

IR (cm⁻¹): 3305(vw), 1525(w), 1455(w), 1352(vw), 1210(m), 1108(vw), 1051(vw), 1028(vw), 988(w), 889(w), 813(m), 767(vs), 717(m), 625(m), 555(m), 529(m), 446(m).

Raman (cm⁻¹): 3065(w), 3020(vs), 2946(w), 2859(w), 1450(w), 1023(w), 721(vs), 608(w), 545(vw), 447(w).

Elementaranalyse (%): gefunden (berechnet) für: C₃H₇F₁₅Na₂N₁P₃
C: 7.40 (7.49), H: 1.51 (1.47), N: 2.71 (2.91)

Zersetzung ab: 240 °C.

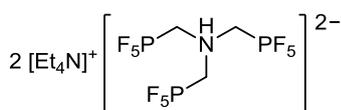
6.4.2.3 Versuch zur Herstellung von Dilithiumammoniotrismethylenpentafluorophosphat – Li₂[(F₅PCH₂)₃NH]

Dikaliumammoniotrismethylenpentafluorophosphat (298 mg, 0.58 mmol) und Lithiumtetrafluoroborat (106 mg, 1.13 mmol) wurden in einem 100 mL Glaskolben mit Glasventil und PTFE-Spindel (Rettberg) abgewogen, mit Acetonitril (10 mL) versetzt und für 20 Stunden gerührt. Im Anschluss wurde die Lösung auf -20 °C abgekühlt und inert filtriert. Aus der Reaktionslösung wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der erhaltene Feststoff bis zu einem Druck von 1·10⁻³ mbar getrocknet.

Ausbeute: 115 mg (0.26 mmol, 44%)

¹⁹F-NMR (188.11 MHz, DMF-d₇, δ ppm): -56.24 (dd, ¹J(³¹P, ¹⁹F_b) = 820 Hz, ²J(¹⁹F_a, ¹⁹F_b) = 42 Hz, 12F), -65.45 (dq_{uin}, ¹J(³¹P, ¹⁹F_a) = 718 Hz, ²J(¹⁹F_a, ¹⁹F_b) = 42 Hz, 3F). ¹⁹F{¹H}-NMR (188.11 MHz, DMF-d₇, δ ppm): -56.24 (dd, ¹J(³¹P, ¹⁹F_b) = 820 Hz, ²J(¹⁹F_a, ¹⁹F_b) = 42 Hz, 12F), -65.45 (dq_{uin}, ¹J(³¹P, ¹⁹F_a) = 718 Hz, ²J(¹⁹F_a, ¹⁹F_b) = 42 Hz, 3F). ³¹P-NMR (80.93 MHz, DMF-d₇, δ ppm): -139.77 (dq_{uint}, ¹J(³¹P, ¹⁹F_b) = 820 Hz, ¹J(³¹P, ¹⁹F_a) = 718 Hz, ²J(³¹P, ¹H) = 14 Hz, 3P). ³¹P{¹H}-NMR (80.93 MHz, DMF-d₇, δ ppm): -139.77 (dq_{uin}, ¹J(³¹P, ¹⁹F_b) = 820 Hz, ¹J(³¹P, ¹⁹F_a) = 718 Hz, 3P).

6.4.2.4 Bis(tetraethylammonium)ammoniotrismethylenpentafluorophosphat – [Et₄N]₂[(F₅PCH₂)₃NH]



A) Inerte Aufarbeitung

In einen 50 mL Glaskolben mit Glasventil und PTFE-Spindel (Rettberg) wurde Dikaliumammoniotrismethylenpentafluorophosphat (300 mg, 0.59 mmol) eingewogen. In die

Phosphat-Lösung wurde getrocknetes Tetraethylammoniumbromid (245 mg, 1.17 mmol), gelöst in Acetonitril (10 mL), gegeben. Die Lösung wurde 24 Stunden bei RT gerührt. Die erhaltene Suspension wurde filtriert und die Lösung im Vakuum bis zur Trockene eingeeengt. Der erhaltene Feststoff wurde mit Dichlormethan (10 mL) gewaschen und im Vakuum bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

Ausbeute: 194 mg (0.32 mmol, 55%)

B) Wässrige Aufarbeitung

In einen 100 mL Glaskolben wurde Dikaliumammoniotrismethylenpentafluorophosphat (200 mg, 0.39 mmol) eingewogen, in bidestilliertem Wasser (30 mL) aufgenommen und unlösliche Bestandteile abfiltriert. Eine Lösung aus Tetraethylammoniumbromid (200 mg, 0.96 mmol), in bidestilliertem Wasser (10 mL), wurde zügig in die erste Lösung getropft. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und im Vakuum bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

Ausbeute: 72 mg (0.11 mmol, 31%)

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, CD_3CN , δ ppm): 6.15 (t, br, $^1J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) = 47$ Hz, NH, 1H), 3.16 (q, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$, 16H), 3.11 (m, br, P- $\text{CH}_2\text{-N}$, 6H), 1.21 (tt, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, $^3J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) = 2$ Hz, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$, 24H). **$^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}\text{-NMR}$** (400.13 MHz, CD_3CN , δ ppm): 6.18 (t, br, $^1J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) = 47$ Hz, NH, 1H), 3.16 (q, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$, 16H), 3.11 (m, br, P- $\text{CH}_2\text{-N}$, 6H), 1.21 (tt, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, $^3J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) = 2$ Hz, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$, 24H). **$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}\text{-NMR}$** (500.13 MHz, CD_3CN , δ ppm): 6.15 (t, br, $^1J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) = 47$ Hz, NH, 1H), 3.16 (q, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$, 16H), 3.11 (m, br, P- $\text{CH}_2\text{-N}$, 6H), 1.21 (tt, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, $^3J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) = 2$ Hz, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$, 24H). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (125.75 MHz, CD_3CN , δ ppm): 64.8 (dq_{quint}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 260$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 50$ Hz, $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 7$ Hz, P- $\text{CH}_2\text{-N}$, 3C), 52.1 (t, $^1J(^{15}\text{N}, ^{13}\text{C}) = 3$ Hz, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$, 8C), 6.7 (s, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$, 8C). **$^{15}\text{N}\text{-}^1\text{H-HSQC-NMR}$** (F2: 500.13 Hz, F1: 50.69 Hz, CD_3CN , δ ppm): -331.5 (s, NH, 1N). **$^{19}\text{F-NMR}$** (470.59 MHz, CD_3CN , δ ppm): -57.76 (dd, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 821$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 41$ Hz, 12F), -66.81 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 715$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 41$ Hz, 3F). **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (376.49 MHz, CD_3CN , δ ppm): -57.76 (dd, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 821$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 41$ Hz, 12F), -66.82 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 715$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 41$ Hz, 3F). **$^{31}\text{P-NMR}$** (202.46 MHz, CD_3CN , δ ppm): -140.08 (dq_{uintd}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 821$ Hz, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 715$ Hz, $^2J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 16$ Hz, $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 13$ Hz, 3P). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (202.46 MHz, CD_3CN , δ ppm): -140.08 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 821$ Hz, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 715$ Hz, 3P).

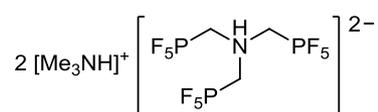
IR (cm⁻¹): 3291(vw), 2990(vw), 1481(vw), 1452(vw), 1395(vw), 1343(vw), 1309(vw), 1207(vw), 1187(vw), 1170(vw), 1002(vw), 982(vw), 883(m), 826(m), 793(s), 760(vs), 615(s), 552(s), 525(m), 449(w), 423(vw).

Raman (cm⁻¹): 3054(w), 3000(vs), 2953(m), 2859(w), 1465(m), 1120(w), 1073(w), 718(m), 665(w), 613(w), 418(w).

Elementaranalyse (%): gefunden (berechnet) für: C₁₉H₄₇F₁₅N₃P₃
C: 32.90 (32.81), H: 6.20 (6.81), N: 6.02 (6.04)

Schmelzpunkt: 110 °C, Zersetzung ab: 210 °C.

6.4.2.5 Bis(trimethylammonium)ammoniotrismethylenpentafluorophosphat – [Me₃NH]₂[(F₅PCH₂)₃NH]



In einem 50 mL Glaskolben mit Glasventil und PTFE-Spindel wurde Dikaliumammoniotrismethylenpentafluorophosphat (510 mg, 0.99 mmol) abgewogen, in Acetonitril (10 mL) gelöst und eine Lösung aus getrocknetem Trimethylammoniumhypochlorit (189 mg, 1.99 mmol), in 10 mL Acetonitril, zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 24 Stunden bei RT gerührt. Die erhaltene Suspension wurde filtriert und die Lösung im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Der erhaltene Feststoff wurde mit Dichlormethan (10 mL) gewaschen und im Vakuum bis zu einem Druck von 1·10⁻³ mbar getrocknet.

Ausbeute: 340 mg (0.63 mmol, 64%)

¹H-NMR (500.13 MHz, CD₃CN, δ ppm): 8.04 (t, br, ¹J(¹⁵N, ¹H) = 50 Hz, (CH₃)₃NH, Kation, 2H), 6.20 (t, br, ¹J(¹⁵N, ¹H) = 48 Hz, NH, 1H), 3.14 (m, br, P-CH₂-N, 6H), 2.81 (d, ³J(¹H, ¹H) = 5 Hz, (CH₃)₃NH, 18H). **¹H{¹⁹F}-NMR** (400.13 MHz, CD₃CN, δ ppm): 8.04 (t, br, ¹J(¹⁵N, ¹H) = 50 Hz, (CH₃)₃NH, Kation, 2H), 6.20 (t, br, ¹J(¹⁵N, ¹H) = 48 Hz, NH, 1H), 3.14 (d, br, ²J(³¹P, ¹H) = 16 Hz, P-CH₂-N, 6H), 2.81 (d, ³J(¹H, ¹H) = 5 Hz, (CH₃)₃NH, 18H). **¹H{³¹P}-NMR** (500.13 MHz, CD₃CN, δ ppm): 8.04 (t, br, ¹J(¹⁵N, ¹H) = 50 Hz, (CH₃)₃NH, Kation, 2H), 6.20 (t, br, ¹J(¹⁵N, ¹H) = 48 Hz, NH, 1H), 3.14 (dq_{uin}, br, ³J(¹H, ¹H) = 5 Hz, ³J(¹⁹F_b, ¹H) = 5 Hz, P-CH₂-N, 6H), 2.81 (d, ³J(¹H, ¹H) = 5 Hz, (CH₃)₃NH, 18H). **¹³C{¹H}-NMR** (125.75 MHz, CD₃CN, δ ppm): 65.8 (dq_{uint}, ¹J(³¹P, ¹³C) = 260 Hz, ²J(¹⁹F, ¹³C) = 50 Hz, ³J(³¹P, ¹³C) = 7 Hz, P-CH₂-N, 3C), 45.8 (s, (CH₃)₃NH, 6C). **¹³C{¹⁹F}-NMR** (125.75 MHz, CD₃CN, δ ppm): 65.8 (dt, ¹J(³¹P, ¹³C) = 260 Hz, ¹J(¹³C, ¹H) = 140 Hz, P-CH₂-N, 3C), 45.8 (q, ¹J(¹³C, ¹H) = 144 Hz, (CH₃)₃NH, 6C). **¹⁹F-NMR**

6 Experimenteller Teil

(470.59 MHz, CD₃CN, δ ppm): -57.81 (dd, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 821$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 41$ Hz, 12F), -66.77 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 715$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 41$ Hz, 3F). **¹⁹F{¹H}-NMR** (376.49 MHz, CD₃CN, δ ppm): -57.81 (dd, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 821$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 41$ Hz, 12F), -66.77 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 715$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 41$ Hz, 3F). **³¹P-NMR** (202.46 MHz, CD₃CN, δ ppm): -140.08 (dq_{uin}td, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 821$ Hz, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 715$ Hz, $^2J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 16$ Hz, $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 13$ Hz, 3P). **³¹P{¹H}-NMR** (202.46 MHz, CD₃CN, δ ppm): -140.27 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 821$ Hz, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 715$ Hz, 3P).

IR (cm⁻¹): 3236(vw), 2993(vw), 2746(vw), 1480(w), 1388(vw), 1342(vw), 1213(vw), 979(w), 878(m), 764(vs), 718(m), 609(s), 551(m), 521(m), 447(m), 416(vw).

Raman (cm⁻¹): 3045(s), 2983(vs), 2896(w), 2859(w), 2824(w), 2778(vw), 1453(m), 1026(vw), 982(w), 816(m), 719(s), 612(w), 543(w), 447(w), 405(vw).

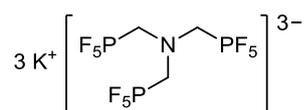
ESI-MS m/z [(F₅PCH₂)₃NH]²⁻:

berechnet: 217.48 (100%), 217.98 (3.2%)

gefunden: 217.48 (100%), 217.98 (3.2%)

Elementaranalyse (%): gefunden (berechnet) für: C₉H₂₇F₁₅N₃P₃
C: 19.94 (19.47), H: 5.07 (4.90), N: 7.53 (7.57)

6.4.2.6 Trikaliumamintrismethylenpentafluorophosphat – K₃[(F₅PCH₂)₃N]



In einem 50 mL Kolben mit Glasventil und PTFE-Stopfen (Rettberg) wurden Dikaliumammoniotrismethylenpentafluorophosphat (415 mg, 0.81 mmol) und Kaliumhydrid (79.0 mg, 1.98 mmol) abgewogen. Im Argongegenstrom wurde Dimethylformamid (10 mL) zugegeben und das Reaktionsgemisch zehn Minuten gerührt. Der entstandene Wasserstoff wurde durch ein Überdruckventil kontinuierlich abgelassen. Die Suspension wurde filtriert und die Lösung im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Der erhaltene Feststoff wurde mit Acetonitril (10 mL) gewaschen und im Vakuum bis zu einem Druck von 1·10⁻³ mbar getrocknet.

Ausbeute: 305 mg (0.55 mmol, 68%)

¹H-NMR (500.13 MHz, DMF-d₇, δ ppm): 2.53 (m, br, 6H). **¹H{¹⁹F}-NMR** (400.13 MHz, DMF-d₇, δ ppm): 2.53 (m, br, 6H). **¹H{³¹P}-NMR** (500.13 MHz, DMF-d₇, δ ppm): 2.53 (m, br, 6H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.75 MHz, DMF- d_7 , δ ppm): 67.9 (dq_{uint}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 285$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 45$ Hz, $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 15$ Hz, 3C). $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (125.75 MHz, DMF- d_7 , δ ppm): 67.9 (dt, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 285$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 129$ Hz, $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 15$ Hz, 3C). $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}, ^1\text{H}\}$ -NMR (75.48 MHz, DMF- d_7 , δ ppm): 67.1 (q_{uin}, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 45$ Hz, 3C). ^{19}F -NMR (470.59 MHz, DMF- d_7 , δ ppm): -56.78 (dd, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 868$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 34$ Hz, 12F), -58.92 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 679$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 34$ Hz, 3F). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.49 MHz, DMF- d_7 , δ ppm): -57.76 (dd, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 868$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 34$ Hz, 12F), -59.89 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 679$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 34$ Hz, 3F). ^{31}P -NMR (202.46 MHz, DMF- d_7 , δ ppm): -128.50 (dq_{uint}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 868$ Hz, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 677$ Hz, $^2J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 14$ Hz, 3P). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.46 MHz, DMF- d_7 , δ ppm): -128.50 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 868$ Hz, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 677$ Hz, 3P).

IR (cm^{-1}): 2838(vw), 1663(w), 1607(vw), 1446(vw), 1392(vw), 1355(vw), 1273(vw), 1104(vw), 907(w), 818(m), 744(vs), 696(s), 598(vs), 524(m), 457(w).

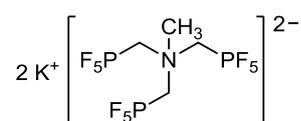
Raman (cm^{-1}): 3010(s), 2944(s), 2894(m), 2834(s), 1445(m), 1414(w), 1362(vw), 1271(vw), 1102(w), 865(vw), 704(vs), 663(w), 599(m), 527(vw).

Elementaranalyse (%): gefunden (berechnet) für: $\text{C}_3\text{H}_6\text{F}_{15}\text{K}_3\text{NP}_3$ (berechnet mit 1/3 Molekül DMF ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$) pro Formeleinheit)

C: 8.94 (8.35), H: 1.43 (1.46), N: 3.78 (3.24)

Zersetzung ab: 260 °C.

6.4.2.7 Dikaliumammoniomethyltrismethylenpentafluorophosphat – $\text{K}_2[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_3\text{NCH}_3]$



Trikaliumamintrismethylenpentafluorophosphat (200 mg, 0.36 mmol) und Dimethylformamid (10 mL) wurden in einem 100 mL Kolben mit Glasventil und PTFE-Stopfen (Rettberg) mit Methyljodid (0.15 mL, 2.41 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 12 Stunden bei 60 °C gerührt und anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Acetonitril (10 mL) extrahiert. Die Acetonitrilphase wurde im Vakuum eingengt und der erhaltene Feststoff bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

Ausbeute: 180 mg (0.34 mmol, 95%)

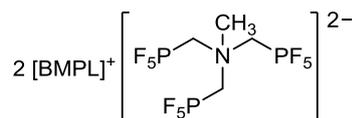
^{19}F -NMR-spektroskopisch wurde folgende Produktzusammensetzung bestimmt:

$\text{K}_2[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_3\text{NCH}_3]$: 79%

$\text{K}_2[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_3\text{NH}]$: 21%

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, CD_3CN , δ ppm): 3.35 (s, P- $\text{CH}_2\text{-N}$, 6H), 3.24 (m, br, $\text{H}_3\text{C-N}$, 3H).
 $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}\text{-NMR}$ (500.13 MHz, CD_3CN , δ ppm): 3.35 (s, P- $\text{CH}_2\text{-N}$, 6H), 3.24 (m, br, $\text{H}_3\text{C-N}$, 3H).
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.75 MHz, CD_3CN , δ ppm): 74.3 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 265$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 53$ Hz, P- $\text{CH}_2\text{-N}$, 3C), 48.0 (s, $\text{H}_3\text{C-N}$, 1C). $^{19}\text{F-NMR}$ (470.59 MHz, CD_3CN , δ ppm): -52.8 (ddt, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 832$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 39$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}_b, ^1\text{H}) = 6$ Hz, 12F), -65.14 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 707$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 39$ Hz, 3F). $^{31}\text{P-NMR}$ (202.46 MHz, CD_3CN , δ ppm): -138.28 (dq_{uint}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 833$ Hz, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 707$ Hz, $^2J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 17$ Hz, 3P). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (202.46 MHz, CD_3CN , δ ppm): -138.28 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 833$ Hz, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 707$ Hz, 3P).

6.4.2.8 Di(1-butyl-1-methylpyrrolidinium)ammoniomethyltrismethylenpentafluorophosphat – $[\text{BMPL}]_2[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_3\text{NCH}_3]$



In einen 50 mL Kolben mit Glasventil und PTFE-Spindel (Rettberg) wurden Dikaliumammoniotrismethylenpentafluorophosphat (500 mg, 0.98 mmol) und Kaliumhydrid (96.0 mg, 2.41 mmol) eingewogen. Im Argongegenstrom wurde Dimethylformamid (10 mL) zugegeben und das Reaktionsgemisch für zehn Minuten gerührt. Der entstandene Wasserstoff wurde durch ein Überdruckventil kontinuierlich abgelassen. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch mit Methyljodid (0.30 mL, 4.82 mmol) versetzt, 12 Stunden bei 60 °C gerührt und anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Acetonitril (10 mL) aufgenommen und unlösliche Bestandteile abfiltriert. Die Lösung wurde wiederum im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde anschließend in bidestilliertem Wasser (20 mL) aufgenommen und alle unlöslichen Bestandteile abfiltriert. Eine Lösung aus 1-Butyl-1-methylpyrrolidiniumchlorid (300 mg, 1.68 mmol), in bidestilliertem Wasser (10 mL), wurde langsam in die Phosphat-Lösung getropft. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und im Vakuum bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

Ausbeute: 73 mg (0.10 mmol, 10%)

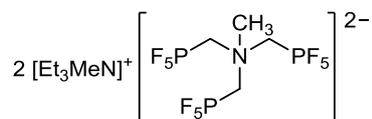
$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, CD_3CN , δ ppm): 3.45-3.29 (m, P- $\text{CH}_2\text{-N}$, 6H), 3.41 (m, -N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$, Kation, 8H), 3.25 (s, $(\text{R}_1)_3\text{N-CH}_3$, 3H), 3.23 (m, -N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$, Kation, 4H), 2.95 (s, -N- CH_3 , Kation, 6H), 2.17 (m, -N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$, Kation, 8H), 1.74 (m, -N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$, Kation, 4H), 1.39 (m, -N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$, Kation, 4H), 0.99 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$

Hz, -N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, Kation, 6H). **¹H{¹⁹F}-NMR** (400.13 MHz, CD₃CN, δ ppm): 3.45-3.29 (m, P-CH₂-N, 6H), 3.41 (m, -N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, Kation, 8H), 3.25 (s, (R₁)₃N-CH₃, 3H), 3.23 (m, -N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, Kation, 4H), 2.95 (s, -N-CH₃, Kation, 6H), 2.17 (m, -N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, Kation, 8H), 1.74 (m, -N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, Kation, 4H), 1.39 (m, -N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, Kation, 4H), 0.99 (t, ³J(¹H,¹H) = 7 Hz, -N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, Kation, 6H). **¹H{³¹P}-NMR** (500.13 MHz, CD₃CN, δ ppm): 3.45-3.29 (m, P-CH₂-N, 6H), 3.41 (m, -N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, Kation, 8H), 3.25 (s, (R₁)₃N-CH₃, 3H), 3.23 (m, -N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, Kation, 4H), 2.95 (s, -N-CH₃, Kation, 6H), 2.17 (m, -N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, Kation, 8H), 1.74 (m, -N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, Kation, 4H), 1.39 (m, -N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, Kation, 4H), 0.99 (t, ³J(¹H,¹H) = 7 Hz, -N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, Kation, 6H). **¹³C{¹H}-NMR** (125.75 MHz, CD₃CN, δ ppm): 74.5 (dq_{uint}, ¹J(³¹P,¹³C) = 266 Hz, ²J(¹⁹F_b,¹³C) = 55 Hz, ³J(³¹P,¹³C) = 7 Hz, P-CH₂-N, 3C), 65.3 (t, ¹J(¹⁵N,¹³C) = 3Hz, -N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, Kation, 4C), 65.0 (t, ¹J(¹⁵N,¹³C) = 3Hz, -N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, Kation, 2C), 49.2 (t, ¹J(¹⁵N,¹³C) = 3Hz, N-CH₃, Kation, 2C), 47.8 (s, (R₁)₃N-CH₃, 1C), 26.2 (s, -N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, Kation, 2C), 22.3 (s, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, Kation, 4C), 20.4 (s, -N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, Kation, 2C), 13.8 (s, -N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, Kation, 2C). **¹³C{¹⁹F}-NMR** (125.75 MHz, CD₃CN, δ ppm): 74.5 (dt, ¹J(³¹P,¹³C) = 266 Hz, ¹J(¹³C,¹H) = 141 Hz, P-CH₂-N, 3C), 65.3 (t, ¹J(¹³C,¹H) = 145 Hz, -N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, Kation, 4C), 65.0 (t, ¹J(¹³C,¹H) = 145 Hz, -N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, Kation, 2C), 49.2 (q, ¹J(¹³C,¹H) = 144 Hz, N-CH₃, Kation, 2C), 47.8 (q, ¹J(¹³C,¹H) = 145 Hz, (R₁)₃N-CH₃, 1C), 26.2 (t, ¹J(¹³C,¹H) = 128 Hz, -N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, Kation, 2C), 22.3 (t, ¹J(¹³C,¹H) = 140 Hz, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, Kation, 4C), 20.4 (t, ¹J(¹³C,¹H) = 128 Hz, -N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, Kation, 2C), 13.8 (q, ¹J(¹³C,¹H) = 128 Hz, -N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, Kation, 2C). **¹⁵N-¹H-HMBC-NMR** (F2: 500.13 Hz, F1: 50.69 Hz, CD₃CN, δ ppm): -323.6 (s, (R₁)₃N-CH₃, 1N), -308.2 (s, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, Kation, 2N). **¹⁹F-NMR** (470.59 MHz, CD₃CN, δ ppm): -52.79 (ddt, ¹J(³¹P,¹⁹F_b) = 832 Hz, ²J(¹⁹F_a,¹⁹F_b) = 39 Hz, ³J(¹⁹F_b,¹H) = 6 Hz, 12F), -65.25 (dq_{uin}, ¹J(³¹P,¹⁹F_a) = 707 Hz, ²J(¹⁹F_a,¹⁹F_b) = 39 Hz, 3F). **¹⁹F{¹H}-NMR** (376.75 MHz, CD₃CN, δ ppm): -52.84 (dd, ¹J(³¹P,¹⁹F_b) = 832 Hz, ²J(¹⁹F_a,¹⁹F_b) = 39 Hz, ³J(¹⁹F_b,¹H) = 6 Hz, 12F), -65.23 (dq_{uin}, ¹J(³¹P,¹⁹F_a) = 707 Hz, ²J(¹⁹F_a,¹⁹F_b) = 39 Hz, 3F). **³¹P-NMR** (202.46 MHz, CD₃CN, δ ppm): -138.39 (dq_{uint}, ¹J(³¹P,¹⁹F_b) = 831 Hz, ¹J(³¹P,¹⁹F_a) = 709 Hz, ²J(³¹P,¹H) = 17 Hz, 3P). **³¹P{¹H}-NMR** (202.46 MHz, CD₃CN, δ ppm): -138.39 (dq_{uin}, ¹J(³¹P,¹⁹F_b) = 831 Hz, ¹J(³¹P,¹⁹F_a) = 709 Hz, 3P).

IR (cm⁻¹): 2963(vw), 1470(vw), 1004(vw), 968(vw), 929(vw), 893(w), 770(vs), 719(s), 629(s), 549(m), 525(m), 487(w), 420(vw).

Elementaranalyse (%): gefunden (berechnet) für: C₂₂H₄₉F₁₅N₃P₃
C: 36.19 (36.02), H: 6.44 (6.73), N: 5.87 (5.73)

6.4.2.9 Bis(triethylmethylammonium)ammoniomethyltrismethylenpentafluorophosphat – $[\text{Et}_3\text{MeN}]_2[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_3\text{NCH}_3]$



In einem 50 mL Kolben mit Glasventil und PTFE-Spindel (Rettberg) wurden Dikaliumammoniotrismethylenpentafluorophosphat (120 mg, 0.24 mmol) und Kaliumhydrid (25 mg, 0.63 mmol) abgewogen. Im Argongegenstrom wurde Dimethylformamid (10 mL) zugegeben und das Reaktionsgemisch für eine Stunde gerührt. Der entstandene Wasserstoff wurde durch ein Überdruckventil kontinuierlich abgelassen. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch mit Methyljodid (0.30 mL, 4.82 mmol) versetzt, 14 Stunden bei 60 °C gerührt und anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde anschließend in bidestilliertem Wasser (20 mL) aufgenommen und unlösliche Bestandteile abfiltriert. Eine Lösung aus Triethylmethylammoniumchlorid (150 mg, 0.99 mmol) in bidestilliertem Wasser (10 mL) wurde langsam in die erste Lösung getropft. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert und im Vakuum bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

Ausbeute: 90 mg (0.13 mmol, 55%)

^{19}F -NMR-spektroskopisch wurde folgende Produktzusammensetzung bestimmt:

$[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_3\text{NCH}_3]^-$: 95%

$[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_3\text{NH}]^-$: 5%

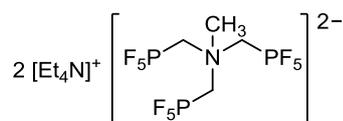
^1H -NMR (500.13 MHz, CD_3CN , δ ppm): 3.41-3.26 (m, P- CH_2 -N, 6H), 3.24 (s, $(\text{R}_1)_3\text{N-CH}_3$, 3H), 3.21 (q, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, -N- CH_2 - CH_3 , Kation, 12H), 2.83 (s, -N- CH_3 , Kation, 6H), 1.25 (tt, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, $^3J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) = 2$ Hz, -N- CH_2 - CH_3 , Kation, 18H). $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (400.40 MHz, CD_3CN , δ ppm): 3.41-3.26 (m, P- CH_2 -N, 6H), 3.24 (s, $(\text{R}_1)_3\text{N-CH}_3$, 3H), 3.21 (q, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, -N- CH_2 - CH_3 , Kation, 12H), 2.83 (s, -N- CH_3 , Kation, 6H), 1.25 (tt, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, $^3J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) = 2$ Hz, -N- CH_2 - CH_3 , Kation, 18H). $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR (500.13 MHz, CD_3CN , δ ppm): 3.41-3.26 (m, P- CH_2 -N, 6H), 3.24 (s, $(\text{R}_1)_3\text{N-CH}_3$, 3H), 3.21 (q, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, -N- CH_2 - CH_3 , Kation, 12H), 2.83 (s, -N- CH_3 , Kation, 6H), 1.25 (tt, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, $^3J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) = 2$ Hz, -N- CH_2 - CH_3 , Kation, 18H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.75 MHz, CD_3CN , δ ppm): 74.3 (dq_{uint}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 266$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_b, ^{13}\text{C}) = 55$ Hz, $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 7$ Hz, P- CH_2 -N, 3C), 56.8 (t, $^1J(^{15}\text{N}, ^{13}\text{C}) = 3$ Hz, N- CH_2 - CH_3 , Kation, 6C), 47.8 (s, $(\text{R}_1)_3\text{N-CH}_3$, 1C), 47.4 (t, $^1J(^{15}\text{N}, ^{13}\text{C}) = 3$ Hz, -N- CH_3 , Kation, 2C), 8.0 (s, -N- CH_2 - CH_3 , Kation, 6C). $^{15}\text{N-}^1\text{H}$ -HMBC-NMR (F2: 500.13 Hz, F1: 50.69 Hz, CD_3CN , δ ppm): -323.1 (s, $(\text{R}_1)_3\text{N-CH}_3$, 1N), -323.1 (s, N- CH_2 - CH_3 , Kation, 2N). ^{19}F -NMR (470.59 MHz, CD_3CN , δ ppm): -52.79 (ddt, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 832$ Hz,

$^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 40 \text{ Hz}$, $^3J(^{19}\text{F}_b, ^1\text{H}) = 6 \text{ Hz}$, 12F), $-65.19 \text{ (dq}_{\text{uin}}$, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 707 \text{ Hz}$, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 39 \text{ Hz}$, 3F). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.75 MHz, CD_3CN , δ ppm): -52.79 (dd , $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 832 \text{ Hz}$, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 40 \text{ Hz}$, 12F), -65.19 (dq , $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 707 \text{ Hz}$, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 39 \text{ Hz}$, 3F). ^{31}P -NMR (202.46 MHz, CD_3CN , δ ppm): $-138.37 \text{ (dq}_{\text{uint}}$, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 831 \text{ Hz}$, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 709 \text{ Hz}$, $^2J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 17 \text{ Hz}$, 3P). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.46 MHz, CD_3CN , δ ppm): $-138.37 \text{ (dq}_{\text{uin}}$, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 831 \text{ Hz}$, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 709 \text{ Hz}$, 3P).

Elementaranalyse (%): gefunden (berechnet) für: $\text{C}_{18}\text{H}_{45}\text{F}_{15}\text{N}_3\text{P}_3$
C: 31.52 (31.72), H: 6.46 (6.66), N: 6.34 (6.17)

IR (cm^{-1}): 3006(vw), 1462(w), 1398(vw), 1193(vw), 1009(vw), 966(vw), 895(m), 765(vs), 717(s), 628(s), 548(m), 523(m), 488(w), 420(vw).

6.4.2.10 Bis(tetraethylammonium)ammoniomethyltrismethylenpentafluorophosphat – $[\text{Et}_4\text{N}]_2[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_3\text{NCH}_3]$



In einem 50 mL Kolben mit Glasventil und PTFE-Spindel (Young, London) wurden Dikaliumammoniotrismethylenpentafluorophosphat (500 mg, 0.98 mmol) und Kaliumhydrid (100 mg, 2.50 mmol) in Dimethylacetamid (20 mL) suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde gerührt. Der entstandene Wasserstoff wurde durch ein Überdruckventil kontinuierlich abgelassen. Im Anschluss wurde die Lösung mit Methyljodid (0.30 mL, 4.82 mmol) versetzt und das Reaktionsgemisch für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in bidestilliertem Wasser (30 mL) aufgenommen und unlösliche Bestandteile abfiltriert. Die wässrige Lösung wurde mit einer verdünnten KOH-Lösung auf einen pH-Wert von 10 eingestellt und zehn Minuten gerührt. Danach wurde eine Lösung von Tetraethylammoniumbromid (500 mg, 2.38 mmol), in bidestilliertem Wasser (5 mL), zugetropft und das ausgefallene Produkt abfiltriert. Im Vakuum wurde das Produkt bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

Ausbeute: 125 mg (0.17 mmol, 18%)

^1H -NMR (500.13 MHz, CD_3CN , δ ppm): 3.39-3.26 (m, P- CH_2 -N, 6H), 3.23 (s, $(\text{R}_1)_3\text{N}-\text{CH}_3$, 3H), 3.16 (q, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7 \text{ Hz}$, -N- CH_2 - CH_3 , Kation, 16H), 1.20 (tt, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7 \text{ Hz}$, $^3J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) = 2 \text{ Hz}$, -N- CH_2 - CH_3 , Kation, 24H). $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR (500.13 MHz, CD_3CN , δ ppm): 3.39-3.26 (m,

P-CH₂-N, 6H), 3.23 (s, (R₁)₃N-CH₃, 3H), 3.16 (q, ³J(¹H,¹H) = 7 Hz, -N-CH₂-CH₃, Kation, 16H), 1.20 (tt, ³J(¹H,¹H) = 7 Hz, ³J(¹⁵N,¹H) = 2 Hz, -N-CH₂-CH₃, Kation, 24H). ¹³C{¹H}-NMR (125.75 MHz, CD₃CN, δ ppm): 74.4 (dq_{quint}, ¹J(³¹P,¹³C) = 266 Hz, ²J(¹⁹F_b,¹³C) = 55 Hz, ³J(³¹P,¹³C) = 7 Hz, P-CH₂-N, 3C), 53.7 (t, ¹J(¹⁵N,¹³C) = 3 Hz, N-CH₂-CH₃, Kation, 6C), 47.8 (s, (R₁)₃N-CH₃, 1C), 7.7 (s, -N-CH₂-CH₃, Kation, 6C). ¹³C{¹⁹F}-NMR (125.75 MHz, CD₃CN, δ ppm): 74.3 (dt, ¹J(³¹P,¹³C) = 266 Hz, ¹J(¹³C,¹H) = 141 Hz, P-CH₂-N, 3C), 53.1 (t, ¹J(¹³C,¹H) = 143 Hz, -N-CH₂-CH₃, Kation, 8C), 47.7 (q, ¹J(¹³C,¹H) = 145 Hz, (R₁)₃N-CH₃, 1C), 7.6 (qt, ¹J(¹³C,¹H) = 128 Hz, ²J(¹⁵N,¹H) = 4 Hz -N-CH₂-CH₃, Kation, 8C). ¹⁵N-¹H-HMBC-NMR (F2: 500.13 Hz, F1: 50.69 Hz, CD₃CN, δ ppm): -323.3 (s, (R₁)₃N-CH₃, 1N), -317.2 (s, N-CH₂-CH₃, Kation, 2N). ¹⁹F-NMR (470.59 MHz, CD₃CN, δ ppm): -52.85 (ddt, ¹J(³¹P,¹⁹F_b) = 832 Hz, ²J(¹⁹F_a,¹⁹F_b) = 40 Hz, ³J(¹⁹F_b,¹H) = 6 Hz, 12F), -65.19 (dq_{uin}, ¹J(³¹P,¹⁹F_a) = 707 Hz, ²J(¹⁹F_a,¹⁹F_b) = 39 Hz, 3F). ³¹P-NMR (202.46 MHz, CD₃CN, δ ppm): -138.40 (dq_{quint}, ¹J(³¹P,¹⁹F_b) = 831 Hz, ¹J(³¹P,¹⁹F_a) = 709 Hz, ²J(³¹P,¹H) = 17 Hz, 3P). ³¹P{¹H}-NMR (202.46 MHz, CD₃CN, δ ppm): -138.40 (dq_{uin}, ¹J(³¹P,¹⁹F_b) = 831 Hz, ¹J(³¹P,¹⁹F_a) = 709 Hz, 3P).

Elementaranalyse (%): gefunden (berechnet) für: C₂₀H₄₉F₁₅N₃P₃
C: 34.03 (33.86), H: 6.85 (6.96), N: 6.01 (5.92)

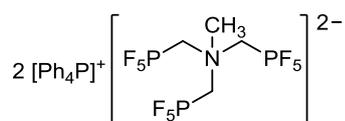
IR (cm⁻¹): 2983(vw), 1486(w), 1441(vw), 1392(vw), 1367(vw), 1173(vw), 1066(w), 999(w), 971(vw), 895(m), 814(m), 764(vs), 718(s), 627(s), 547(m), 523(m), 487(w), 421(vw).

Raman (cm⁻¹): 3064(w), 3002(s), 2984(s), 2949(vs), 2859(w), 1465(m), 1436(w), 1301(w), 1115(w), 1000(vw), 686(s), 675(w), 417(m).

Zersetzung ab: 340 °C.

ESI-MS *m/z* [(F₅PCH₂)₃NCH₃]²⁻:
berechnet: 224.48 (100%), 224.98 (4.3%)
gefunden: 224.48 (100%), 224.98 (4.1%)

6.4.2.11 Bis(tetraphenylphosphonium)ammoniomethyltrismethylenpentafluorophosphat – [Ph₄P]₂[(F₅PCH₂)₃NCH₃]



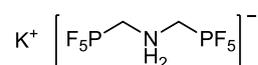
In einem 50 mL Kolben mit Glasventil und PTFE-Spindel (Rettberg) wurden Dikaliumammoniotrismethylen-pentafluorophosphat (500 mg, 0.98 mmol) und Kaliumhydrid (100 mg, 2.50 mmol) in Dimethylacetamid (20 mL) suspendiert. Das Reaktionsgemisch

wurde eine Stunde gerührt. Der entstandene Wasserstoff wurde durch ein Überdruckventil kontinuierlich abgelassen. Im Anschluss wurde die Lösung mit Methyljodid (0.40 mL, 6.24 mmol) versetzt und das Reaktionsgemisch für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in bidestilliertem Wasser (30 mL) aufgenommen und unlösliche Bestandteile abfiltriert. Die wässrige Lösung wurde mit einer verdünnten KOH-Lösung auf einen pH-Wert von 10 eingestellt und zehn Minuten gerührt. Danach wurde eine Lösung von Tetraphenylphosphoniumbromid (420 mg, 1.00 mmol), in bidestilliertem Wasser (30 mL), zugegeben und das ausgefallene Produkt abfiltriert. Im Vakuum wurde das Produkt bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

Ausbeute: 514 mg (0.39 mmol, 40%)

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, CD_3CN , δ ppm): 7.92 (m, C_6H_5 , 8H), 7.75(m, C_6H_5 , 16H), 7.68(m, C_6H_5 , 16H), 3.33 (m, br, P- CH_2 -N, 6H), 3.22 (s, $(\text{R}_1)_3\text{N-CH}_3$, 3H). **$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR** (500.13 MHz, CD_3CN , δ ppm): 7.92 (m, C_6H_5 , 8H), 7.75(m, C_6H_5 , 16H), 7.68(m, C_6H_5 , 16H), 3.33 (m, br, P- CH_2 -N, 6H), 3.22 (s, $(\text{R}_1)_3\text{N-CH}_3$, 3H). **$^{15}\text{N-}^1\text{H-HMBC-NMR}$** (F2: 500.13 Hz, F1: 50.69 Hz, CD_3CN , δ ppm): -323.0 (s, $(\text{R}_1)_3\text{N-CH}_3$, 1N). **$^{19}\text{F-NMR}$** (470.59 MHz, CD_3CN , δ ppm): -52.85 (ddt, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 832$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 40$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}_b, ^1\text{H}) = 6$ Hz, 12F), -65.19 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 707$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 39$ Hz, 3F). **$^{31}\text{P-NMR}$** (202.46 MHz, CD_3CN , δ ppm): 22.91 (m, PPh_4 , 2P), -138.41 (dq_{uint}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 831$ Hz, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 708$ Hz, $^2J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 17$ Hz, 3P). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (202.46 MHz, CD_3CN , δ ppm): 22.91 (s, PPh_4 , 2P), -138.41 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 831$ Hz, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 708$ Hz, 3P).

6.4.3 Reaktionen mit anderen Phosphonsäuren

6.4.3.1 Kaliumammonio-bismethylenpentafluorophosphate – $K[(F_5PCH_2)_2NH_2]$ 

In einem 250 mL PFA-Kolben wurde Iminodi(methylphosphonsäure) (1.00 g, 4.88 mmol) in bidestilliertem Wasser (10 mL) gelöst. Anschließend wurde unter Rühren eine Lösung von Kaliumhydroxid (274 mg, 4.88 mmol), in bidestilliertem Wasser (10 mL), zugetropft. Das Wasser wurde mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt und der erhaltene Feststoff im Vakuum bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet. Der erhaltene Feststoff wurde mit wasserfreiem Fluorwasserstoff (20 mL) versetzt und die Lösung eine Stunde gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde nochmals mit wasserfreiem Fluorwasserstoff (20 mL) versetzt und erneut alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Dimethylformamid gelöst, unlösliche Bestandteile abfiltriert und das Filtrat im Anschluss im Vakuum bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

Ausbeute: 1.26 g (3.76 mmol, 77%)

1H -NMR (500.13 MHz, DMF- d_7 , δ ppm): 7.48 (s, br, NH_2 , 2H), 3.01 (dq_{uint}, $^2J(^{31}P, ^1H) = 16$ Hz, $^3J(^{19}F_b, ^1H) = 6$ Hz, $^3J(^1H, ^1H) = 6$ Hz, P- CH_2 -N, 4H). **$^1H\{^{31}P\}$ -NMR** (500.13 MHz, DMF- d_7 , δ ppm): 7.48 (s, br, NH_2 , 2H), 3.01 (q_{uint}, $^3J(^{19}F_b, ^1H) = 6$ Hz, $^3J(^1H, ^1H) = 6$ Hz, P- CH_2 -N, 4H). **$^1H\{^{19}F\}$ -NMR** (400.13 MHz, DMF- d_7 , δ ppm): 7.48 (s, br, NH_2 , 2H), 3.01 (dt, $^2J(^{31}P, ^1H) = 16$ Hz, $^3J(^1H, ^1H) = 6$ Hz, P- CH_2 -N, 4H). **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (125.75 MHz, DMF- d_7 , δ ppm): 56.2 (dq_{uin}d, $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 264$ Hz, $^2J(^{19}F_b, ^{13}C) = 53$ Hz, $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 8$ Hz, P- CH_2 -N, 2C). **$^{13}C\{^{19}F\}$ -NMR** (125.75 MHz, DMF- d_7 , δ ppm): 56.2 (dtd, $^1J(^{31}P, ^{13}C) = 264$ Hz, $^1J(^{13}C, ^1H) = 138$ Hz, $^3J(^{31}P, ^{13}C) = 8$ Hz, P- CH_2 -N, 2C). **^{15}N - 1H -HMBC-NMR** (F2: 500.13 Hz, F1: 50.69 Hz, DMF- d_7 , δ ppm): -342.5 (s, $(R_1)_2NH_2$, 1N). **^{19}F -NMR** (470.59 MHz, DMF- d_7 , δ ppm): -59.28 (ddtd, $^1J(^{31}P, ^{19}F_b) = 815$ Hz, $^2J(^{19}F_a, ^{19}F_b) = 41$ Hz, $^3J(^{19}F_b, ^1H) = 6$ Hz, $^5J(^{31}P, ^{19}F_b) = 2$ Hz, 8F), -66.86 (dq_{uin}, $^1J(^{31}P, ^{19}F_a) = 722$ Hz, $^2J(^{19}F_a, ^{19}F_b) = 41$ Hz, 2F). **$^{19}F\{^1H\}$ -NMR** (376.75 MHz, DMF- d_7 , δ ppm): -59.48 (ddd, $^1J(^{31}P, ^{19}F_b) = 815$ Hz, $^2J(^{19}F_a, ^{19}F_b) = 41$ Hz, $^5J(^{31}P, ^{19}F_b) = 2$ Hz, 8F), -67.06 (dq_{uin}, $^1J(^{31}P, ^{19}F_a) = 722$ Hz, $^2J(^{19}F_a, ^{19}F_b) = 41$ Hz, 2F). **$^{31}P\{^1H\}$ -NMR** (202.46 MHz, DMF- d_7 , δ ppm): -138.98 (dq_{uin}dq_{uin}, $^1J(^{31}P, ^{19}F_b) = 815$ Hz, $^1J(^{31}P, ^{19}F_a) = 722$ Hz, $^4J(^{31}P, ^{31}P) = 8$ Hz, $^5J(^{31}P, ^{19}F_b) = 2$ Hz, 2P). **^{31}P -NMR** (202.46 MHz, DMF- d_7 , δ ppm): -138.98 (dq_{uin}m, $^1J(^{31}P, ^{19}F_b) = 815$ Hz, $^1J(^{31}P, ^{19}F_a) = 722$ Hz, 2P).

IR (cm^{-1}): 3276(w), 3249(vw), 1602(vw), 1461(vw), 1437(vw), 1389(vw), 1337(vw), 1270(w), 1011(vw), 892(vw), 866(vw), 804(s), 757(vs), 727(vs), 619(m), 589(m), 553(s), 516(s), 449(s).

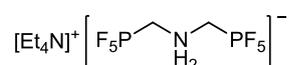
Raman (cm^{-1}): 3252(vw), 3048(w), 2998(s), 2859(m), 1462(s), 1024(w), 1009(w), 733(vs), 622(s), 544(vw), 447(vw).

Elementaranalyse (%): gefunden (berechnet) für: $\text{C}_2\text{H}_6\text{F}_{10}\text{NP}_2\text{K}$
C: 6.97 (7.17), H: 2.09 (1.80), N: 4.69 (4.18)

Zersetzung ab: 150 °C.

6.4.3.2 Tetraethylammonium-ammonibismethylenpentafluorophosphate

– $[\text{Et}_4\text{N}][(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NH}_2]$

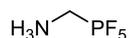


In einem 250 mL PFA-Kolben wurde Iminodi(methylphosphonsäure) (500 mg, 2.44 mmol) in bidestilliertem Wasser (10 mL) gelöst. Anschließend wurde unter Rühren eine wässrige Tetraethylammoniumhydroxid Lösung (3,14 mL, 20 Mol-%, 2.44 mmol), zugetropft. Das Wasser wurde mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt und der erhaltene Feststoff im Vakuum bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet. Der erhaltene Feststoff wurde mit wasserfreiem Fluorwasserstoff (20 mL) versetzt und die Lösung eine Stunde gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde nochmals mit wasserfreiem Fluorwasserstoff (20 mL) versetzt und erneut alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Acetonitril gelöst, unlösliche Bestandteile abfiltriert und das Filtrat im Anschluss im Vakuum bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

Ausbeute: 830 g (1.95 mmol, 80%)

$^1\text{H-NMR}$ (400.40 MHz, CD_3CN , δ ppm): 6.16 (t, br, $^1J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) = 50$ Hz, NH_2 , 2H), 3.18 (q, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, CH_2CH_3 , 8H), 2.93 (m, br, P- CH_2 -N, 4H), 1.25 (tt, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, $^3J(^{15}\text{N}, ^1\text{H}) = 2$ Hz, CH_2CH_3 , 12H). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (100.68 MHz, CD_3CN , δ ppm): 56.6 (dq_{uin}d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 262$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_b, ^{13}\text{C}) = 53$ Hz, $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 8$ Hz, P- CH_2 -N, 2C). **$^{19}\text{F-NMR}$** (376.75 MHz, CD_3CN , δ ppm): -60.77 (ddt, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 813$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 40$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}_b, ^1\text{H}) = 4$ Hz, 8F), -68.40 (dq_{uin}, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 724$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}_a, ^{19}\text{F}_b) = 40$ Hz, 2F). **$^{31}\text{P-NMR}$** (162.08 MHz, CD_3CN , δ ppm): -140.28 (dq_{uin}m, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 813$ Hz, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 724$ Hz, 2P). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (162.08 MHz, CD_3CN , δ ppm): -140.31 (dq_{uin}m, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_b) = 813$ Hz, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}_a) = 724$ Hz, 2P).

6.4.3.3 Ammoniomethylenpentafluorophosphat – F₅PCH₂NH₃



In einem 100 mL PFA-Kolben wurde (Aminomethyl)phosphonsäure (200 mg, 1.80 mmol) mit wasserfreiem Fluorwasserstoff (20 mL) versetzt und die Lösung eine Stunde gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde nochmals mit wasserfreiem Fluorwasserstoff (20 mL) versetzt und erneut alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

Ausbeute: 275 mg (1.64 mmol, 91%)

¹H-NMR (500.13 MHz, DMF-d₇, δ ppm): 7.83 (s, br, -NH₃-, 3H), 2.85 (dq_{uin}q, ²J(³¹P, ¹H) = 17 Hz, ³J(¹⁹F_b, ¹H) = 6 Hz, ³J(¹H, ¹H) = 6 Hz, P-CH₂-N, 2H). **¹H{³¹P}-NMR** (500.13 MHz, DMF-d₇, δ ppm): 7.83 (s, br, -NH₃-, 3H), 2.85 (q_{uin}q, ³J(¹⁹F_b, ¹H) = 6 Hz, ³J(¹H, ¹H) = 6 Hz, P-CH₂-N, 2H). **¹³C{¹H}-NMR** (125.75 MHz, DMF-d₇, δ ppm): 45.9 (dq_{uin}, ¹J(³¹P, ¹³C) = 268 Hz, ²J(¹⁹F_b, ¹³C) = 53 Hz, P-CH₂-N, 1C). **¹⁵N-¹H-HMBC-NMR** (F2: 500.13 Hz, F1: 50,69 Hz, DMF-d₇, δ ppm): -353.9 (s, H₃N-CH₂, 1N). **¹⁹F-NMR** (470.59 MHz, DMF-d₇, δ ppm): -60.44 (ddt, ¹J(³¹P, ¹⁹F_b) = 815 Hz, ²J(¹⁹F_a, ¹⁹F_b) = 41 Hz, ³J(¹⁹F_b, ¹H) = 5 Hz, 4F), -66.95 (dq_{uin}, ¹J(³¹P, ¹⁹F_a) = 723 Hz, ²J(¹⁹F_a, ¹⁹F_b) = 40 Hz, 1F). **¹⁹F{¹H}-NMR** (376.75 MHz, DMF-d₇, δ ppm): -60.45 (dd, ¹J(³¹P, ¹⁹F_b) = 815 Hz, ²J(¹⁹F_a, ¹⁹F_b) = 41 Hz, ³J(¹⁹F_b, ¹H) = 5 Hz, 4F), -66.98 (dq_{uin}, ¹J(³¹P, ¹⁹F_a) = 723 Hz, ²J(¹⁹F_a, ¹⁹F_b) = 40 Hz, 1F). **³¹P-NMR** (202.46 MHz, DMF-d₇, δ ppm): -138.55 (dq_{uin}tq, ¹J(³¹P, ¹⁹F_b) = 831 Hz, ¹J(³¹P, ¹⁹F_a) = 722 Hz, ²J(³¹P, ¹H) = 15 Hz, ³J(³¹P, ¹H) = 15 Hz, 1P). **³¹P{¹H}-NMR** (202.56 MHz, DMF-d₇, δ ppm): -138.55 (dq_{uin}, ¹J(³¹P, ¹⁹F_b) = 813 Hz, ¹J(³¹P, ¹⁹F_a) = 722 Hz, 1P).

IR (cm⁻¹): 3295(vw), 3256(vw), 1600(w), 1524(w), 1476(w), 1427(w), 1323(vw), 1243(w), 1166(w), 1061(m), 929(w), 828(m), 724(vs), 578(w), 551(w), 508(m), 462(w), 417(m).

Zersetzung ab: 120 °C.

6.4.3.4 Umsetzung von Vinylphosphonsäure mit aHF

Vinylphosphonsäure (1.00 g, 9.26 mmol) wurde in einen PFA-Kolben eingewogen und mit wasserfreiem Fluorwasserstoff (10 mL) versetzt. Die Lösung wurde zehn Minuten bei RT gerührt und ein Teil der HF im Anschluss im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde NMR-spektroskopisch untersucht.

Umsatz: 95.5% Difluorvinylphosphonsäure (4.5% Fluorvinylphosphonsäure)

^{19}F -NMR (376.49 MHz, aHF, δ ppm): -70.83 (d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}) = 1096$ Hz, 2F). **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (376.49 MHz, aHF, δ ppm): -70.83 (d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}) = 1096$ Hz, 2F). **^{31}P -NMR** (161.97 MHz, aHF, δ ppm): 13.79 (tdt, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}) = 1096$ Hz, $^2J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 31$ Hz, $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 31$ Hz, 1P). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (161.97 MHz, aHF, δ ppm): 13.79 (t, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}) = 1096$ Hz, 1P).

6.4.3.5 Umsetzung von Methylphosphonsäure mit aHF

Methylphosphonsäure (1.00 g, 10.4 mmol) wurde in einen PFA-Kolben eingewogen und mit wasserfreiem Fluorwasserstoff (5 mL) versetzt. Die Lösung wurde 20 Minuten bei RT gerührt und ein Teil der HF im Anschluss im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde NMR-spektroskopisch untersucht.

Umsatz: 89% Difluormethylphosphonsäure (11% Fluoromethylphosphonsäure)

^{19}F -NMR (376.49 MHz, aHF, δ ppm): -64.15 (d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}) = 1114$ Hz, 2F). **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (376.49 MHz, aHF, δ ppm): -64.15 (d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}) = 1114$ Hz, 2F). **^{31}P -NMR** (161.97 MHz, aHF, δ ppm): 31.36 (tqu, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}) = 1112$ Hz, $^2J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 18$ Hz, 1P). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (161.97 MHz, aHF, δ ppm): 31.36 (t, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}) = 1112$ Hz, 1P).

7 Daten der Kristallstrukturanalysen

7.1 Tabelle: Kristallographische Daten zur Kristallstrukturanalyse von Na[BH(CN)₂(OC(O)Et)].

Summenformel	C ₂₀ H ₂₄ B ₄ N ₈ O ₈ Na ₄
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	1246
Messtemperatur [K]	100(2)
Farbe	farblos
Kristallgröße [mm ³]	0.2 × 0.5 × 0.7
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>
<i>a</i> [Å]	22.8560(16)
<i>b</i> [Å]	24.5783(17)
<i>c</i> [Å]	13.9147(9)
α [°]	90
β [°]	119.263(2)
γ [°]	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	6819.2(8)
<i>Z</i>	8
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.246
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.135
Absorptionskorrektur	analytisch
<i>F</i> (000) [e]	2624
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex II, MoK _{α} (0.71073 Å)
Theta-Bereich [°]	1.315– 26.100
Reflexe gemessen / unabhängig	47435 / 6757
Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	3445
Daten / Einschränkungen / var. Par.	6757 / 6 / 440
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^{a)}	0.0470
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) ^{b)}	0.1454
Goodness-of-fit ^{c)}	1.254
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.432 / - 0.662

^{a)} $R_1 = (\sum |F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$;

^{b)} $R_w = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$, Gewichtsschema $w = [\sigma^2(F_o) + (0.0423P)^2 + 4.9620P]^{-1}$.

^{c)} Goodness-of-fit $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{-1}$; (*m*: Reflexe, *n*: Variablen).

7.2 Tabelle: Kristallographische Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{BH}(\text{CN})(\text{OC}(\text{O})\text{Et})_2]$.

Summenformel	$\text{C}_{31}\text{H}_{31}\text{BNO}_4\text{P}$
Formelgewicht [g mol^{-1}]	523.35
Messtemperatur [K]	100(2)
Farbe	farblos
Kristallgröße [mm^3]	$0.8 \times 0.5 \times 0.9$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a [Å]	9.1778(16)
b [Å]	15.724(3)
c [Å]	20.008(3)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2887.4(8)
Z	4
ρ_{ber} [Mg m^{-3}]	1.204
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.131
Absorptionskorrektur	analytisch
$F(000)$ [e]	1104
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex II, MoK_α (0.71073 Å)
Theta-Bereich [°]	1.647– 26.645
Reflexe gemessen / unabhängig	20562 / 6055
Reflexe beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	5130
Daten / Einschränkungen / var. Par.	6055 / 0 / 349
R_1 [$I > 2\sigma(I)$] ^{a)}	0.0358
wR_2 (alle Reflexe) ^{b)}	0.1015
Goodness-of-fit ^{c)}	1.048
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å^{-3}]	0.339 / -0.389

^{a)} $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$;

^{b)} $R_w = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$, Gewichtsschema $w = [\sigma^2(F_o) + (0.0460P)^2 + 1.1590P]^{-1}$.

^{c)} Goodness-of-fit $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{-1}$; (m : Reflexe, n : Variablen).

7.3 Tabelle: Kristallographische Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{BF}(\text{CN})_2(\text{OC}(\text{O})\text{Et})]$.

Summenformel	$\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{FBN}_2\text{PO}_2$
Formelgewicht $[\text{g mol}^{-1}]$	494.29
Messtemperatur $[\text{K}]$	100(2)
Farbe	farblos
Kristallgröße $[\text{mm}^3]$	$0.2 \times 0.2 \times 0.3$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2$
a $[\text{Å}]$	17.7909(10)
b $[\text{Å}]$	7.6962(4)
c $[\text{Å}]$	18.4635(10)
α $[\text{°}]$	90
β $[\text{°}]$	96.684(2)
γ $[\text{°}]$	90
Volumen der Elementarzelle $[\text{Å}^3]$	2510.9(2)
Z	4
ρ_{ber} $[\text{Mg m}^{-3}]$	1.308
Absorptionskoeffizient $[\text{mm}^{-1}]$	0.147
Absorptionskorrektur	analytisch
$F(000)$ $[\text{e}]$	1032
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex II, MoK_α (0.71073 Å)
Theta-Bereich $[\text{°}]$	2.221–26.801
Reflexe gemessen / unabhängig	6032 / 4892
Reflexe beobachtet $[I > 2\sigma(I)]$	4568
Daten / Einschränkungen / var. Par.	4892 / 1 / 327
R_1 $[I > 2\sigma(I)]$ ^{a)}	0.0330
wR_2 (alle Reflexe) ^{b)}	0.0734
Goodness-of-fit ^{c)}	1.015
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ $[\text{e Å}^{-3}]$	0.308 / -0.261

^{a)} $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$;

^{b)} $R_w = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$, Gewichtsschema $w = [\sigma^2(F_o) + (0.0295P)^2 + 1.4032P]^{-1}$.

^{c)} Goodness-of-fit $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{-1}$; (m : Reflexe, n : Variablen).

7.4 Tabelle: Kristallographische Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{MeC}(\text{OH})\text{NH}_2]_2\{(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\}_2$

Summenformel	$\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{F}_{20}\text{N}_4\text{P}_4\text{O}_2$
Formelgewicht [g mol^{-1}]	738.23
Messtemperatur [K]	100(2)
Farbe	farblos
Kristallgröße [mm^3]	$0.3 \times 0.3 \times 0.3$
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12$
a [Å]	10.586(3)
b [Å]	19.561(5)
c [Å]	5.9762(15)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1237.5(5)
Z	2
ρ_{ber} [Mg m^{-3}]	1.981
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.476
Absorptionskorrektur	analytisch
$F(000)$ [e]	740
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex II, MoK_α (0.71073 Å)
Theta-Bereich [°]	2.187–25.997
Reflexe gemessen / unabhängig	5941 / 2431
Reflexe beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	2358
Daten / Einschränkungen / var. Par.	2431 / 0 / 209
R_1 [$I > 2\sigma(I)$] ^{a)}	0.0320
wR_2 (alle Reflexe) ^{b)}	0.0851
Goodness-of-fit ^{c)}	1.099
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å^{-3}]	0.359 / -0.404

^{a)} $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$;

^{b)} $R_w = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$, Gewichtsschema $w = [\sigma^2(F_o) + (0.0513P)^2 + 0.3683P]^{-1}$.

^{c)} Goodness-of-fit $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{-1}$; (m : Reflexe, n : Variablen).

7.5 Tabelle: Kristallographische Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{Me}_3\text{NH}]_2[(\text{F}_5\text{PCH}_2)_3\text{NH}]$.

Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_{37}\text{ClF}_{15}\text{N}_4\text{P}_3$
Formelgewicht [g mol^{-1}]	650.81
Messtemperatur [K]	100(2)
Farbe	farblos
Kristallgröße [mm^3]	$0.4 \times 0.3 \times 0.3$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
a [Å]	14.2556(8)
b [Å]	11.2252(6)
c [Å]	17.0392(9)
α [°]	90
β [°]	90.694(2)
γ [°]	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2726.4(3)
Z	4
ρ_{ber} [Mg m^{-3}]	1.586
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.428
Absorptionskorrektur	analytisch
$F(000)$ [e]	1336
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex II, MoK_α (0.71073 Å)
Theta-Bereich [°]	1.852– 26.045
Reflexe gemessen / unabhängig	29082 / 5376
Reflexe beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	4562
Daten / Einschränkungen / var. Par.	5376 / 0 / 341
R_1 [$I > 2\sigma(I)$] ^{a)}	0.0440
wR_2 (alle Reflexe) ^{b)}	0.1009
Goodness-of-fit ^{c)}	1.022
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å^{-3}]	1.218 / – 1.051

^{a)} $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$;

^{b)} $R_w = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$, Gewichtsschema $w = [\sigma^2(F_o) + (0.0312P)^2 + 5.9181P]^{-1}$.

^{c)} Goodness-of-fit $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{-1}$; (m : Reflexe, n : Variablen).

7.6 Tabelle: Kristallographische Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{Me}_3\text{NH}]_2\{(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\}_2$.

Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_{34}\text{F}_{20}\text{N}_4\text{P}_4$
Formelgewicht $[\text{g mol}^{-1}]$	738.31
Messtemperatur [K]	100(2)
Farbe	farblos
Kristallgröße $[\text{mm}^3]$	$0.4 \times 0.5 \times 0.6$
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pccn</i>
<i>a</i> [Å]	11.7228(14)
<i>b</i> [Å]	19.684(2)
<i>c</i> [Å]	11.4805(13)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2649.1(5)
<i>Z</i>	4
ρ_{ber} $[\text{Mg m}^{-3}]$	1.851
Absorptionskoeffizient $[\text{mm}^{-1}]$	0.439
Absorptionskorrektur	analytisch
<i>F</i> (000) [e]	1496
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex II, MoK_α (0.71073 Å)
Theta-Bereich [°]	2.022–26.784
Reflexe gemessen / unabhängig	48611 / 2828
Reflexe beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	2539
Daten / Einschränkungen / var. Par.	2828 / 0 / 192
R_1 [$I > 2\sigma(I)$] ^{a)}	0.0255
wR_2 (alle Reflexe) ^{b)}	0.0677
Goodness-of-fit ^{c)}	1.019
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ $[\text{e Å}^{-3}]$	0.553 / -0.269

^{a)} $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$;

^{b)} $R_w = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$, Gewichtsschema $w = [\sigma^2(F_o) + (0.0373P)^2 + 1.2383P]^{-1}$.

^{c)} Goodness-of-fit $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{-1}$; (*m*: Reflexe, *n*: Variablen).

7.7 Tabelle: Kristallographische Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{Me}_3\text{NCH}_2\text{OMe}]_2\{(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\}_2$

Summenformel	$\text{C}_{18}\text{H}_{46}\text{F}_{20}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_4$
Formelgewicht $[\text{g mol}^{-1}]$	854.47
Messtemperatur [K]	100(2)
Farbe	farblos
Kristallgröße $[\text{mm}^3]$	$0.2 \times 0.2 \times 0.5$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a [Å]	7.7058(9)
b [Å]	18.324(2)
c [Å]	11.5887(13)
α [°]	90
β [°]	93.994(4)
γ [°]	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1632.4(3)
Z	2
ρ_{ber} $[\text{Mg m}^{-3}]$	1.738
Absorptionskoeffizient $[\text{mm}^{-1}]$	0.374
$F(000)$ [e]	876
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex II, MoK_α (0.71073 Å)
Theta-Bereich [°]	2.083 – 26.905
Reflexe gemessen / unabhängig	22320 / 3531
Reflexe beobachtet $[I > 2\sigma(I)]$	2799
Daten / Einschränkungen / var. Par.	3531 / 28 / 224
R_1 $[I > 2\sigma(I)]^{\text{a)}$	0.0781
wR_2 (alle Reflexe) $^{\text{b)}$	0.1494
Goodness-of-fit $^{\text{c)}$	1.390
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ $[\text{e Å}^{-3}]$	1.543 / – 1.202

$^{\text{a)}$ $R_1 = (\sum |F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$;

$^{\text{b)}$ $R_w = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$, Gewichtsschema $w = [\sigma^2(F_o) + (0.0019 P)^2 + 4.9113 P]^{-1}$.

$^{\text{c)}$ Goodness-of-fit $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{-1}$; (m : Reflexe, n : Variablen).

7.8 Tabelle: Kristallographische Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\{(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{NHCH}_2\}_2]$

Summenformel	$\text{C}_{22}\text{H}_{54}\text{F}_{20}\text{N}_4\text{P}_4$
Formelgewicht [g mol^{-1}]	878.57
Messtemperatur [K]	100(2)
Farbe	farblos
Kristallgröße [mm^3]	$0.5 \times 0.6 \times 0.2$
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
<i>a</i> [Å]	11.5795(11)
<i>b</i> [Å]	12.0244(14)
<i>c</i> [Å]	26.443(3)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	3681.9(7)
<i>Z</i>	4
ρ_{ber} [Mg m^{-3}]	1.585
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.330
Absorptionskorrektur	analytisch
<i>F</i> (000) [e]	1816
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex II, MoK_α (0.71073 Å)
Theta-Bereich [°]	2.338 – 25.000
Reflexe gemessen / unabhängig	20119 / 3242
Reflexe beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	1964
Daten / Einschränkungen / var. Par.	3242 / 0 / 234
R_1 [$I > 2\sigma(I)$] ^{a)}	0.0645
wR_2 (alle Reflexe) ^{b)}	0.1233
Goodness-of-fit ^{c)}	1.177
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å^{-3}]	0.797 / -0.404

^{a)} $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$;

^{b)} $R_w = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$, Gewichtsschema $w = [\sigma^2(F_o) + (0.0102P)^2 + 4.4868P]^{-1}$.

^{c)} Goodness-of-fit $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{-1}$; (*m*: Reflexe, *n*: Variablen).

7.9 Tabelle: Kristallographische Daten zur Kristallstrukturanalyse von $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\{(\text{F}_5\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)\text{CH}_2\}_2]$

Summenformel	$\text{C}_{28}\text{H}_{62}\text{F}_{20}\text{N}_4\text{P}_4$
Formelgewicht [g mol^{-1}]	958.70
Messtemperatur [K]	100(2)
Farbe	farblos
Kristallgröße [mm^3]	$0.5 \times 0.6 \times 0.2$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a [Å]	8.1040(11)
b [Å]	12.8986(18)
c [Å]	19.425(3)
α [°]	90
β [°]	94.456(5)
γ [°]	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	2024.4(5)
Z	2
ρ_{ber} [Mg m^{-3}]	1.573
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.307
Absorptionskorrektur	analytisch
$F(000)$ [e]	996
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex II, MoK_α (0.71073 Å)
Theta-Bereich [°]	1.897 – 24.999
Reflexe gemessen / unabhängig	23721 / 3557
Reflexe beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	2680
Daten / Einschränkungen / var. Par.	3557 / 0 / 257
R_1 [$I > 2\sigma(I)$] ^{a)}	0.0843
wR_2 (alle Reflexe) ^{b)}	0.2457
Goodness-of-fit ^{c)}	1.182
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å^{-3}]	0.875 / – 0.575

$$\text{a) } R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|;$$

$$\text{b) } R_w = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}, \text{ Gewichtsschema } w = [\sigma^2(F_o) + (0.0102P)^2 + 4.4868P]^{-1}.$$

$$\text{c) } \text{Goodness-of-fit } S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{-1}; (m: \text{Reflexe}, n: \text{Variablen}).$$

7.10 Tabelle: Kristallographische Daten zur Kristallstrukturanalyse von [BMPL]₂[(F₅PCH₂)₂N(CH₃)CH₂]₂

Summenformel	C ₂₆ H ₅₈ F ₂₀ N ₄ P ₄
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	930.64
Messtemperatur [K]	100(2)
Farbe	farblos
Kristallgröße [mm ³]	0.4 × 0.3 × 0.2
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> [Å]	13.545(2)
<i>b</i> [Å]	13.336(2)
<i>c</i> [Å]	11.0676(19)
α [°]	90
β [°]	109.374(4)
γ [°]	90
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1886.0(6)
<i>Z</i>	2
ρ_{ber} [Mg m ⁻³]	1.639
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.327
Absorptionskorrektur	analytisch
<i>F</i> (000) [e]	964
Messgerät, Strahlung, Wellenlänge	Bruker Smart Apex II, MoK α (0.71073 Å)
Theta-Bereich [°]	2.207 – 26.824
Reflexe gemessen / unabhängig	17378 / 4023
Reflexe beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	3520
Daten / Einschränkungen / var. Par.	4023 / 0 / 247
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^{a)}	0.0283
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe) ^{b)}	0.0734
Goodness-of-fit ^{c)}	1.039
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.414 / - 0.286

^{a)} $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$;

^{b)} $R_w = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$, Gewichtsschema $w = [\sigma^2(F_o) + (0.0333 P)^2 + 1.0495 P]^{-1}$.

^{c)} Goodness-of-fit $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)]^{-1}$; (*m*: Reflexe, *n*: Variablen).

8 Literaturverzeichnis

- [1] W. Beck, K. Sünkel, *Chem. Rev.* **1988**, 1405–1421.
- [2] S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, 927–942.
- [3] K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1074–1076.
- [4] I. Crossing, I. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2066–2090.
- [5] S. Seidel, K. Seppelt, *Science (Washington, D. C.)* **2000**, 117–118.
- [6] B. von Ahsen, M. Berkei, G. Henkel, H. Willner, F. Aubke, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 8371–8379.
- [7] H. Willner, F. Aubke, *Organometallics* **2003**, 22, 3612–3633.
- [8] S. H. Strauss, S. V. Ivanov, WO 02/36557 A2, Colorado State University Research Foundation, **2002**.
- [9] G. J. Pindado, M. Thornton-Pett, M. Bouwkamp, A. Meetsma, B. Hessen, M. Bochmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 2358–2361.
- [10] E. Y. X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1391–1434.
- [11] H. P. A. Mercier, M. D. Moran, G. J. Schrobilgen, C. Steinberg, R. J. Suontamo, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5533–5548.
- [12] J. Kalhoff, G. G. Eshetu, D. Bresser, S. Passerini, *ChemSusChem* **2015**, 8, 2154–2175.
- [13] M. Armand, J. M. Tarascon, *Nature* **2008**, 451, 652–657.
- [14] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3772–3789.
- [15] T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2071–2084.
- [16] M. Bochmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 255–270.
- [17] G. Erker, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 309–317.
- [18] S. Zhang, X. Li, H. Chen, J. Wang, J. Zhang, M. Zhang, *J. Chem. Eng. Data* **2004**, 49, 760–764.
- [19] H. J. Gores, T. Herzig, C. Schreiner, DE 102008028331 A1, Universität Regensburg, **2009**.
- [20] D. H. Zaitsau, G. J. Kabo, A. A. Strechan, Y. U. Paulechka, A. Tschersich, S. P. Verevkin, A. Heintz, *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 7303–7306.
- [21] R. Ludwig, U. Kragl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 6582–6584.
- [22] D. Kuang, P. Wang, S. Ito, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 7732–7733.
- [23] M. Schmidt, A. Kühner, H. Willner, E. Bernhardt, EP 1205480 A2, Merck Patent GmbH, **2001**.
- [24] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, G. Pawelke, H. Bürger, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 4696–4705.

- [25] C. Nitschke, M. Kockerling, E. Bernhardt, T. Kuppers, H. Willner, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 7128–7138.
- [26] B. H. Hamilton, C. J. Ziegler, *Chem. Commun.* **2002**, 842–843.
- [27] J. B. Goodenough, Y. Kim, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 587–603.
- [28] J. Barthel, R. Büstrich, M. Wühr, WO 9807729, Merck Patent GmbH, **1998**.
- [29] N. Ignaziev, P. Sartori, EP 0929558 B1, Merck Patent GmbH, **1998**.
- [30] N. V. Ignat'ev, H. Willner, P. Sartori, *J. Fluorine Chem.* **2009**, 130, 1183–1191.
- [31] I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 490–502.
- [32] H. P. A. Mercier, C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2921–2937.
- [33] R. F. Borch, M. Bernstein, D., H. Dupont Durst, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 2897–2904.
- [34] G. W. Kabalka, P. P. Wadgaonkar, N. Chatla, *Synth. Commun.* **1990**, 20, 293–299.
- [35] B. Györi, J. Emri, I. Fehér, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 255, 17–28.
- [36] J. A. P. Sprenger, L. A. Bischoff, M. Finze, N. Ignatyev, M. Schulte, WO 2016/015811 A1, Merck Patent GmbH, **2016**.
- [37] N. Ignatyev, M. Schulte, K. Kawata, T. Goto, E. Bernhardt, V. Bernhardt-Pitchougina, H. Willner, WO 2012/163489 A1, Merck Patent GmbH, **2012**.
- [38] E. Bernhardt, V. Bernhardt-Pitchougina, H. Willner, N. Ignatiev, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 12085–12088.
- [39] J. Landmann, J. A. P. Sprenger, R. Bertermann, N. Ignat'ev, V. Bernhardt-Pitchougina, E. Bernhardt, H. Willner, M. Finze, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 4989–4992.
- [40] N. V. Ignat'ev, M. Finze, J. A. P. Sprenger, C. Kerpen, E. Bernhardt, H. Willner, *J. Fluorine Chem.* **2015**, 177, 46–54.
- [41] Y. T. He, L. H. Li, Q. Wang, W. Wu, Y. M. Liang, *Org. Lett.* **2016**, 18, 5158–5161.
- [42] S. Arlt, J. Harloff, A. Schulz, A. Stoffers, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2016**, 1–6.
- [43] M. Suginome, A. Yamamoto, T. Sasaki, M. Murakami, *Organometallics* **2006**, 25, 2911–2913.
- [44] I. C. Vei, S. I. Pascu, M. L. H. Green, J. C. Green, R. E. Schilling, G. D. W. Anderson, L. H. Rees, *Dalton Trans.* **2003**, 2550–2557.
- [45] E. Bernhardt, M. Berkei, H. Willner, M. Schürmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 677–685.
- [46] K. Bläsing, S. Ellinger, J. Harloff, A. Schulz, K. Sievert, C. Täschler, A. Villinger, C. Zur Täschler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 1175–1183.
- [47] J. A. P. Sprenger, J. Landmann, M. Drisch, N. Ignat'ev, M. Finze, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 3403–3412.

- [48] U. Welz-Biermann, N. Ignatyev, E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, WO 2004/072089 A1, Merck Patent GmbH, **2004**.
- [49] A. F. Abdel-Magid, K. G. Carson, B. D. Harris, C. A. Maryanoff, R. D. Shah, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3849–3862.
- [50] D. A. Evans, K. T. Chapman, E. M. Carreira, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3560–3578.
- [51] G. W. Gribble, in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, Ltd, **2001**.
- [52] G. W. Gribble, D. C. Ferguson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 535–536.
- [53] C. F. Nutaitis, G. W. Gribble, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 4287–4290.
- [54] H. U. Kibbel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, *359*, 259–271.
- [55] M. Drisch, L. A. Bischoff, L. Herkert, J. A. P. Sprenger, M. Finze, N. Ignatyev, R. Van Hal, WO 2016074760 A1, Merck Patent GmbH, **2015**.
- [56] S. Boini, K. P. Moder, R. K. Vaid, M. Kopach, M. Kobierski, *Organic Process Research & Development* **2006**, *10*, 1205–1211.
- [57] J. A. P. Sprenger, M. Finze, L. A. Bischoff, J. Landmann, N. Ignatyev, WO 2015/185183 A1, Merck Patent GmbH, **2015**.
- [58] U. Hertenstein, S. Hünig, H. Reichelt, R. Schaller, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 261–287.
- [59] S. Hünig, G. Wehner, *Synthesis* **1979**, *7*, 522–523.
- [60] W. Kantlehner, E. Haug, W. W. Mergen, *Synthesis* **1980**, *6*, 460–461.
- [61] M. T. Reetz, I. Chatziiosifidis, *Synthesis* **1982**, *4*, 330–330.
- [62] M. Arend, *J. Prakt. Chem.* **1998**, *340*, 760–763.
- [63] K. Yamada, M. Takeda, T. Iwakuma, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1983**, 265–270.
- [64] A. A. Kolomeitsev, A. A. Kadyrov, J. Szczepkowska-Sztolcman, M. Milewska, H. Koroniak, G. Bissky, J. A. Barten, G. V. Rösenthaller, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 8273–8277.
- [65] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 560–568.
- [66] B. Gyôri, Z. Berente, I. Lázár, *Polyhedron* **1998**, *17*, 3175–3180.
- [67] C. Kerpen, Privatmitteilung, **2016**.
- [68] C. P. Fredlake, J. M. Crosthwaite, D. G. Hert, S. N. V. K. Aki, J. F. Brennecke, *J. Chem. Eng. Data* **2004**, *49*, 954–964.
- [69] J. A. P. Sprenger, *Dissertation* **2010**.
- [70] N. Ignatyev, J. A. P. Sprenger, J. Landmann, M. Finze, WO 2014/198401 A1, Merck Patent GmbH, **2014**.
- [71] K. Sievert, A. Schulz, J. Harloff, S. Ellinger, C. Taeschler, C. Zur Taeschler, WO 2015/067405 A1, Lonza Ltd., **2015**.

- [72] C. Rijkssen, L. Ott, K. Sievert, J. Harloff, A. Schulz, S. Ellinger, WO 2014/029833 A1, Lonza Ltd., **2014**.
- [73] S. Ellinger, K. Sievert, J. Harloff, A. Schulz, C. Rijkssen, L. Ott, EP 2772495 A1, Lonza Ltd., **2014**.
- [74] E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1229–1234.
- [75] J. A. Wilkinson, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 505–519.
- [76] R. Köster, W. Schüßler, R. Boese, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1945–1952.
- [77] W. J. Casteel, S. V. Ivanov, US 6781005 B1, Air Prod & Chem, **2004**.
- [78] S. Z. Konieczka, M. Drisch, K. Edkins, M. Hailmann, M. Finze, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 19576–19586.
- [79] E. Shalom, K. Takroui, I. Goldberg, J. Katzhendler, M. Srebnik, *Organometallics* **2005**, 24, 5776–5779.
- [80] I. Ruppert, K. Schlich, W. Volbach, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 2195–2198.
- [81] N. Y. Adonin, V. V. Bardin, H. J. Frohn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 647–652.
- [82] A. Abo-Amer, N. Y. Adonin, V. V. Bardin, P. Fritzen, H. J. Frohn, C. Steinberg, *J. Fluorine Chem.* **2004**, 125, 1771–1778.
- [83] G. Pawelke, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 759–762.
- [84] D. J. Brauer, Y. Chebude, G. Pawelke, *J. Fluorine Chem.* **2001**, 112, 265–270.
- [85] J. A. P. Sprenger, M. Finze, N. Ignatyev, WO 2016/074756 A1, Merck Patent GmbH, **2016**.
- [86] Z.-B. Zhou, M. Takeda, M. Ue, *J. Fluorine Chem.* **2003**, 123, 127–131.
- [87] E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 10268–10273.
- [88] J. Landmann, J. A. P. Sprenger, M. Hailmann, V. Bernhardt-Pitchougina, H. Willner, N. Ignat'ev, E. Bernhardt, M. Finze, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 11259–11264.
- [89] J. A. P. Sprenger, L. A. Bischoff, M. Drisch, L. Herkert, M. Finze, H. Willner, E. Bernhardt, N. Ignatyev, M. Schulte, WO 2016058665 A1, Merck Patent GmbH, **2015**.
- [90] A. F. Baxter, K. O. Christe, R. Haiges, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 14535–14538.
- [91] J. Landmann, F. Keppner, J. A. P. Sprenger, M. Finze, N. Ignatyev, DE 102014018103 A1, Merck Patent GmbH, **2014**.
- [92] K. Duda, Privatmitteilung, **2016**.
- [93] C. Kerpen, J. A. P. Sprenger, L. Herkert, M. Schäfer, L. A. Bischoff, P. Zeides, M. Grüne, R. Bertermann, F. A. Brede, K. Müller-Buschbaum, N. V. Ignat'ev, M. Finze, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, DOI: 10.1002 / anie. 201611901.
- [94] A. Flemming, M. Hoffmann, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 562–568.

- [95] N. W. Alcock, R. M. Hagger, W. D. Harrison, M. G. H. Wallbridge, *Acta Cryst.* **1982**, B38, 676–677.
- [96] J. H. Simons, *J. Electrochem. Soc.* **1949**, 95, 47–67.
- [97] O. Ruff, M. Giese, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1934**, 219, 143–148.
- [98] J. L. Weeks, C. L. Chernick, M. S. Matheson, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 4612–4613.
- [99] N. Ignat'ev, P. Sartori, *J. Fluorine Chem.* **2000**, 103, 57–61.
- [100] H. M. Scholberg, H. G. Bryce, US 2717871 A, Minnesota Mining & MFG, **1955**.
- [101] T. Gramstad, R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc. (Resumed)* **1956**, 173–180.
- [102] N. V. Ignat'ev, J. Bader, K. Koppe, B. Hoge, H. Willner, *J. Fluorine Chem.* **2015**, 171, 36–45.
- [103] N. V. Ignat'ev, U. Welz-Biermann, U. Heider, A. Kucheryna, S. von Ahsen, W. Habel, P. Sartori, H. Willner, *J. Fluorine Chem.* **2003**, 124, 21–37.
- [104] P. Sartori, N. Ignat'ev, S. Datsenko, *J. Fluorine Chem.* **1995**, 75, 157–161.
- [105] M. Finze, Privatmitteilung, **2016**.
- [106] T. E. Stevens, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 1627–1630.
- [107] M. M. Woysky, *Inorg. Synth.* **1950**, 3, 111–117.
- [108] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M. A. B. H. Susan, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 16593–16600.
- [109] S. S. Chan, C. J. Willis, *Can. J. Chem.* **1968**, 46, 1237–1248.
- [110] N. Ignatyev, M. Schmidt, A. Kühner, V. Hilarius, U. Heider, A. Kucheryna, P. Sartori, H. Willner, WO 03002579 A1, Merck Patent GmbH, **2003**.
- [111] N. Ignatyev, P. Barthen, K. Koppe, W. Frank, WO 2016/0747757 A1, Merck Patent GmbH, **2016**.
- [112] S. C. Peake, M. J. C. Hewson, R. Schmutzler, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2364–2367.
- [113] R. Schmutzler, G. S. Reddy, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 191–197.
- [114] R. Appel, I. Ruppert, F. Knoll, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 2492–2507.
- [115] N. Allefeld, B. Neumann, H. G. Stammeler, G. V. Röschenhaler, N. Ignat'ev, B. Hoge, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 7736–7745.
- [116] O. I. Guzyr, S. V. Zasukha, Y. G. Vlasenko, A. N. Chernega, A. B. Rozhenko, Y. G. Shermolovich, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2013, 4154–4158.
- [117] K. Bläsing, S. Ellinger, J. Harloff, A. Schulz, K. Sievert, C. Täschler, A. Villinger, C. Zur Täschler, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 4175–4188.
- [118] J. Bresien, S. Ellinger, J. Harloff, A. Schulz, K. Sievert, A. Stoffers, C. Täschler, A. Villinger, C. Zur Täschler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 4474–4477.
- [119] S. A. Ullrich, G. L. Gard, R. L. Nafshun, M. M. Lerner, *J. Fluorine Chem.* **1996**, 79, 33–38.

- [120] C. T. Abrahams, R. Blackshaw, G. B. Deacon, B. M. Gatehouse, G. Henkel, R. Herkelmann, R. Jüschke, A. Philosoph, P. Rieland, P. Sartori, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 2012–2019.
- [121] R. Jueschke, M. Koeckerling, P. Sartori, *Z. Naturforsch. B* **1998**, 53, 135–144.
- [122] A. Avelar, F. S. Tham, C. A. Reed, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 3491–3493.
- [123] M. Fild, W. Handke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 555, 109–117.
- [124] S. O. Grim, L. J. Matienzo, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 14, 2951–2953.
- [125] W. Vogt, H. Glaser, DE 1249275, Knapsack Aktiengesellschaft Knapsack bei Köln, **1967**.
- [126] R. J. Motekaitis, I. Murase, A. E. Martell, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 2303–2306.
- [127] N. Palta, B. V. Rao, S. N. Dubey, D. M. Puri, *Polyhedron* **1984**, 3, 527–534.
- [128] J. Axhausen, C. Ritter, K. Lux, A. Kornath, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, 639, 65–72.
- [129] J. Axhausen, Dissertation, **2013**.
- [130] R. Norlin, L. Juhlin, P. Lind, L. Trogen, *Synthesis* **2005**, 11, 1765–1770.
- [131] W. Althoff, M. Fild, H. P. Rieck, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **1978**, 111, 1845–1856.
- [132] A. Chang Sin-Ren, G. Riggio, W. H. Hopff, P. G. Waser, *J. Labelled Compd. Radiopharm.* **1988**, 25, 483–495.
- [133] R. Minkwitz, S. Schneider, A. Kornath, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4662–4665.
- [134] A. Kornath, F. Neumann, R. Ludwig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 615–620.
- [135] C. Röhr, R. Kneip, *Z. Naturforsch.* **1994**, 49, 650–654.
- [136] E. M. Shustorovich, Y. A. Buslaev, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 1142–1147.
- [137] K. O. Christe, D. A. Dixon, W. W. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7123–7128.
- [138] K. Xu, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4303–4418.
- [139] M. Park, X. Zhang, M. Chung, G. B. Less, A. M. Sastry, *J. Power Sources* **2010**, 195, 7904–7929.
- [140] S. Tsujioka, B. G. Nolan, H. Takase, B. P. Fauber, S. H. Strauss, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, 151, A1418–A1423.
- [141] W. Schlenk, *Houben-Weyl, Georg Thieme Verlag Wuppertal* **1924**.
- [142] A. Stock, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1920**, 53, 751–758.
- [143] H. Willner, *Vakuumtechniken in der präparativen Chemie*, Duisburg, **2000**.
- [144] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, **2003**.
- [145] *M 005 - Fluorwasserstoff, Flusssäure und anorganische Fluoride*, Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie, **2012**.
- [146] A. H. Hall, J. Bolmet, J. Nehles, L. Mathieu, *Veterinary and Human Toxicology* **2001**, 43, 263–265.
- [147] M. Schmeisser, P. Sartori, *Chem. Ing. Tech.* **1964**, 36, 9–14.

- [148] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, 29, 2176–2179.

9 Publikationsverzeichnis

Artikel:

1. *Formation of a Trifluorophosphane Platinum(II) Complex via P–F Bond Activation of Phosphorus Pentafluoride with a Pt⁰ Complex*
N. Arnold, R. Bertermann, M. Bickelhaupt, H. Braunschweig, M. Drisch, M. Finze, F. Hupp, J. Poater, J. A. P. Sprenger, *Chem. Eur. J.* **2016**, DOI: 10.1002/chem.201604997.
2. *N,N'-Bis(trifluoromethylsulfonyl)oxamidates: Synthesis and Thermal, Electrochemical, Spectroscopic, and Structural Properties*
J. A. P. Sprenger, S. Z. Konieczka, F. A. Brede, C. Kerpen, M. Drisch, K. D. Franz, N. Ignat'ev, G. J. Reiss, W. Frank, M. Finze, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 32, 5639–5649.
3. *Polyfluorinated carba-closo-dodecaboranes with amino and ammonio substituents bonded to boron*
S. Z. Konieczka, M. Drisch, K. Edkins, M. Hailmann, M. Finze, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 19576–19586.
4. *Syntheses of Tricyanofluoroborates M[BF(CN)₃] (M = Na, K): (CH₃)₃SiCl Catalysis, Counteraction Effect, and Reaction Intermediates*
J. A. P. Sprenger, J. Landmann, M. Drisch, N. Ignat'ev, M. Finze, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 3403–3412.
5. *Carba-closo-dodecaborate Anions with Cluster Carbon–Phosphorous Bonds*
M. Drisch, J. A. P. Sprenger, M. Finze, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, 639, 1134–1139.
6. *Metal-Enriched [3]Trochrocenophanes: Bimetallic Metalloarenophanes by Coordination to Chelating Bis(phosphanyls)*
H. Braunschweig, M. Drisch, M. Friedrich, T. Kupfer, K. Radacki, *Organometallics* **2011**, 30, 5202–5207.

Patente:

1. *Method for producing salts having hydridocyanoborate anions by reaction with silanes*
M. Drisch, L. A. Bischoff, L. Herkert, J. A. P. Sprenger, M. Finze, N. Ignatyev, R. Van Hal, (Merck Patent GmbH) DE 102014016681 A1, **12.11.2014**, WO 2016074760 A1, **19.10.2015**.
2. *Method for producing compounds with monofluorotricyanoborate anions*
J. A. P. Sprenger, L. A. Bischoff, M. Drisch, L. Herkert, M. Finze, H. Willner, E. Bernhardt, N. Ignatyev, M. Schulte, (Merck Patent GmbH) DE 102014014967 A1, **14.10.2014**, WO 2016058665 A1, **18.09.2015**.
3. *New multi-charged weakly coordinating anions*
(Merck Patent GmbH) Patent Applikation **Eingereicht**

Poster:

1. *Carba-closo-dodecaborat Anions with Cluster Carbon-Phosphorus Bonds*
M. Drisch, J. A. P. Sprenger, M. Finze, *Wöhler Tagung 2014*, Saarbrücken, **24.-26.2014**

Vorträge:

1. *Effiziente Synthesen für Salze mit den Cyanoboratanionen: $[BH(CN)_3]^-$ und $[BF(CN)_3]^-$*
17. Deutscher Fluortag **2016** (Schmitten, Taunus)
2. *Development of New Conducting Salts with Weakly Coordinating Anions*
7. Merck – Doktoranden/PostDoc-Seminar **2015** (Merck, Darmstadt)
3. *Electrochemical Fluorination (Simons Process) a Reliable Technology in the Development of New Fluorinated Materials*
6. Merck – Doktoranden/PostDoc-Seminar **2014** (Merck, Darmstadt)
4. *Elektrochemische Fluorierung am Beispiel des Trifluormethansulfonamids*
5. Merck – Doktoranden/PostDoc-Seminar **2013** (Merck, Darmstadt)

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und die verwendeten Hilfsmittel angegeben habe. Ferner versichere ich, diese Arbeit zuvor nicht als Masterarbeit oder andere Arbeit verwendet zu haben.

Würzburg, den 25. Januar 2016

Michael Drisch