

Universität
Rostock



Traditio et Innovatio

Versuche zur Synthese des
Hexacyanidophosphats in ionischen
Flüssigkeiten und Reaktionen von
Nichtmetallen und Nichtmetalloxiden mit
azidhaltigen ionischen Flüssigkeiten

Masterarbeit

zur

Erlangung des akademischen Grades

Master of Science (M.Sc.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von Philip Stoer, geb. am 13.12.1991 in Pritzwalk

Rostock, 16.09.2016

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2016 bis September 2016 am Institut für Chemie der Universität Rostock am Lehrstuhl für Anorganische Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Axel Schulz angefertigt.

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

ERKLÄRUNG

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

Rostock, 16.09.2016

.....

Philip Stoer

Danksagung

Ein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Axel Schulz für die Vergabe des interessanten Forschungsthemas, das in mich gesetzte Vertrauen und die hilfreichen Gespräche sowie für die Übernahme des Erstgutachtens.

Des Weiteren bedanke ich mich bei meinem Betreuer Dr. Jörg Harloff für die ständige Hilfsbereitschaft im Laboralltag und ebenfalls für die vielen hilfreichen Gespräche, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben. Außerdem möchte ich mich für die Übernahme des Zweitgutachtens bedanken.

Ein weiteres Dankeschön richte ich an Dr. Alexander Villinger für die durchgeführten SO₂-Experimente und die interessanten und hilfreichen Gespräche bezüglich der Azid-Chemie.

Bei Dr. Alexander Villinger, Frau Isabel Schicht sowie M.Sc. Max Thomas bedanke ich mich für die Vermessung der Einkristalle und der anschließenden Strukturverfeinerung.

Auch möchte ich mich bei der analytischen Abteilung des Hauses, bei Dr. Dirk Michalik, Frau Heike Borgwald und Frau Brigitte Goronzi für die Vermessung unzähliger NMR-Proben bedanken. Bei Frau Dunker möchte ich mich für die vermessenen Elementaranalysen bedanken.

Des Weiteren bedanke ich mich bei den Mitarbeitern des LIKATs, bei Frau Lehmann für die Vermessung einiger Elementaranalysen und bei Frau Rossmeisl und Frau Fischer für die Aufnahme der Massenspektren.

Ein großer Dank geht an Anne-Kristin Rölke, Benny Kunkel, Lukas Chojetzki und René Labbow für die geleistete Hilfestellung im Laboralltag und das gute Klima während der Arbeit. Zusammen mit Jörg sorgten sie für viele lustige Stunden in der vorlesungsfreien Zeit und auch während der Arbeit.

Zu guter Letzt bedanke ich mich bei meinen Eltern und meine Familie für die finanzielle Unterstützung, aber vor allem auch dafür, dass sie immer hinter mir stehen und mich bei allem unterstützen.

Zusammenfassung

Hexavalente Azido-, Cyanato- und Thiocyanatophosphate sind in der Literatur schon lange bekannt. Fehlend in dieser Reihe der Pseudohalogenide ist das Hexacyanidophosphat. Dieses sollte durch ionischen Flüssigkeiten mit dem $[\text{PF}_2(\text{CN})_4]^-$ -Anion mittels Fluor-Azid- und anschließendem Azid-Cyanid-Austausch synthetisiert werden, was jedoch erfolglos blieb.

Des Weiteren wurde die azidhaltige ionische Flüssigkeit $[\text{BMIm}]\text{N}_3$ synthetisiert und diese mit Nichtmetallen wie S_8 und einigen Nichtmetalloxide wie CO_2 , NO , NO_2 und SO_2 zur Reaktion gebracht. Mit den Gasen CO_2 und NO konnte keine Reaktion beobachtet werden. Durch Umsetzung mit NO_2 gelang es, das $[\text{BMIm}]\text{NO}_3$ zu synthetisieren. NMR-Experimente zur Reaktion des SO_2 lassen auf die Bildung von $[(\text{SO}_2)_x\text{N}_3]^-$ -Anionen schließen ($x = 1, 2$). Die Umsetzung mit Schwefel führt zur Bildung des entsprechenden Thions und nicht wie erhofft zu einer neuen binären SN-Spezies. Aus diesem Grund wurde die neue ionische Flüssigkeit $[\text{Bu}_3\text{NMe}]\text{N}_3$ synthetisiert, bei der das Ammonium-Kation keine Reaktion mit S_8 eingeht.

Summary

Hexavalent azido-, cyanato- and thiocyanatophosphates are already literature known compounds. Missing in this row of pseudohalides is the hexacyanidophosphate.

The first part of this work describes the synthesis of ionic liquids containing $[\text{PF}_2(\text{CN})_4]^-$ -anions, where an exchange of fluor to azide and an ongoing exchange of azide to cyanide should form the hexacyanidophosphate, but these exchanges did not succeed.

The second part of this work describes the synthesis of $[\text{BMIm}]\text{N}_3$ and its reactions towards nonmetals as well as nonmetal oxides, i.e., S_8 and CO_2 , NO , NO_2 and SO_2 . Gases like CO_2 and NO did not undergo any kind of reaction with the azide whereas NO_2 formed the $[\text{BMIm}]\text{NO}_3$. Reaction of $[\text{BMIm}]\text{N}_3$ with SO_2 resulted in the formation of $[(\text{SO}_2)_x\text{N}_3]^-$ -anions ($x = 1, 2$) which was proved by NMR analysis. Conversion with S_8 led to the formation of the corresponding 1-Butyl-3-methyl-2-thione and not to a new binary SN-species. The reaction of the $[\text{BMIm}]$ -cation led to the synthesis of the new azide containing ionic liquid $[\text{Bu}_3\text{NMe}]\text{N}_3$ where the ammonium-cation will not undergo reaction with S_8 .

Inhalt

Verzeichnis der synthetisierten Verbindungen	VIII
Abkürzungsverzeichnis	IX
Vom SI-System abweichende Einheiten	IX
1 Zielsetzung	1
2 Einleitung	2
2.1 Azido- und Cyanidophosphate	2
2.2 Ionische Flüssigkeiten	4
3 Ergebnisse und Diskussion.....	9
3.1 Versuchte Synthese des Hexacyanidophosphatanions	9
3.2 Reaktionen von Nichtmetallen und Nichtmetalloxiden mit azidhaltigen ionischen Flüssigkeiten.....	12
3.2.1 Kohlenstoffdioxid – CO ₂	12
3.2.2 Stickstoffmonoxid – NO	14
3.2.3 Stickstoffdioxid – NO ₂	14
3.2.4 Schwefeldioxid – SO ₂	16
3.2.5 Schwefel – S ₈	19
3.3 Synthese einiger Trialkylmethylammoniumazide	21
4 Zusammenfassung und Ausblick	25
5 Anhang	26
5.1 Arbeitstechnik.....	26
5.2 Analysenmethoden	27
5.3 Darstellung der Verbindungen.....	29
5.4 Daten zu den Röntgenstrukturanalysen	37
5.5 Ausgewählte Atomabstände und Winkel der Verbindungen	38
6 Literaturverzeichnis.....	39

Verzeichnis der synthetisierten Verbindungen

Nummer	Verbindung
1	[ⁿ Bu ₄ N][PF ₂ (CN) ₄]
2	Ag[PF ₂ (CN) ₄]
3	K[PF ₂ (CN) ₄]
4	[EMIm][PF ₂ (CN) ₄]
5	[BMIm][PF ₂ (CN) ₄]
6	[BMIm]N ₃
7	[BMIm]NO ₃
8	1-Butyl-3-methylimidazol-2-thion
9	[ⁿ Pr ₃ NMe][OCOOMe]
10	[ⁿ Bu ₃ NMe][OCOOMe]
11	[ⁿ Pr ₃ NMe]N ₃
12	[ⁿ Bu ₃ NMe]N ₃

Abkürzungsverzeichnis

ATR	<i>Attenuated Total Reflection</i> (abgeschwächte Totalreflexion)	M/z	Masse zu Ladung (MS)
ⁿBu₄N	Tetrabutylammonium	NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> (Kernspinresonanzspektroskopie)
ⁿBu₃NMe	Tributylmethylammonium	NHC	N-heterocyclisches Carben
BMIm	1-Butyl-3-methylimidazolium	^{org}Kat	Organisches Kation
CI	Chemische Ionisation (MS)	pK_s	Negativer dekadischer Logarithmus der Säurekonstanten
δ	Chemische Verschiebung (NMR)	ppm	<i>parts per million</i>
d	Dublett (NMR)	ⁿPr₃NMe	Methyltripropylammonium
DMSO	Dimethylsulfoxid	quar	Quartett (NMR)
DSC	<i>Differential Scanning Calometry</i> (Dynamische Differenzkalorimetrie)	s	<i>strong</i> (IR), Singulett (NMR)
EA	Elementaranalyse	sex	Sextett (NMR)
EI	Elektronenstoßionisation (MS)	t	Triplett (NMR)
EMIm	1-Ethyl-3-methylimidazolium	T_{Smp}	Schmelzpunkt
eq	Äquivalente	VdW	Van-der-Waals
ESI-TOF	Elektrosprayionisation-time of flight (MS)	vs	<i>very strong</i> (IR)
IL	Ionische Flüssigkeit	w	<i>weak</i> (IR)
IR	Infrarot	WCA	Weakly Coordinating Anion
J	Kopplungskonstante	X-Ray	Röntgenstrahlung
kov	kovalent	Z	Formeleinheit
m	<i>medium</i> (IR), Multiplett (NMR)		
MHz	Megahertz (NMR)		
MS	Massenspektrometrie		

Vom SI-System abweichende Einheiten

Größe	Symbol	Bezeichnung	Umrechnung in SI-Einheit
Frequenz	MHz	Megahertz	1 MHz = 10 ⁶ s ⁻¹
	Hz	Hertz	1 Hz = 1 s ⁻¹
Länge	Å	Ångström	1 Å = 10 ⁻¹⁰ m
Leistung	mW	Milliwatt	1 mW = 10 ⁻³ kg·m ² ·s ⁻³
Temperatur	°C	Grad Celsius	x°C = (x + 273.15) K
Volumen	ml	Milliliter	1 ml = 1 cm ³ = 10 ⁻⁶ m ³
Wärmemenge	kJ	Kilojoule	1 kJ = 10 ³ m ² ·kg·s ⁻²
Wellenzahl	cm ⁻¹	reziproke Zentimeter	1 cm ⁻¹ = 100 m ⁻¹
Zeit	h	Stunde	1 h = 3600 s
	min	Minute	1 min = 60 s

1 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit war die Synthese des Hexacyanidophosphatanions in ionischen Flüssigkeiten. Ausgehend vom $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ sollte durch Reaktion mit Me_3SiCN , $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_2(\text{CN})_4]$ und durch anschließende Kationmetathesereaktionen die ionischen Flüssigkeiten $[\text{EMIm}][\text{PF}_2(\text{CN})_4]$ und $[\text{BMIm}][\text{PF}_2(\text{CN})_4]$ generiert werden. Hier sollte ein Fluor-Azid-Austausch und eine anschließende Substitution mit Cyanid erfolgen, da Arbeiten von K. Sievert bereits zeigten, dass eine direkte Substitution von Fluor durch Cyanid nur das $[\text{PF}(\text{CN})_5]^-$ in geringen Konzentrationen lieferte.

Weiteres Ziel dieser Arbeit war die Umsetzung von azidhaltigen ionischen Flüssigkeiten mit einigen Nichtmetallen und Nichtmetalloxiden. Dabei sollten die auftretenden Produkte, wenn möglich, isoliert und vollständig charakterisiert werden.

Ziel war unter anderem auch das Erlernen der Schlenk-Technik. Zur Charakterisierung aller Verbindungen wurden neben der Kernresonanzspektroskopie (^1H -, ^{13}C -, ^{14}N -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie) auch schwingungsspektroskopische Methoden wie IR- und Raman-Spektroskopie und auch verschiedene Varianten der Massenspektroskopie genutzt. Neben thermische Analysemethoden wie DSC wurde auch Röntgendiffraktometrie zur genauen Strukturaufklärung verwendet.

2 Einleitung

2.1 Kenntnisstand der hexavalenten Cyanidophosphate

1967 synthetisierte H. W. Roesky eines der ersten Cyanidophosphate, durch Reaktion von PCl_5 mit KCN und anschließender Zugabe einer Tetraalkylammoniumlösung.^[1] Er konnte die weißen Feststoffe $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PCl}_4(\text{CN})_2]$ und $[\text{}^n\text{Pr}_4\text{N}][\text{PCl}_4(\text{CN})_2]$ in geringen Ausbeuten von etwa 13 % synthetisieren, die feuchtigkeitsempfindlich sind und langsam HCN freisetzen (Abbildung 1).

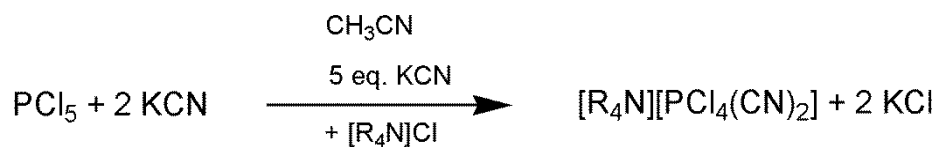


Abbildung 1. Synthese der Alkylammonium-tetrachloridodicyanidophosphate mit R = Ethyl, ⁿPropyl.

1982 fanden Dillon *et al.* heraus, dass sich die Chloridocyanidophosphate von einem Substitutionsgrad von eins bis drei, aus den Reaktionen von $[\text{Et}_4\text{N}][\text{PCl}_6]$ mit AgCN bzw. $[\text{Et}_4\text{N}]\text{Cl}$ mit $\text{P}(\text{CN})_3$ und Chlorgas (Abbildung 2) darstellen lassen.^[2]

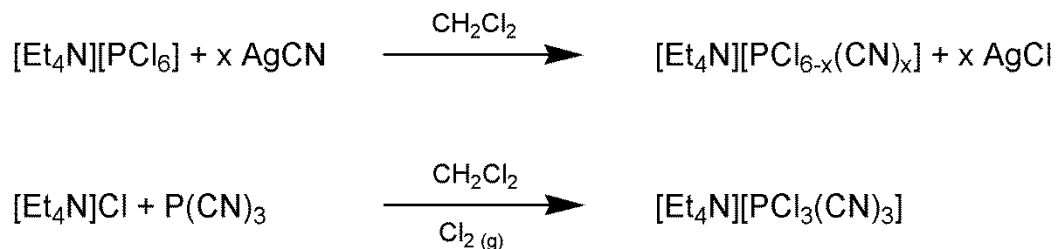


Abbildung 2. (I) Synthese der Chloridocyanidophosphate $[\text{PCl}_{6-x}(\text{CN})_x]^-$ ($x = 1 - 3$), $x = 4$ nur Nebenprodukt in geringer Konzentration, Isomerenverhältnis *fac/mer* 1:10. (II) Synthese des $[\text{PCl}_3(\text{CN})_3]^-$ -Anions durch Oxidation von $\text{P}(\text{CN})_3$ mit Chlorgas, Isomerenverhältnis *fac/mer* 3:1.

Durch den ersten Reaktionsweg wird hauptsächlich das *mer*-Isomer gebildet, während durch die zweite Reaktionsführung hauptsächlich das *fac*-Isomer entsteht. Die Verbindungen wurden hinsichtlich ihrer Stabilität gegenüber Luftfeuchtigkeit untersucht. Desto größer der Substitutionsgrad mit Cyanidliganden ist, desto unempfindlicher waren die Anionen.

Nachdem P. J. Chevrier und S. Brownstein ¹⁹F-NMR-Daten des $[\text{PF}_5(\text{CN})]^-$ -Anions veröffentlichten^[3], gelang es Dillon und Platt 1983^[4], weitere Cyanidofluoridophosphate mit

einem Substitutionsgrad von bis zu drei CN-Liganden zu synthetisieren (Abbildung 3). Dabei konnten sie auch das Tetracyanidophosphat in geringen Konzentrationen als Nebenprodukt mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie nachweisen.

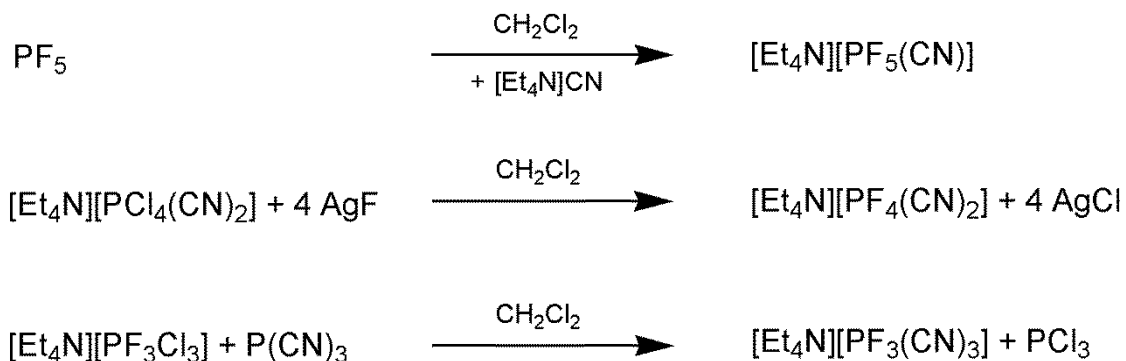


Abbildung 3. (I, II & III) Synthesen der Tetraethylammonium-cyanidfluoridophosphate. *Cis/trans*- bzw. *fac/mer*-Isomere bei Reaktionen (II) und (III) beobachtet.

Im Jahr 2010 wurden neue ionischen Flüssigkeiten mit dem Cyanidophosphatanion synthetisiert.^[5] Wenige Jahre später lassen sich in der Literatur Patente zur Darstellung dieser ILs finden, die ihren Einsatz als Elektrolytflüssigkeit oder als Additiv zum Schutz von Elektrodenoberflächen finden sollen.^{[6],[7],[8]} Die Substitutionsstufe des Cyanid-Liganden ist jedoch in keinem Fall größer als vier.

2015 berichten A. Schulz *et al.* von milden Lewis-Säure katalysierten Synthesen von $[\text{PF}_{6-x}(\text{CN})_x]^-$ -Verbindungen ($x = 1 - 4$), welche vollständig charakterisiert und in einem präparativen Maßstab hergestellt werden konnten.^[9] Mittels der Lewis-Säure konnten sie den Substitutionsgrad beeinflussen und gezielt steuern. Eine quantitative Darstellung des Tetracyanidophosphats erfolgte im Stahlautoklaven unter autogenem Druck.^[10] Durch Zugabe von GaCl_3 als Katalysator konnte die Bildung des Pentacyanidophosphats in geringen Konzentrationen beobachtet werden. Isolierung des Produktgemisches und erneuter Umsatz mit Me_3SiCN und GaCl_3 , bewirkte eine Anreicherung von $[\text{PF}(\text{CN})_5]^-$ auf ca. 25 % (NMR-Ausbeute), welches jedoch nicht isoliert werden konnte. Es gelang jedoch von allen anderen Substitutionsstufen, Einkristalle zu gewinnen und diese mittels Einkristalldiffraktometrie zu vermessen.

Dillon *et al.* synthetisierten gemischte Cyanidophosphate, die neben Fluor auch Chlor^[4] oder Brom^[2] als Substituenten tragen.

In den Jahren 1986 und 1988 berichteten Dillon *et al.* von Cyanido-Derivaten einiger Organochloridophosphate.^{[11],[12],[13]} Durch den Einsatz organischer Substituenten am Phosphor gelang ihnen die Einführung von bis zu fünf Cyanid-Gruppen. Während organische Reste wie Phenyl und CCl₃ einen Austausch von bis zu drei Cl-Liganden mit CN zulassen, kommt es mit C₆F₅ zur Bildung des [P(C₆F₅)Cl(CN)₄]⁻-Anions. Mit den Alkylgruppen Methyl und Ethyl ist eine vollständige Abstraktion von Cl-Liganden bis hin zum fünffachen Cyanid-substituierten Derivat [PR(CN)₅]⁻ (R = Me, Et) möglich.

2.2 Ionische Flüssigkeiten

2.2.1 Allgemeines zu ionischen Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten sind Salze, die bereits bei niedrigen Temperaturen schmelzen (< 100 °C). Bei den RTILs (Room Temperature Ionic Liquids) befindet sich der Schmelzpunkt meist schon unterhalb der Raumtemperatur (< 25 °C).^[14] P. Walden berichtete 1914 erstmals von einer Verbindung mit diesen Eigenschaften, dem Ethylammoniumnitrat mit einem Schmelzpunkt von 13 °C.^[15] Die niedrigen Schmelztemperaturen resultieren aus den geringen Coulomb-Kräften zwischen An- und Kation. Hierbei handelt es sich oft um große organische Kationen in denen die positive Ladung entweder delokalisiert, wie in Imidazoliumkationen oder abgeschirmt wird, wie in Ammoniumkationen mit langen Alkylketten.

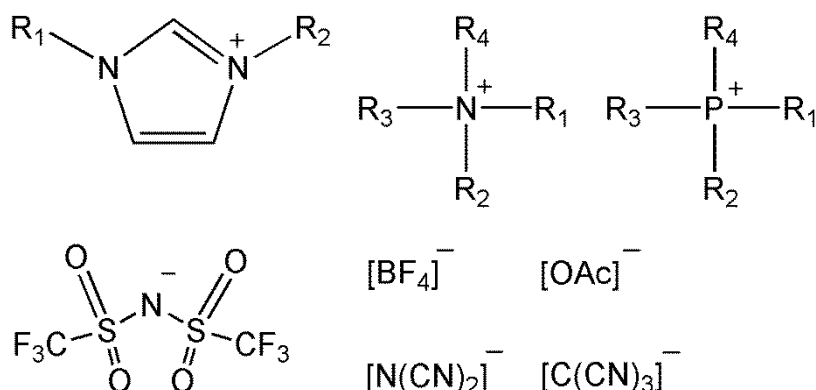


Abbildung 4. Beispiel an verwendeten organischen Kationen mit delocalisierter oder abgeschirmter positiver Ladung und schwach koordinierende Anionen am Beispiel des [NTf₂]⁻. Reste R₁ - R₄ verschiedene organische Gruppen wie Alkyl- oder Arylreste.

Die langen Alkylketten können sich im Raum frei bewegen, wodurch die Entropie erhöht und der Schmelzpunkt zusätzlich erniedrigt wird. Dieser Trend geht bis zu einer Kettenlänge von sechs bis sieben C-Atomen, danach steigt die Schmelztemperatur der Verbindung meist wieder an, was durch zunehmende Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den unpolaren Alkylketten erklärt werden kann. Dem gegenüber steht oftmals ein schwach koordinierendes Anion (WCA), in dem die negative Ladung ebenfalls delokalisiert und abgeschirmt vorliegen kann. Die Größe des Ions und die schwach nach außen resultierende Ladung der Ionenpaare haben somit einen drastischen Einfluss auf die Erniedrigung des Schmelzpunkts. Mittels Variation der Alkylketten und Substituenten können physikalische und chemische Eigenschaften der ILs gezielt beeinflusst werden, weshalb sie auch „Designer-Solvents“ genannt werden.

2.2.2 Azidhaltige ionische Flüssigkeiten

Das Azid-Anion wurde 1890 von Curtius entdeckt und erlangte seither reges Interesse. Neben ionischen Aziden wurden auch kovalente Azide erforscht, die oft schwierig handhabbar sind und zu explosionsartiger Zersetzung neigen. Bereits 1891 konnte Curtius eines der ersten azidhaltigen ionischen Flüssigkeiten synthetisieren.^[16] Dabei handelte es sich um das Hydraziniumazid mit einem Schmelzpunkt von 75 °C.

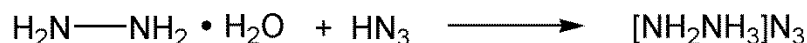


Abbildung 5. Synthese der ionischen Flüssigkeit Hydraziniumazid ausgehend von Hydrazinhydrat und Stickstoffwasserstoffsäure.

In jüngster Zeit erlangten diese energiereichen Moleküle zusammen mit anderen azidhaltigen Substanzen viel Aufmerksamkeit, da sie mit Oxidationsmitteln wie N₂O₄ oder IRFNA (inhibited red fuming nitric acid) potenziellen Einsatz als Raketentreibstoff finden.^[17] Kommt es unmittelbar nach dem Kontakt beider Substanzen zur Selbstentzündung, wird von hypergolen Substanzen gesprochen.

Klapötke *et al.* stellten Derivate des Hydraziniumazids her, indem sie die H-Atome des Hydrazins sukzessiv gegen Methylgruppen ersetzten (Abbildung 6).^[18]

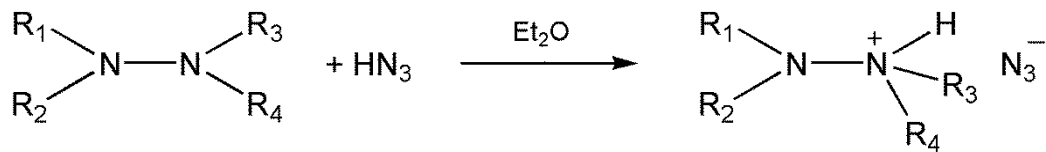


Abbildung 6. Synthese der methylsubstituierten Hydraziniumazide ($R_1 - R_4 = \text{H, Me}$).

Die synthetisierten ILs wurden mittels NMR-, IR- und Raman-Spektroskopie charakterisiert und es gelang auch, von einigen dieser Verbindungen eine Kristallstruktur via X-Ray zu bestimmen.

S. Schneider *et al.* veröffentlichten 2008 Arbeiten zur Synthese von verschiedenen substituierten Imidazolium- und Triazoliumaziden, die alle das Kriterium einer ionischen Flüssigkeit, jedoch nicht das eines hypergolten Treibstoffs, erfüllen.^{[19],[20]} Die Synthese der Imidazoliumazide erfolgt durch den Austausch des Bromids mittels Azid-Ionenaustauscher, wodurch Verunreinigungen wie Halogensalze, durch übliche Metathesereaktionen, vermieden werden.

Jüngste Berichte von J. M. Shreeve *et al.*^[21] und Fareghi-Alamdari *et al.*^[22] zeigen die Synthese von energiereichen azidfunktionalisierten ionischen Flüssigkeiten.

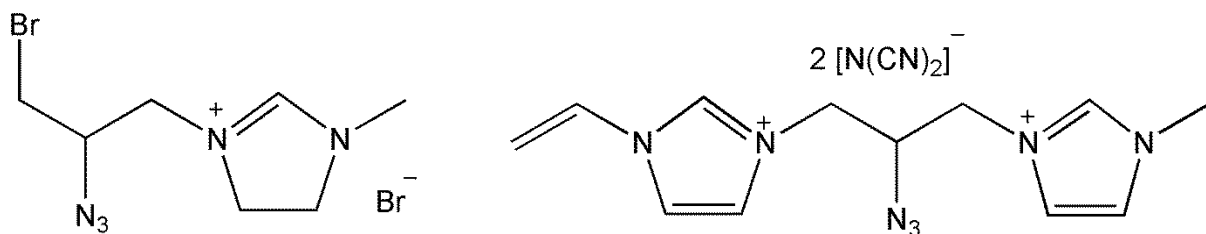


Abbildung 7. Azidfunktionalisierte RTILs, die einen Schmelzpunkt von 10 °C (links) und 20 °C (rechts) besitzen.^[22]

Neben üblichen spektroskopischen Charakterisierungsmethoden wurden auch die Dichte, die Viskosität und die Wärmekapazität der Verbindungen untersucht. Auffällig war, dass die Viskosität und der Schmelzpunkt der dikationischen Verbindung (rechts) sehr niedrig waren. Zusammen mit einer großen Wärmekapazität von $400 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (25 °C) könnte die IL, potenziellen Einsatz als Treibstoff finden.

2.2.3 Reaktionen mit azidhaltigen ionischen Flüssigkeiten

F. D'Anna *et al.* untersuchten aromatisch-nukleophile Substitutionsreaktionen in denen [BMIm]N₃ als Nukleophil fungiert.^[23] Dabei verglichen sie herkömmliche Reaktionssysteme wie Methanol mit NaN₃ vs. Systemen in denen ILs als Lösungsmittel eingesetzt wurden.

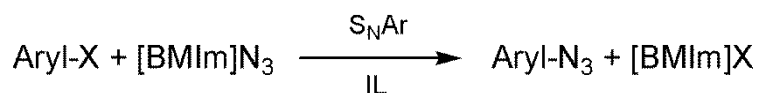


Abbildung 8. S_NAr-Reaktionen in verschiedenen ILs ([BMIm]Y, Y = [BF₄]⁻, [PF₆]⁻, [NTf₂]⁻), mit der Abgangsgruppe X = Cl⁻, Br⁻.

Sie stellten dabei fest, dass die Ausbeute an Produkt mit ILs als Lösungsmedium größer war, verglichen zum System mit Methanol. Bestimmt wird die Reaktivität des Anions vor allem durch gebildete H-Brücken mit der aciden Position im Imidazoliumkation. Versuche mit ILs an denen die C2-Position methyliert waren ([BMMIm]⁺), zeigten höhere Umsätze und Ausbeuten. Des Weiteren steigert auch die π-π-Wechselwirkung zwischen dem Imidazoliumring und dem aromatischen Substrat die Reaktivität durch Erhöhung der Elektronendichte.

Weiteren Einsatz findet [BMIm]N₃ als Katalysator in einer oxidativen Veresterung von verschiedenen substituierten Benzaldehyden mit Alkoholen.^[24]

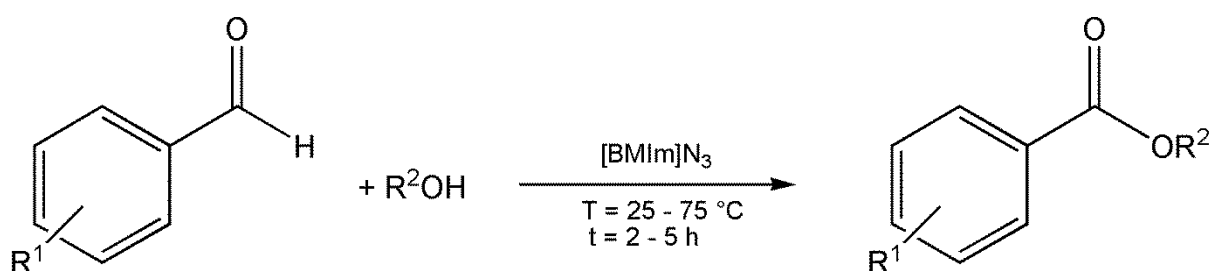


Abbildung 9. Oxidative Veresterung von substituierten Benzaldehyden mit Alkoholen in Gegenwart von [BMIm]N₃ als Katalysator.

ILs wie [BMIm]X (X = Cl⁻, Br⁻, [BF₄]⁻) wurden ebenfalls auf ihre katalytische Wirkung getestet, jedoch für unreaktiv befunden. Die milden Reaktionsbedingungen, kein Einsatz von zusätzlichen Lösungsmitteln und die günstigen Prozesskosten machen diese Synthesestrategie zu einer Alternative gegenüber den herkömmlichen Syntheseverfahren.

H. Valizadeh *et al.* stellten mit [BMIm]N₃, ausgehend von Anilinderivaten und im Beisein von [BMIm]NO₂, ein Arylazid her, welches nicht isoliert aber in einem weiteren Reaktionsschritt mit Acetylaceton umgesetzt wurde.^[25]

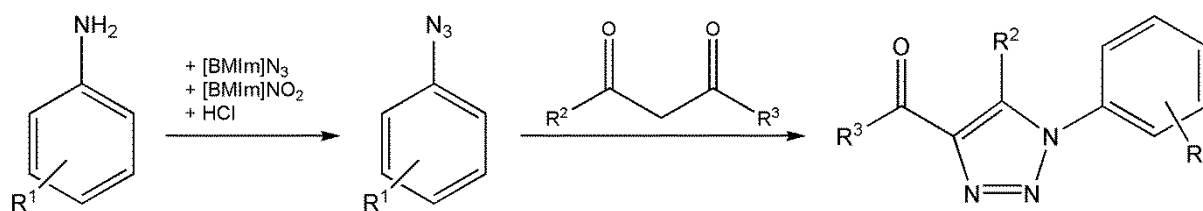


Abbildung 10. Synthese von 1,2,3-Triazolen von Anilinderivaten durch Verwendung von [BMIm]N₃ als Azidquelle.

Ausbeuten um die 80 % und Reaktionszeiten von 30 - 40 min sind in etwa die gleichen wie bei herkömmlichen Varianten (Synthese durch NaN₃ mit NaNO₂ und anschließender Zugabe eines 1,3-Diketons in ethanolischem K₂CO₃). Die milden Reaktionsbedingungen und kein Einsatz von zusätzlichen organischen Lösungsmitteln machen diese Synthesestrategie dennoch attraktiv.

F. Heidarizadeh *et al.* berichten von Ringöffnungsreaktionen von Epoxiden mittels einer protischen und azidhaltigen IL, [HMIm]N₃.^[26]

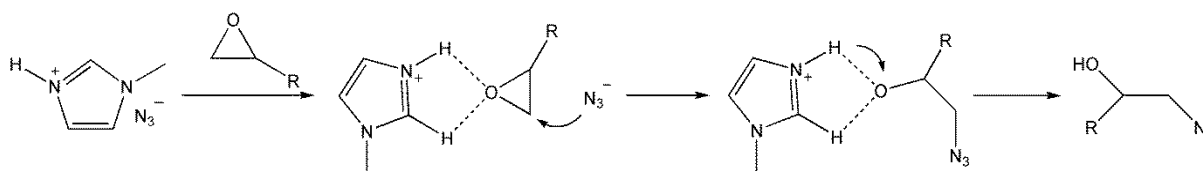


Abbildung 11. Mechanismus der Ringöffnungsreaktionen eines Epoxids und Synthese von 1,2-Azidalkoholen durch protische, azidhaltige ILs.

Die IL fungiert als Lösungsmittel, Substrat und als Epoxidaktivator zugleich. Die Reaktion wurde für ca. eine Stunde auf 70 °C erwärmt und nach Aufarbeitung und Isolation, konnte eine Produktausbeute von 80 - 95 % erzielt werden. Hohe Umsätze und Selektivitäten sowie kurze Reaktionszeiten, hohe Reinheit und milde Reaktionsbedingungen sind stärken dieser alternativen Syntheseroute.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Versuchte Synthese des Hexacyanidophosphatanions

Im Rahmen dieser Arbeit sollten die Untersuchungen der Cyanidophosphate, die von K. Sievert im Arbeitskreis A. Schulz angefertigt wurden, erweitert werden und eine Umsetzung zum Hexacyanidophosphat-Anion realisiert werden.^[10] Ausgangsverbindungen waren in allen Reaktionen hexafluoridophosphathaltige Salze, die mit Me_3SiCN umgesetzt wurden. Triebkraft der Reaktion ist eine starke Bindungsbildung zwischen Fluor und Silizium ($\Delta H \text{ Si-F} = 595 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).^[27] K. Sievert konnte zeigen, dass die Synthesen der ersten vier Substitutionsstufen unproblematisch verlaufen. Der energetische Aufwand der betrieben werden muss, steigt zu höheren Substitutionsstufen jedoch stark an. Während sich die ersten drei Substitutionsstufen durch Rühren bei Raumtemperatur erzeugen lassen, werden für das Tetracyanidodifluoridophosphat hohe Temperaturen und autogener Druck benötigt. Die fünfte Substitutionsstufe konnte nur als Nebenprodukt synthetisiert, jedoch nicht isoliert werden.

Im Unterschied dazu stehen die Pseudohalogenide Azid^{[28],[29]}, Cyanat^[30] und Thiocyanat^[2] die problemlos hexavalente Phosphate bilden. Eine Erklärung dieses Phänomens liefern Dillon *et al.* mit Hilfe der Ligandenfeldaufspaltung der spektrochemischen Reihe.^[2] Das Cyanidanion ist eine starke Lewis-Base und bewirkt eine starke Aufspaltung des Ligandenfelds. Dadurch kommt es zur Absenkung der unbesetzten $3d$ t_{2g} Orbitale des Phosphors und zu einer Wechselwirkung dieser mit den freien Elektronenpaaren der X-Liganden ($X = \text{Halogen}$). Azide, Cyanate und Thiocyanate, welche nur einen sehr geringen Einfluss auf die Aufspaltung des Ligandenfelds haben, stärken die P-X-Bindungen nur geringfügig, weshalb auch eine vollständige Substitution zu den Hexa-Verbindungen erfolgt.

Um das Hexacyanidophosphat herzustellen, sollte zunächst versucht werden, die Fluorliganden des $[\text{PF}_2(\text{CN})_4]^-$ -Anions durch Azid auszutauschen. In einem weiteren Schritt sollte dann der Cyanidrest eingeführt werden. Ausgegangen wurde vom $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, welches nach der Vorschrift von K. Sievert mit einem Überschuss an Me_3SiCN in einem Stahllautoklaven umgesetzt wurde.^[10]

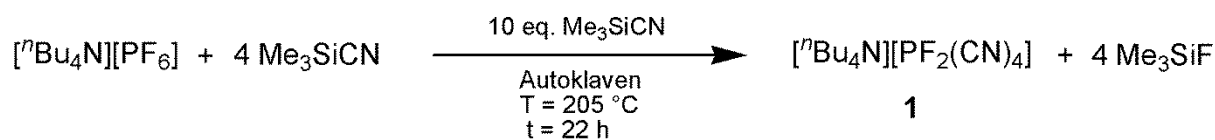


Abbildung 12. Synthese der Verbindung **1**.

Aufarbeitung der Reaktionslösung und Umkristallisieren aus Ethanol bei $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ liefert einen farblosen Feststoff.

Das $[{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_2(\text{CN})_4]$ (**1**) wurde in einer folgenden Reaktion in Acetonitril gelöst und mit Me_3SiN_3 versetzt und für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde NMR-spektroskopisch untersucht, jedoch konnte keine Fluor-Substitution durch Azid festgestellt werden.

Um zu überprüfen, ob das Reaktionsgeschehen durch ionische Flüssigkeiten beeinflussbar ist, folgten Kation-Metathesereaktionen.^[10] Zunächst wurde das Silbersalz des Cyanidophosphats generiert. Anschließende Reaktion mit KBr ergab das Kaliumsalz, welches im letzten Reaktionsschritt mit Halogensalzen des Imidazols umgesetzt wurde (Abbildung 13).

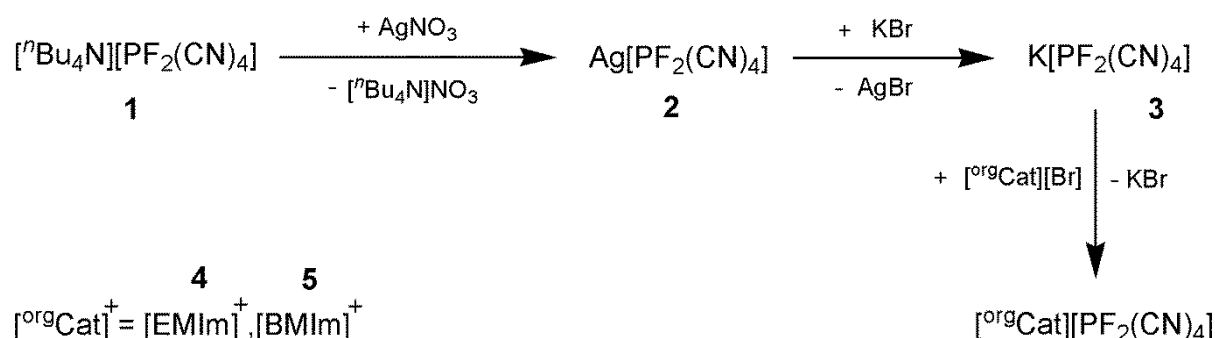


Abbildung 13. Kationen-Metathesereaktion zur Bildung von Verbindung **4** und **5**.

In einer nächsten Reaktion wurden die ionischen Flüssigkeiten in Acetonitril gelöst und anschließend Me_3SiN_3 hinzugegeben. Die Lösungen wurden bei Raumtemperatur für 60 Stunden gerührt und NMR-spektroskopisch untersucht. Eine erfolgreiche Substitution konnte nicht beobachtet werden. Anschließendes Erwärmen der Lösung für zwei Stunden unter Rückfluss verlief ebenso erfolglos wie die Zugabe von 5 mol% GaCl_3 als Katalysator.

In einem letzten Versuch sollte überprüft werden, ob die Triebkraft der Si-F-Bindungsbildung ausreichend ist, um einen Fluor-Azid-Austausch im Edukt-Anion zu bewirken. Dazu wurde $[\text{EMIm}][\text{PF}_6]$ zusammen mit 10 eq. Me_3SiN_3 in d_3 -Acetonitril gelöst und 5 mol% GaCl_3

hinzugegeben. Erwärmen der Lösung für zwei Stunden auf 60 °C und anschließende Untersuchung mittels NMR-Spektroskopie zeigten Signale von [EMIm][PF₅(N₃)].

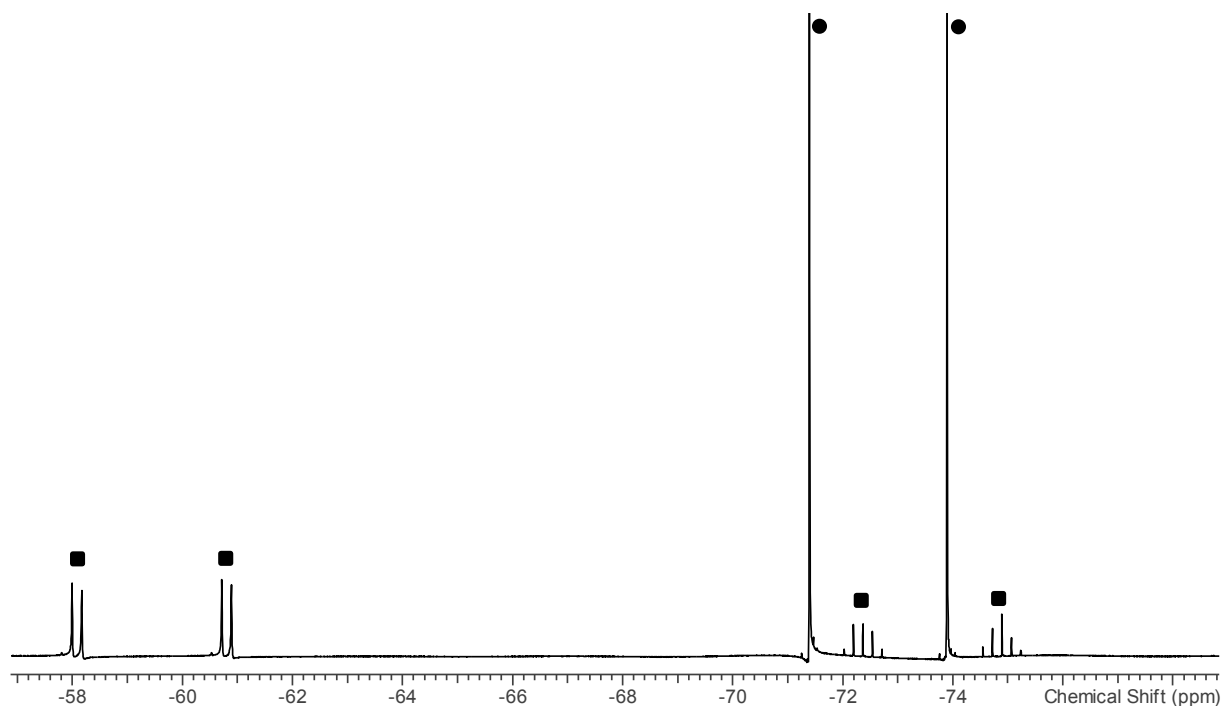


Abbildung 14. ¹⁹F-NMR-Spektrum der Reaktionslösung bestehend aus [EMIm][PF₆] (●) und [EMIm][PF₅(N₃)] (■) in d₃-Acetonitril.

Da im [PF₆]⁻-Anion alle Fluorliganden chemisch äquivalent sind, koppeln sie ausschließlich mit dem ³¹P-Kern und spalten zu einem Duplett mit $\delta = -72.4$ ppm auf. Im [PF₅(N₃)]⁻-Anion befinden sich zwei unterschiedlich chemisch äquivalente ¹⁹F-Atome. Die äquatorialen F-Atome koppeln mit dem ³¹P-Kern und dem ¹⁹F-Kern in der axialen Position und spalten zu einem doppelten Duplett bei $\delta = -60.2$ ppm auf. Das ¹⁹F-Atom in axialer Stellung erzeugt durch Kopplung mit dem ³¹P- und den vier ¹⁹F-Atomen in äquatorialer Position, ein doppeltes Quintett bei $\delta = -73.8$ ppm.

Längeres Erwärmen lieferte keine höher substituierten Phosphate, weshalb diese Synthesestrategie nicht mehr weiter verfolgt wurde. Abschließend ist zu sagen, dass die Synthese des Hexacyanidophosphats auf diesem Syntheseweg nicht gelang.

3.2 Reaktionen von Nichtmetallen und Nichtmetalloxiden mit azidhaltigen ionischen Flüssigkeiten

2012 synthetisierte A. Hinz im Zuge seiner Masterarbeit das 1-Butyl-3-methylimidazoliumazid ([BMIm]N₃) (**6**).^[31] Die azidhaltige ionische Flüssigkeit, mit einem Schmelzpunkt von 35 °C, dient als Ausgangsmaterial für die folgenden Experimente und Untersuchungen. Kristallisationsversuche liefern ein wachsartiges Produkt, welches noch eine hohe Salzfracht, bedingt durch die Salzmetathesereaktion, enthält. Durch Reinigungsversuche mittels trockener Lösungsmittel wie Aceton oder Acetonitril und anschließender Filtration konnte das Produkt nicht weiter gereinigt werden.

3.2.1 Kohlenstoffdioxid – CO₂

1915 konnte F. Sommer zeigen, dass eine Reaktion von Metallaziden mit dem schwereren isoelektronischen Homologen des CO₂, dem Dischwefelkohlenstoff CS₂, möglich ist.^[32] Er synthetisierte die Verbindungen mit den Formeln Na(SCSN₃)·4 H₂O und Ba(SCSN₃)₂·5 H₂O, dachte aber fälschlicherweise, dass es sich um Carbamate handelte. 1957 konnten Lieber *et al.* mittels IR-Spektroskopie beweisen, dass es sich um ein [3+2]-Cycloadditionsprodukt handelt, in dem ein anionisches, heterocyclisches Ringsystem mit einem exo-ständigen Schwefel gebildet wird.^[33] C. A. Perman und W. B. Gleason untermauerten diesen Befund durch Einkristallstrukturmessungen des Natrium-1,2,3,4-thiatriazol-5-thiolat-dihydrats.^[34]

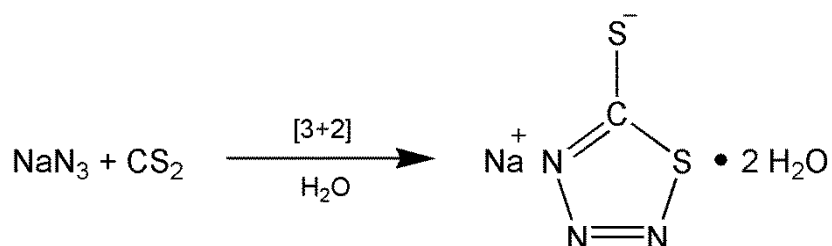


Abbildung 15. [3+2]-Cycloaddition von N₃⁻-Anionen mit CS₂ unter Bildung eines heterocyclischen Anions.

T. Theophanides und G. C. Turrell führten 1967 IR-Messungen durch, in denen sie KBr-Presslinge mit Metall-Aziden spektroskopisch untersuchten.^[35] Zur Herstellung der Presslinge wurde das Presslingsmaterial zusammen mit dem Metall-Azid im Vakuum erhitzt. Sie stellten

dabei fest, dass sich das Azid-Anion thermisch zersetzt und mit „gefangenen“ Verunreinigungen wie CO_2 reagiert und dabei das Cyanat-Anion gebildet wird.

Jüngste Berichte von der Gruppe um G. Cravotto zeigen Hochdruck CO_2 -Experimente, in denen kovalent gebundene Azide durch Mikrowellenstrahlung in Cyanate überführt werden.^[36]

Bislang konnte eine erfolgreiche Aktivierung von CO_2 durch Azid-Anionen, analog zu den Versuchen von F. Sommer, nicht realisiert werden. Ionische Flüssigkeiten wie das $[\text{BMIm}]\text{N}_3$ fungieren als Lösungsmittel und Reaktionspartner. Sie können darüber hinaus einen stabilisierenden Einfluss, aufgrund ihrer elektronischen Umgebung, auf gebildete Produkte ausüben. In den hier vorgenommenen Experimenten wurde $[\text{BMIm}]\text{N}_3$ bei $45\text{ }^\circ\text{C}$ in einem Schlenkrohr verflüssigt und CO_2 anschließend durch das $[\text{BMIm}]\text{N}_3$ geleitet. Die Flüssigkeit wurde mittels NMR- und IR-Spektroskopie untersucht, es konnten jedoch keine Veränderungen festgestellt werden.

In den folgenden Versuchen wurden 5 mol% einer Lewis-Säure (GaCl_3 und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) als Katalysator hinzugegeben, die das Azid aktivieren sollten.

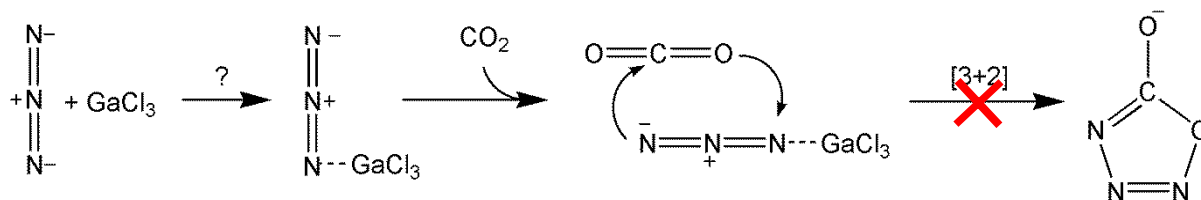


Abbildung 16. Vermutete Aktivierung von N_3^- durch Koordination mit GaCl_3 als Lewis-Säure und anschließender $[3+2]$ -Cycloaddition.

Für eine $[3+2]$ -Cycloadditionsreaktion wird ein 1,3-Dipol benötigt, welches durch eine Adduktbildung des Katalysators mit einem terminalen Stickstoff des Azid-Anions erzeugt werden sollte. Dieses reagiert dann folgend mit einer der Doppelbindungen des Dipolarophils CO_2 , unter Bildung eines heterocyclischen Ringsystems. Zwar konnten im IR-Spektrum neue Banden identifiziert werden, jedoch handelte es sich hier lediglich um Lewis-Säure-Azid-Addukte, was durch Blindversuche aus IR-Messungen von $[\text{BMIm}]\text{N}_3$ mit Kat. bestätigt werden konnte. Im ^{14}N -NMR Spektrum konnten keine neuen Signale beobachtet werden. Folglich findet eine erfolgreiche Aktivierung von CO_2 durch azidhaltige ionische Flüssigkeiten unter diesen Reaktionsbedingungen nicht statt.

3.2.2 Stickstoffmonoxid – NO

S. Goldstein und G. Czapski konnten mittels Puls-Radiolyse-Experimenten zeigen, dass Stickstoffmonoxid mit Azid-Radikalen zu N_3NO als Intermediat reagiert.^[37] Dieses zerfällt in Lachgas (N_2O) und N_2 und bildet in Anwesenheit von H_2O_2 das Peroxonitrit-Anion.

Raktionen mit Stickstoffmonoxid und N_3^- -Anionen sind bislang nicht literaturbekannt, daher wurde im Rahmen dieser Arbeit versucht, das $[BMIm]N_3$ mit NO umzusetzen. Dazu wurde $[BMIm]N_3$ bei 45 °C in einem Schlenkrohr verflüssigt und Stickstoffmonoxid durch die IL geleitet. Anschließend wurde die Flüssigkeit NMR- und IR-Spektroskopisch untersucht, wobei keine Veränderungen in den Spektren gegenüber dem $[BMIm]N_3$ zu erkennen waren.

In einem weiteren Experiment wurde $[BMIm]N_3$ in möglichst wenig Acetonitril gelöst und auf -15 °C gekühlt. Durch die gekühlte Lösung wurde erneut NO geleitet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das vermeidliche Produkt spektroskopisch untersucht. Auch hier konnten keine Veränderungen gegenüber dem $[BMIm]N_3$ festgestellt werden.

3.2.3 Stickstoffdioxid – NO_2

Ähnlich dem Stickstoffmonoxid, sind auch hier keine literaturbekannten Versuche zur Umsetzung von Stickstoffdioxid mit Azid-Anionen bekannt. $[BMIm]N_3$ wurde bei 45 °C in einem Schlenkrohr verflüssigt und Stickstoffdioxid durch die IL geleitet. Dabei konnte eine Farbänderung von ocker zu gelb und eine Veränderung der Viskosität beobachtet werden. In Abbildung 17 ist das ^{14}N -NMR-Spektrum der gebildeten ionischen Flüssigkeit $[BMIm]NO_3$ (7) ersichtlich. Aufgrund der relativ breiten Signale der ^{14}N -Quadrupolkerne und der sich stark ähnelnden chemischen Umgebung des Stickstoffatoms im NO_3^- - bzw. NO_2^- -Anion, ist eine zweifelsfreie Unterscheidung zwischen beiden Ionen erschwert. Mittels ESI-TOF-MS konnte jedoch nachgewiesen werden, dass es sich um das Nitrat-Anion ($m/z = 61.98$) handelt.

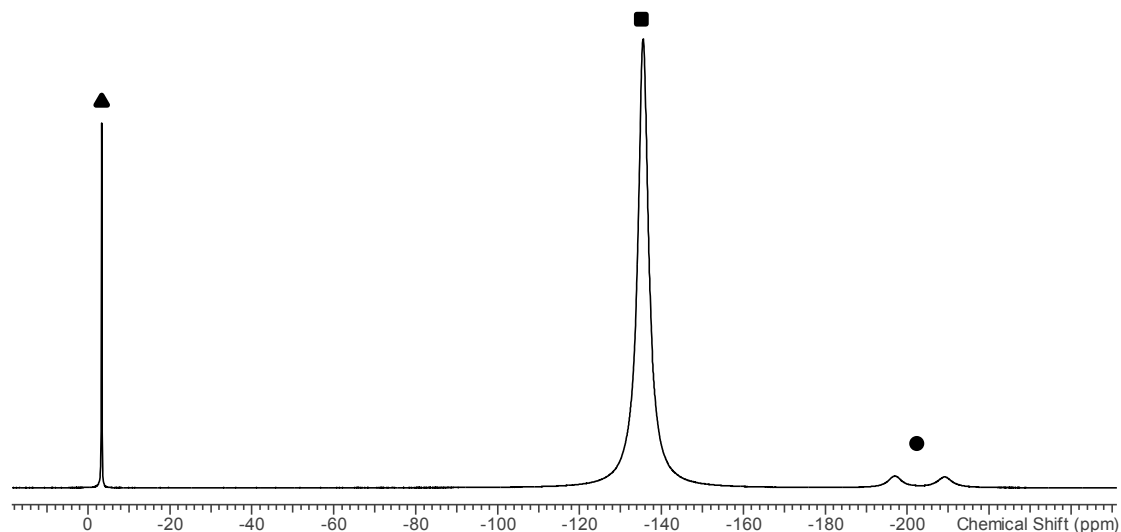


Abbildung 17. ^{14}N -NMR-Spektrum von **7**. Ein vollständiger Umsatz des Azids zum Nitrat, erkennbar durch fehlende Signale des N_3^- -Anions bei $\delta = -130$ ppm (mittelständiges Stickstoffatom) und $\delta = -276$ ppm (zwei terminale Stickstoffatome). (●) Signale der Ring-Stickstoffatome des $[\text{BMIm}]^+$ bei $\delta = -197$ ppm und -209 ppm. (▲) Signal des Nitrat-Stickstoffatom bei $\delta = -3$ ppm. Das Signal (■) bei $\delta = -135$ ppm wird dem Lösungsmittel CD_3CN zugeordnet.

Im IR-Spektrum lässt sich die Reaktion ebenso erkennen. Das rote Spektrum zeigt das Edukt $[\text{BMIm}]\text{N}_3$ mit der typischen asymmetrischen Valenzschwingung des Azidions $\nu_{\text{as}} = 2002 \text{ cm}^{-1}$. Im blauen Produktspektrum des $[\text{BMIm}]\text{NO}_3$ fehlt diese intensive Bande, jedoch ist bei 1327 cm^{-1} eine neue Bande für die asymmetrische N–O-Streckschwingung erkennbar.

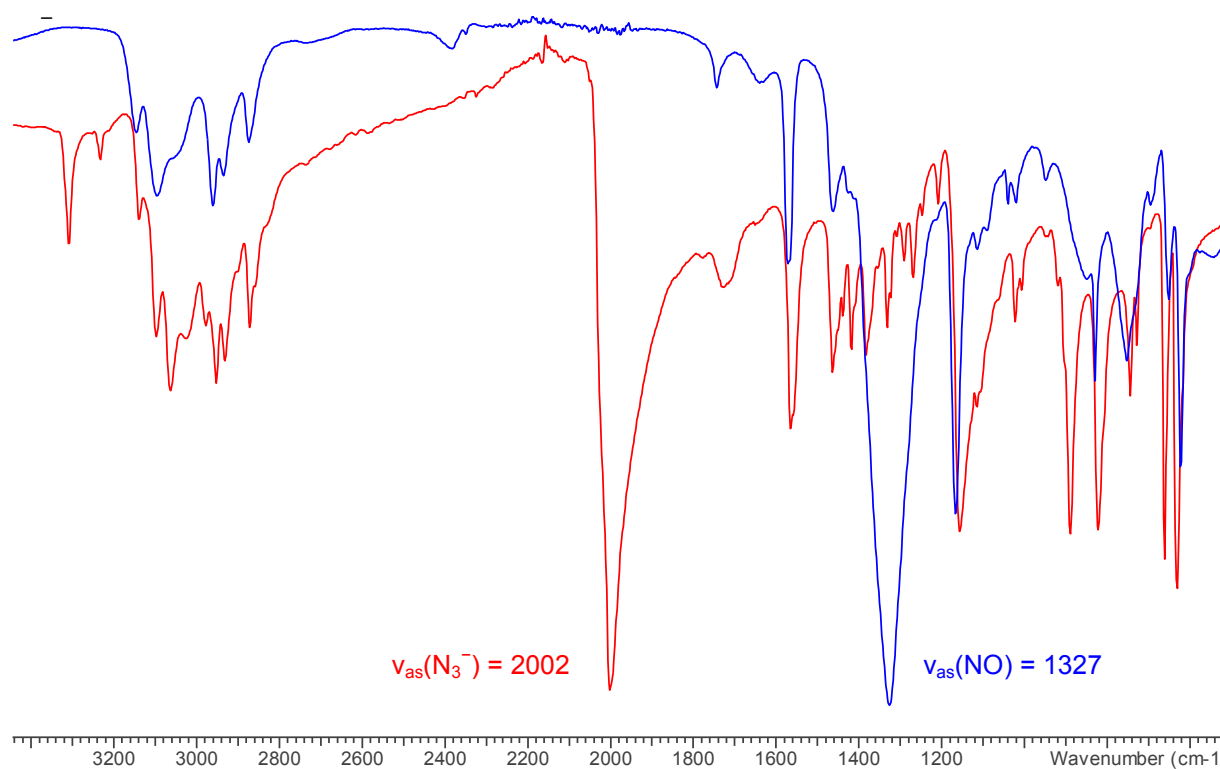


Abbildung 18. IR-Spektren der Verbindungen **6** (rot) und **7** (blau).

Eine Erklärung zur Bildung des Nitrats konnte bislang nicht gefunden werden. Es ist allgemein bekannt, dass $\text{NO}_{2(\text{g})}$ nach Abbildung 19 mit Wasser reagiert und dabei zu Salpetriger-Säure und Salpetersäure disproportioniert.

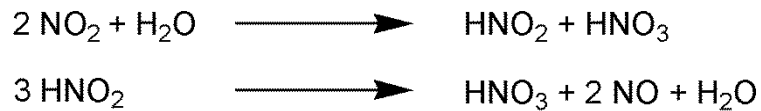


Abbildung 19. Disproportionierungsreaktion von NO_2 und HNO_2 , die zur Bildung von Salpetersäure führt.

Da das $\text{NO}_{2(\text{g})}$ nicht weiter getrocknet wurde, ist eine Bildung von HNO_3 denkbar. HN_3 mit einem pK_s von 4.76 ist eine schwächere Säure als Salpetersäure mit einem pK_s von -1.33 .^[38] Dazu kommt, dass HN_3 einen Siedepunkt von $35.7 \text{ }^\circ\text{C}$ besitzt und sich somit bei einer Reaktionstemperatur von $45 \text{ }^\circ\text{C}$ verflüchtigen würde.

NO_2 befindet sich mit seinem Dimer N_2O_4 im Gleichgewicht, welches sich unter Normalbedingungen jedoch weit auf der Seite des NO_2 befindet. Es ist jedoch eine Reaktion von Azid und N_2O_4 bekannt, bei der es zur Bildung von NO_3^- , N_2 und Lachgas kommt, was ebenfalls eine Nitratbildung erklären würde.^[20]

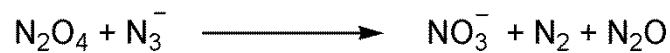


Abbildung 20. Nitratbildung durch Oxidation von N_3^- mit N_2O_4 .^[20]

3.2.4 Schwefeldioxid – SO₂

R. J. Shozda berichtete 1967 von einer Reaktion zwischen Natriumazid und SO₂.^[39] Untersuchungen mittels X-Ray und IR-Spektroskopie ergaben, dass das Azid-Anion nicht mehr als unabhängige Spezies vorliegt, sondern eine schwache kovalente Bindung zum SO₂ gebildet wird. Wird das Produkt der Umgebungsluft ausgesetzt, zersetzt es sich unter Freisetzung von SO₂. A. Kornath *et al.* konnten 2001 das [Me₄N][N₃SO₂] synthetisieren und u. a. mit Einkristallstrukturanalyse untersuchen (Abbildung 21 oben).^[40] Sie konnten die Ausbildung einer schwachen kovalenten N–S-Bindung mit 200.5 pm bestätigen. Ein Jahr später berichteten O. Christe *et al.* von der Synthese des Diaddukts, dem [(SO₂)₂N₃][−] (Abbildung 21 unten).^[41] [(SO₂)₂N₃][−] ist bei Temperaturen bis zu −65 °C stabil, darüber hinaus (−30 °C) kommt es zum Verlust eines Äquivalents SO₂ und zur Bildung des [N₃SO₂][−], das bei Raumtemperatur allmählich in N₃[−] und SO₂ zerfällt.

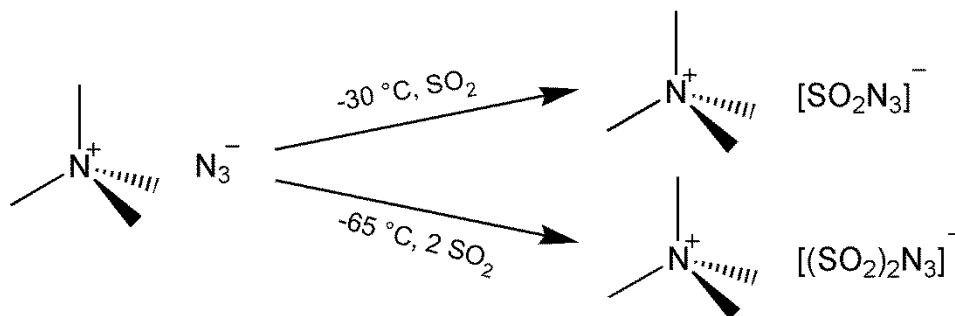


Abbildung 21. Reaktion von Tetramethylammoniumazid mit SO₂ unter Bildung von [(SO₂)_xN₃][−]-Anionen (x = 1 - 2) nach A. Kornath *et al.*^[40] und O. Christe *et al.*^[41]

Um zu untersuchen, ob ionische Flüssigkeiten einen stabilisierenden Einfluss, in Bezug auf die Zersetzungstemperatur auf die sich bildenden Addukt-Anionen haben, wurde [BMIm]N₃ mit SO₂ umgesetzt. Ein Farbwechsel von ocker zu orange/rot konnte beobachtet werden, der auf eine Reaktion schließen ließ. Ein Teil des SO₂ wurde bei −15 °C im Vakuum entfernt und die Lösung wurde zum Kristallisieren bei −40 °C gelagert. Es konnten jedoch keine Kristalle erhalten werden. Anschließend wurde deuteriertes Acetonitril zugegeben und die Lösung mittels Tieftemperatur-NMR auf neue Spezies untersucht. Die Untersuchung sollte zeigen, ob es beim Erwärmen zu Änderungen der Signale kommt. Bei −50 °C sind ausschließlich breite Signale im Spektrum zu erkennen, die hin zu höheren Temperaturen (27 °C) stärker aufspalten. Im Bereich der ¹⁴N-Ringstickstoffsignale des [BMIm]-Kations, lassen sich im Spektrum, welches bei 27 °C gemessen wurde, drei Signale unterscheiden. Signale bei −196.8

und -209.5 ppm können den Stickstoffatomen des Kations zugeordnet werden. Das neue Signal bei -201.7 ppm liegt um 75 ppm tieffeldverschobener, als das N-Signal der terminalen N-Atome des freien Azid-Anions. Nach zwei Wochen bei Raumtemperatur wurde erneut ein ^{14}N -Spektrum aufgenommen (pink), welches keine Veränderungen der Signale aufweist.

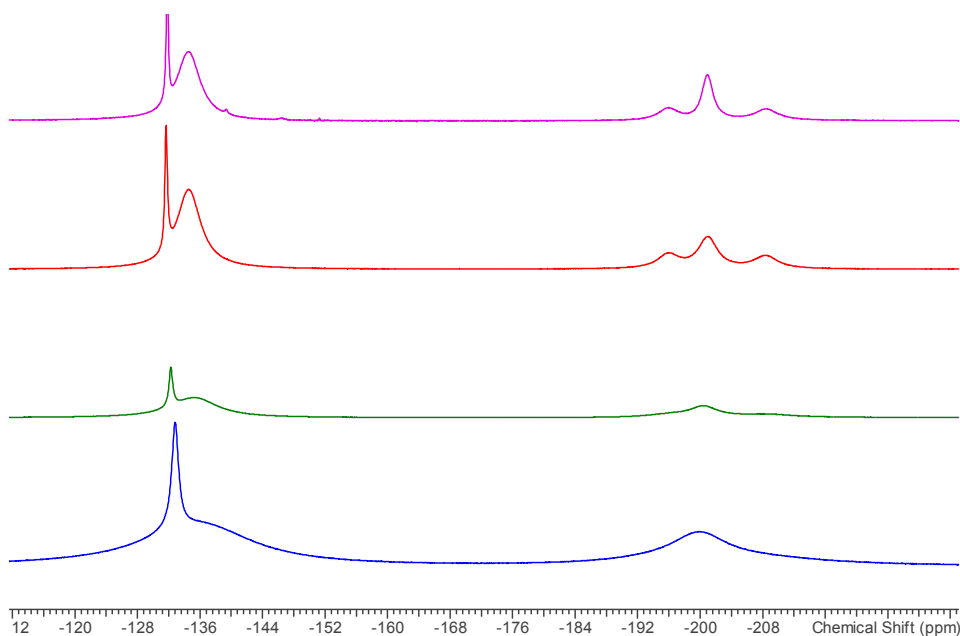


Abbildung 22. ^{14}N -Tiefemperatur-NMR einer Lösung bestehend aus $[\text{BMIm}]\text{N}_3$, SO_2 und d_3 -Acetonitril. Spektren von unten nach oben: -50 °C, -15 °C, 27 °C und 27 °C nach zwei Wochen Lagerung bei Raumtemperatur.

O. Christe *et al.* ermittelten eine chemische Verschiebung für das isolierte $[\text{NMe}_4][\text{SO}_2\text{N}_3]$ in d_3 -Acetonitril von -205.3 ppm. Für $[\text{NMe}_4]\text{N}_3$ in SO_2 fanden sie ein Signal bei -199.8 ppm. Da die Abweichungen der chemischen Verschiebungen relativ gering sind, kann nicht gesagt werden, ob es sich um Wechselwirkungen zwischen den terminalen N-Atomen des Azid-Anions mit SO_2 -Molekülen handelt oder ob in Lösung ein undissoziiertes Adduktanion vorliegt. Des Weiteren kann festgestellt werden, dass das mittelständige N-Atom (-132 ppm) nicht mit den SO_2 -Molekülen wechselwirkt. Um eine Aussage über die Stabilität der Verbindung gegenüber Zersetzung bei Raumtemperatur zu treffen, wird ein kristallines Produkt benötigt.

3.2.5 Schwefel – S₈

Die Arbeitsgruppe um Ansell setzten bereits 1970 1,3-Alkylimidazoliodid mit Schwefel in methanolischem Kaliumcarbonat um.^[42] Dabei konnten sie das 1,3-Methylimidazol-2-thion als Feststoff isolieren und durch Einkristallstrukturanalyse untersuchen.

Später fand die Gruppe um R. D. Rogers heraus, dass eine solche Synthese auch ohne Zugabe einer Base mit elementarem Schwefel stattfindet, wozu sie das [EMIm][OAc], eine ionische Flüssigkeit, benutzten.^[43] Das Besondere hierbei ist, dass das basische Anion das C2-Proton des Imidazoliums abstrahiert und ein NHC *in situ* generiert. Dieses reagiert anschließend mit dem gelösten Schwefel zum Thion (Abbildung 23).

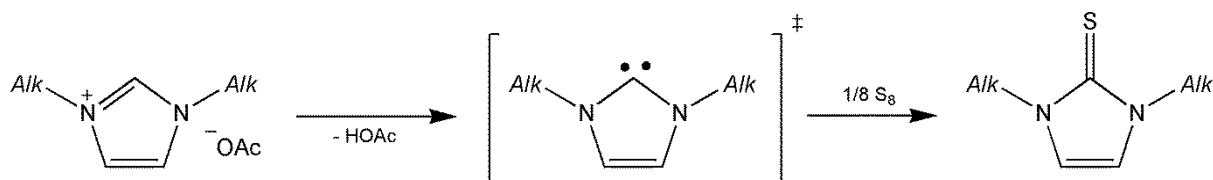


Abbildung 23. Lewis-Baseinduzierte Carbenbildung und Folgereaktion mit Schwefel zum Thion.

In den hier durchgeführten Experimenten sollte eine Reaktion zwischen Schwefel und dem Azid-Anion des [BMIm]N₃ untersucht werden. Nachdem das [BMIm]N₃ zu schmelzen begann, färbte sich die Lösung intensiv blau auf Grund von [S₃]⁻-Ionen. M. J. Earl *et al.* konnten zeigen, dass sich die Chalkogene S, Se und Te in einigen ILs lösen und diese intensiv, auf Grund von Radikalanionen wie [S₃]⁻ oder [Se₃]⁻, färben.^[52] In den Experimenten konnte eine Gas-Bildung beobachtet werden, die auf Verlust von molekularem Stickstoff oder HN₃ hindeutete. Während des Erwärmens sublimierten zunehmend Kristalle an der kälteren oberen Kolbenwand, welche mittels X-Ray untersucht wurden. Es handelte sich dabei um das bekannte NH₄N₃. Eine Bildung des Ammoniums könnte durch Reaktion von Spuren an H₂O mit N₃⁻-Anionen zu erklären sein, die auch durch ausgiebiges Trocknen nicht entfernt werden konnten. Am Ende der Reaktion wurde die Reaktionslösung auf 80 °C erwärmt und im Vakuum überkondensiert.

Die gelbe Flüssigkeit wurde mittels NMR-, IR- und MS-Spektroskopie untersucht, wobei sich zeigte, dass sich auch hier ein 1,3-Alkylimidazol-2-thion **8** bildete und nicht wie erhofft, eine Reaktion zwischen N₃⁻ und Schwefel stattfand. Im ¹⁴N-NMR- und im IR-Spektrum liefern fehlende Signale für das N₃⁻-Anion den Beweis für den vollständigen Abbau des Azids. Im

^{13}C -Spektrum von **8** (blau) lässt sich eine starke Tieffeldverschiebung des C-Atoms, welches mit dem Schwefel bindet, von 138 ppm zu 163 ppm erkennen (Abbildung 24).

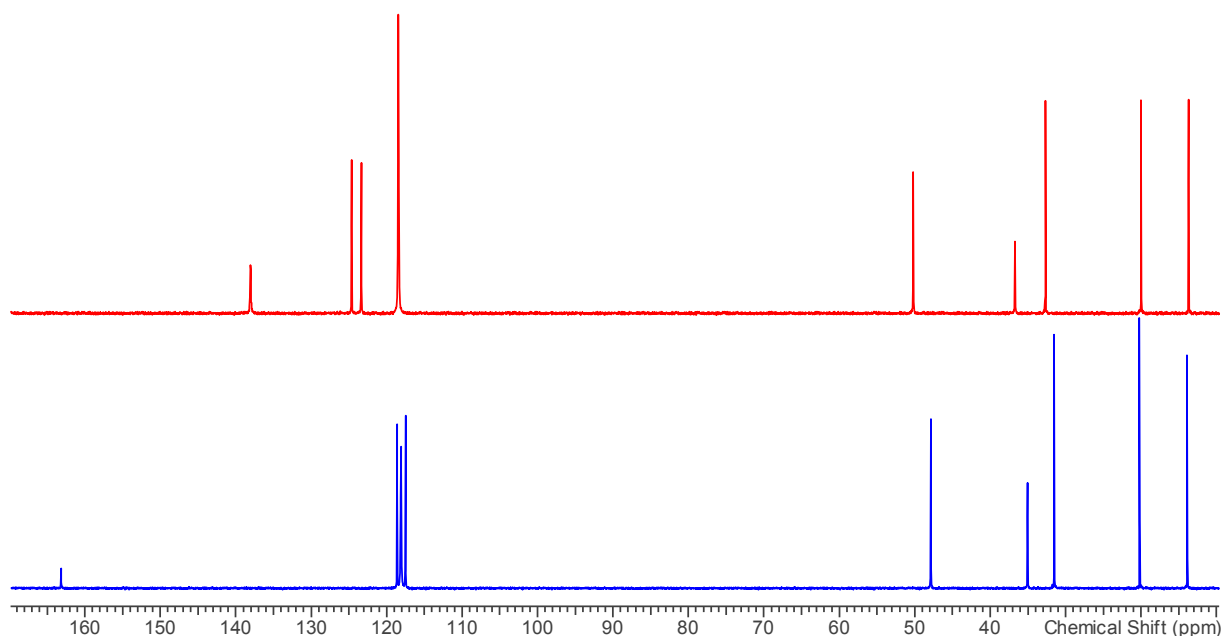


Abbildung 24. ^{13}C -NMR-Spektrum des Thions (**8**)(blau) und des [BMIm] N_3 (**6**) (rot).

Dieser Effekt wird durch den elektronenziehenden Charakter des bindenden S-Heteroatoms hervorgerufen. Des Weiteren ist eine Hochfeldverschiebung der anderen beiden Ring-C-Atome von ca. 124 ppm zu ca. 118 ppm erkennbar. Dieser Effekt lässt sich durch die neutrale Ladung des Thions erklären, wodurch den Ringatomen eine größere Elektronendichte zur Verfügung steht als im positiv geladenen [BMIm] $^+$ -Kation.

3.3 Synthese einiger Trialkylmethylammoniumazide

Das Ziel war eine Umsetzung von Schwefel mit Aziden, die zu einer neuen binären Verbindung führen sollte. Da jedoch die C2-Position des Kations der ionischen Flüssigkeit aktives Zentrum der Reaktion ist, sollten neue azidhaltige ionische Flüssigkeiten synthetisiert werden. Ein weiteres Problem ist die Wechselwirkung des aciden Protons mit dem Azidanion, wodurch die Reaktivität des Anions herabgesetzt wird. Das Augenmerk wurde auf ammoniumhaltige ILs gelegt, da hier keine Reaktionen des Kations mit Schwefel auftreten. Die Darstellung der azidhaltigen, aprotischen ILs erfolgt über einen bereits bekannten aber optimierten Syntheseweg.^[44] Ein großer Vorteil dieser Synthesestrategie ist, dass keine Halogensalze eingesetzt werden, die später in den ionischen Flüssigkeiten als gelöste Verunreinigungen vorliegen. Zum Beginn wird durch eine Autoklavenreaktion das Ammonium-Kation gebildet.

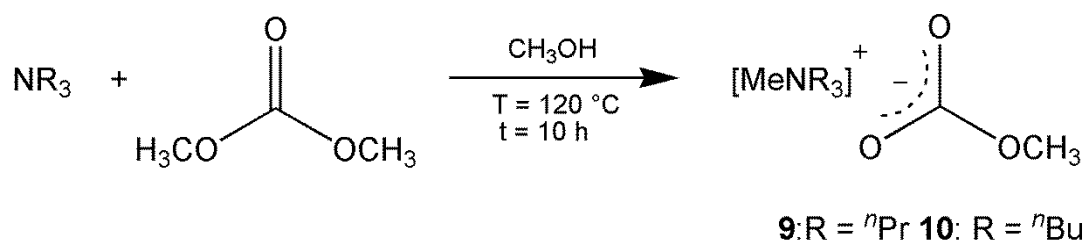


Abbildung 25. Synthese der Verbindungen **9** und **10** durch Reaktion im Stahlautoklaven im Sinne einer S_N2-Reaktion.

Dimethylcarbonat wird mit Tripropylamin bzw. Tributylamin in Methanol gelöst und reagiert im Sinne einer S_N2-Reaktion. Für eine Reaktionsoptimierung wurden drei Versuche mit unterschiedlichen Temperaturen und Reaktionszeiten durchgeführt.

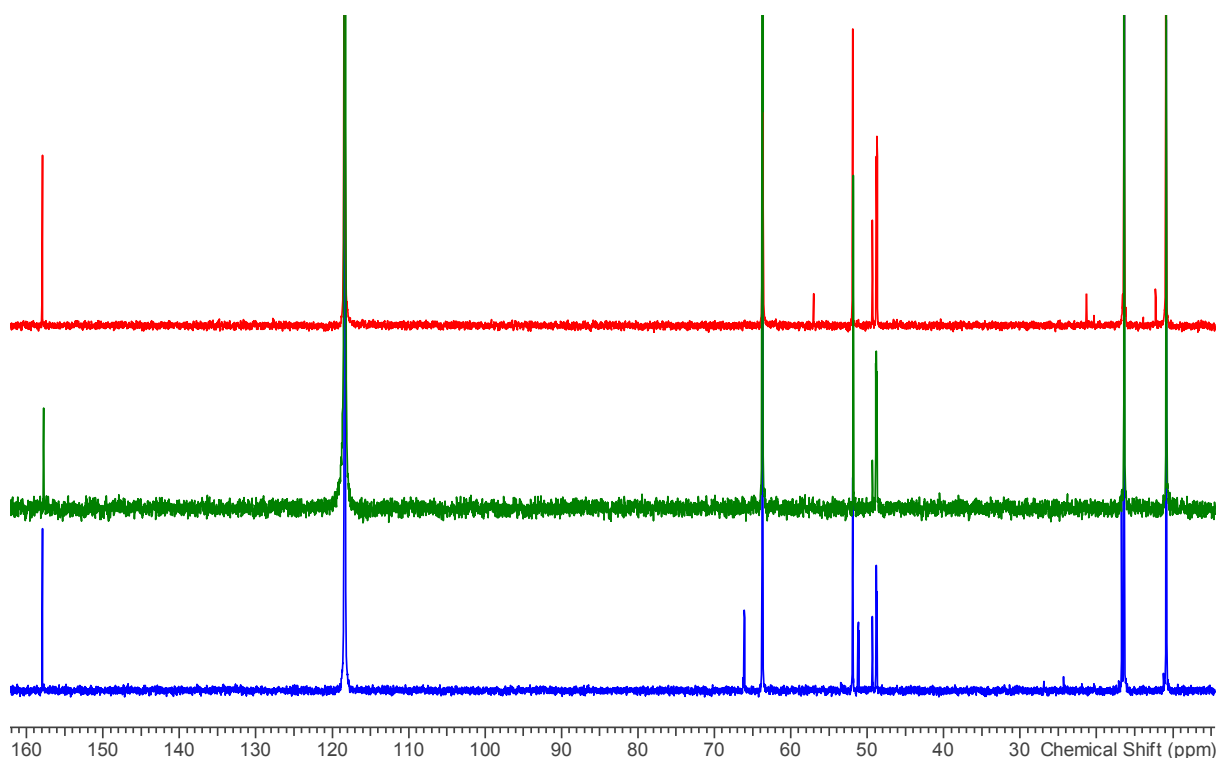


Abbildung 26. ^{13}C -NMR-Spektrum der drei Ansätze zur Synthese von **9**. Blau 150 °C, 16 h; grün 120 °C, 10 h; rot 110 °C, 68 h.

Das grüne Spektrum zeigt nur produktspezifische Signale, lediglich das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 49 ppm ist dem Lösungsmittel Methanol zuzuordnen. Im blauen sowie roten Spektrum treten bedingt durch Zersetzungsprodukte weitere Signale auf. Die ^{13}C -Atome der angrenzenden CH_2 -Gruppen sowie das ^{13}C -Atom der angrenzenden CH_3 -Gruppe, koppeln mit dem ^{14}N -Kern im Ammonium-Kation. Dabei kommt es zu einer Triplettaufspaltung, mit $^1J_{\text{NCH}_2} = 2.71 \text{ Hz}$ und $^1J_{\text{NCH}_3} = 4.01 \text{ Hz}$. Die optimierte Reaktionsdurchführung von 120 °C für zehn Stunden wurde auch zur Synthese des $[\text{}^n\text{Bu}_3\text{NMe}][\text{OCOOMe}]$ (**10**) gewählt. Eine Untersuchung der gelblichen Reaktionslösung zeigte einen nicht vollständigen Umsatz des Amins, welches erst bei der Aufarbeitung im folgenden Syntheseschritt entfernt wurde. Ein weiterer Versuch die Reaktion von **10** zu optimieren, konnte aus Zeitgründen nicht mehr vorgenommen werden.

Im folgenden Syntheseschritt, wurden die Carbonate in Acetonitril gelöst und bei 0 °C mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ versetzt (Abbildung 27). Anschließendes Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen im Vakuum lieferte Trialkylmethylammoniumazid, das im Fall des ^nPr -Rests in Form von farblosen Kristallen, aus einer Lösung, bestehend aus Acetonitril und Diethylether, erhalten werden konnte.

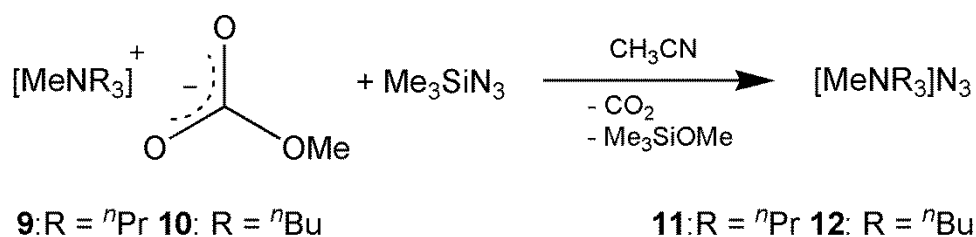


Abbildung 27. Synthese der Verbindungen 11 und 12.

Bei Raumtemperatur kam es zum Verlust der Kristallinität durch Abgabe des Solvens, was zum unmittelbaren Lösen der Kristalle führte. Das $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NMe}]\text{N}_3$ (**11**) kristallisiert als Acetonitril-Solvat in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit 24 Formeleinheiten pro Elementarzelle in Form von farblosen Kristallen. Das ungewöhnlich große Zellvolumen von 7813 \AA^3 lässt sich dadurch erklären, dass die Tripropylarme des Kations und die Azid-Anionen unterschiedliche Ausrichtungen im Raum annehmen können und so allein die asymmetrische Einheit der Elementarzelle mit $Z = 6$ sehr groß ist.

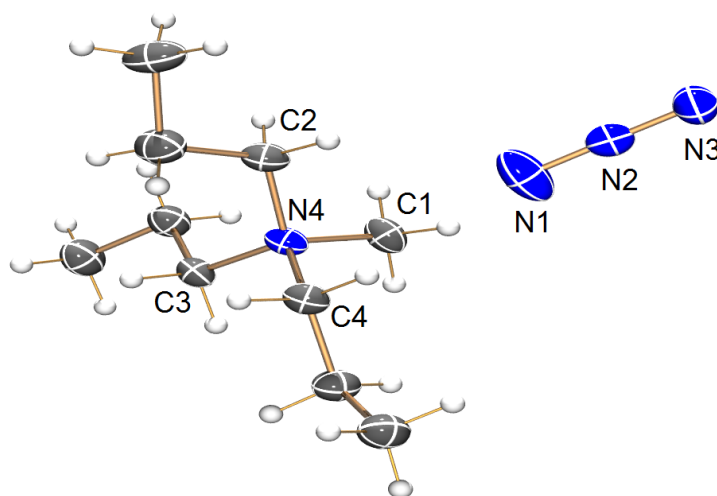


Abbildung 28. ORTEP-Darstellung eines Ausschnitts der Verbindung 11. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K.

Die C–N-Bindungslängen liegen mit $1.5014(2) - 1.5179(2) \text{ \AA}$ alle im Bereich der Summe der Kovalenzradien einer C–N-Einfachbindung ($\sum r_{\text{kov}}(\text{CN}) = 1.47 \text{ \AA}$)^[45] und unterscheiden sich untereinander nur wenig. Die C–N–C-Tetraederwinkel weichen mit $106.31(1) - 112.21(1)^\circ$ etwas stärker vom idealen Wert ab (109.47°). Die N–N-Bindungslängen im Azid-Anion liegen mit $1.175(2) \text{ \AA}$ im Bereich der Summe der Kovalenzradien einer N–N-Doppelbindung ($\sum r_{\text{kov}}(\text{NN}) = 1.20 \text{ \AA}$)^[45]. Die N–N–N-Bindungswinkel der Azid-Anionen weichen vom

idealen linearen Winkel mit 180° im Bereich von $175.9(1) - 179.4(2)^\circ$ ab. Der kürzeste Abstand zwischen Kation und Anion beträgt 3.163 \AA und liegt damit im Bereich der Summe der Van-der-Waals-Radien ($\sum r_{\text{vdW}}(\text{CN}) = 3.25 \text{ \AA}$)^[46]. Eine Schmelzpunktbestimmung der Verbindung ergab eine Schmelztemperatur von $170 \text{ }^\circ\text{C}$, wodurch die Bedingungen einer ionischen Flüssigkeit nicht erfüllt sind und die Verbindung für anstehende Untersuchungen nicht geeignet ist.

Das $[\text{}^n\text{Bu}_3\text{NMe}]\text{N}_3$ (**12**) enthielt noch Spuren des nicht umgesetzten Amins, welches durch wiederholtes Waschen mit Diethylether entfernt werden konnte. Bei **12** handelt es sich um einen weißen Feststoff, welcher bislang nicht kristallisiert werden konnte. Er bildet mit wenig Acetonitril ein zwei-Phasen-System, ist mit größeren Mengen jedoch vollständig mischbar. Eine Schmelzpunktermittlung im Kapillar-Röhrchen, zusammen mit DSC-Messungen, ergab einen Schmelzpunkt von $50 \text{ }^\circ\text{C}$, womit es sich bei dieser Verbindung um eine ionische Flüssigkeit handelt, die für zukünftige Untersuchungen eingesetzt werden kann.

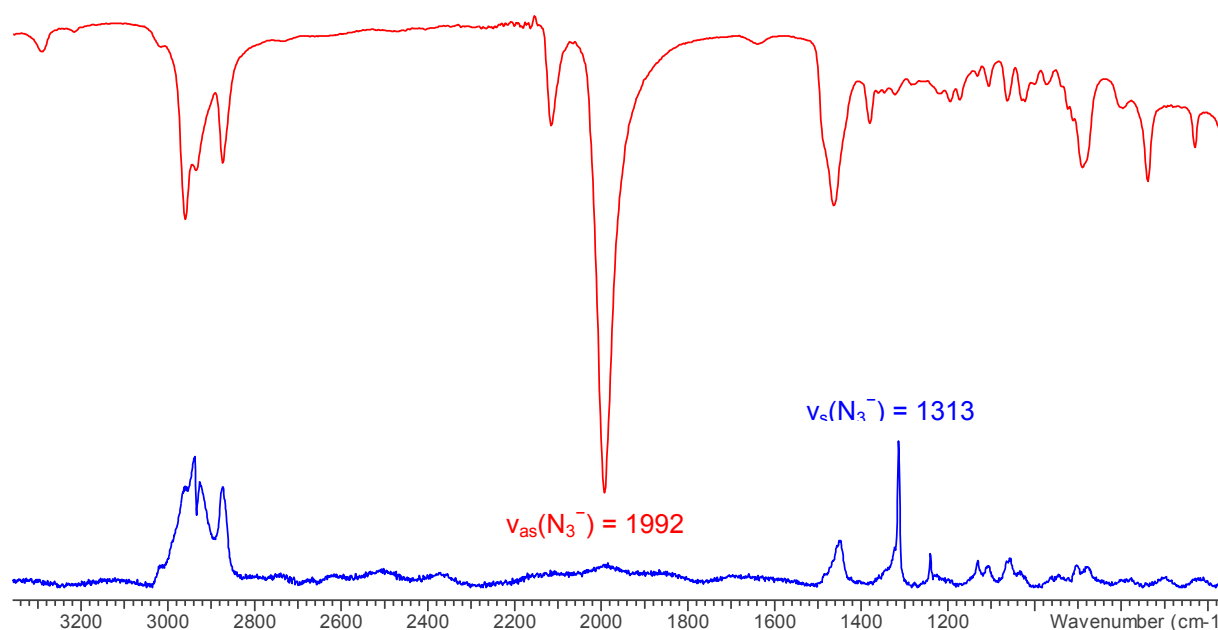


Abbildung 29. IR- (rot) und Raman-Spektrum (blau) der Verbindung **12**.

Im IR- und Raman-Spektrum lassen sich die Schwingungen des Azid-Anions gut erkennen. Die Raman-aktive, symmetrische Streckschwingung befindet sich bei 1313 cm^{-1} , während die IR-aktive asymmetrische Streckschwingung eine starke Bande bei 1992 cm^{-1} hervorruft.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel des ersten Teils dieser Arbeit war die Synthese des Hexacyanidophosphats über einen Fluor-Azid- und einen anschließenden Azid-Cyanid-Austausch, in den ionischen Flüssigkeiten [EMIm]- und [BMIm][PF₂(CN)₄], was jedoch erfolglos blieb.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde die IL [BMIm]N₃ synthetisiert und diese mit Nichtmetallen und Nichtmetalloxiden umgesetzt. CO₂ konnte auch durch Zugabe von GaCl₃ als Katalysator nicht mit dem Azid zur Reaktion gebracht werden. Stickstoffmonoxid lieferte ebenfalls kein neues Reaktionsprodukt. Durch Reaktion mit Stickstoffdioxid wurde [BMIm]NO₃ erhalten, dessen Bildung jedoch nicht zweifelsfrei geklärt werden konnte. Durch Reaktion mit SO₂ konnten bereits bekannte Adduktanionen, mittels NMR-Spektroskopie beobachtet werden. Untersuchungen, ob das Kation einen stabilisierenden Einfluss, in Bezug auf die Zersetzungstemperatur hat, konnten jedoch nicht vorgenommen werden, da keine Kristalle gewonnen werden konnten. Durch Reaktion mit Schwefel gelang die Synthese des 1-Butyl-3-methyl-2-thion. Da jedoch das Kation aktives Zentrum der Reaktion ist, wurden neue aprotische, azidhaltige ionische Flüssigkeiten synthetisiert. Es konnten die neuen Verbindungen [ⁿPr₃NMe]N₃ und [ⁿBu₃NMe]N₃ hergestellt werden, wovon jedoch nur die zweite Verbindung, mit einem Schmelzpunkt von 50 °C, das Kriterium einer ionischen Flüssigkeit erfüllt. Ein großer Vorteil dieser Synthesestrategie ist, dass keine Halogensalze eingesetzt werden, die später in den ionischen Flüssigkeiten als gelöste Verunreinigungen vorliegen.

Erneute Reaktion mit Schwefel muss nun zeigen, ob es zur Bildung einer neuen binären SN-Spezies kommt. Ferner stehen noch Versuche mit anderen Nichtmetallen wie Kohlenstoff oder aktiviertem Silizium und mit Nichtmetalloxiden, wie N₂O, P₄O₁₀ und P₄S₁₀ aus.

5 Anhang

5.1 Arbeitstechnik

Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Experimente, bei denen absolute Lösungsmittel verwendet wurden, unter Argon-Atmosphäre mit Hilfe der Schlenk-Technik durchgeführt. Alle Glasgeräte wurden dafür dreimal mit einem Heißluftgebläse im Hochvakuum ausgeheizt und unter Argon-Atmosphäre abgekühlt. Das Ab- und Umfüllen hydrolyse-empfindlicher Substanzen wurde in einer Drybox unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Lösungsmittel wurden unter Argon-Atmosphäre destilliert und für die Versuche mit Einwegspritzen umgefüllt. Die Einwegspritzen wurden zuvor dreimal mit Argon gespült.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden über den Chemikalienhandel erhalten und wenn nötig nach literaturbekannten Methoden gereinigt und getrocknet (Tabelle 1).^[47] Dichlormethan CH_2Cl_2 wurde analog zu einer Literaturvorschrift^[48] gereinigt und erst über P_4O_{10} , dann über CaH_2 getrocknet und frisch destilliert. Tetrahydrofuran (thf), Benzol (C_6H_6) und Toluol (C_7H_8) wurden über Na/Benzophenon getrocknet und frisch destilliert, *n*-Hexan wurde über Na/Benzophenon/Tetraglyme getrocknet und frisch destilliert. Acetonitril wurde über CaH_2 getrocknet und frisch destilliert. Ausgangsverbindungen wurden entweder über den Chemikalienhandel erhalten oder nach bekannten Vorschriften aus der Literatur hergestellt.

Tabelle 1. Eingesetzte Chemikalien, deren Herkunft und Reinigung.

Substanz	Herkunft	Reinigung
[BMIm]Cl	abcr	-
NaN_3	Sigma Aldrich	-
[ⁿ Bu ₄ N][PF ₆]	Synthetisiert	-
Me_3SiCN	abcr	destilliert
H_2O_2 -Lösung	Chemsolute	-
AgNO_3	Fluka	-
KBr	Merck	-
[EMIm]Br	abcr	-
[ⁿ BMIm]Br	abcr	-
Na_2SO_4	Riedel-de Haen	-
GaCl_3	abcr	sublimiert
$\text{H}[\text{PF}_6]$	Sigma Aldrich	-
ⁿ Pr ₃ N	Altbestand	destilliert über CaH_2
KOH	Grüssing	-
S_8	Altbestand	sublimiert

NO ₂	Air Liquide	-
NO	Air Liquide	-
CO ₂	Air Liquide	-
SO ₂	Altbestand	CaH ₂
¹⁰ Bu ₃ N	Altbestand	destilliert über CaH ₂
DMC	Sigma Aldrich	-
Me ₃ SiN ₃	Sigma Aldrich	destilliert
d ₃ -CD ₃ CN	Euriso-top	destilliert über CaH ₂
d ₂ -CD ₂ Cl ₂	Euriso-top	destilliert über P ₄ O ₁₀

5.2 Analysenmethoden

Einkristallstrukturanalyse

Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden in Kel-F-Öl (Riedel deHaen) oder Fomblin YR-1800 (Alfa Aesar) bei Raumtemperatur selektiert. Alle Proben wurden während der Messung auf 173(2) K gekühlt. Die Daten wurden auf einem Bruker-Nonius Apex X8 CCD Diffraktometer oder einem Bruker Apex Kappa-II Diffraktometer mit monochromatischer (Graphit) Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) aufgenommen. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden (*SHELXS-2013*)^[49] gelöst und durch *full-matrix least squares* Prozeduren (*SHELXL-2013*)^[50] verfeinert. Semi-empirische Absorptionskorrekturen wurden angewendet (SADABS).^[51] Alle Nicht-Wasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoff-Atome wurden rechnerisch eingefügt.

NMR-Spektroskopie

NMR: ¹³C-, ¹H-, und ²⁹Si-INEPT-NMR-Spektren wurden auf einem Bruker AVANCE 250 Spektrometer, auf einem Bruker AVANCE 300 Spektrometer oder auf einem Bruker AVANCE 500 Spektrometer aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden intern auf die verwendeten deuterierten Lösungsmittel oder protischen Verunreinigungen kalibriert. ¹³C-NMR: d₃-Acetonitril: 1.3 ppm und 118.7 ppm; ¹H-NMR: d₃-Acetonitril: 1.93 ppm.

IR-Spektroskopie

Für die Aufnahmen der Spektren wurde ein Nicolet 380 FT-IR-Spektrometer mit einer Smart Orbit ATR-Einheit verwendet.

Raman-Spektroskopie

Für die Aufnahme der Spektren wurde ein LabRAM HR 800 Horiba Jobin YVON, ausgestattet mit einem BX40 Mikroskop (Fokus 1 μm) oder einer Olympus Mplan 50xNA 0.70 Linse verwendet. Zur Anregung wurde ein Infrarotlaser (785 nm, 100 mW, luftgekühlter Diodenlaser), ein roter Laser (633 nm, 17 mW, HeNe-Laser), ein grüner Laser (532 nm, 50 mW, luftgekühlter, frequenzverdoppelter Nd: YAG-Festkörperlaser) oder ein blauer Laser (473 nm, 20 mW, luftgekühlter Solid State Laser) verwendet.

Elementaranalyse

Verwendet wurde ein Flash EA 1112 Analysator von Thermo Quest oder C/H/N/S Mikroanalysator TruSpec-932 von Leco.

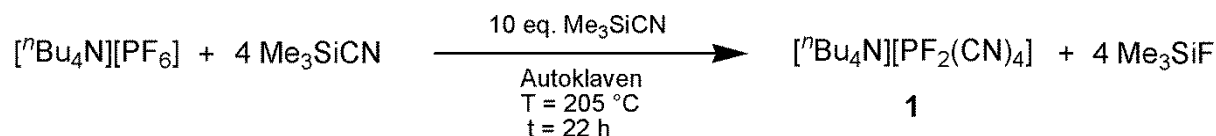
Schmelzpunkte/DSC

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert (EZ-Melt, Stanford Research Systems). Heizrate 20°C/min (Klärpunkte werden angegeben). DSC: 823e von Mettler-Toledo (Heizrate 5°C/min) wurde verwendet.

5.3 Darstellung der Verbindungen

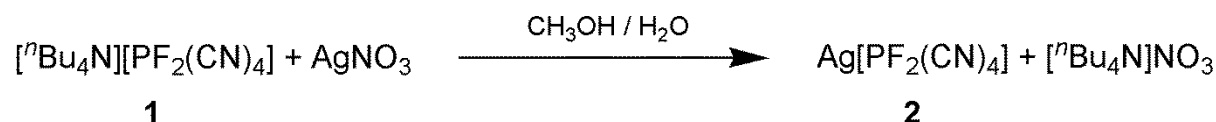
Bei allen Verbindungen mit dem $[\text{PF}_2(\text{CN})_4]^-$ -Anion handelt es sich um das *cis*-Isomer.

Darstellung von $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_2(\text{CN})_4]$ (**1**)



26.00 g (67.11 mmol) $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ und 84 ml Me_3SiCN (671.10 mmol) werden unter Argonatmosphäre in einen Tefloneinsatz eines Autoklaven gegeben. Innerhalb von 30 min wird der Stahlautoklav im Muffelofen auf 205 °C erhitzt, bei der das Reaktionsgemisch für 22 h reagiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der schwarze, ölige Inhalt in eine Lösung aus 150 ml dest. Wasser und 60 ml H_2O_2 (30 wt%) gegeben. Um den Abbau von freiem Cyanid zu Cyanat zu beschleunigen, wird die Suspension auf 80 °C für 4 h erwärmt. Der Rückstand wird filtriert und mehrmals mit dest. Wasser gewaschen. Anschließend wird das Produkt mit 800 ml CH_3CN extrahiert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Das Rohprodukt wird aus Ethanol bei ca. -50 °C umkristallisiert. Es werden 9.74 g (23.45 mmol) von $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_2(\text{CN})_4]$ (**1**) mit einer Ausbeute von 35 % erhalten. EA für $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{F}_2\text{N}_5\text{P}$, gefunden % (berechnet %): C 57.52 (57.81); H 8.15 (8.73); N 16.77 (16.86). $^1\text{H-NMR}$ (298 K, CD_3CN , 300.13 MHz) $\delta = 3.06$ (t, 2H, NCH_2); 1.59 (m, 2H, NCH_2CH_2); 1.34 (sex, 2H, CH_3CH_2); 0.96 (t, 3H, CH_3). $^{19}\text{F-NMR}$ (298 K, CD_3CN , 282.40 MHz) $\delta = -6.1$ (d, 2F, [*cis*- $\text{PF}_2(\text{CN})_4$]). $^{31}\text{P-NMR}$ (298 K, CD_3CN , 121.50 MHz) $\delta = 268.2$ (t, 1P, [*cis*- $\text{PF}_2(\text{CN})_4$]).

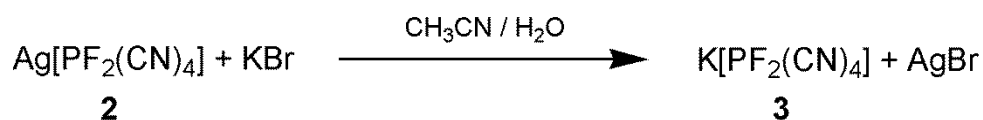
Darstellung von $\text{Ag}[\text{PF}_2(\text{CN})_4]$ (**2**)



19.47 g (46.89 mmol) **1** werden in 230 ml Methanol gelöst. Eine Lösung aus 8 g (47.09 mmol) AgNO_3 in 160 ml dest. H_2O wird langsam hinzugegeben und 30 min gerührt. Der gebildete Niederschlag wird filtriert und mit einer Mischung aus Methanol:Wasser (1:1)

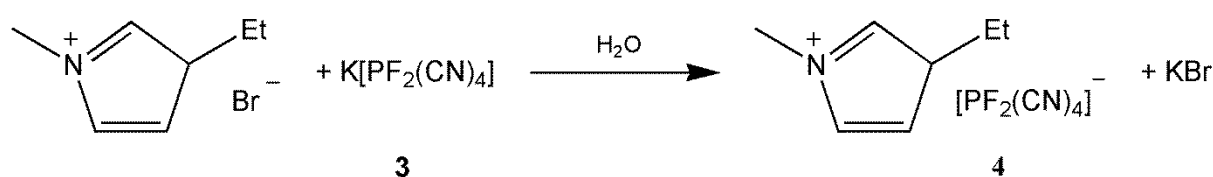
gewaschen. Nach anschließender Trocknung im Vakuum werden 7.64 g (27.29 mmol) $\text{Ag}[\text{PF}_2(\text{CN})_4]$ (**2**) mit einer Ausbeute von 58 % erhalten. ^{19}F -NMR (298 K, CD_3CN , 282.40 MHz) $\delta = -6.1$ (d, 2F, [*cis*- $\text{PF}_2(\text{CN})_4$]). ^{31}P -NMR (298 K, CD_3CN , 121.50 MHz) $\delta = 269.2$ (t, 1P, [*cis*- $\text{PF}_2(\text{CN})_4$]).

Darstellung von $\text{K}[\text{PF}_2(\text{CN})_4]$ (**3**)



7.64 g (27.29 mmol) **2** werden in 200 ml CH_3CN gelöst. Eine Lösung bestehend aus 3.75 g (31.51 mmol) KBr und 15 ml dest. Wasser wird langsam hinzugegeben und für 2 h gerührt. Nach anschließender Filtration wird die Lösung im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Der zurückbleibende Feststoff wird in 100 ml dest. Wasser suspendiert und vom unlöslichen Feststoff abgetrennt. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer auf ca. 20 ml eingengt. Es wird fraktioniert kristallisiert, wodurch 4.19 g (19.75 mmol) $\text{K}[\text{PF}_2(\text{CN})_4]$ (**3**) mit einer Ausbeute von 72 % erhalten werden. Das Produkt wurde nicht weiter analysiert, sondern gleich im nächsten Schritt zu den ionischen Flüssigkeiten umgesetzt.

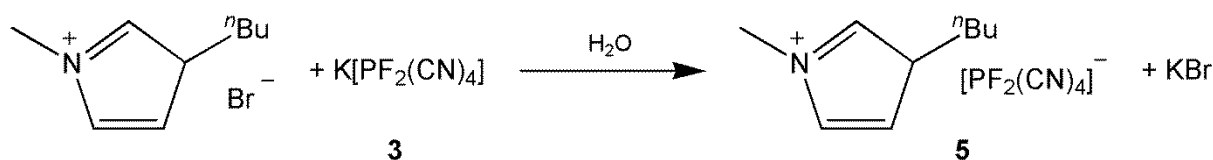
Darstellung von $[\text{EMIm}][\text{PF}_2(\text{CN})_4]$ (**4**)



1.93 g (10.12 mmol) $[\text{EMIm}]\text{Br}$ werden in 20 ml dest. Wasser gelöst und zusammen mit einer Lösung, bestehend aus 2.06 g (9.69 mmol) **3** und 30 ml dest. Wasser für 20 h gerührt. Das sich bildende Zwei-Phasen-System wird drei Mal mit je 20 ml Dichlormethan extrahiert. Es wird mit Na_2SO_4 getrocknet, abfiltriert und das Filtrat im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Es werden 2.33 g (8.19 mmol) $[\text{EMIm}][\text{PF}_2(\text{CN})_4]$ (**4**) mit einer Ausbeute von 85 % erhalten. ^1H -NMR (298 K, CD_3CN , 300.13 MHz) $\delta = 8.37$ (s, 1H, NCHN); 7.36 (m, 1H, EtNCH); 7.31 (m, 1H, MeNCH); 4.16 (quar, 2H, CH_3CH_2); 3.82 (s, 3H, CH_3); 1.46 (t, 3H, CH_3CH_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (297 K, CD_3CN , 75.47 MHz) $\delta = 136.46$ (s, 1C, NCHN);

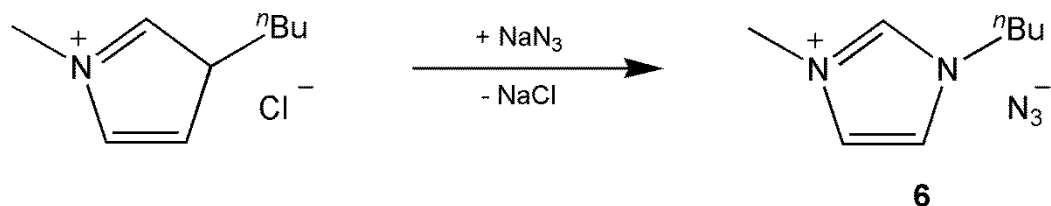
129.66 (dt, 2C, [*cis*-PF₂(CN)₄]); 127.07 (dt, 2C, [*cis*-PF₂(CN)₄]); 124.61 (s, 1C, BuNCH); 122.95 (s, 1C, MeNCH); 45.85 (s, 1C, NCH₂CH₃); 36.80 (s, 1C, NCH₃); 15.43 (s, 1C, NCH₂CH₃). ¹⁹F-NMR (298 K, CD₃CN, 282.40 MHz) δ = -6.12 (d, 2F, [*cis*-PF₂(CN)₄]). ³¹P-NMR (298 K, CD₃CN, 121.50 MHz) δ = -269.13 (t, 1P, [*cis*-PF₂(CN)₄]). IR (25 °C, ATR, 32 scans, cm⁻¹) 541.9 s; 568.9 s; 597.9 m; 621.0 s; 646.1 s; 667.3 vs; 702.0 m; 765.6 s; 777.2 s; 794.6 s; 958.5 w; 1087.7 vw; 1108.9 vw; 1166.8 m; 1336.5 w; 1390.5 vw; 1429.1 w, 1452.2 w; 1469.6 w; 1571.8 w; 1592.9 w; 2194.7 w; 2202.4 w; 2991.2 vw; 3120.4 w; 3157.1 w.

Darstellung von [BMIm][PF₂(CN)₄] (5)



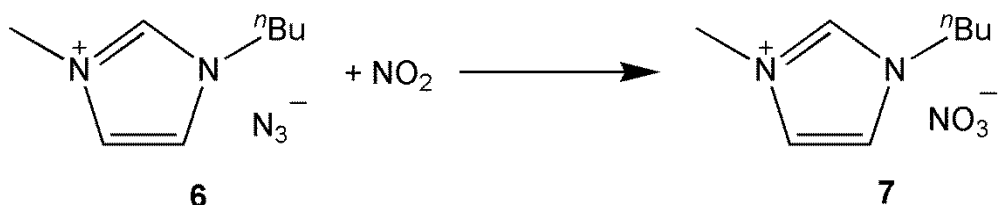
2.20 g (10.06 mmol) [BMIm]Br werden in 20 ml dest. Wasser gelöst und zusammen mit einer Lösung, bestehend aus 2.13 g (10.06 mmol) **3** und 30 ml dest. Wasser für 20 h gerührt. Das sich bildende Zwei-Phasen-System wird drei Mal mit je 20 ml Dichlormethan extrahiert. Es wird mit Na₂SO₄ getrocknet, abfiltriert und das Filtrat im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Es werden 2.74 g [BMIm][PF₂(CN)₄] (**4**) mit einer Ausbeute von 87 % erhalten. ¹H-NMR (298 K, CD₃CN, 300.13 MHz) δ = 8.36 (s, 1H, NCHN); 7.35 (m, 1H, ⁿBuNCH); 7.31 (m, 1H, MeNCH); 4.11 (t, 2H, NCH₂); 3.81 (s, 3H, CH₃); 1.80 (quin, 2H, NCH₂CH₂); 1.32 (sex, 2H, CH₃CH₂); 0.94 (t, 3H, CH₃CH₂). ¹³C{¹H}-NMR (297 K, CD₃CN, 75.47 MHz) δ = 136.85 (s, 1C, NCHN); 129.76 (dt, 2C, [*cis*-PF₂(CN)₄]); 127.17 (dt, 2C, [*cis*-PF₂(CN)₄]); 124.71 (s, 1C, ⁿBuNCH); 123.36 (s, 1C, MeNCH); 50.36 (s, 1C, CH₃); 36.91 (s, 1C, NCH₂); 32.60 (s, 1C, NCH₂CH₂); 20.09 (s, 1C, CH₃CH₂); 13.74 (s, 1C, CH₃CH₂). ¹⁹F-NMR (298 K, CD₃CN, 282.40 MHz) δ = -6.11 (d, 2F, [*cis*-PF₂(CN)₄]). ³¹P-NMR (298 K, CD₃CN, 121.50 MHz) δ = -269.17 (t, 1P, [*cis*-PF₂(CN)₄]). IR (25 °C, ATR, 32 scans, cm⁻¹) 541.9 s; 568.9 s; 621.0 s; 667.3 vs; 765.6 s; 777.2 s; 794.6 s; 1006.7 w; 1108.9 vw; 1164.9 m; 1338.4 w; 1384.7 w; 1429.1 w; 1465.7 w; 1565.9 w; 1591.1 w; 2194.7 w; 2200.5 w; 2877.4 vw; 2939.1 w; 2966.1 w; 3108.8 vw; 3120.4 vw; 3157.1 w.

Darstellung von [BMIm]N₃ (6)



10.90 g (62.40 mmol) [BMIm]Cl werden in 30 ml wasserfreiem Aceton, zusammen mit 4.87 g (74.91 mmol) NaN₃ suspendiert. Die Suspension wird 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum werden 9.94 g (62.04 mmol) [BMIm]N₃ (6) mit einer Ausbeute von 99 % erhalten. Es ist anzumerken, dass NaCl als nicht entfernbare Verunreinigung gelöst vorliegt. Das orangefarbene Öl kristallisiert nach einiger Zeit zu einem wachsartigen Feststoff. **EA** für C₈H₁₅N₅, gefunden % (berechnet %): C 52.21 (53.02); H 7.89 (8.34); N 37.11 (38.64). **¹H-NMR** (297 K, CD₃CN, 300.13 MHz) δ = 9.11 (s, 1H, NCHN); 7.52 (m, 1H, BuNCH); 7.46 (m, 1H, MeNCH); 4.16 (t, 2H, NCH₂); 3.85 (s, 3H, NCH₃); 1.79 (quin, 2H, NCH₂CH₂); 1.29 (sex, 2H, CH₃CH₂); 0.89 (t, 3H, CH₃). **¹³C{¹H}-NMR** (297 K, CD₃CN, 75.47 MHz) δ = 138.03 (s, 1C, NCN); 124.65 (s, 1C, BuNCH); 123.34 (s, 1C, MeNCH); 50.22 (s, 1C, CH₃); 36.70 (s, 1C, NCH₂); 32.68 (s, 1C, NCH₂CH₂); 20.00 (s, 1C, CH₃CH₂); 13.71 (s, 1C, CH₃CH₂). **IR** (25 °C, ATR, 32 scans, cm⁻¹) 3309 m, 3232 w, 3139 w, 3097 m, 3063 m, 2978 m, 2953 m, 2931 m, 2872 m, 2858 m, 2002 vs, 1728 m, 1651 w, 1566 s, 1464 m, 1439 m, 1418 m, 1383 m, 1354 m, 1331 m, 1323 m, 1309 m, 1290 m, 1269 m, 1248 w, 1209 w, 1157 s, 1022 m, 1007 m, 949 m, 943 m, 889 s, 822 s, 744 m, 729 m, 696 w, 662 s, 630 s, 532 w.

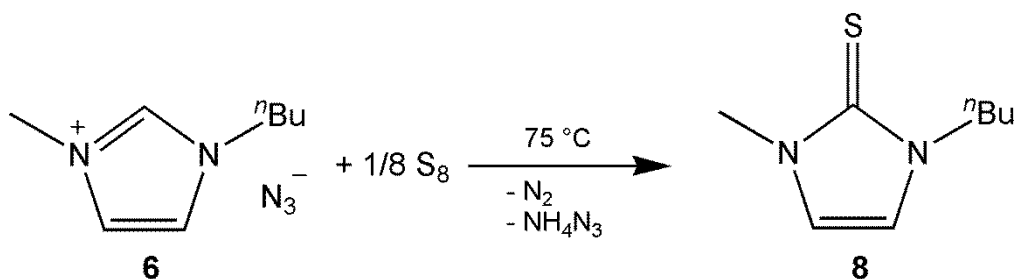
Darstellung von 1-Butyl-3-methylimidazoliumnitrat (7)



0.699 g (3.86 mmol) 6 werden auf 45 °C erwärmt und geschmolzen. NO₂ wird für 10 min durch die Flüssigkeit geleitet. Es werden 0.75 g (3.73 mmol) gelbes [BMIm]NO₃ (7) mit einer

Ausbeute von 97 % erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (298 K, CD_3CN , 300.13 MHz) δ = 9.06 (s, 1H, NCHN); 7.47 (m, 1H, BuNCH); 7.43 (m, 1H, MeNCH); 4.14 (t, 2H, NCH_2); 3.83 (s, 3H, NCH_3); 1.78 (quin, 2H, NCH_2CH_2); 1.27 (sex, 2H, CH_3CH_2); 0.89 (t, 3H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - NMR (297 K, CD_3CN , 75.47 MHz) δ = 136.64 (s, 1C, NCN); 123.31 (s, 1C, BuNCH); 121.98 (s, 1C, MeNCH); 48.86 (s, 1C, CH_3); 35.38 (s, 1C, NCH_2); 31.34 (s, 1C, NCH_2CH_2); 18.66 (s, 1C, CH_3CH_2); 12.38 (s, 1C, CH_3CH_2). $^{14}\text{N-NMR}$ (300 K, CD_3CN , 36.14 MHz) δ = -3.33 (s, 1N, NO_3^-); -197.00 (br, 1N, ^nBuN); -209.26 (br, 1N, MeN). **IR** (25 °C, ATR, 32 scans, cm^{-1}) 541.93 m; 622.93 s; 651.85 m; 696.21 w; 752.14 m; 829.28 m; 948.85 w; 1020.23 w; 1039.43 w; 1089.64 m; 1114.71 m; 1166.78 s; 1213.07 w; 1326.85 vs; 1425.21 w; 1461.85 w; 1571.78 m; 1639.28 vw; 1743.42 w; 2381.77 vw; 2732.77 vw; 2873.56 w; 2935.27 w; 2960.34 w; 3095.34 w; 3145.48 w. **MS (ESI-TOF)** m/z = 61.98925 (NO_3^-); 139.12281 ($[\text{BMIm}]^+$).

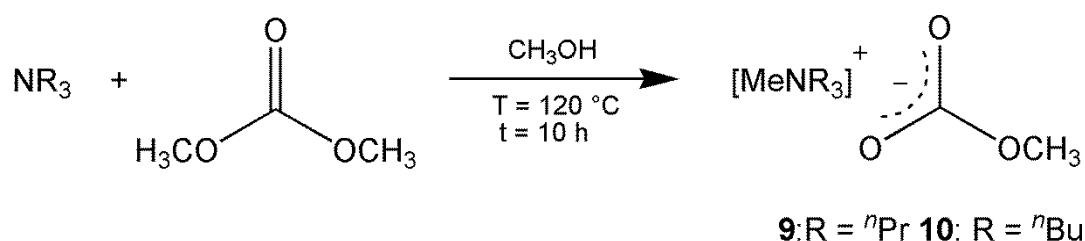
Darstellung von 1-Butyl-3-methylimidazol-2-thion (8)



2.00 g (11.04 mmol; 8 eq.) BMImN_3 werden zusammen mit 0.35 g (1.38 mmol; 1 eq.) S_8 auf 75°C erwärmt. Die Suspension wird gerührt, bis der Schwefel vollständig reagiert ist. Die Lösung wird in Acetonitril aufgenommen und filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Anschließend wird das Rohrprodukt bei 80°C im Vakuum destilliert. Es werden 1.5 g (8.70 mmol) gelbes 1-Butyl-3-methylimidazol-2-thion (8) mit einer Ausbeute von 79 % erhalten. **EA** für $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$, gefunden % (berechnet %): C 56.63 (56.43); H 8.31 (8.29); N 16.43 (16.45); S 19.01 (18.83). $^1\text{H-NMR}$ (298 K, CD_3CN , 300.13 MHz) δ = 6.83 (m, 1H, $^n\text{BuNCH}$); 6.82 (m, 1H, MeNCH); 3.94 (t, 2H, NCH_2); 3.47 (s, 3H, CH_3); 1.66 (quin, 2H, NCH_2CH_2); 1.28 (sex, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 0.89 (t, 3H, CH_3CH_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - NMR (297 K, CD_3CN , 75.47 MHz) δ = 163.25 (s, 1C, NCN); 118.62 (s, 1C, $^n\text{BuNC}$); 117.48 (s, 1C, MeNCH); 47.85 (s, 1C, CH_3); 35.07 (s, 1C, NCH_2); 31.51 (s, 1C, NCH_2CH_2); 20.21 (s, 1C, CH_3CH_2); 13.89 (s, 1C, CH_3CH_2). $^{14}\text{N-NMR}$ (300 K, CD_3CN , 36.14 MHz) δ = -209.2 (br, 1N, ^nBuN); -221.0 (br, 1N, MeN). **MS (EI)** m/z = 170 (M); 155 (M- CH_3); 141 (M-Et); 113

(M-Bu). **MS (CI)** $m/z = 171$ (M+H). **IR** (25 °C, ATR, 32 scans, cm^{-1}) 528.43 s; 576.64 w; 603.64 m; 673.07 s; 709.71 s; 756.00 m; 808.07 w; 823.50 w; 881.35 w; 906.42 w; 943.07 w; 970.07 w; 981.64 w; 1012.49 w; 1058.78 w; 1085.78 m; 1114.71 m; 1159.07 s; 1205.35 s; 1232.35 s; 1253.57 m; 1282.49 m; 1332.64 m; 1380.85 s; 1398.21 vs; 1411.71 vs; 1459.92 s; 1567.92 w; 2869.70 m; 2929.49 m; 2956.49 m; 3020.13 vw; 3091.48 w; 3120.41 w; 3157.06 w; 3442.48 vw.

Allgemeine Darstellung von Methyltrialkylammoniummethylcarbonaten

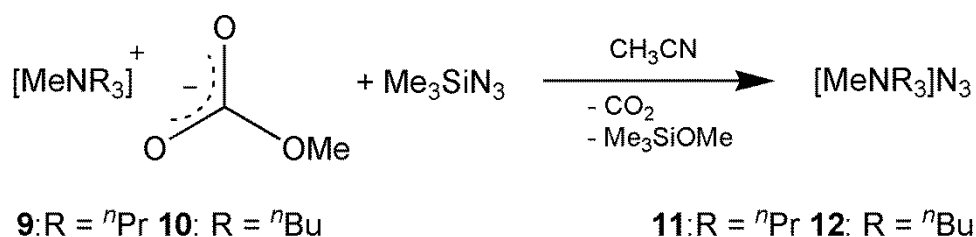


1 eq. NR_3 (R = ⁿPr, ⁿBu) wird zusammen mit 2 eq. Dimethylcarbonat in Methanol gelöst und in einen Tefloneinsatz eines Stahlautoklaven gegeben. Dieser wird für 10 h auf 120 °C erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt.

(9) Es wird Methyltripropylammoniumcarbonat [ⁿPr₃NMe][OCOOMe] mit einer Ausbeute von 59 % erhalten. **EA** für C₁₂H₂₇NO₃, gefunden % (berechnet %): C 59.96 (61.77); H 12.79 (11.66); N 6.08 (6.00). **¹H-NMR** (298 K, CD₃CN, 300.13 MHz) $\delta = 3.28$ (s, 3H, OCH₃); 3.17 (m, 6H, NCH₂); 2.96 (s, 3H, NCH₃); 1.67 (sex, 6H, NCH₂CH₂); 0.91 (t, 9H, CH₃CH₂). **¹³C{¹H}-NMR** (297 K, CD₃CN, 75.47 MHz) $\delta = 157.74$ (s, 1C, CH₃OCOO⁻); 63.71 (t, 3C, NCH₂); 51.81 (s, 1C, CH₃OCOO⁻); 48.79 (t, 1C, NCH₃); 16.37 (s, 3C, NCH₂CH₂); 10.87 (s, 3C, CH₃CH₂).

(10) Es werden 4.37 g (15.87 mmol) Tributylmethylammoniumcarbonat [ⁿBu₃NMe][OCOOMe] mit einer Ausbeute von 79 % erhalten, welches jedoch noch mit Tributylamin verunreinigt ist. **EA** für C₁₅H₃₃NO₃, gefunden % (berechnet %): C 61.17 (65.41); H 12.68 (12.08); N 4.85 (5.09). **¹H-NMR** (298 K, CD₃CN, 300.13 MHz) $\delta = 3.29$ (s, 3H, OCH₃); 3.20 (m, 6H, NCH₂); 2.96 (s, 3H, NCH₃); 1.62 (quin, 6H, NCH₂CH₂); 1.32 (sex, 6H, CH₃CH₂); 0.94 (t, 9H, CH₃CH₂). **¹³C{¹H}-NMR** (297 K, CD₃CN, 75.47 MHz) $\delta = 157.89$ (s, 1C, CH₃OCOO⁻); 62.10 (t, 3C, NCH₂); 51.87 (s, 1C, CH₃OCOO⁻); 48.81 (t, 1C, NCH₃); 24.74 (s, 3C, NCH₂CH₂CH₂); 20.37 (s, 3C, NCH₂CH₂); 13.87 (s, 3C, CH₃CH₂).

Allgemeine Darstellung von Methyltrialkylammoniumaziden



1 eq. $[\text{MeNR}_3][\text{OCOOMe}]$ wird in Acetonitril gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden 1.4 eq. Me_3SiN_3 langsam hinzugegeben und die Lösung für 30 min bei 0 °C gerührt. Die Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und erneut für 1 h gerührt. Das Lösungsmittel und der Silylether werden im Vakuum entfernt.

(11) $[\text{}^n\text{Pr}_3\text{NMe}]\text{N}_3$ wird mit Diethylether gewaschen und anschließend aus einem Gemisch aus Acetonitril und Diethylether bei -20 °C umkristallisiert. Das Ammoniumazid kristallisiert als Acetonitril-Solvat in Form von farblosen Kristallen, die bei Raumtemperatur schmelzen. Die Ausbeute beträgt 46 %. EA für $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_4 \cdot 1/6 \text{ CH}_3\text{CN}$, gefunden % (berechnet %): C 59.29 (59.86); H 10.72 (11.83); N 27.31 (28.16) $^1\text{H-NMR}$ (298 K, CD_3CN , 300.13 MHz) $\delta = 3.15$ (m, 6H, NCH_2); 2.94 (s, 3H, NCH_3); 1.70 (sex, 6H, NCH_2CH_2); 0.94 (t, 9H, CH_3CH_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (297 K, CD_3CN , 75.47 MHz) $\delta = 63.93$ (t, 3C, NCH_2); 48.87 (t, 1C, NCH_3); 16.37 (s, 3C, NCH_2CH_2); 10.87 (s, 3C, CH_3CH_2). $^{14}\text{N-NMR}$ (300 K, CD_3CN , 36.14 MHz) $\delta = -130.09$ (s, 1N, NNN^-); -277.34 (s, 2N, NNN^-); -319.77 (s, 1N, $^n\text{Pr}_3\text{NMe}^+$). IR (25 °C, ATR, 32 scans, cm^{-1}) 630.64 w; 754.07 m; 864.00 w; 877.50 w; 887.14 w; 892.92 w; 956.57 m; 1000.92 w; 1037.57 w; 1106.99 vw; 1182.21 vw; 1209.21 w; 1332.64 w; 1378.92 w; 1457.99 m; 1475.35 m; 1992.20 vs; 2879.34 w; 2941.06 w; 2968.06 m; 3214.91 vw; 3286.27 w.

(12) $[\text{}^n\text{Bu}_3\text{NMe}]\text{N}_3$ wird drei Mal mit Diethylether gewaschen und als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 57 % erhalten, der stark hygroskopisch ist. EA für $\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{N}_4$, gefunden % (berechnet %): C 63.58 (64.41) H 11.44 (12.47) N 22.39 (23.11) $^1\text{H-NMR}$ (298 K, CD_3CN , 300.13 MHz) $\delta = 3.18$ (m, 6H, NCH_2); 2.93 (s, 3H, NCH_3); 1.64 (quin, 6H, NCH_2CH_2); 1.34 (sex, 6H, CH_3CH_2); 0.96 (t, 9H, CH_3CH_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (297 K, CD_3CN , 75.47 MHz) $\delta = 62.31$ (t, 3C, NCH_2); 48.87 (t, 1C, NCH_3); 24.72 (s, 3C, NCH_2CH_2); 20.39 (s, 3C, CH_3CH_2); 13.85 (s, 3C, CH_3CH_2). $^{14}\text{N-NMR}$ (300 K, CD_3CN , 36.14 MHz) $\delta = -130.05$ (s, 1N, NNN^-); -277.26 (s, 2N, NNN^-); -320.62 (s, 1N, $^n\text{Bu}_3\text{NMe}^+$). IR (25 °C, ATR, 32 scans, cm^{-1}) 543.85 w; 555.43 w; 628.71 w; 738.64 m; 796.50 w; 889.07 m; 912.21 w; 1022.14 w; 1062.64 w; 1105.07 w; 1172.57 w; 1195.71 w; 1380.85 w; 1463.78 m; 1639.28 vw; 1992.20 vs; 2115.63 w; 2873.56 m; 2935.27 m; 2960.34 m; 3216.84 vw. Raman (297 K, 473 nm, cm^{-1}) 311.05

vw; 875.68 w; 898.27 w; 1028.13 w; 1056.36 w; 1099.65 w; 1126.00 w; 1237.05 w; 1310.45
s; 1445.96 m; 1479.84 m; 2872.61 vs; 2917.78 vs; 2934.72 vs; 2959.19 s.

5.4 Daten zu den Röntgenstrukturanalysen

Tabelle 2. Daten zur Röntgenkristallstrukturanalyse von **11**.

11	
Chem. Formel	$C_{10}H_{24}N_4 \cdot 0.167 (C_2H_3N)$
M [g mol ⁻¹]	207.17
Farbe	farblos
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a [Å]	21.2582(10)
b [Å]	19.1468(10)
c [Å]	19.8515(9)
α [°]	90.00
β [°]	104.760(2)
γ [°]	90.00
V [Å ³]	7813.5(7)
Z	24
$\rho_{\text{calc.}}$ [g cm ⁻³]	1.057
μ [mm ⁻¹]	0.07
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073
T [K]	123
Gesammelte Reflexe	283506
Unabhängige Reflexe	18858
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	11484
$R_{\text{int.}}$	0.155
$F(000)$	2776
R_1 (R [$F^2 > 2\sigma(F^2)$])	0.05
w R_2 (F^2)	0.135
GooF	1.010
Parameter	1026

5.5 Ausgewählte Atomabstände und Winkel der Verbindungen

Schema 1. Nummerierungsschema von **11** für die bevorzugte Lage im Kation A 56.5 %, B 43.5 und die bevorzugte Lage im Anion A 77 %, B 23 %.

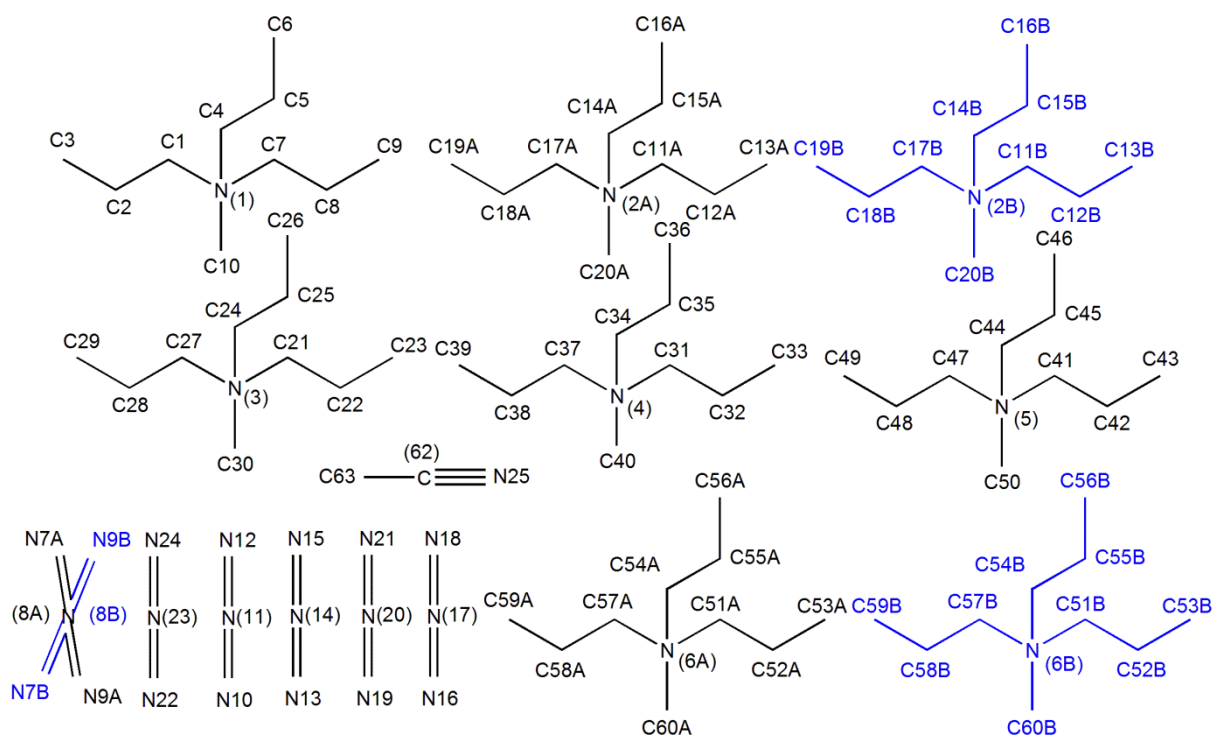


Tabelle 3. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung **11**.

N1—C10	1.5014(2)	C2—C1—N1	115.27(1)
N1—C1	1.5179(2)	C1—C2—C3	109.71(1)
C1—C2	1.514(2)	C14B—N2B—C11B	117.1(7)
C2—C3	1.524(2)	C14B—N2B—C20B	105.7(6)
N2B—C14B	1.481(6)	C11B—N2B—C20B	108.8(7)
N2B—C20B	1.520(6)	C14B—N2B—C17B	113.2(5)
C11B—C12B	1.500(6)	C11B—N2B—C17B	104.8(5)
C12B—C13B	1.535(7)	C20B—N2B—C17B	106.8(6)
N7A—N8A	1.188(9)	C12B—C11B—N2B	120.2(7)
N8A—N9A	1.171(9)	C14B—N2B—C11B	117.1(7)
N7B—N8B	1.189(1)	C11B—C12B—C13B	106.4(7)
N8B—N9B	1.174(1)	N9A—N8A—N7A	175.9(1)
N10—N11	1.175(2)	N9B—N8B—N7B	171.0(5)
N11—N12	1.175(2)	N10—N11—N12	179.4(2)
C10—N1—C7	108.89(1)	N13—N14—N15	178.85(2)
C10—N1—C1	107.88(1)	N18—N17—N16	178.41(2)
C7—N1—C1	112.00(1)	N19—N20—N21	179.2(2)
C10—N1—C4	109.55(1)	N22—N23—N24	177.8(2)
C7—N1—C4	106.31(1)	N25—C62—C63	179.6(2)
C1—N1—C4	112.21(1)		

6 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.	Synthese der Alkylammonium-tetrachloridodicyanidophosphate mit R = Ethyl, "Propyl.	2
Abbildung 2.	(I) Synthese der Chloridocyanidophosphate $[\text{PCl}_{6-x}(\text{CN})_x]^-$ ($x = 1 - 3$), $x = 4$ nur Nebenprodukt in geringer Konzentration, Isomerenverhältnis <i>fac/mer</i> 1:10. (II) Synthese des $[\text{PCl}_3(\text{CN})_3]^-$ -Anions durch Oxidation von $\text{P}(\text{CN})_3$ mit Chlorgas, Isomerenverhältnis <i>fac/mer</i> 3:1.	2
Abbildung 3.	(I, II & III) Synthesen der Tetraethylammonium-cyanidofluoridophosphate. <i>Cis/trans-</i> bzw. <i>fac/mer-</i> Isomere bei Reaktionen (II) und (III) beobachtet. .	3
Abbildung 4.	Beispiel an verwendeten organischen Kationen mit delokalisierte oder abgeschirmte positive Ladung und schwach koordinierende Anionen am Beispiel des $[\text{NTf}_2]^-$ und $[\text{BF}_4]^-$. Reste $\text{R}_1 - \text{R}_4$ verschiedene organische Gruppen wie Alkyl- oder Arylreste.	4
Abbildung 5.	Synthese der ionischen Flüssigkeit Hydraziniumazid ausgehend von Hydrazinhydrat und Stickstoffwasserstoffsäure.	5
Abbildung 6.	Synthese der methylysubstituierten Hydraziniumazide ($\text{R}_1 - \text{R}_4 = \text{H}, \text{Me}$).	6
Abbildung 7.	Azidfunktionalisierte RTILs, die einen Schmelzpunkt von 10 °C (links) und 20 °C (rechts) besitzen. ^[22]	6
Abbildung 8.	$\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ -Reaktionen in verschiedenen ILs ($[\text{BMIm}]\text{Y}$, $\text{Y} = [\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{NTf}_2]^-$), mit der Abgangsgruppe $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$	7
Abbildung 9.	Oxidative Veresterung von substituierten Benzaldehyden mit Alkoholen in Gegenwart von $[\text{BMIm}]\text{N}_3$ als Katalysator.....	7
Abbildung 10.	Synthese von 1,2,3-Triazolen von Anilinderivaten durch Verwendung von $[\text{BMIm}]\text{N}_3$ als Azidquelle.	8
Abbildung 11.	Mechanismus der Ringöffnungsreaktionen eines Epoxids und Synthese von 1,2-Azidalkoholen durch protische, azidhaltige ILs.	8
Abbildung 12.	Synthese der Verbindung 1.	10
Abbildung 13.	Kationen-Metathesereaktion zur Bildung von Verbindung 4 und 5.	10
Abbildung 14.	^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung bestehend aus $[\text{EMIm}][\text{PF}_6]$ (●) und $[\text{EMIm}][\text{PF}_5(\text{N}_3)]$ (■) in d_3 -Acetonitril.	11
Abbildung 15.	$[3+2]$ -Cycloaddition von N_3^- -Anionen mit CS_2 unter Bildung eines heterocyclischen Anions.	12

Abbildung 16.	Vermutete Aktivierung von N_3^- durch Koordination mit GaCl_3 als Lewis-Säure und anschließender [3+2]-Cycloaddition.....	13
Abbildung 17.	^{14}N -NMR-Spektrum von 7. Ein vollständiger Umsatz des Azids zum Nitrat, erkennbar durch fehlende Signale des N_3^- -Anions bei $\delta = -130$ ppm (mittelständiges Stickstoffatom) und $\delta = -276$ ppm (zwei terminale Stickstoffatome). (●) Signale der Ring-Stickstoffatome des $[\text{BMIm}]^+$ bei $\delta = -197$ ppm und -209 ppm. (▲) Signal des Nitrat-Stickstoffatom bei $\delta = -3$ ppm. Das Signal (■) bei $\delta = -135$ ppm wird dem Lösungsmittel CD_3CN zugeordnet.....	15
Abbildung 18.	IR-Spektren der Verbindungen 6 (rot) und 7 (blau).	15
Abbildung 19.	Disproportionierungsreaktion von NO_2 und HNO_2 , die zur Bildung von Salpetersäure führt.	16
Abbildung 20.	Nitratbildung durch Oxidation von N_3^- mit N_2O_4 . ^[20]	16
Abbildung 21.	Reaktion von Tetramethylammoniumazid mit SO_2 unter Bildung von $[(\text{SO}_2)_x\text{N}_3]^-$ -Anionen ($x = 1 - 2$) nach A. Kornath <i>et al.</i> ^[40] und O. Christe <i>et al.</i> ^[41]	17
Abbildung 22.	^{14}N -Tieftemperatur-NMR einer Lösung bestehend aus $[\text{BMIm}]\text{N}_3$, SO_2 und d_3 -Acetonitril. Spektren von unten nach oben: -50 °C, -15 °C, 27 °C und 27 °C nach zwei Wochen Lagerung bei Raumtemperatur.....	18
Abbildung 23.	Lewis-Baseinduzierte Carbenbildung und Folgereaktion mit Schwefel zum Thion.	19
Abbildung 24.	^{13}C -NMR-Spektrum des Thions (blau) und des $[\text{BMIm}]\text{N}_3$ (rot).....	20
Abbildung 25.	Synthese der Verbindungen 9 und 10 durch Reaktion im Stahlautoklaven folgt im Sinne einer $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion.....	21
Abbildung 26.	^{13}C -NMR-Spektrum der drei Ansätze zur Synthese von 9. Blau 150 °C, 16 h; grün 120 °C, 10 h; rot 110 °C, 68 h.	22
Abbildung 27.	Synthese der Verbindungen 11 und 12.	23
Abbildung 28.	ORTEP-Darstellung eines Ausschnitts der Verbindung 11. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K.	23
Abbildung 29.	IR- (rot) und Raman-Spektrum (blau) der Verbindung 12.	24

7. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1. Eingesetzte Chemikalien, deren Herkunft und Reinigung.	26
Tabelle 2. Daten zur Röntgenkristallstrukturanalyse von 11.	37
Tabelle 3. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Verbindung 11.	38

8 Literaturverzeichnis

- [1] H. W. Roesky, *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1967**, 6, 363.
- [2] K. B. Dillon, A. W. G. Platt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 53, 1199–1204.
- [3] P. J. Chevrier, S. Brownstein, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1980**, 42, 1397–1405.
- [4] K. B. Dillon, A. W. G. Platt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 780, 1089–1090.
- [5] The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., *EP2410601A1*, **2010**.
- [6] K. Sievert, A. Schulz, J. Harloff, A. Stoffers, S. Ellinger, L. Ott, R. Christiaan, P. Franke, C. Täschler, C. Zur Täschler, *WO2014167034A2*, **2014**.
- [7] K. Sievert, A. Schulz, J. Harloff, S. Ellinger, *WO2015067404A1*, **2015**.
- [8] H. Arimura, M. Yamada, S. Yamaguchi, K. Yamauchi, S. Nishioka, *US20150331347*, **2015**.
- [9] K. Bläsing, S. Ellinger, J. Harloff, A. Schulz, K. Sievert, C. Täschler, A. Villinger, C. zur Täschler, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 4175.
- [10] K. Sievert, *Dissertation: Synthese und Charakterisierung von Cyanidboraten und -phosphaten*, University of Rostock, **2015**.
- [11] K. B. Dillon, C. J. Drury, T. A. Straw, *Polyhedron* **1994**, 13, 2605.
- [12] R. M. K. Deng, K. B. Dillon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1843.
- [13] R. Ali, K. B. Dillon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 2077.
- [14] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [15] P. Walden, *Bull. Acad. Sci.* **1914**, 8, 405.
- [16] T. Curtius, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1891**, 24, 3341.

- [17] E. W. Schmidt, *Hydrazine and Its Derivatives: Preparation, Properties, Applications*, Willey-VCH, New York, **2001**.
- [18] A. Hammerl, G. Holl, K. Hubler, M. Kaiser, T. M. Klapötke, P. Mayer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 755.
- [19] S. Schneider, T. Hawkins, M. Rosander, J. Mills, A. Brand, L. Hudgens, G. Warmoth, A. Vij, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 3617.
- [20] S. Schneider, T. Hawkins, M. Rosander, J. Mills, G. Vaghjiani, S. Chambreau, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 6082.
- [21] Y. H. Joo, H. Gao, Y. Zhang, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 3282.
- [22] R. Fareghi-Alamdari, R. Hatefipour, *Thermochim. Acta* **2015**, 617, 172.
- [23] F. D'Anna, S. Marullo, R. Noto, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 6224.
- [24] H. Valizadeh, M. Ahmadi, *Comptes Rendus Chim.* **2012**, 15, 1077.
- [25] H. Valizadeh, M. Amiri, E. Khalili, *Mol. Divers.* **2012**, 16, 319.
- [26] F. Heidarizadeh, A. Beitsaeed, E. Rezaee-Nezhad, *Comptes Rendus Chim.* **2014**, 17, 450.
- [27] Holleman, Wieberg, *Lehrbuch Der Anorganischen Chemie*, De Gruyter, New York, Berlin, **2007**.
- [28] H. W. Roesky, *Angew. Chemie* **1967**, 79, 651.
- [29] P. Portius, P. W. Fowler, H. Adams, T. Z. Todorova, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 12004.
- [30] K. B. Dillon, A. W. G. Platt, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1984**, 19, 299.
- [31] A. Hinz, *Master Thesis: Reaktionen von Metallsalzen mit ionischen Flüssigkeiten*, **2012**, University of Rostock.
- [32] F. Sommer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1915**, 48, 1833.
- [33] E. Lieber, C. Pillai, J. Ramachandran, R. Hites, *J. Org. Chem.* **1957**, 22, 1750.
- [34] C. a. Perman, W. B. Gleason, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1991**, 47, 1018.
- [35] T. Theophanides, G. C. Turrell, *Spectrochim. Acta, Part A* **1967**, 23, 1927.
- [36] D. Carnaroglio, K. Martina, G. Palmisano, A. Penoni, C. Domini, G. Cravotto, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, 9, 2378.
- [37] S. Goldstein, G. Czapski, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 7735.

- [38] H. P. Latscha, M. Mutz, *Chemie Der Elemente*, Springer, Berlin, **2011**.
- [39] R. J. Shozda, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1919.
- [40] A. Kornath, O. Blecher, R. Ludwig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 183.
- [41] K. O. Christe, J. A. Boatz, M. Gerken, R. Haiges, S. Schneider, T. Schroer, F. S. Tham, A. Vij, V. Vij, R. I. Wagner, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4275.
- [42] G. B. Ansell, D. M. Forkey, D. W. Moore, *J. Chem. Soc. D Chem. Commun.* **1970**, 56b.
- [43] H. Rodríguez, G. Gurau, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *Chem. Commun. (Camb)*. **2011**, *47*, 3222.
- [44] L. H. Finger, B. Scheibe, J. Sundermeyer, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 9568.
- [45] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. A Eur. J.* **2009**, *15*, 12770.
- [46] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5806.
- [47] K. Schwetlick, H. Becker, G. Domschke, E. Fanghänel, M. Fischer, K. Gewalt, R. Mayer, D. Pavel, H. Schmidt, *Organikum-Organisch-chemisches Grundpraktikum*, Johann Ambrosius Barth Verlag, **1996**.
- [48] C. B. Fischer, S. Xu, H Zipse, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5779.
- [49] G. M. Sheldrick, *SHELXS-2013: Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany **2013**.
- [50] G. M. Sheldrick, *SHELXL-2013: Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany **2013**.
- [51] G. M. Sheldrick, *SADABS. Version 2*. University of Göttingen, Germany **2004**.
- [52] E. Boros, M. J. Earl, M. A. Gilea, A. Metlen, A. V. Mudring, F. Rieger, A. J. Robertson, K. R. Seddon, A. A. Tomaszowska, L. Trusov, J. S. Vyle, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 176.