Nukleophile Substitutionen an 2-Haloimidazolium-Salzen

Zur Nukleophilie von 2,3-Dihydroimidazol-2-ylidenen

Dissertation

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

2002

vorgelegt von

Michael Walker

Tag der mündlichen Prüfung:	24. Juni 2002
Dekan:	Prof. Dr. H. Probst
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. N. Kuhn
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. H. A. Mayer

Die vorliegende Arbeit wurde am
Institut für Anorganische Chemie
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen
unter der Anleitung von
Herrn Prof. Dr. Norbert Kuhn
angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer
Herrn Prof. Dr. Norbert Kuhn
danke ich sehr für sein stetes Interesse an dieser Arbeit,
für die hervorragende Betreuung und die guten Arbeitsbedingungen.
In vielen Diskussionen hat mich sein umfangreiches Wissen sehr beeindruckt.

Mein herzlicher Dank gilt:

- Herrn Dipl.-Chem. T. Berends, Herrn Dr. K. Eichele, Herrn M. Steimann und Herrn Dr. M. Ströbele für die Durchführung der Kristallstrukturanalysen,

- Herrn Prof. Dr. H. A. Mayer, Frau H. Dorn, Frau A. Ehmann, Herrn Dr. J. Grimm, Herrn B. Maier und Frau Dipl.-Chem. A. Winter für die Aufnahme von Kernresonanzspektren,

- Herrn H. Bartholomä und Herrn Dr. R. Müller für die Aufnahme von Massenspektren,

- Herrn W. Bock für die Durchführung von Elementaranalysen,

- Frau B. Saller für die Aufnahme von IR-Spektren,

- Frau R. Conrad und Herrn Dr. D. Ebert für alle administrativen Tätigkeiten,

- meinen Kollegen für die gute Zusammenarbeit,

- allen Mitarbeitern des Instituts für Anorganische Chemie, meinen Praktikanten und Freunden, die durch ihre Hilfsbereitschaft zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

1 EINLEITUNG 1

1.1 NUKLEOPHILE SUBSTITUTIONEN 1

1.1.1 Imidazole 1

1.1.2 Imidazolium-Salze 3

1.2 ZUR NUKLEOPHILIE VON 2,3-DIHYDROIMIDAZOL-2-YLIDENEN 5

2 ZIELSETZUNG 8

3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION 9

3.1 NUKLEOPHILE SUBSTITUTIONEN AN 2-HALOIMIDAZOLIUM-SALZEN 9

3.1.1 Reaktion von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-chloroimidazolium-chlorid mit Silbercyanid 9

3.1.2 Reaktion von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-chloroimidazolium-dicyanoargentat mit Kaliumcyanid 10

3.1.3 Reaktion von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-chloroimidazolium-chlorid mit Kaliumcyanid 11

3.1.4 Synthese und Struktur von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-2-sulfonat: Ein Carbenaddukt des Schwefeltrioxids 13

3.1.5 Reaktion von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-2-sulfonat mit der Supersäure HF/SbF_5 und HBF_4 16

3.1.6 Reaktion von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-chloroimidazolium-chlorid mit HBF_4 19

3.1.7 Reaktion von 2-Haloimidazolium-Salzen in wässrigen Lösungen ohne Zusatz von Kaliumcyanid 19

3.1.8 Reaktionen von 2-Haloimidazolium-Salzen mit Natrium- bzw. Silbersulfit 20

3.1.9 Reaktion von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-cyanoimidazolium-dicyanoargentat mit Silbersulfit 21

3.1.10 Reduktion von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-cyanoimidazolium-dicyanoargentat mit Kalium 22

3.1.11 Darstellung von 1,3-Diisopropyl-2,4,5-trimethylimidazolium-Salzen 23

3.1.12 Versuche zur Darstellung von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-cyano-imidazolium-Metall-Komplexen 25

3.1.13 Versuche zur Darstellung von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-imidazolium-2-sulfonat-Metall-Komplexen 26

3.2 ZUR NUKLEOPHILIE VON 2,3-DIHYDROIMIDAZOL-2-YLIDENEN 27

3.2.1 Synthese und Struktur von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-tetrafluoroborat 27

3.2.2 Reaktion von 2,3-Dihydro-1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden mit Benzoylfluorid 30

3.2.3 Reaktion von 2,3-Dihydro-1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden mit Benzoylchlorid und Oxalylchlorid 33

3.2.4 Reaktion von 2,3-Dihydro-1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden mit Ölsäurechlorid und Malonsäurechlorid 38

3.2.5 Synthese und Struktur der 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolio-phosphonsäure 39

4 EXPERIMENTELLER TEIL 46

4.1 ANALYSENMETHODEN 46

4.1.1 Elementaranalysen 46

4.1.2 Bestimmung der Schmelzpunkte 46

4.1.3 Massenspektren 46

4.1.4 NMR-Spektren 47

4.1.5 IR-Spektroskopie 47

4.1.6 Kristallstrukturanaylse 47

4.2 BEMERKUNGEN ZUR ARBEITSTECHNIK 48

4.3 LÖSUNGSMITTEL 48

4.4 AUSGANGSVERBINDUNGEN 48

4.5 VERSUCHSDURCHFÜHRUNGEN 48

4.5.1 Darstellung von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl -2-chloroimidazolium-dicyanoargentat (**23**) 48

4.5.2 Darstellung von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-cyanoimidazolium-dicyanoargentat (**24**) 50

4.5.3 Darstellung von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-cyanoimidazolium-chlorid (**25**) 51

4.5.4 Darstellung von 1-Isopropyl-4,5-dimethyl-1H-imidazol-2-carbonitril (**28**). 53

4.5.5 Darstellung von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-2-sulfonat (**30**) 54

4.5.6 Darstellung von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-tetrafluoroborat (**35**) 55
4.5.7 Darstellung von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-sulfoimidazolium-tetrafluoroborat (**36a**) 56
4.5.8 Darstellung von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-sulfoimidazolium-hexafluoroantimonat (**36b**) 57
4.5.9 Darstellung von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl -2-chloroimidazolium-tetrafluoroborat (**37**) 58
4.5.10 Darstellung von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-on (**39**) 59
4.5.11 Darstellung von 1,3-Diisopropyl-2,4,5-trimethylimidazolium-chlorid (**44**). 59
4.5.12 Darstellung von 1,3-Diisopropyl-2,2,4,5-tetramethylimidazolin (**45**) 61
4.5.13 Darstellung von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-cyanoimidazolium-tetrachloropalladat (**49**) 62
4.5.14 Darstellung von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-ylidenchrom-pentacarbonyl (**51**) 62
4.5.15 Darstellung von [PhC(O)Im]F (**52**)....63
4.5.16 Darstellung von [PhC(O)Im]BF_4 (**53a**)....64
4.5.17 Darstellung von [PhC(O)Im][Ph_3SiF_2] (**53b**) 65
4.5.18 Darstellung von [PhC(O)Im][Ph_3SnF_2] (**53c**) 66
4.5.19 Darstellung von [PhC(O)Im]Cl (**54**) 67
4.5.20 Darstellung von [$Im_2C(O)$]Cl_2 (**56**) 68
4.5.21 Darstellung von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-[9-octadecenoyl]-imidazolium-chlorid (**57**) 69
4.5.22 Darstellung der 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolio-phosphonsäure (**59**) 70
4.5.23 Darstellung von 2-(Dichlorophosphoryl)-1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-chlorid (**61**)....72

5 ZUSAMMENFASSUNG 73

6 LITERATURVERZEICHNIS 76

7 ANHANG....81

7.1 ABKÜRZUNGEN 81

7.2 NUMMERIERUNG DER VERBINDUNGEN 81

7.3 KRISTALLSTRUKTURDATEN 86

7.3.1 Kristallstrukturdaten der Verbindung $C_{13}H_{20}AgClN_4$ (**23**).....86

7.3.2 Kristallstrukturdaten der Verbindung $C_{11}H_{20}O_3S$ (**30**).....89

7.3.3 Kristallstrukturdaten der Verbindung $C_{11}H_{21}BF_4N_2$ (**35**) 93

7.3.4 Kristallstrukturdaten der Verbindung $C_{11}H_{20}F_6N_2O_3SSb$ (**36b**).....96

7.3.5 Kristallstrukturdaten der Verbindung $C_{36}H_{40}F_2N_2OSn$ (**53c**).....100

7.3.6 Kristallstrukturdaten der Verbindung $C_{23}H_{40}\ Cl_2O \bullet 4\ H_2O \bullet 2$ HCl (**56** • 4 $H_2O \bullet 2$ HCl).....106

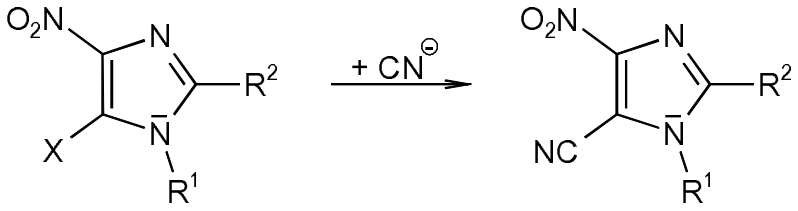
7.3.7 Kristallstrukturdaten der Verbindung $C_{11}H_{21}N_2O_3P \bullet CH_2Cl_2$ (**59** • CH_2Cl_2).....110

1 Einleitung

1.1 Nukleophile Substitutionen

1.1.1 Imidazole

Halogen-Atome am Imidazol-Ring können durch Nukleophile substituiert werden, wenn der Ring durch weitere elektronenziehende Substituenten wie z. B. eine Nitro-Gruppe aktiviert ist.



1 **2**

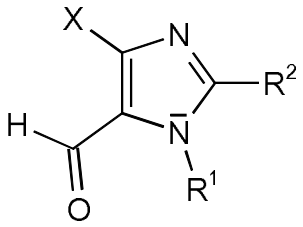
Zum Austausch eines Halogen-Atoms am Imidazol-Ring findet hauptsächlich das Cyanid-Ion Verwendung. So kann aus **1** (X = Cl (**a**), Br (**b**), I (**c**), $R^1 = CH_3$, R^2 = H) durch Umsetzungen mit Kaliumcyanid in Ethanol oder Dimethylformamid das 5-Cyan-1-methyl-4-nitro-imidazol (**2a:** $R^1 = CH_3$, R^2 = H) erhalten werden [1, 2].

Entsprechende Umsetzungen von **1** (**1d**: X = Br, R^1, $R^2 = CH_3$; **1e**: X = Cl, $R^1 = C_2H_5$, $R^2 = C_3H_7$; **1f**: X = Cl, $R^1 = C_4H_9$, $R^2 = CH_3$) mit Kaliumcyanid liefern **2** (**2b**: R^1, $R^2 = CH_3$; **2c**: $R^1 = C_2H_5$, $R^2 = C_3H_7$; **2d**: $R^1 = C_4H_9$, $R^2 = CH_3$) [3, 4].

Bei Halogen-nitro-imidazolen spielen Art und Stellung des Halogen-Atoms sowie die Stellung der Nitro-Gruppe am Ring für die Austausch-Reaktion mit Hetero-Nukleophilen eine untergeordnete Rolle. Für die Reaktivität der verschiedenen Ring-Positionen gilt folgende Reihenfolge: 2 > 5 > 4.

Außerdem können sowohl 1-substituierte, als auch 1-unsubstituierte Halogen-nitro-imidazole eingesetzt werden. Als Hetero-Nukleophile kommen z. B. Halogenwasserstoff, Alkanolate, Phenolate, Thiolate, Natriumsulfit, Ammoniak oder Amine in Frage. Durch Kochen von Halogen-nitro-imidazolen in wässrigen Halogenwasserstoff-Lösungen ist ein Halogen-Halogen-Austausch möglich [5-7]. Mit Natriumsulfit erhält man Nitro-sulfo-imidazole [8, 9].

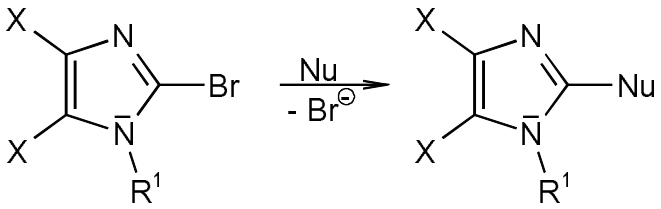
Neben der nukleophilen Substitution des Halogen-Atoms in Halogen-nitro-imidazolen sind auch einige Beispiele für den Halogen-Austausch an Imidazolen mit anderen elektronenziehenden Gruppen bekannt.



3

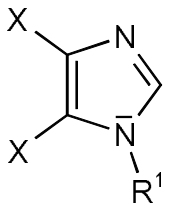
So wird aus **3** (**3a:** X = Br, R^1 = CH_2-C_6H_6, R^2 = C_6H_6) und Natriumazid das 4-Azido-1-benzyl-5-formyl-2-phenyl-imidazol (**3b**: X = N_3, R^1 = CH_2-C_6H_6, R^2 = C_6H_6) erhalten [10].

1-Substituierte 2,4,5-Tribrom-imidazole **4** (X = Br) lassen sich mit Nukleophilen (Nu = RS^-, RO^-) in 2-Position zu den entsprechenden 2-Alkylthio- bzw. 2-Alkoxy-4,5-dibrom-imidazol-Verbindungen **5** (X = Br, Nu = RS^- (**a**), RO^- (**b**) [11, 12]) substituieren.



4 **5**

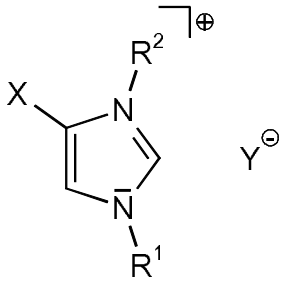
Analog gelingt aus **4** (X = CN, R^1 = CH_3) durch Umsetzung mit Nukleophilen (Nu = Amine) und Kaliumcarbonat in Dimethylformamid die Herstellung der entsprechenden 2-Amino-4,5-dicyan-1-methyl-imidazole **5** (X = CN, R^1 = CH_3, Nu = butylamino (**a**), morpholino (**b**), imidazolo (**c**) [13]).



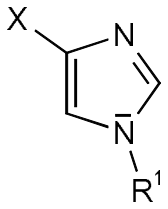
6

4,5-Dibrom-1-methyl-imidazol (**6a**: X = Br, R^1 = CH_3) reagiert mit zwei Äquivalenten Kupfercyanid in Dimethylformamid zu 4,5-Dicyan-1-methyl-imidazol (**6b**: X = CN, R^1 = CH_3 [14]).

1.1.2 Imidazolium-Salze

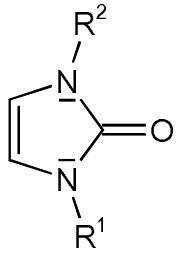


7



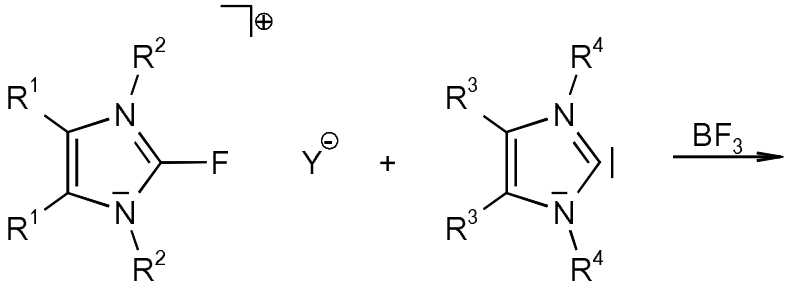
8

4-Chlor-1,3-dimethyl-imidazolium-(4-methyl-benzolsufonat) (**7a**: R^1, R^2 = CH_3, X = Cl, Y = $C_7H_7SO_3$) und Natriummethanthiolat reagieren in Dimethylformamid zu 1,3-Dimethyl-4-methylthio-imidazolium-chlorid (**7b**: R^1, R^2 = CH_3, X = H_3CS, Y = Cl [15]). Die anschließende Abspaltung von Methylchlorid aus **7b** in Pyridin bei 200 °C führt in schlechten Ausbeuten zu **8** (R^1 = CH_3, X = H_3CS [15]).

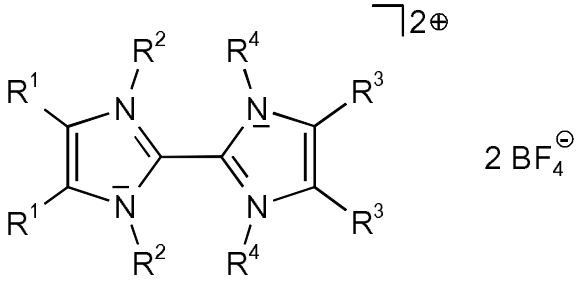


9

Analog werden 2-Chlor-imidazolium-Salze durch Natriumhydroxid-Lösungen zu 1,3-disubstituierten 2-Oxo-2,3-dihydro-imidazolen **9** hydrolysiert [16].



10 **11**

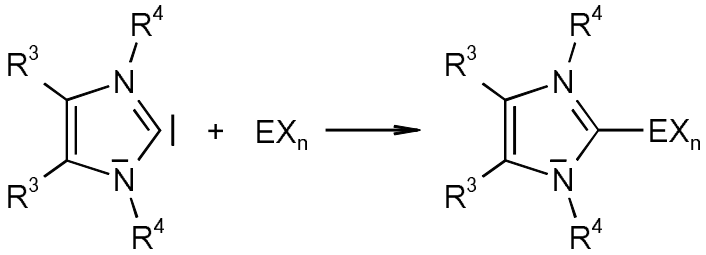


12

Neue Arbeiten zeigen, dass **10** (**10a**: $R^1 = CH_3$, $R^2 = C_2H_5$, $Y = BF_4$; **10b**: $R^1 = CH_3$, R^2 = i-Pr, $Y = BF_4$) mit 1,3-Dialkyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (**11a**: $R^3 = CH_3$, $R^4 = C_2H_5$; **11b**: $R^3 = CH_3$, R^4 = i-Pr) zu den luftstabilen Verbindungen **12** reagieren [17].

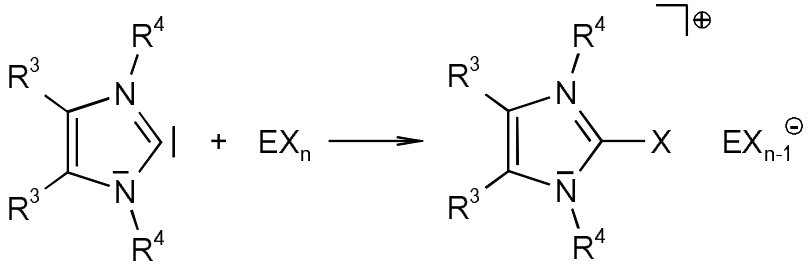
1.2 Zur Nukleophilie von 2,3-Dihydroimidazol-2-ylidenen

Imidazol-2-ylidene **11** haben seit ihrer Isolierung durch Arduengo et al. als Reaktionspartner in der anorganischen Chemie ungewöhnliche Beachtung gefunden [18, 19]. Als starke Nukleophile reagieren sie mit polaren Verbindungen der Hauptgruppenelemente.



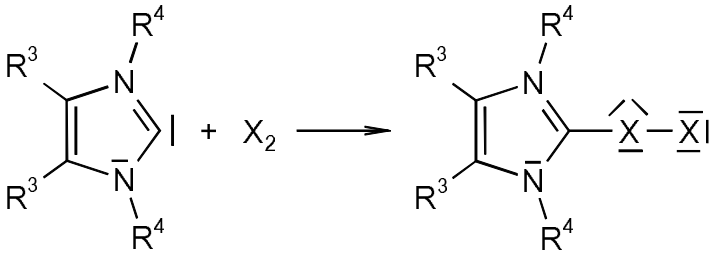
11 **13**

Dabei kann in Bezug auf das Zentralelement E sowohl Koordination (**13**: EX_n = BH_3 [20], AlH_3 [21], $SiCl_4$ [22], GeI_2 [23], $SnCl_2$ [22], $SnCl_4$ [22], SCl_2 [24], SeI_2 [25], $SOCl_2$ [24]) als auch Reduktion (**14**: EX_n = SF_4, SO_2F_2, SO_2FCl [24], SO_2Cl_2 [26]) beobachtet werden.



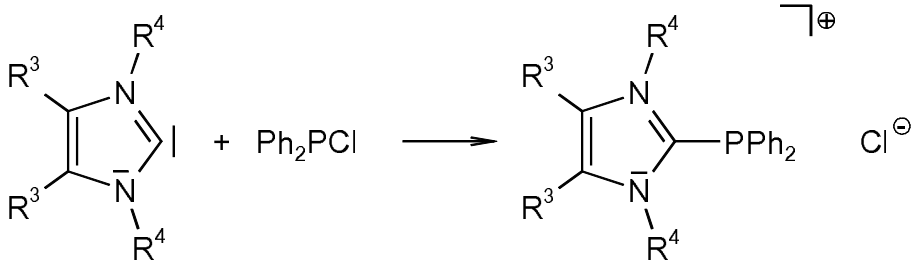
11 **14**

Mit Halogenen bilden sich Charge-Transfer-Addukte (**15**: X = Cl [27-29], Br [30], I [31]).



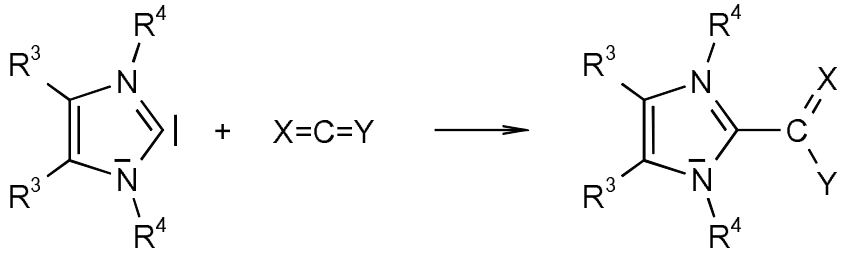
11 **15**

Reaktionen von **11** mit $PSCl_3$ ergeben in glatter Reaktion die Entschwefelung der Phosphorkomponente [32]. Ph_2PCl reagiert mit **11** unter Bildung von **16** [33].



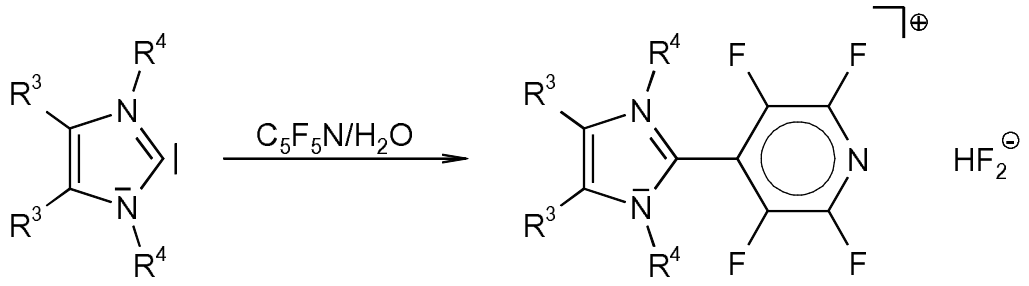
11 **16**

Der nukleophile Angriff von **11** auf Heterokumulene des Typs X=C=Y führt zur Bildung stabiler Betaine (**17a**: X, Y = O [34], S [35], NR [36]; **17b**: X = O, Y = S [37]; **17c**: X = S, Y = NR [38]).



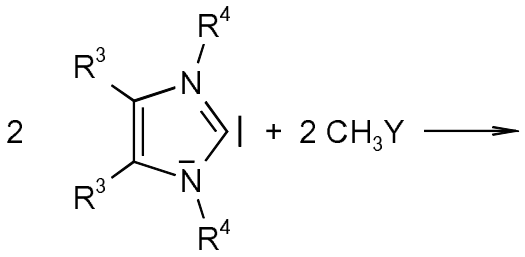
11 **17**

Mit Tetrafluorpyridin reagiert **11** zu **18** ($R^3 = CH_3$, $R^4 = CH_3$, i-Pr) [39].

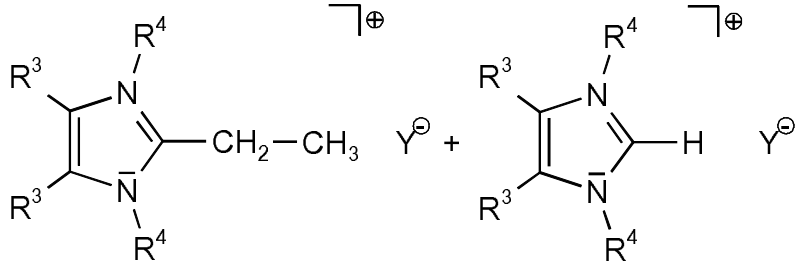


11 **18**

Umsetzungen von **11** mit Methyliodid (**19:** Y = I) führen zu der 2-Ethyl-imidazolium-Verbindung (**20a:** $R^3 = CH_3$; $R^4 = CH_3$; Y = I; **20b:** $R^3 = CH_3$; R^4 = i-Pr; Y = I) und dem Imidazolium-Salz (**21a:** $R^3 = CH_3$; $R^4 = CH_3$; Y = I; **21b:** $R^3 = CH_3$; R^4 = i-Pr; Y = I) [40].



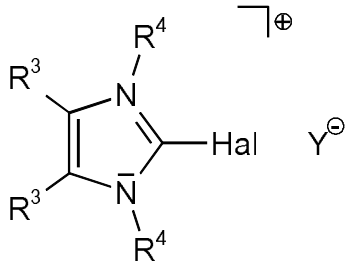
11 **19**



20 **21**

2 Zielsetzung

Ein elegantes Konzept zur Aktivierung des Imidazol-Rings für nukleophile Substitutionsreaktionen besteht in der Herstellung von quartären Imidazolium-Salzen. In dieser Arbeit soll der nukleophile Angriff verschiedener Substrate an 2-Haloimidazolium-Salzen (**22**) untersucht werden.



22

2-Haloimidazolium-Salze (**22**) sind durch Umsetzungen von **11a,b** mit Sulfurylfluorid (**22a**: $R^3 = CH_3$; $R^4 = CH_3$; Hal = F; Y = SO_2F; **22b**: $R^3 = CH_3$; R^4 = i-Pr; Hal = F; Y = SO_2F [24]), Sulfurylchlorid (**22c:** $R^3 = CH_3$; $R^4 = CH_3$; Hal = Cl; Y = SO_2Cl; **22d**: $R^3 = CH_3$; R^4 = i-Pr; Hal = Cl; Y = SO_2Cl [26]), Perchlorethan (**22e**: $R^3 = CH_3$; $R^4 = CH_3$; Hal = Y = Cl; **22f**: $R^3 = CH_3$; R^4 = i-Pr; Hal = Y = Cl [27, 29]) und Iod (**22g**: $R^3 = CH_3$; $R^4 = CH_3$; Hal = Y = I; **22h**: $R^3 = CH_3$; R^4 = i-Pr; Hal = Y = I [31]) leicht zugänglich.

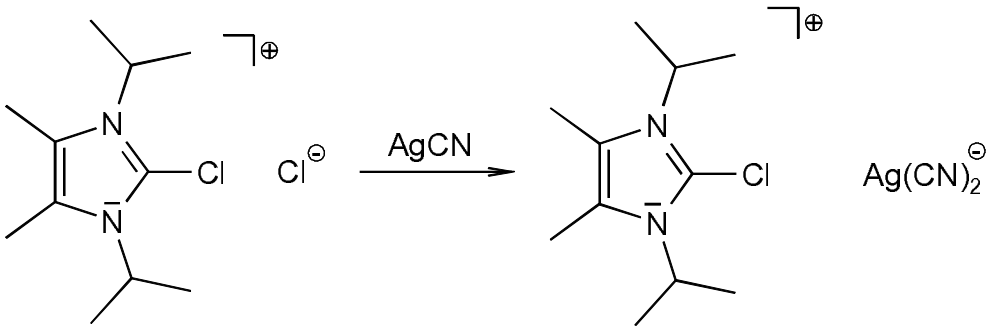
In Ergänzung zu den Arbeiten zum nukleophilen Angriff von 2,3-Dihydro-1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (**11b**) auf Kohlenstoff-Zentren [34-38] sollen in dieser Arbeit Umsetzungen von **11b** mit HBF_4-Diethyletherat, Acylierungen und nukleophile Substitutionen an Phosphor-Zentren genauer untersucht werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Nukleophile Substitutionen an 2-Haloimidazolium-Salzen

3.1.1 Reaktion von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-chloroimidazolium-chlorid mit Silbercyanid

Bei der Umsetzung von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-chloroimidazolium-chlorid (**22f**) mit Silbercyanid in Acetonitril kann in sehr guten Ausbeuten das 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-chloroimidazolium-dicyanoargentat (**23**) isoliert werden.



22f **23**

23 kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem und der nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe *Pmn2₁* [41]. Die Kristallstrukturananalyse von **23** (Abb. 1) ergibt für das Dicyanoargentat-Anion angenähert lineare Koordinationsgeometrie. Die Ag-C-Abstände und Winkel [Ag(1)-C(1) 2.023(8), Ag(1)-C(2) 2.083(7) Å; C(1)-Ag(1)-C(2) 177.9(3)°] liegen im Bereich anderer in der Literatur beschriebener und strukturell charakterisierter Dicyanoargentat-Verbindungen [N(1)-C(1)-Ag(1) 179.3(7), N(2)-C(2)-Ag(1) 174.1(7)°] [42-45]. Daß bei der Struktur des Anions in **23** zwei sich geringfügig unterscheidende Ag-C-Abstände auftreten, liegt mit einer Differenz von 0.06 Å im Bereich der Meßungenauigkeit [46].

Die Geometrie des 2-Chloroimidazolium-Fragments in **23** zeigt gegenüber strukturell charakterisierten Salzen dieses Kations keine nennenswerten Abweichungen [Cl(1)-C(3) 1.673(5), N(3)-C(3) 1.331(4) Å; N(3)-C(3)-N(3)#1 110.2(4), N(3)-C(3)-Cl(1) 124.9(2)°] [27, 29].

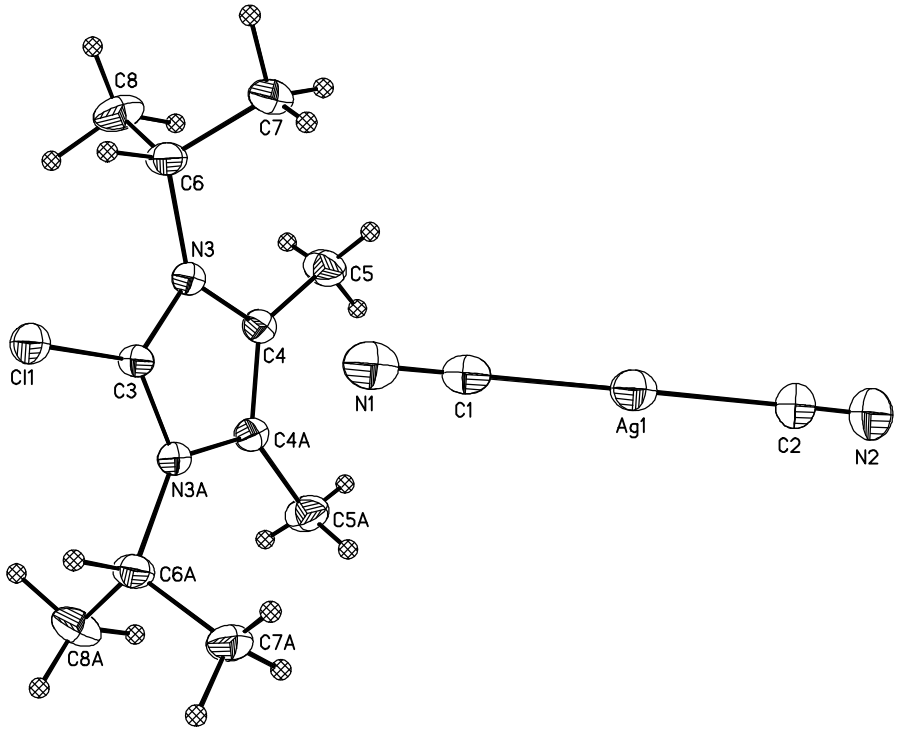
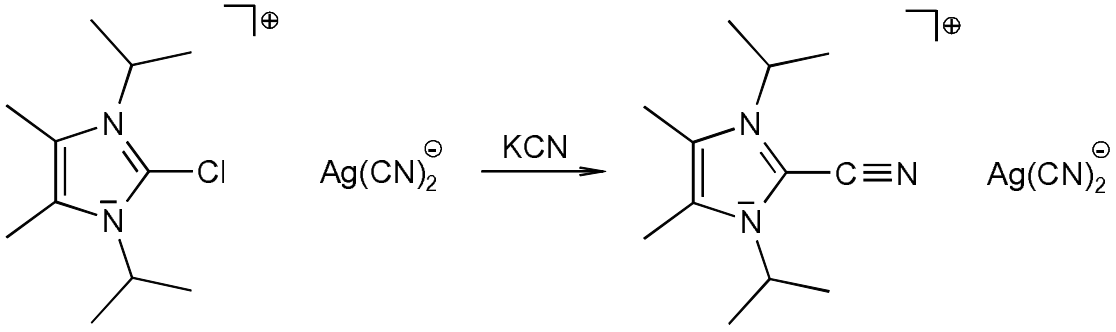


Abb. 1: *Ansicht der Struktur von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-chloroimidazolium-dicyanoargentat (**23**)*

3.1.2 Reaktion von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-chloroimidazolium-dicyanoargentat mit Kaliumcyanid

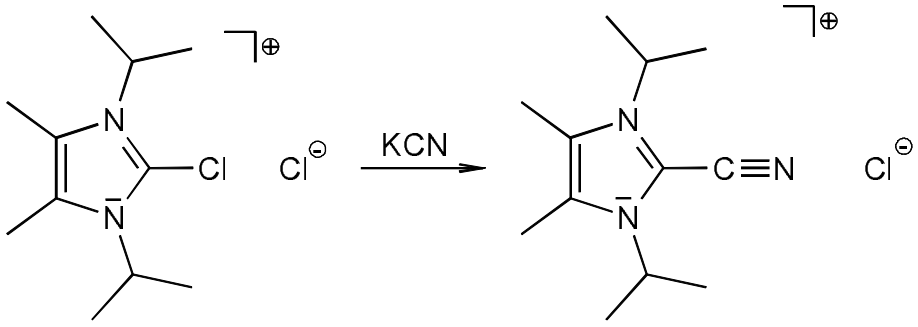


23 **24**

Wird 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-chloroimidazolium-dicyanoargentat (**23**) mit Kaliumcyanid in Acetonitril umgesetzt, so erhält man 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-cyanoimidazolium-dicyanoargentat (**24**).

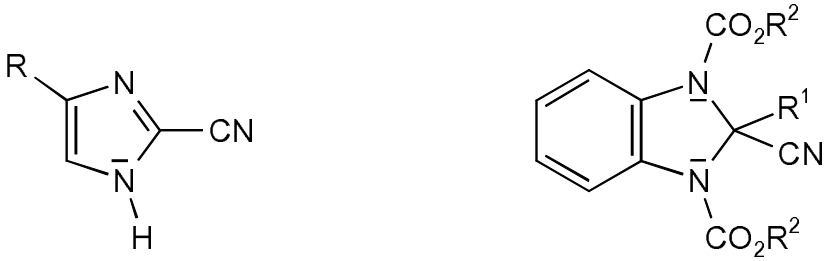
3.1.3 Reaktion von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-chloroimidazolium-chlorid mit Kaliumcyanid

Die direkte Synthese von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-cyanoimidazolium-chlorid (**25**) gelingt in ordentlichen Ausbeuten durch Umsetzungen von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-chloroimidazolium-chlorid (**22f**) mit einem Überschuß an Kaliumcyanid in Acetonitril.



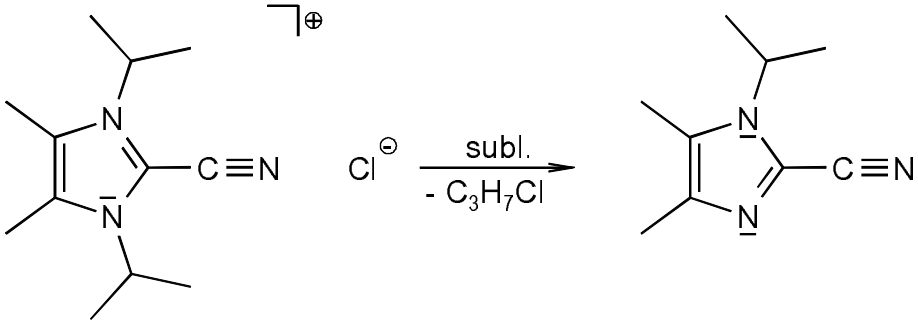
22f **25**

Synthesen zu den neutralen Imidazol-2-carbonitrilen (**26:** R = H, CH_3) und den entsprechenden 2-Cyano-2,3-Dihydrobenzimidazolen (**27:** R^1 = H, CH_3, C_2H_5; R^2 = Ph, C_2H_5) sind bereits bekannt [47-49].



26 **27**

Belässt man 2-(Trifluormethyl)imidazol für 100 h in einer 5%-igen wässrigen Ammoniaklösung so erhält man das Imidazol-2-carbonitril (**26**) [47].



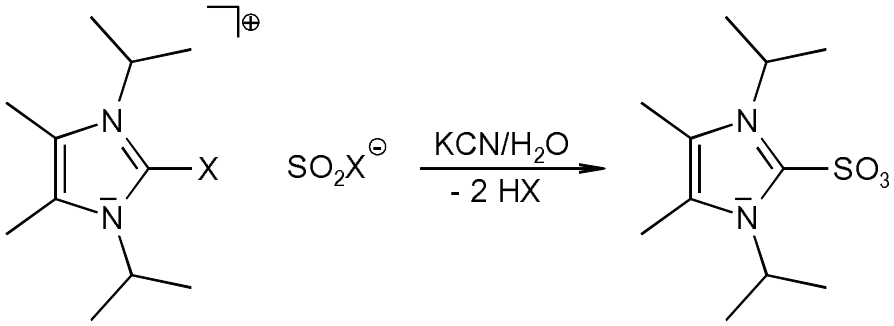
25 **28**

Durch Sublimation von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-cyanoimidazoliumchlorid (**25**) bei 150 °C unter Hochvakuumbedingungen (0,4 mbar) wird Isopropylchlorid abgespalten und die Neutralverbindung 1-Isopropyl-4,5-dimethyl-1H-imidazol-2-carbonitril (**28**) erhalten.

Nitrile besitzen ein hohes Dipolmoment. Technisch werden Nitrile durch Umsetzungen von Aldehyden mit Ammoniak (bei 200 bis 240 °C an ThO_2-Kontakten) hergestellt. Das einfachste Nitril ist der Cyanwasserstoff (Blausäure), das Nitril der Ameisensäure, ein äußerst giftiges, farbloses, nach bitteren Mandeln riechendes Gas (Kp. 26 °C). Der Name bezieht sich auf das Berlinerblau $K[FeFe(CN)_6]$, aus welchem man Cyanwasserstoff erstmals erhalten hat. Die letale Dosis beträgt 50 bis 60 mg. Die Giftwirkung beruht darauf, dass CN^--Ionen die Metallionen gewisser schwermetallhaltiger Enzyme durch Komplexbildung inaktivieren. Alkylnitrile sind im Gegensatz zu HCN bedeutend weniger giftig. HCN wird technisch in großen Mengen durch Reaktion von Methan mit Ammoniak (an einem Pt-Katalysator) gewonnen. Durch Hydrolyse von Nitrilen entstehen Carbonsäuren, die katalytische Hydrierung ergibt Amine [50].

3.1.4 Synthese und Struktur von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-2-sulfonat: Ein Carbenaddukt des Schwefeltrioxids

Carben-Addukte von Lewis-Säuren des sechswertigen Schwefels sind durch direkte Umsetzung von **11** mit Schwefeltrioxid und Sulfurylchlorid nicht zugänglich, da hierbei Reduktion des Schwefelzentrums erfolgt [24, 26].



29 **30**

Bei der Umsetzung von **29** (X = F (a), Cl (b)) mit einer wässrigen Cyanid-Lösung bildet sich ausschließlich das SO_3-Addukt des zugehörigen Carbens (**30**).

30 ist in wässriger Lösung wie auch gegenüber Luft längere Zeit stabil; die in brauchbarer Ausbeute in Form farbloser Kristalle anfallende Verbindung bildet hierbei kein Hydrat.

Die Kristallstrukturanalyse (Abb. 2) zeigt **30** als Betain mit isoliert in der Elementarzelle vorliegenden Molekülen; der kürzeste intermolekulare Abstand wird für H(7A)••H(9A) mit 2.351 Å gefunden [51]. Die Gestalt des fünfgliedrigen Ringes entspricht weitgehend dem Befund zyklischer Imidazoline **31** [E = S (**a**), S • $Cr(CO)_5$ (**b**), SCl_2 (**c**), $SOCl_2$ (**d**)] die formal als Carbenaddukte an elektrophile Schwefelzentren aufgefaßt werden können [24, 26, 52, 53].

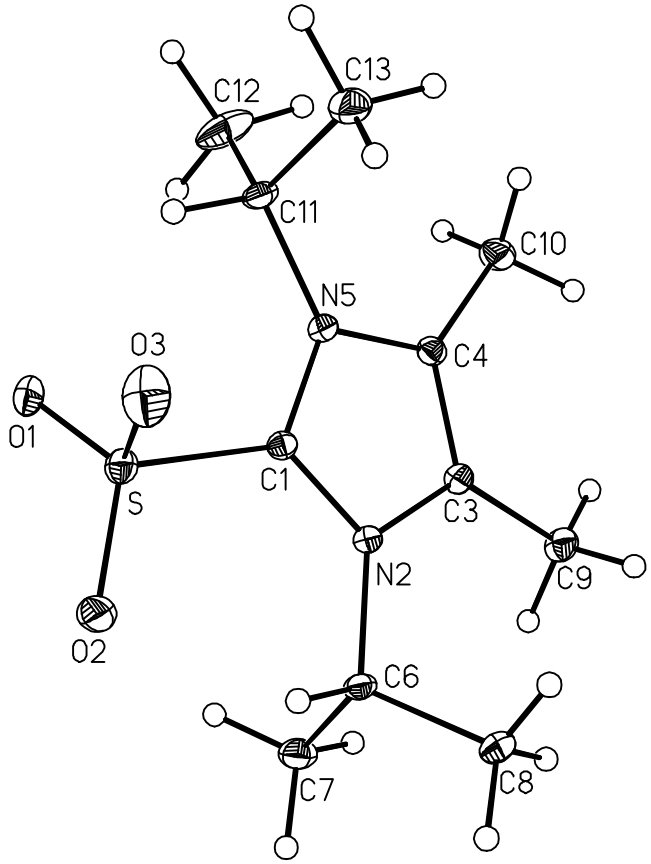
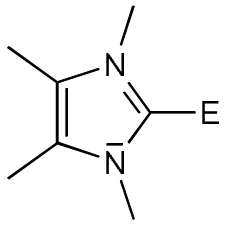


Abb. 2: *Ansicht der Struktur von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-2-sulfonat im Kristall (**30**)*

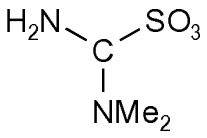


31

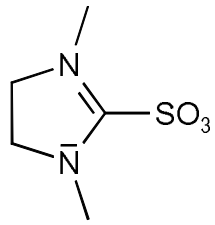
Ein Vergleich dieser Strukturen ergibt die erwartete Aufweitung der zentralen CS-Bindung durch Erhöhung der Koordinationszahl am Schwefelatom in der Abfolge **31a** < **31b** ~ **31c** < **31d**; der Höchstwert wird in der Verbindung **30** erreicht [C(1)-S 1.822(2) Å]. Die Geometrie des SO_3-Fragments in **30** [S-O(1) 1.4413(18), S-O(2)

1.4326(19), S-O(3) 1.431(2) Å, O(1)-S-O(2) 113.11(12), O(1)-S-O(3) 114.53(13), O(2)-S-O(3) 115.95(14)°] entspricht der bekannter Amin-Addukte (vgl. hierzu [54]); die demgegenüber deutliche Verengung der SCO-Winkel [C(1)-S-O(1) 102.63(10), C(1)-S-O(2) 105.86(10), C(1)-S-O(3) 102.77(11)°] wird unter Berücksichtigung von $(S\text{-}O)_{\pi}$-Wechselwirkungen durch das VSEPR-Modell [55] begründet.

SO_3-Addukte instabiler Carbene lassen sich auch durch Oxidation von Thioharnstoffen mit Peroxo-Verbindungen erzeugen und werden demgemäß üblicherweise als Thioharnstoff-S-Trioxide bezeichnet [56].



32

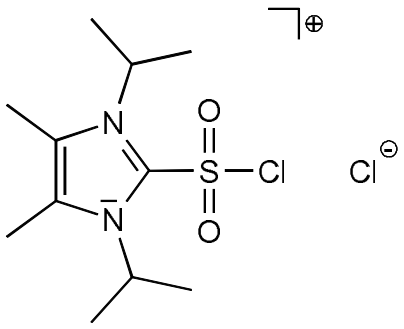


33

Neuerdings werden Imidazolin-2-sulfonsäuren auch durch Ozonierungen von 2-Mercaptoimidazolidinen und Benzimidazol-2-sulfonsäuren durch Umsetzungen von Benzimidazol-2-thiolen mit KO_2 erhalten [57, 58].

Die Gegenüberstellung von **30** mit dem strukturell charakterisierten Derivat **32** [59] zeigt, daß die im offenkettigen System gegenüber **30** [N(2)-C(1)-N(5) 108.53(18)°] mit 123.5° deutliche Aufweitung des NC-N'-Winkel die Koordination des Carben-Fragments an das Schwefelzentrum offenbar nicht signifikant beeinflußt (**32**: C-S 1.827, S-O 1.439-1.448 Å). Zu den gleichfalls bekannten Imidazolidin-Derivaten **33** [60] liegen keine Strukturangaben vor.

Versuche, 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-2-sulfonat mit PCl_5 zu den Imidazolium-2-sufonsäurechloriden (**34**) umzusetzen, führten nicht zum Erfolg.



34

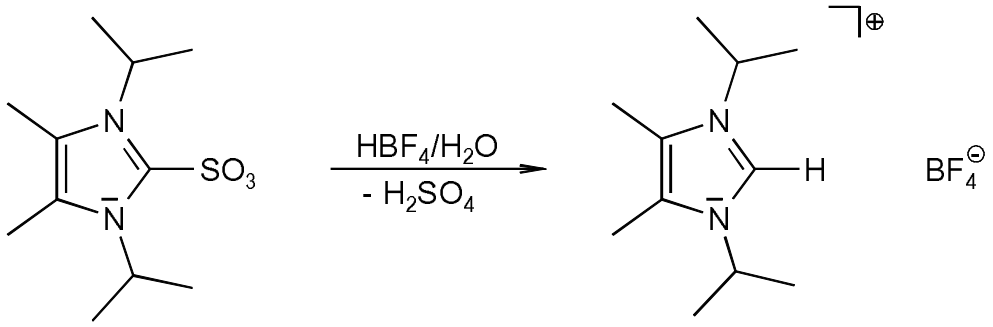
NMR- und Massenspektren belegen, dass sich bei der Umsetzung von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-2-sulfonat mit PCl_5 die 2-Chloro-Imidazolium-Systeme (**22:** Hal = Y = Cl) bilden. Umsetzungen von Benzimidazol-2-sulfonsäuren mit PCl_5 in $POCl_3$ zu den entsprechenden 2-Chlorobenzimidazol-Systemen werden in der Literatur beschrieben [61].

3.1.5 Reaktion von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-2-sulfonat mit der Supersäure HF/SbF_5 und HBF_4

Verbindungen, deren Acidität größer ist als diejenige von 100%iger Schwefelsäure, nennt man Supersäuren. Diese Systeme sind zur Erzeugung von ungewöhnlichen Carbenium-, Carbonium- und Oxonium-Ionen geeignet [62].

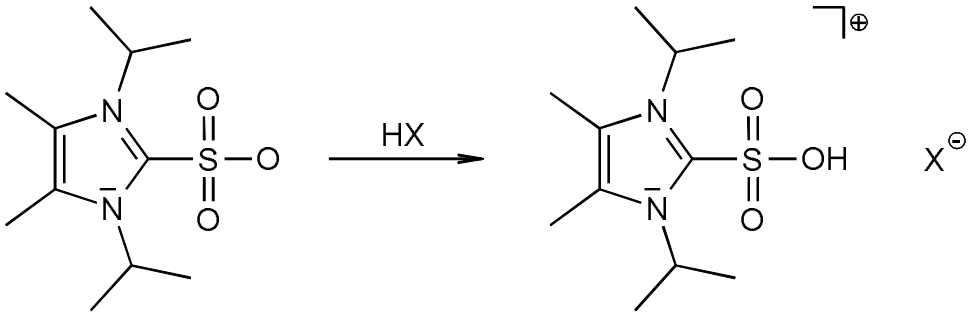
In letzter Zeit wurden selbst schwache anorganische Basen durch die Verwendung supersaurer Systeme durch Protonierung in die zugehörigen kationischen Säuren überführt [63-66].

Versuche, **30** mit HBF_4-Diethyletherat in Wasser zur kationischen Sulfonsäure zu protonieren, führten zur Spaltung der C-S-Bindung unter Bildung von Imidazolium-Salzen (**35**).



30 **35**

Der Zusatz von Kaliumcyanid bei der Umsetzung von **29** in Wasser ist wichtig, damit keine Zersetzung zu **35** stattfindet. Kaliumcyanid puffert die bei der Hydrolyse entstehende Säure ab. Durch die Bildung von Blausäure wird das Reaktionsgleichgewicht auf die Seite der Produkte verschoben.



30 **36**

X = BF_4 (a), SbF_6 (b)

Durch wasserfreie Umsetzung von **30** mit HBF_4-Diethyletherat bzw. HF/SbF_5 kann **36** in Form ihrer BF_4- (**36a**) und SbF_6-Salze (**36b**) als farbloser, stabiler Feststoff erhalten werden.

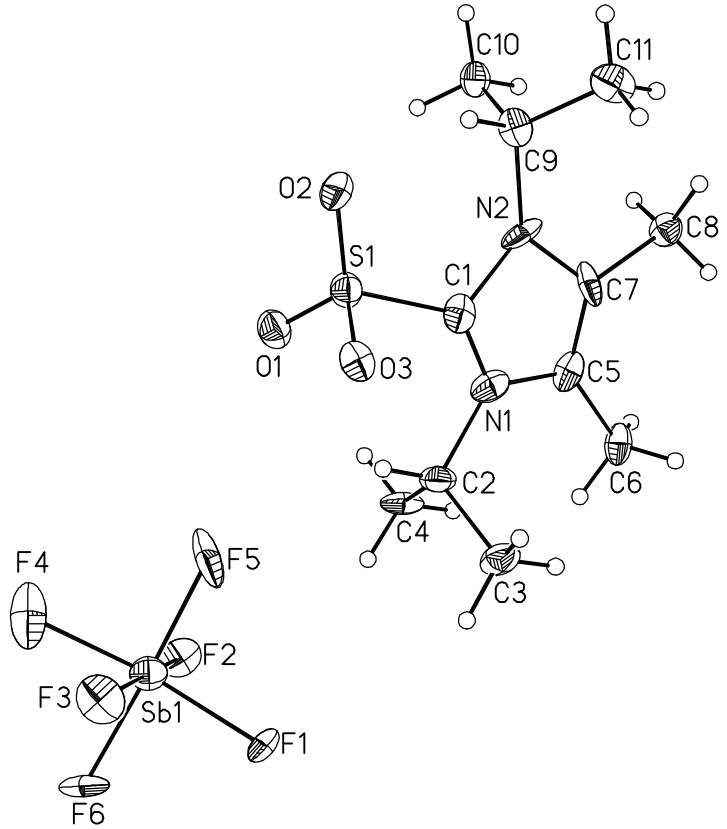
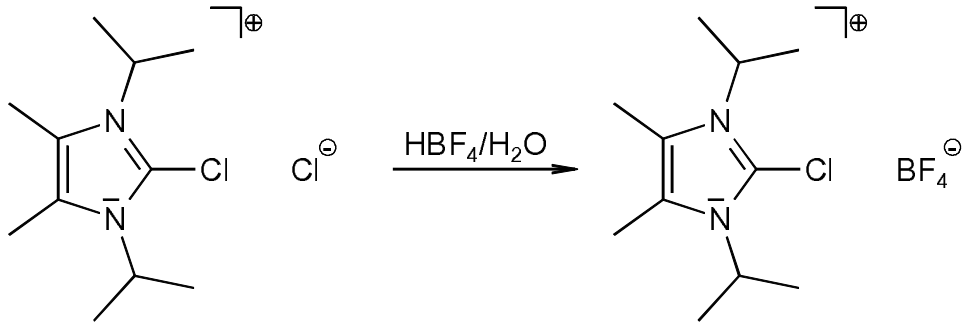


Abb. 3: *Ansicht der Struktur von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-sulfoimidazolium-hexafluoroantimonat* (***36b***)

Die Kristallstrukturanalyse von **36b** ergibt das Vorliegen von über O-H-F-Brücken verbundenen Ionenpaaren [67]. Die Genauigkeit der Strukturbestimmung wird durch eine Fehlordnung des SbF_6-Ions beeinträchtigt [O(3)-H(3) 0.82, F(4)-H(3) 1.80 Å, O(3)-H(3)-F(4) 167, S(1), O(3)-H(3) 109.5, Sb(1)-F(4)-H(3) 121°]; hiervon betroffen ist auch die Struktur des Fünfringfragments, die hier deshalb nicht diskutiert werden soll. Die Geometrie des RSO_3-Fragments weist erwartungsgemäß infolge der unterschiedlichen Einbindung der Sauerstoffatome in die zuvor genannten Wasserstoffbrückenbindungen stark differierende S-O-Bindungslängen und O-S-O'-Bindungswinkel auf [S(1)-O(1) 1.408(0.007), S(1)-O(2) 1.398(0.008), S(1)-O(3) 1.568(0.006) Å; O(1)-S(1)-O(2) 118.72(0.44), O(1)-S(1)-O(3) 107.64(0.35), O(2)-S(1)-O(3) 108.84(0.39) °] der S-C-Abstand ist der anderer Arensulfonsäuren [68] vergleichbar [S(1)-C(1) 1.752(0.010) Å].

3.1.6 Reaktion von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-chloroimidazolium-chlorid mit HBF_4

Wird 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-chloro-imidazolium-chlorid in Wasser mit HBF_4 umgesetzt entsteht 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-chloroimidazolium-tetrafluoroborat (**37**).



22f **37**

3.1.7 Reaktion von 2-Haloimidazolium-Salzen in wässrigen Lösungen ohne Zusatz von Kaliumcyanid

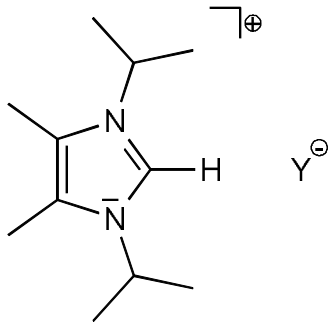
Wird 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-chloroimidazolium-chlorosulfit ohne Zusatz von Kaliumcyanid über Nacht in Wasser gerührt, so findet keine Reaktion zum 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-imidazolium-2-sulfonat (**30**) statt.

Auch die Reaktion von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-fluoroimidazolium-fluorosulfit (**22b**) in Wasser ohne die Anwesenheit von Kaliumcyanid führt nicht zum 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-imidazolium-2-sulfonat (**30**). Diese 2-Haloimidazolium-Salze (**22**) sind in wässrigen Lösungen sehr viel stabiler als bisher angenommen. So konnte beispielsweise 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-fluoroimidazolium-fluorosulfit (**22b**) nach einem Tag Rühren in Wasser unzersetzt isoliert werden. Der Zusatz von Kaliumcyanid ist für die Reaktion zum 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-imidazolium-2-sulfonat (**30**) entscheidend. Verschiedene Versuche haben gezeigt, daß der Zusatz von katalytischen Mengen an Kaliumcyanid nicht ausreicht. Ein Überschuß an Kaliumcyanid ist notwendig.

3.1.8 Reaktionen von 2-Haloimidazolium-Salzen mit Natrium- bzw. Silbersulfit

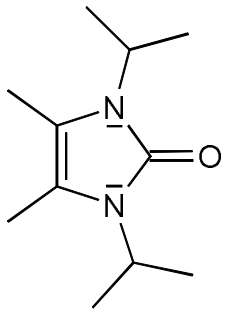
Ausgehend von 2-Haloimidazolium-Salzen (**22)** sollte durch Umsetzungen mit Natrium- bzw. Silbersulfit nach alternativen Wegen zum Aufbau von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-imidazolium-2-sulfonaten (**30**) gesucht werden.

Setzt man 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-iodoimidazolium-iodid (**22h**) in einer wässrigen Cyanidlösung mit Natrium- bzw. Silbersulfit um, so bildet sich das entsprechende 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-Salz (**38**). Die Reaktion zum gewünschten 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-imidazolium-2-sulfonat (**30**) findet nicht statt.



38

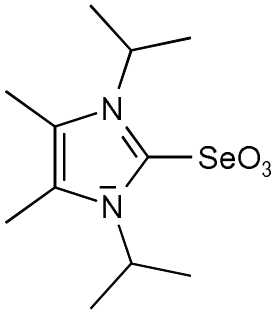
Bei der Umsetzung von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-chloroimidazolium-chlorid (**22f**) mit Natriumsulfit in einer wässrigen Cyanidlösung bildet sich 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-on (**39**).



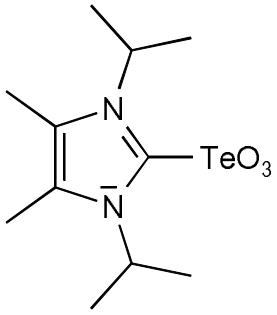
39

Auch Umsetzungen von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-chloroimidazolium-chlorid (**22f**) mit Silber- und Natriumsulfit ohne Zusatz von Kaliumcyanid in Wasser führen nicht zum gewünschten Produkt (**30**).

Wird allerdings 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-chloroimidazolium-chlorid (**22f**) mit Silbersulfit in Acetonitril umgesetzt und mehrere Tage bei Raumtemperatur gerührt, so entstehen Produktgemische. 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-imidazolium-2-sulfonat (**30**) kann aus dem Gemisch eindeutig identifiziert werden.



40



41

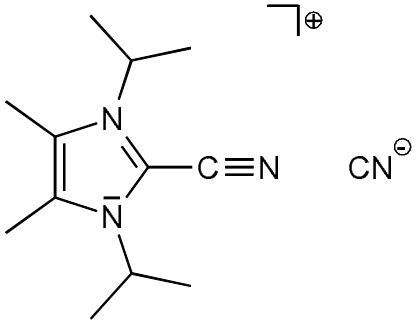
Die Darstellung von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-2-selenonat (**40**) und 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-2-telluronat (**41**) kann durch Umsetzungen von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-chloroimidazolium-chlorid (**22f**) und Silberselenit bzw. Silbertellurit in Acetonitril nicht erreicht werden.

3.1.9 Reaktion von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-cyanoimidazolium-dicyanoargentat mit Silbersulfit

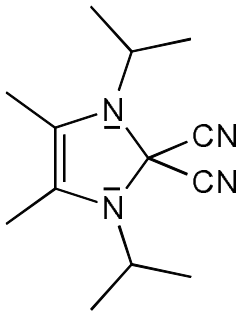
Bei der Umsetzung von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-cyanoimidazolium-dicyanoargentat (**24**) mit Silbersulfit in Wasser findet keine Reaktion zum 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-2-sulfonat (**30**) statt. Auch die Umsetzung von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-cyanoimidazolium-dicyanoargentat in wässriger Cyanid-Lösung führt nicht zum gewünschten Produkt (**30**). Das bedeutet, dass die Umsetzung von 2-Fluoroimidazolium-fluorosulfit (**22b**) und 2-Chloroimidazolium-chlorosulfit (**22d**) in wässriger Cyanid-Lösung nicht über das 2-Cyanoimidazolium-Kation (**24** (Kation), **25** (Kation)) als Zwischenstufe verläuft.

3.1.10 Reduktion von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-cyanoimidazolium-dicyanoargentat mit Kalium

Die Reduktion von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-cyanoimidazolium-dicyanoargentat mit Kalium in THF führt zu einem Produktgemisch aus mindestens zwei Komponenten.



42



43

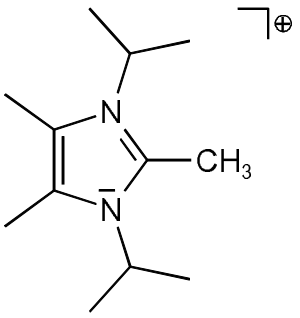
Im Massenspektrum sind das 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-cyanoimidazolium-Kation (**42** (Kation): m/z = 206; 27) und (2 • **42** (Kation) +CN^-: = 438; 2) zu erkennen. Es gibt keinen Hinweis auf die Existenz von **43** (m/z = 232).

Vergleicht man die IR-Daten des 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-cyanoimidazolium-Kations (**24** (Kation): ν(CN) = 2243 cm^{-1} und 1-Isopropyl-4,5-dimethyl-1H-imidazol-2-carbonitril (**28**: ν(CN) = 2222 cm^{-1}) miteinander, so stellt man fest, dass sich die Lage der Valenzschwingung von ν(CN) zu kleineren Wellenzahlen verschiebt. Die Wellenzahlen des Dicyanoargentat-Anions (**23**: ν(CN) = 2135 cm^{-1}) und (**24**: ν(CN) = 2138 cm^{-1}) sind nahezu identisch. Somit liegen die C≡N-Valenzschwingungen in etwa demselben Bereich wie entsprechende C≡C-Valenzschwingungen. Die Nitrilbande von 1-Isopropyl-4,5-dimethyl-1H-imidazol-2-carbonitril (**28**: ν(CN) = 2222 cm^{-1}) liegt im Bereich der in der Literatur beschriebenen Werte von Imidazol-2-carbonitril (**26**: R = H; ν(CN) = 2262 cm^{-1} [47]) und ist identisch mit der Valenzschwingung von 4-Methylimidazol-2-carbonitril (**26**: R = CH_3; ν(CN) = 2222 cm^{-1} [47]).

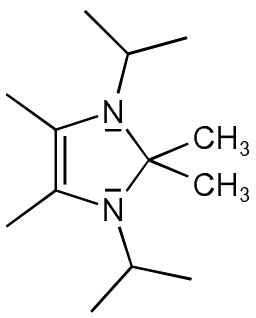
Das ^{13}C-NMR Signal des C(2)-Kohlenstoffs von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-cyanoimidazolium-Dicyanoargentat (**24**: δ = 113.13 ppm) liegt im Vergleich zu anderen Imidazolium-Salzen hochfeldverschoben. Ein Vergleich mit dem 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-chloroimidazolium-chlorid (**22f:** δ = 126.46 ppm [29]) und dem 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-cyanoimidazolium-dicyanoargentat (**24:** δ = 113.13 ppm) zeigt eine Verschiebung des C(2)-Kohlenstoffs im ^{13}C-NMR-Spektrum von 13.33 ppm zu höherem Feld. Die chemische Verschiebung des Nitril-Kohlenstoffs im ^{13}C-NMR des 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-cyanoimidazolium-Kations (**24** (Kation): δ = 106.32 ppm) liegt im Vergleich zu der chemischen Verschiebung im ^{13}C-NMR von 1-Isopropyl-4,5-dimethyl-1H-imidazol-2-carbonitril (**28:** δ = 112.72 ppm) leicht zu höherem Feld verschoben, was mit dem stärkeren Donorcharakter des Imidazolium-Systems, bzw. der 2,3-Dihydro-1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidene (**11**) gegenüber der Neutralverbindung erklärt werden kann. Das Dicyanoargentat-Anion (**23** (Anion), **24** (Anion)) liegt mit ^{13}C-NMR-Verschiebungen von δ = 142 ppm im Erwartungsbereich und stimmt mit Literaturangaben überein [69, 70]. Die ^{13}C-NMR-Verschiebung von freiem CN^- in Wasser liegt bei δ = 165 ppm [71].

3.1.11 Darstellung von 1,3-Diisopropyl-2,4,5-trimethylimidazolium-Salzen

Setzt man 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-chlorid mit Methyllithium in THF im Verhältnis 1:1 um, so kann man anschließend das 1,3-Diisopropyl-2,4,5-trimethylimidazolium-Kation im Massenspektrum nachweisen (m/z = 196, 100%).

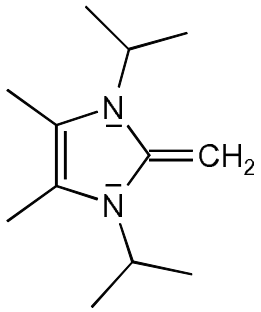


44



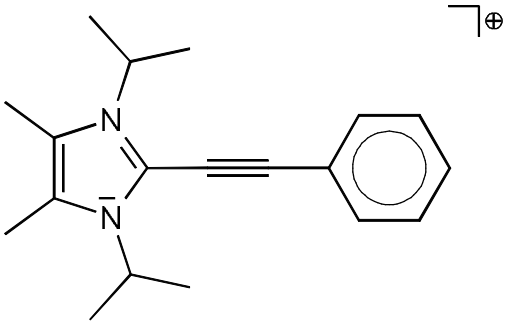
45

Umsetzungen von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (**11**) mit Methyliodid führen zu der 2-Ethylimidazolium-Verbindung (**20**). Diese Synthese bietet die Möglichkeit, 2-Alkylimidazolium-Salze (**44**) auf direktem Wege darzustellen.



46

Die Umsetzung von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-chlorid (**22f**) mit Methyllithium im Verhältnis 1:2 führt nicht unter Deprotonierung von **44** zum 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-methylenimidazolin (**46**), sondern zum 1,3-Diisopropyl-2,2,4,5-tetramethylimidazolin (**45**). Im Massenspektrum kann neben **44** (m/z = 195, 35%) auch **45** (m/z = 209, 100%) nachgewiesen werden.

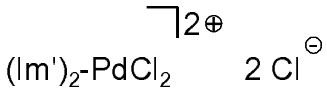


47

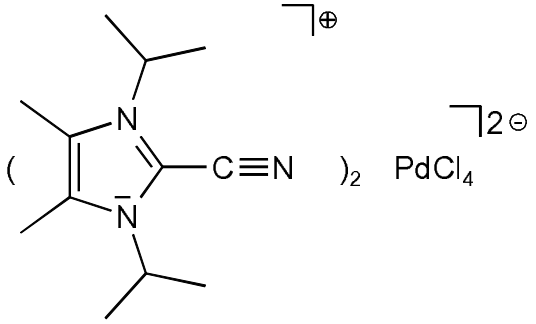
Wird 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-chlorid mit Phenylacetylid in Diethylether umgesetzt, erhält man eine orange-rote, kristalline Verbindung. Das Massenspektrum zeigt die zu erwartende Masse von **47** (m/z = 281, 52%).

3.1.12 Versuche zur Darstellung von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-cyano-imidazolium-Metall-Komplexen

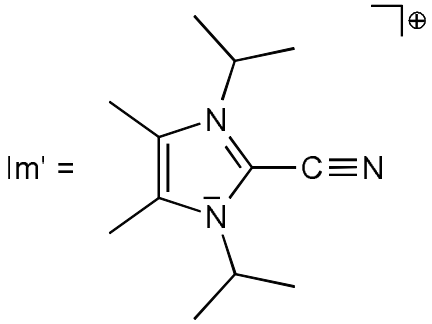
Umsetzungen von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-cyanoimidazolium-chlorid mit Palladium(II)-chlorid in THF führten nicht zu dem gewünschten Metallkomplex **48**.



48



49

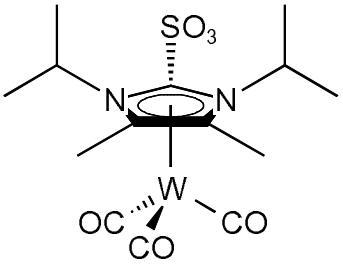


Es bildete sich Di-(1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-cyanoimidazolium)-tetrachloropalladat (**49**), ein farbiger, in THF löslicher Metallkomplex. Das Massenspektrum zeigt Im' (m/z = 206).

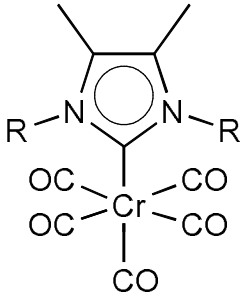
3.1.13 Versuche zur Darstellung von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-imidazolium-2-sulfonat-Metall-Komplexen

Verschiedene Versuche Tris(acetonitril)tricarbonylwolfram mit 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-2-sulfonat (**30**) in der Schmelze umzusetzen, führten nicht zu dem gewünschten Tricarbonyl-Wolfram-Komplex (**50**). Allerdings konnte durch Umsetzungen von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-2-sulfonat mit Chromhexacarbonyl in Dibutylether ein Pentacarbonyl-Chrom-Imidazol-2-ylidenkomplex (**51**) erhalten werden.

1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-2-sulfonat (**30**) weicht einer η^5-Koordination aus, indem SO_3 abgespalten und somit eine η^1-Koordination erzwungen wird.



50



51

R = i-Pr

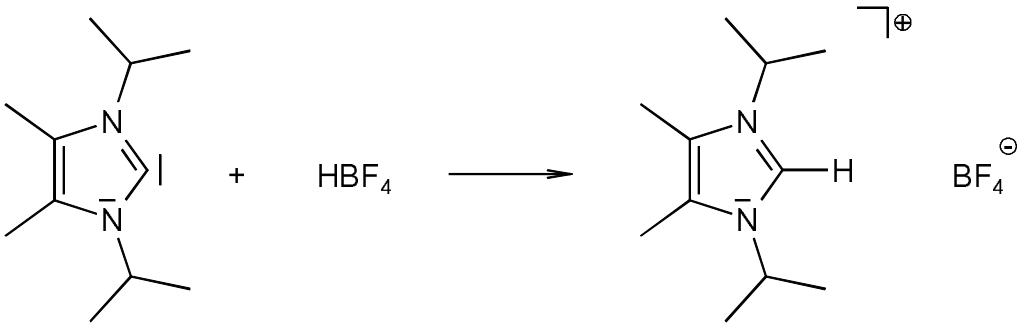
Die Auswertung der ^{13}C-NMR-Spektren zeigt eine deutliche Entschirmung des Kohlenstoff-Atoms der zum Carben-Liganden trans-ständigen Carbonyl-Gruppe relativ zu den äquatorial angeordneten CO-Liganden. [CO_{cis}] = 217.72 ppm und [CO_{trans}] = 222.36 ppm.

Der Pentacarbonyl-Chrom-Imidazol-2-ylidenkomplex (**51**) kann auch durch direkte Synthese von $Cr(CO)_6$ mit Imidazol-2-yliden (**11**) in THF und Bestrahlung mit einer Hg-Hochdruckdampflampe erhalten werden [72].

3.2 Zur Nukleophilie von 2,3-Dihydroimidazol-2-ylidenen

3.2.1 Synthese und Struktur von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-tetrafluoroborat

1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-tetrafluoroborat (**35**) läßt sich durch Umsetzung von 2,3-Dihydro-1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (**11b**) mit HBF_4-Diethyletherat bequem und in guten Ausbeuten darstellen [73].



11b **35**

Viele Imidazolium-Salze mit einem Schmelzpunkt unterhalb von 100 ° C finden als ionische Flüssigkeiten Anwendung [74]. Diese Salze bilden ein neuartige Klasse von Lösungsmitteln mit nichtmolekularem, ionischem Charakter. Mit vielen organischen Produktgemischen bilden ionische Flüsssigkeiten zwei Phasen. Daraus ergibt sich die Möglichkeit einer mehrphasigen Reaktionsführung. Außerdem haben ionische Flüssigkeiten praktisch keinen Dampfdruck, was eine destillative Produktabtrennung vereinfacht. Die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten kann zu einer neuartigen und ungewöhnlichen chemischen Reaktivität führen. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten lassen sich durch die geeignete Auswahl der verwendeten Kationen und Anionen gezielt variieren. Aus diesem Grunde werden ionische Flüssigkeiten auch als „designer solvents“ bezeichnet.

Bei der Synthese ionischer Flüssigkeiten wird durch Quarternisierung, etwa eines Amins oder Phosphans, das Kation aufgebaut. Die wichtigsten Kationentypen sind Imidazolium-Ionen, Pyridinium-Ionen, Ammonium-Ionen und Phosphonium-Ionen. In zahlreichen Anwendungen sind ionische Flüssigkeiten mit schwach

koordinierenden, inerten Anionen (BF_4^-, SbF_6^-, $AlCl_4^-$, PF_6^-) und geeignet substituierten Kationen eine attraktive Alternative zu den herkömmlich verwendeten Lösungsmitteln. Zentrales Kriterium zur Beurteilung ionischer Flüssigkeiten ist definitionsgemäß ihr Schmelzpunkt. Merkmale für Kationen niedrig schmelzender Salze sind: Niedrige Symmetrie, geringe intermolekulare Wechselwirkungen (Vermeidung von Wasserstoffbrückenbindungen) und eine gute Ladungsverteilung.

Der mit 137 °C vergleichsweise hohe Schmelzpunkt des Salzes (**35**) unterstreicht die Bedeutung einer „unsymmetrischen" Substitution für die gewünschten Eigenschaften einer bei Raumtemperatur ionischen Flüssigkeit. Temperaturabhängige ^{19}F-NMR-Untersuchungen der Dichlormethan-Lösung von **35** ergaben bei -80 °C keinen Hinweis auf eine im Sinne der NMR-Zeitskala eingeschränkte Beweglichkeit der BF_4-Fragmente, wie sie etwa durch Ausbildung von Wasserstoffbrücken zu erwarten wäre. Für das Vorliegen weitgehend isolierter Ionen in Lösung spricht auch das Ausbleiben der {^{1}H, ^{19}F}-Kopplung. Das Auftreten von zwei Signalen im ^{19}F-NMR (δ = - 151.85 ppm und δ = - 151.90 ppm) ist nicht, wie bisher angenommen, auf Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen C(2)•••H•••F•••BF_3 zurückzuführen, sondern ein reiner Isotopeneffekt, durch ^{10}B und ^{11}B mit einer relativen Häufigkeit von 1:4 verursacht. Im Massenspektrum (FAB) wird neben der Masse des Kations (ImH) in geringer Intensität ein Fragment der Polymerstruktur [$(ImH)_2 \bullet BF_4$] beobachtet.

Im Kristall liegt **35** in der tetragonalen Raumgruppe $P4_32_12$ vor [75]. Die Orientierung des Tetrafluoroborat-Ions hinsichtlich C(2)-H entspricht einer η^2-Verknüpfung; jedoch sind die HF-Abstände gegenüber dem Erwartungswert [76] einer Wasserstoffbrücke deutlich aufgeweitet [C(1)-H(1A) 0.817, H(1A)-F(2) 2.477 Å, C(1)-H(1A)-F(2) 152.9, H(1A)-F(2)-B(1) 98.1, F(2)-H(1A)-F(2A) 54.2°]. Tatsächlich sind die als η^1-Verknüpfung vorliegenden H-Brücken des Anions zum Isopropyl-Substituenten vergleichsweise verkürzt [C(4)-H(4A) 0.979, H(4A)-F(1C) 2.366 Å, C(4)-H(4A)-F(1C) 138.6, H(4A)-F(1C)-B(1B) 153.8°]. Ebenso spricht die geringe Differenzierung der BF-Abstände nicht für einen dominierenden Einfluß einer Kation/Anion-Wechselwirkung unter Einbezug von C(2)-H. Die Struktur des Imidazolium-Fragments weist gegenüber anderen Imidazolium-Derivaten [27, 77-80] keine Besonderheiten auf.

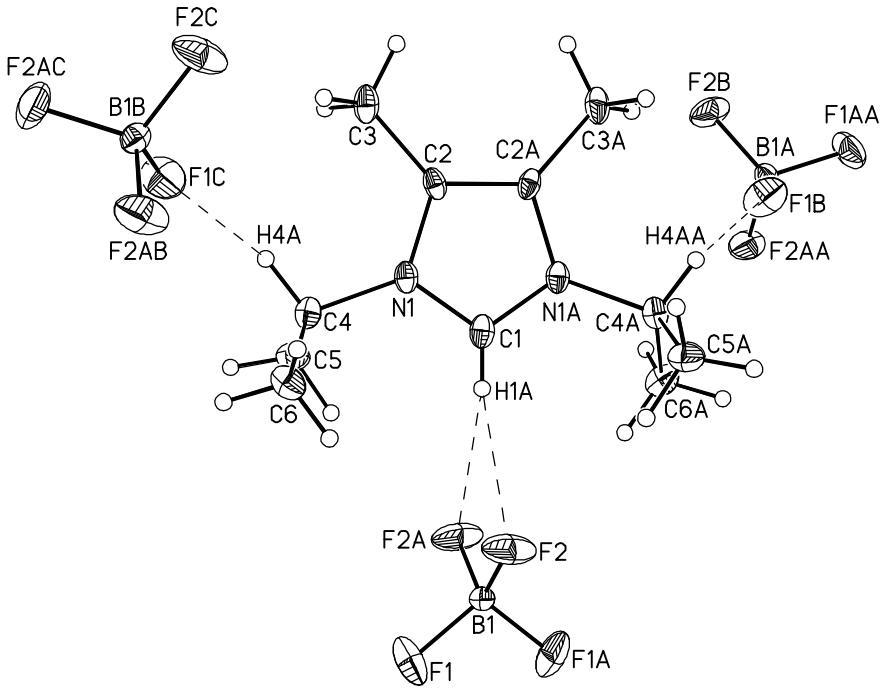
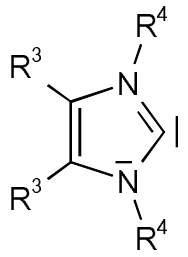


Abb. 4: *Ansicht der Struktur von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-tetrafluoroborat (**35**)*

Insgesamt vermittelt die Festkörperstruktur von **35** den Eindruck einer von Packungseffekten eher als von räumlich gerichteten Wechselwirkungen dominierten Anordnung. Tatsächlich wird die für Ionische Flüssigkeiten als charakteristisch beschriebene Stapelanordnung der Imidazolium-Fragmente [81] auch in **35** beobachtet.

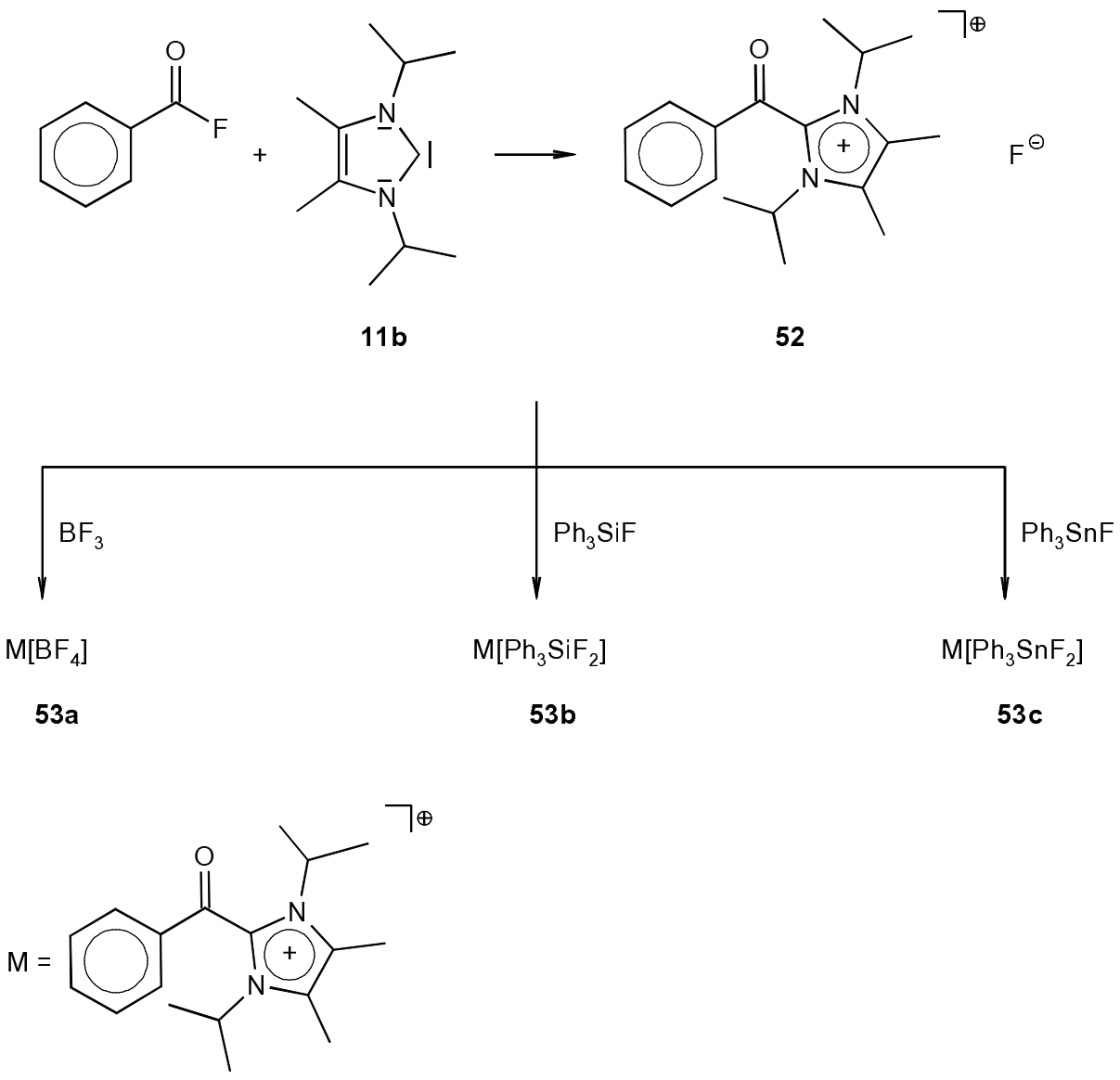
3.2.2 Reaktion von 2,3-Dihydro-1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden mit Benzoylfluorid



11

Neben der erwarteten Fluoridsubstitution [20, 24, 26, 39] reagieren 2,3-Dihydroimidazol-2-ylidene mit Elementfluoriden gelegentlich unter Reduktion, d.h. unter Bildung von 2-Fluoroimidazolium-Salzen [24, 26]. Bei der Umsetzung von 2,3-Dihydro-1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (**11b**, Im) mit Benzoylfluorid wird jedoch ausschließlich die Substitutionsreaktion unter Acylierung des heterozyklischen Rings beobachtet. Das hierbei zunächst in guter Ausbeute als, vermutlich durch geringfügige Verunreinigungen, schwach gelb gefärbtes Öl zugängliche Produkt [PhC(O)Im]F (**52**) ließ sich nicht in kristalliner Form erhalten. Versuche, die NMR-spektroskopisch reine Substanz weiter aufzureinigen, führten lediglich zu starken Ausbeuteverlusten.

52 zeigt im ^{19}F-NMR-Spektrum (THF-d_8) ein Signal bei δ = - 94.1, das neben seiner beträchtlichen Signalbreite ($w_{1/2}$ ca. 400 Hz) die für isolierte Fluorid-Ionen typische Solvens- und Konzentrationsabhängigkeit der Signallage aufweist [82]. Gleichfalls charakteristisch ist das Anwachsen scharfer hochfeldig verschobener Signale bei mehrtägigem Stehen der Lösung infolge der Protolysereaktion mit dem Solvens oder mit eindringender Feuchtigkeit [83]. Die ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Daten (vgl. Exp. Teil) entsprechen der Erwartung. Im Massenspektrum (FAB) wird die Masse des Kations als massenintensivster Peak beobachtet. Die Carbonylstreckschwingung im IR-Spektrum [ν(CO) = 1678 cm^{-1}] liegt im Normbereich elektronenarmer Ketone [84].



Mit Fluoridakzeptoren reagiert **52** rasch und quantitativ zu den Salzen [PhC(O)Im]X [**53**, X = BF_4 (**a**), Ph_3SiF_2 (**b**), Ph_3SnF_2 (**c**)]. Der spektroskopische Befund der Kationen ist mit dem von **52** weitgehend identisch (vgl. Exp. Teil). Für die Anionen entsprechen die ^{19}F-NMR-Daten (δ, **53a** -153.8, **53b** -96.6, **53c** -164.0) den Literaturangaben [85].

Die Kristallstrukturanalyse von **53c** (Abb. 5 [86]) ergibt für das Kation die erwarteten Strukturparameter eines "elektronenarmen" Ketons [C(1)-O(1) 1.216(5) Å; C(2)-C(1)-C(13) 119.5(3) °]. Der "koordinative" Charakter der Im-C-Bindung wird beim Vergleich der zentralen C-C-Bindungen deutlich [C(1)-C(2) 1.505(5), C(1)-C(13) 1.465(5) Å]; die vergleichsweise geringere Elektronendichte an C(1) in Richtung der C-Im-Bindung ergibt sich auch aus der Gegenübertstellung der entsprechenden Bindungswinkel [55] an C(1) [C(2)-C(1)-O(1) 117.7(3), C(13)-C(1)-O(1) 122.8(3) °].

Der Ringinnenwinkel an C(2) [N(1)-C(2)-N(2) 108.5(3) °] indiziert das Benzoyl-Fragment in einer Reihe von Hauptgruppenelement-Säuren als mittelstarken Elektronenakzeptor [87].

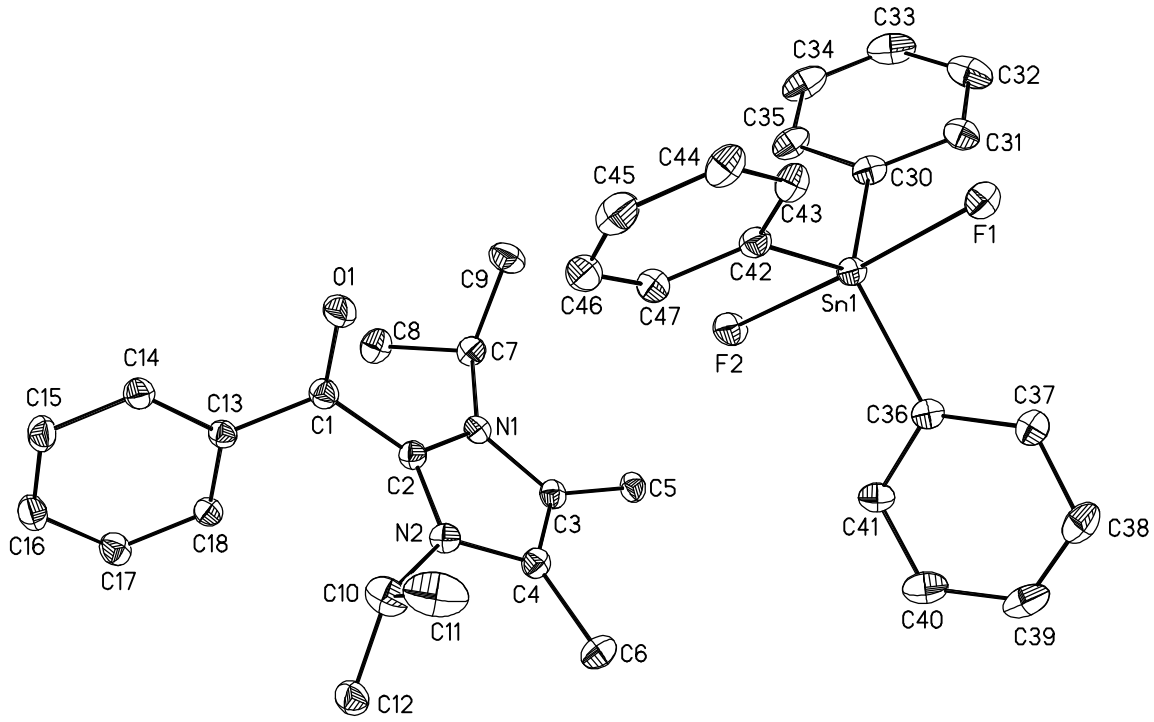
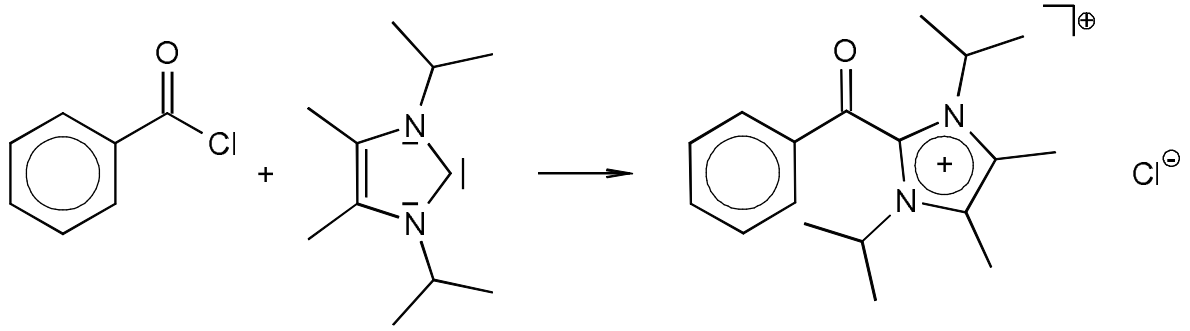


Abb. 5: *Ansicht der Struktur von 2-Benzoyl-1,3-diisopropyl-4,5-dimethyl-imidazolium-difluortriphenyl-stannat (**53c**)*

Das Anion in **53c** zeigt entsprechend der Vorhersage des VSEPR-Konzepts [55] eine trigonal-bipyramidale Koordinationschemie am Komplexzentrum, wobei den Fluoro-Liganden die axialen Positionen zugewiesen sind. Bindungslängen [Sn-F 2.063(2) - 2.105(2); Sn-C 2.128(4) - 2.137(4) Å] und Bindungswinkel [F(1)-Sn(1)-F(2) 176.87(9); F-Sn-C 88.58(13) - 91.80(12); C-Sn-C 117.21(13) - 124.20(14) °] entsprechen dem Erwartungsbereich der Koordinationsverbindungen des Zinns dieser Oxidationsstufe und Koordinationszahl [88]. Insgesamt bildet die Geometrie des Anions eine Parallele zur bekannten Struktur des Ph_3SiF_2-Ions [89].

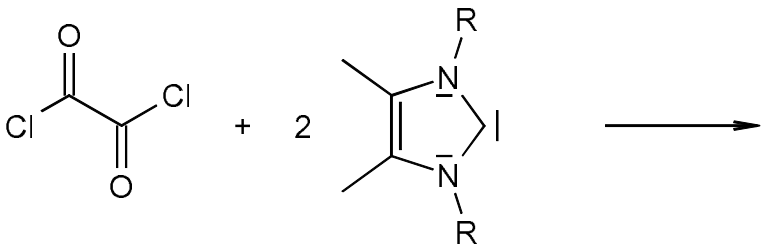
3.2.3 Reaktion von 2,3-Dihydro-1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden mit Benzoylchlorid und Oxalylchlorid

Analog zur Bildung von **52** führt die Reaktion von 2,3-Dihydro-1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (**11b**) mit Benzoylchlorid zum Chloridsalz [PhC(O)Im]Cl (**54**), das erwartungsgemäß gegenüber **52** deutlich stabiler gegenüber Feuchtigkeit ist. Die auf die Kationen bezogenen spektroskopischen Daten beider Salze sind identisch.

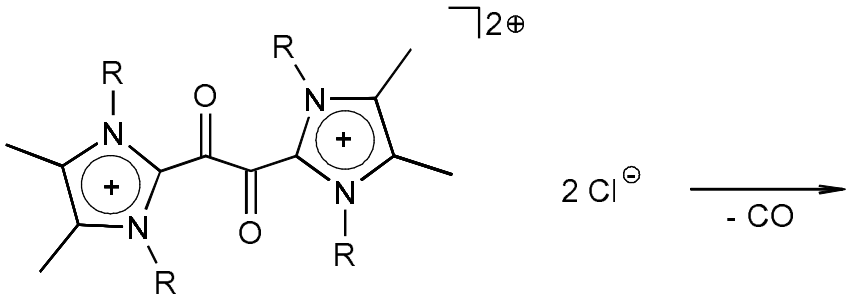


11b **54**

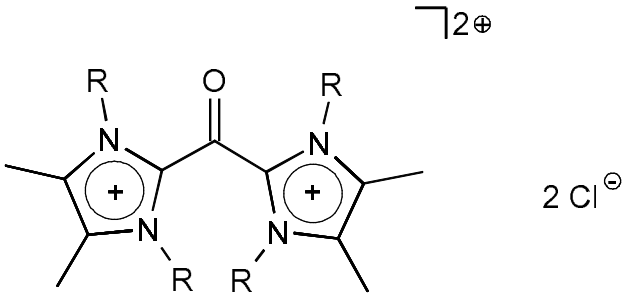
Die glatt verlaufende Reaktion von **11b** mit Oxalylchlorid hingegen erbringt mit der Abspaltung von CO ein überraschendes Resultat. An Stelle des erwarteten, jedoch nicht nachweisbaren Diketonsalzes **55** wird ausschließlich die Carbonylverbindung $[Im_2CO]Cl_2$ (**56**) erhalten. Die in guter Ausbeute in Form hygroskopischer gelber Kristalle anfallende Verbindung zeigt gegenüber **52** und **53** die erwartete Änderung der NMR- und IR-Daten.



11b



55



56

R = i-Pr

Bei der Kristallisation von **56** in Dichlormethan konnten Kristalle der Zusammensetzung **56** • 4 H_2O • 2 HCl erhalten werden. Deren Kristallstrukturanalyse [86] zeigt bezüglich der für die Elektronenverteilung in Nachbarschaft der Carbonylgruppe relevanten Werte (Abb. 6) im Vergleich mit **48c** nur geringfügige Unterschiede [C(1)-O(1) 1.220(7), C(1)-C(2) 1.473(5) Å; C(2)-C(1)-C(2A) 121.4(4), N(1)-C(2)-N(2) 107.8(3) °].

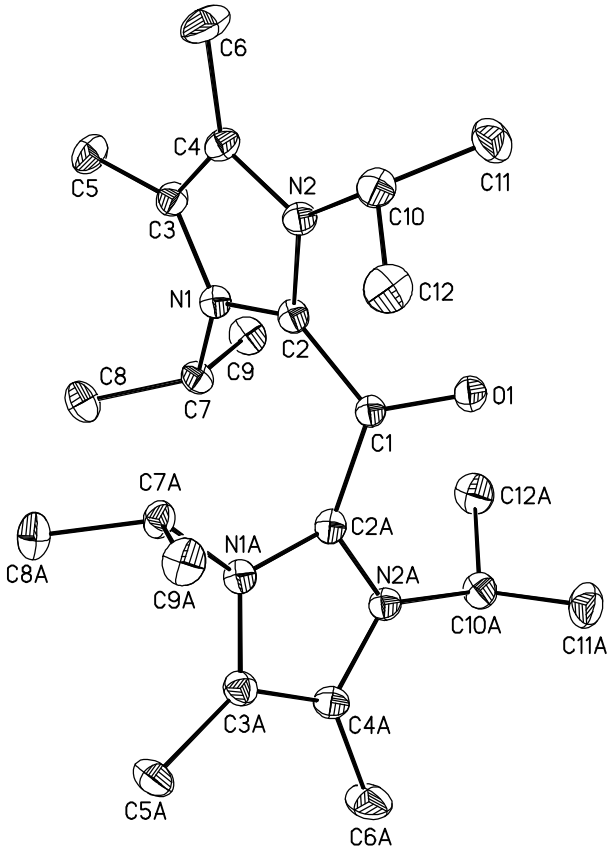


Abb. 6: *Ansicht der Struktur von 2-[(1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-2-yl)carbonyl]-1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-Dikation (**56**) im Kristall (ohne Wasserstoffatme)*

Die beobachtete Verkürzung der Bindungen Im-C sowie die hiermit korrespondierende Aufweitung des Winkels Im-C-Im sind in Einklang mit der erwarteten Verstärkung der Azidität von $ImC(O)^{2+}$ gegenüber $PhC(O)^{+}$. Der ungewöhnliche Befund des Kristalls ergibt sich aus der Zusammensetzung des bislang unbekannten Gegenions $[Cl_4H_{10}O_4]^{2-}$ (Abb. 7).

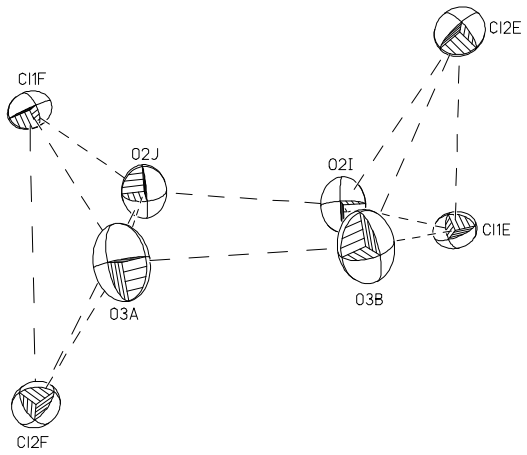


Abb. 7: *Ansicht der Struktur von **56** · 4 H_2O · 2 HCl (Anion) im Kristall (ohne Wasserstoffatome)*

Hierin sind die Schweratome in Gestalt dimerisierter Schmetterlingsfragmente angeordnet. Unter Berücksichtigung von Erfahrungswerten [90] ergeben sich Wasserstoffbindungen für acht der insgesamt zwölf benachbarten Atomlagen [O(2I)•••O(2J) 2.408, O(3A)•••O(3B) 2.447, O(2J)•••Cl(1F) 2.945, O(2J)•••Cl(2F) 2.963, O(3A)•••Cl(2F) 2.986 Å]; die Lage der beiden fehlenden Wasserstoffatome ist nicht bekannt. Die verbleibenden Abstände [O(2J)•••O(3A) 3.257, O(3A)•••Cl(1F) 6.138 Å] sind demgegenüber deutlich aufgeweitet. Der kürzeste interionische Schweratomabstand [O(1E)•••Cl(2E) 3.992 Å] spricht, wie auch der kurze Abstand C(1)-O(1) (s.o.), für das Vorliegen isolierter Ionen $[Im_2CO]^{2+}$ und $[Cl_4H_{10}O_4]^{2-}$ im Kristall.

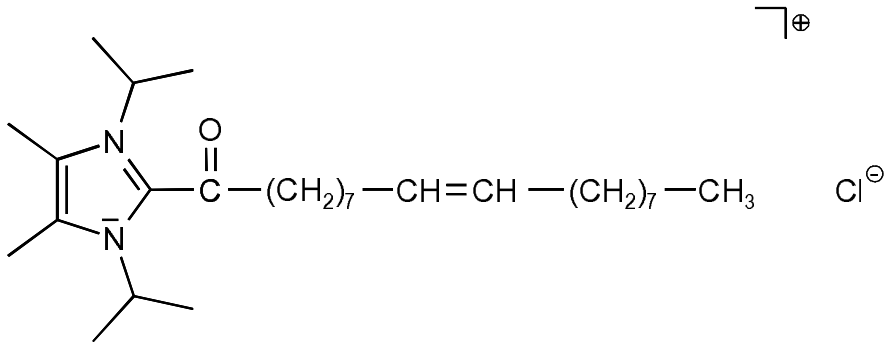
Die vergleichsweise geringe Anzahl der in der Literatur beschriebenen 2-Acylimidazolium-Salze [90] macht die Acylierung der leicht zugänglichen 2,3-Dihydroimidazol-2-ylidene zu einer reizvollen Ergänzung des vorhandenen Synthesekatalogs. Ein Vergleich der ermittelten Strukturen von **53c** und **56** mit denen anderer Carben-Addukte C-azider Zentren [34, 35, 39, 91, 92] ergibt eine Korrespondenz großer Winkel X-C-Y in der Bandbreite 117.1-131.2 ° mit kurzen Bindungslängen im Intervall N_2C-CXY von 1.473-1.536 Å bei nahezu konstanten Bindungswinkeln NCN von ca. 108 °. Hierbei wird die Einflußnahme des π-Akzeptorvermögens von X und Y auf die Stabilität der koordinativen CC-Bindung sichtbar.

Die Auswertung IR-spektroskopischer Daten bestätigt die Einflußnahme der Substituenten Im^+ und Ph auf die Bindung der Carbonylgruppe: KBr-Preßlinge (ν CO [cm^{-1}]) von Benzophenon (1651), **53a** (1671) und **56** (1693) zeigen den in dieser Abfolge steigenden Doppelbindungscharakter der CO-Bindung, die von Im^+ nicht im Sinne einer Konjugation beeinflußt wird und somit dort am hochfrequenten Ende des Erwartungsbereichs angesiedelt ist [84]. Der Vergleich der Lösungsspektren in Dichlormethan (ν CO [cm^{-1}]) von **53a** (1678) und **52** (1678) ergibt keinen Hinweis auf das Vorliegen einer CF-Wechselwirkung. Die chemischen Verschiebungen für das Carbonyl-Kohlenstoffatom in den ^{13}C-NMR-Spektren (δ, Benzophenon 195.2, **52** 186.3, **53a** 183.8, **7** 170.2) bestätigen diesen Zusammenhang [93].

Angesichts der hohen Nucleophilie dieser stabilen Carbene folgt der Verlauf der beschriebenen Reaktionen von **11b** der Erwartung.

Beginnend mit den bahnbrechenden Arbeiten von O. Christe [94] ist der Synthese HF-freier organischer Fluorid-Salze in den letzten Jahren beträchtliche Aufmerksamkeit widerfahren [95]. Der einfache Zugang zum Fluorid **52** ergänzt das vorhandene Synthesespektrum.

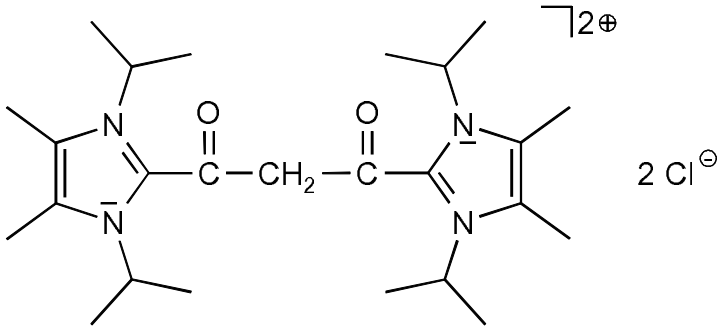
3.2.4 Reaktion von 2,3-Dihydro-1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden mit Ölsäurechlorid und Malonsäurechlorid



57

Um ionische Flüssigkeiten zu erhalten reicht es vielfach aus, am C(2)-Kohlenstoff der Imidazolium-Verbindung lange, unpolare Reste einzuführen.

Bei der Umsetzungen von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (**11b**) mit Ölsäurechlorid erhält man ein braunes Öl (**57**).

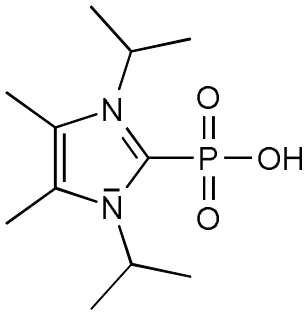


58

Umsetzungen von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden **11b** mit Malonsäurechlorid führen nicht zum gewünschten Produkt (**58**). Aufgrund der großen Basizität von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (**11b**) einerseits und der großen CH-Acidität von Malonsäurechlorid andererseits, bildet sich bei der Umsetzung von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (**11b**) mit Malonsäurechlorid ausschließlich das 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-Chlorid (**38**, Y = Cl).

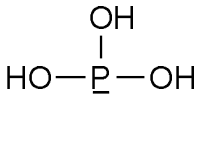
3.2.5 Synthese und Struktur der 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolio-phosphonsäure

Der Aufbau einbasiger Phosphonsäuren des Typs **59** durch nukleophile Substitution am C(2)-Kohlenstoff des 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-chlorids (**22f**) scheitert an der mangelnden Verfügbarkeit der phosphorigen Säure H_3PO_3 in der Tautomerenform **60a**.

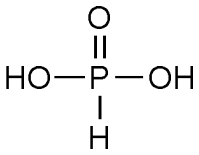


59

Die Säure H_3PO_3 läßt sich durch zwei tautomere Formen (**60a,b**) beschreiben. Allerdings liegt das Tautomeriegleichgewicht auf der Seite der „Phosphonsäure“ (**60b**) [96].

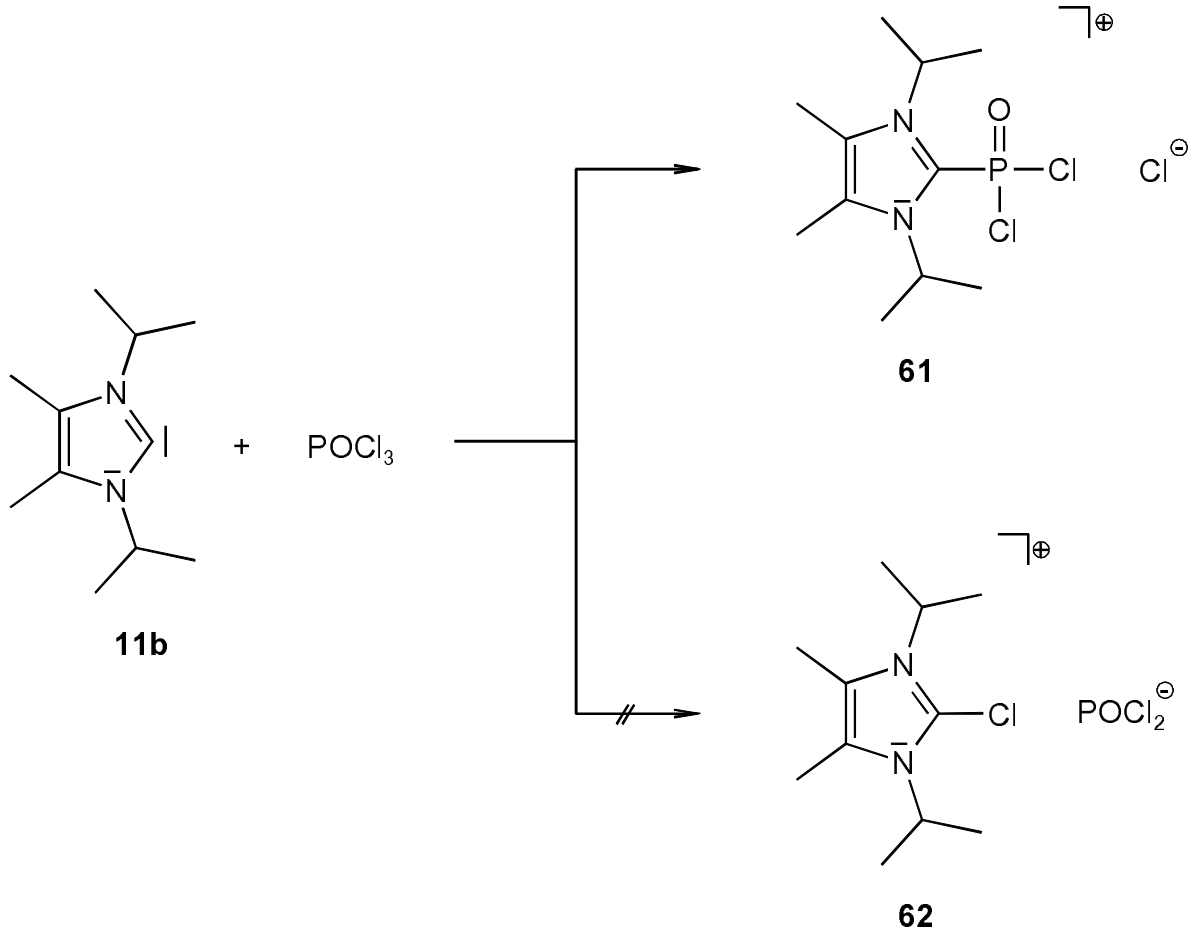


60a



60b

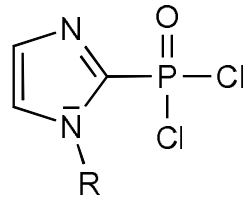
Ein nukleophiler Angriff des Phosphonat-Dianions (HPO_3^{2-}) auf den C(2)-Kohlenstoff des Imidazolium-Salzes (**22f**) kann wegen der Blockierung des freien Elektronenpaares durch den Wasserstoff nicht über das Phosphoratom erfolgen.



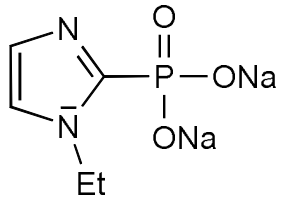
11b **61** **62**

Setzt man allerdings 2,3-Dihydro-1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (**11b**) mit Phosphorylchlorid um, so kann durch „Umkehrung“ des Reaktionsprinzips, ein nukleophiler Angriff von **11b** auf das Phosphor-Atom stattfinden und **61** geringfügig verunreinigt, als hydrolyse- und luftempfindliche Substanz isoliert werden. Über anschließende Hydrolyse von **61** bei tiefen Temperaturen mit wässriger Cyanid-Lösung gelangt man zur 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazoliophosphonsäure (**59**). Eine Reaktion zum 2-Chloroimidazolium-chlorophosphit (**62**) konnte nicht beobachtet werden.

Die ^{31}P-NMR-Verschiebung von **61** stimmt mit Literaturangaben entsprechender 1H-Imidazol-2-ylphosphonsäuredichloriden überein (**61**: δ = 3.2 ppm; **63a**: R = Me; δ = 2.5 ppm [97]; **63b**: R = Et; δ = 3.0 ppm [97]).



63

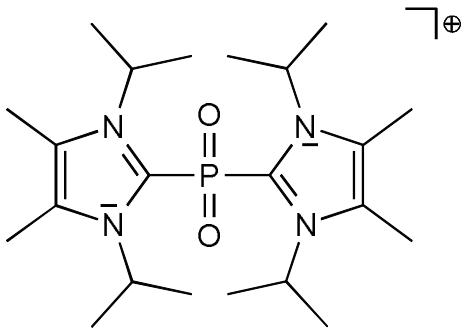


64

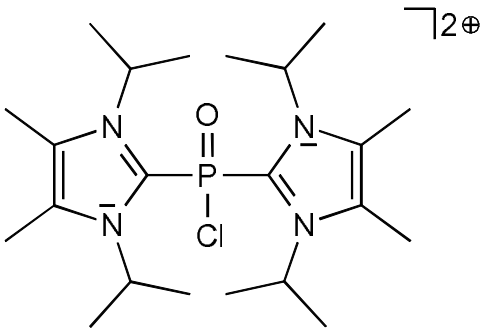
R = Me, Et

Es muß mit einem Überschuß an $POCl_3$ gearbeitet werden, da sonst neben dem monosubstituierten Produkt **61** auch die höher substituierten Phosphin- (**65**) und Phosphanoxid-Verbindungen (**66**) erhalten werden.

Bei Umsetzungen von 2,3-Dihydro-1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (**11b**) mit $POCl_3$ im Verhältnis 1:1 konnte **65** (m/z = 423; 44 %) als Hydrolyseprodukt von **66** im Massenspektrum nachgewiesen werden.



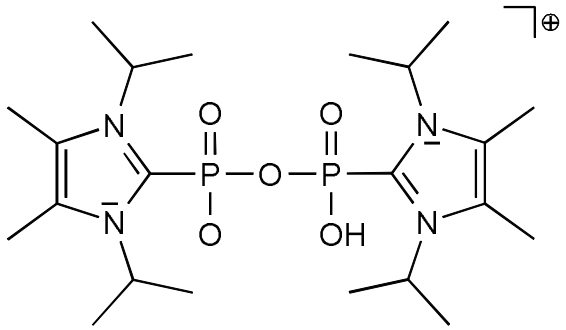
65



66

In der Literatur werden verschiedene 1H-Imidazol-2-ylphosphonsäure-Derivate, sowie 1H-Imidazol-2-ylphosphinsäure-Derivate beschrieben [97]. Zur Synthese wird 1H-Imidazol mit Triethylamin und $XPOCl_2$ (X = Cl, Ph, Me) in Pyridin umgesetzt und anschließend mit einer Natriumcarbonat-Lösung hydrolysiert. Die heterocyclischen Phosphon- und Phosphinsäuren erfreuen sich eines besonderen Interesses. Mit einer funktionellen Gruppe (Amino- oder Carboxyl-Gruppe) versehen, können die heterocyclischen Phosphonsäure-Derivate an ein Protein gekoppelt und als Vollantigene eingesetzt werden [97].

Interessanterweise finden sich im Massenspektrum Massenpeaks von m/z = 261 und m/z = 503, was neben der Existenz von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazoliophoshonsäure (**59**) auch die Existenz des Anhydrids der 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazoliophoshonsäure (**67**) belegt.



67

Versuche, durch Thermolyse das Anhydrid der 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazoliophoshonsäure unter Hochvakuumbedingungen darzustellen, führten nicht zu dem gewünschten Produkt **67**. Vergleicht man die ^{31}P-NMR-Verschiebung der 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazoliophosphonsäure (**59:** δ = - 16.71 ppm) mit der ^{31}P-NMR-Verschiebung von (1-Ethyl-1H-imidazol-2-yl)-Dinatrium-Phosphonat (**64:** δ = - 4.0 ppm [97]), so zeigt sich eine Hochfeldverschiebung von 12.71 ppm, was den Donorcharakter von 2,3-Dihydro-1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden unterstreicht.

Die Vorlage der Strukturdaten von **59** [67] und **36b** [67] ermöglicht unter Einbezug von **30** [51] die Diskussion der Einflußnahme des Heteroelements und der Protonierung auf die Struktur des Fragments Im-EO_3 (Tabelle 1). Die Gegenüberstellung der isoelektronischen Spezies **59** und **36b** (Kation) ergibt in Folge der gegenüber Phosphor reduzierten Größe des Schwefels für **36b** eine merkliche Kontraktion der Bindungslängen E-C und E-O verbunden mit einer Aufweitung der Bindungswinkel C-E-O. Dementsprechend sind in **36b** die Bindungswinkel O-S-O sichtbar verengt; dies läßt sich als Folge des in **59** höheren Mehrfachbindungsanteils der E-O-Bindungen wie auch der für Schwefel gegenüber Phosphor höheren Elektronegativität interpretieren.

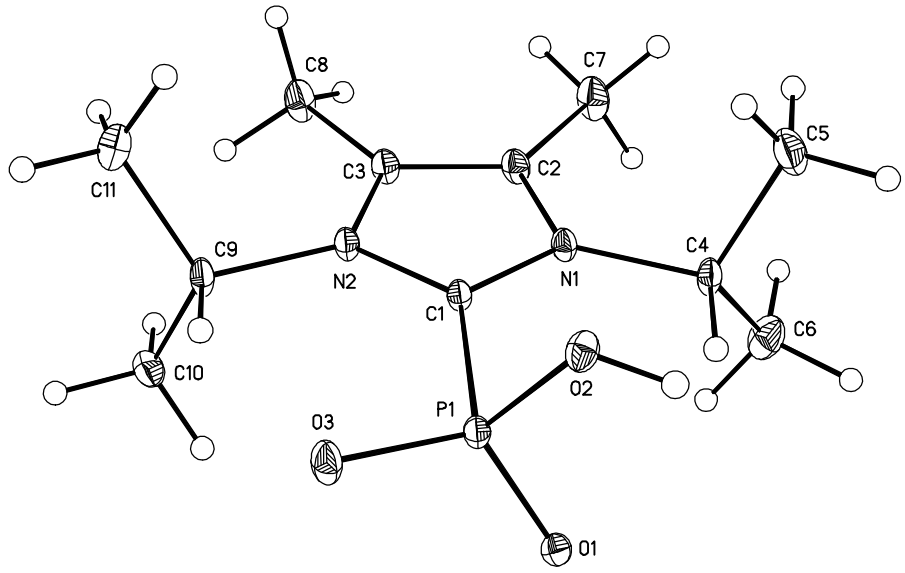


Abb. 8: *Ansicht der Struktur von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolio-phosphonsäure (**59**)*

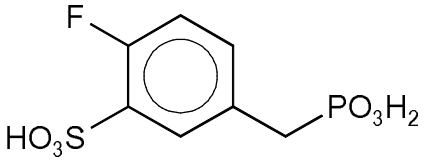
Der Strukturvergleich von **36b** und **30** bildet die durch die Protonierung erreichte Entlastung des SO_3-Fragments von negativer Ladung und die hierdurch bewirkte gegenüber SO_3^- höhere Gruppenelektronegativität von SO_3H deutlich ab. In diesem Zusammenhang ist die in **36b** gegenüber **30** deutliche Verkürzung der S-C-Bindung zu Lasten der hier mit einem höheren Mehrfachbindungsanteil ausgestatteten S-O-Bindungen verständlich. Die in **36b** lokalisiert vorliegenden OH-Gruppen bewirken hier, wie auch analog in **59**, eine starke Differenzierung der S-O-Bindungslängen. Die gleichfalls gegenläufige Entwicklung der Bindungswinkel am Schwefelzentrum entspricht der Erwartung des VSEPR-Modells [55].

Die Abfolge der Bindungslängen E-C (**59** > **30** > **36b**) entspricht der in dieser Reihe steigenden Gruppenelektronegativität von EO_3 und somit der Vorhersage des VSEPR-Modells; so ist die Einflußnahme von E-C auf den zugehörigen Ringinnenwinkel N-C-N' (**30** > **59**) mit diesem Modell gleichfalls erklärbar; dieser gilt in einem Intervall von ca. 100 bis 115° in Imidazolium-Derivaten als im Sinne des VSEPR-Modells von der Polarität und Bindungsordnung der E-C-Bindung gesteuert und erreicht somit im Verbindungstyp **11** sein Minimum [19].

Tab. 1: Vergleich der Strukturdaten[a] von **59**, **30**, **36b** und **68**[b]

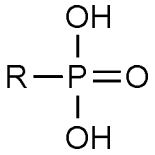
	59	**30**	**36b**	**68**
P-O[c] (in Å)	1.516	-	-	1.533
S-O[c] (in Å)	-	1.435	1.458	1.459
O-P-O'[c] (in °)	113.5	-	-	110.2
O-S-O'[c] (in °)	-	114.5	111.7	112.2
C-P-O[c] (in °)	104.9	-	-	108.5
C-S-O[c] (in °)	-	103.8	106.5	106.6
P-C (in Å)	1.861	-	-	1.786
S-C (in Å)	-	1.822	1.759	1.764
N-C-N' (in °)	106.9	108.5	-[d]	-

[a] E = P, S; [b] Lit. 98; [c] Mittelwerte; [d] vgl. Text

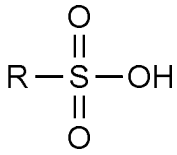


68

Ein Vergleich der Strukturdaten mit denen des beide funktionellen Gruppen enthaltenden Moleküls **68** [98] zeigt weitgehende Parallelen, bestätigt jedoch die Sonderstellung von **59** und **36b** hinsichtlich der starken Differenzierung der P-O- bzw. S-O-Bindungslängen; dies kann in Zusammenhang mit der für die Verbindungen **36b** und **59** erhöhten Polarität der OH-Bindungen gesehen werden.



69



70

Die gegenüber Phosphonsäuren R-PO_3H_2 (**69**) deutlich erhöhte Säurestärke der Sulfonsäuren R-SO_3H (**70**) läßt sich, abgesehen von der höheren Elektronegativität des Schwefels, mit der geringeren Basizität der korrespondierenden Base RSO_3^- gegenüber RPO_3H^- begründen. Die Übernahme einer positiven Formalladung durch den heterozyklischen Substituenten macht in Im-PO_3H (**59**, Im = 2-{1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazolio}), das formal als dem Phosphonation RPO_3H^- analog aufgefaßt werden kann, die Gegenwart eines Kations überflüssig und stellt diese phosphororganische Säure strukturell in eine Reihe mit ihren schwefelhaltigen Schwesterverbindungen R-SO_3H (**70**). Dementsprechend läßt sich Im-SO_3H^+ (**36**) als schwefelorganisches Pendant der kationischen Organochlorsäuren R-ClO_3H^+ auffassen.

Der innere Ladungsausgleich erniedrigt die Basizität des Betains Im-SO_3 (**30**) gegenüber der konventioneller Sulfonat-Ionen R-SO_3^-. In gleicher Weise fällt der Basizitätsvergleich der Anionen R-PO_3^{2-} und Im-PO_3^- zugunsten des „klassischen Phosphonat-Dianions aus. Der erwartete Abfall der Säurestärken in der Reihe Im-SO_3H^+ > Ph-SO_3H ~ Im-PO_3H > Ph-PO_3H^- läßt sich an Hand vorläufiger Messungen bestätigen.

4 Experimenteller Teil

4.1 Analysenmethoden

4.1.1 Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden mit einem Elementaranalysator der Firma Carlo Erba, Modell 1106, durchgeführt.

Die Genauigkeit lag bei:

Kohlenstoff: ± 0,3 %
Wasserstoff: ± 0,3 %
Stickstoff: ± 0,3 %
Chlor: ± 0,5 %

4.1.2 Bestimmung der Schmelzpunkte

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Schmelzpunktgerät der Firma Büchi des Typs Büchi 510 bestimmt. Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

4.1.3 Massenspektren

Die EI-Massenspektren wurden mit Hilfe eines Finnigan TQS 70, bei 70 eV und einer Ionenquellentemperatur von 200 °C, aufgenommen. Die FAB-Massenspektren wurden mit einem Finnigan TQS 70, bei 70 eV in einer Nitrobenzylalkohol-Matrix bei 30 °C aufgenommen. Bei den Aufnahmen der FD-Spektren wurde ein Finnigan MAT 711A verwendet. Die Ionenquellentemperatur betrug 35 °C, die Fadenaufheizung erfolgte von 0-50 mA mit einer Saugblendenspannung von 2 kV und einer Beschleunigungsspannung von 8 kV.

4.1.4 NMR-Spektren

Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker DRX 250 NMR-Spektrometer aufgenommen (^{1}H: 250,13 MHz; ^{13}C: 62,90 MHz; ^{31}P: 101,20 MHz; ^{19}F: 235,34 MHz; ^{11}B: 25,7 MHz). Die chemischen Verschiebungen sind jeweils in der δ-Skala angegeben und beziehen sich auf Tetramethylsilan (^{1}H, ^{13}C), 85%ige Phosphorsäure (^{31}P), Hexafluorbenzol (^{19}F) und Bortrifluoriddiethyletherat (^{11}B) als internen Standard.

Es wurden folgende Abkürzungen bei der Beschriftung der Spektren gewählt:

s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
q	Quartett
sept	Septett
m	Multiplett

4.1.5 IR-Spektroskopie

Die Aufnahme der FT-IR-Spektren erfolgte mit einem Bruker IFS 25 IR-Spektrometer. Der Messbereich betrug 4000 bis 225 cm-1. Die Probenvorbereitung erfolgte in Form von KBr-Presslingen oder Filmen.

4.1.6 Kristallstrukturanaylse

Die Kristallstrukturanalysen wurden mit einem Siemens P4-Vierkreisdiffraktometer (**30**, **35**, **53c**, **56**, **59**), einem Nonius Kappa CCD-Vierkreisdiffraktometer (**36b**) und einem Stoe IPDS Einkristalldiffraktometer (**23**) unter Verwendung der Programme SHELXL-93 oder SHELXL-97 durchgeführt.

4.2 Bemerkungen zur Arbeitstechnik

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Argonatmosphäre durchgeführt.

4.3 Lösungsmittel

Die für die Reaktionen benötigten Lösungsmittel wurden nach herkömmlichen Verfahren gereinigt und über einem Trockenmittel aufbewahrt. Chemikalien, die zu den Reaktionen und zur Synthese der Ausgangsverbindungen benötigt wurden, sind käuflich erworben und bei Bedarf vor der Verwendung gereinigt oder nach Literaturvorschrift dargestellt worden.

4.4 Ausgangsverbindungen

1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden [99]
1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-fluoroimidazolium-fluorosulfit [24]
1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-chloroimidazolium-chlorid [29]
1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-iodoimidazolium-iodid [31]

4.5 Versuchsdurchführungen

4.5.1 Darstellung von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl -2-chloroimidazolium-dicyanoargentat (**23**)

Eine Lösung von 0.7 g (2.79 mmol) **22f** in 30 ml Acetonitril werden mit 1.12 g (8.37 mmol) AgCN versetzt und anschließend 25 h unter Rückfluß erhitzt. Die filtrierte Lösung wird i. Vak. zur Trockne eingeengt. Ausbeute nach Umkristallisation aus CH_2Cl_2/Diethylether: 0.83 g (79 %), farblose Kristalle.

^{1}H-NMR (CD_2Cl_2):

δ = 4.82	[sept, 2H, C<u>H</u>Me_2, $^{3}J_{[H,H]}$ = 7.2 Hz]
δ = 2.35	[s, 6H, 4,5-<u>Me</u>]
δ = 1.62	[d, 12 H, CH<u>Me</u>$_2$, $^{3}J_{[H,H]}$ = 7.2 Hz]

^{13}C-NMR (CD_2Cl_2):

δ = 142.57	[Ag(<u>C</u>N)$_2^-$]
δ = 128.08	[<u>C</u>4,5]
δ = 126.79	[<u>C</u>2]
δ = 52.81	[<u>C</u>HMe_2]
δ = 20.40	[CH<u>Me</u>$_2$]
δ = 10.20	[4,5-<u>Me</u>]

^{1}H-NMR ($CDCl_3$):

δ = 4.73	[sept, 2H, C<u>H</u>Me_2, $^{3}J_{[H,H]}$ = 6.9 Hz]
δ = 2.28	[s, 6H, 4,5-<u>Me</u>]
δ = 1.55	[d, 12 H, CH<u>Me</u>$_2$, $^{3}J_{[H,H]}$ = 6.9 Hz]

^{13}C-NMR ($CDCl_3$):

δ = 143.11	[Ag(<u>C</u>N)$_2^-$]
δ = 127.89	[<u>C</u>4,5]
δ = 126.56	[<u>C</u>2]
δ = 52.65	[<u>C</u>HMe_2]
δ = 20.54	[CH<u>Me</u>$_2$]
δ = 10.30	[4,5-<u>Me</u>]

IR (KBr):

ν (CN) = 2135 (st) cm^{-1}.

4.5.2 Darstellung von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-cyanoimidazolium-dicyanoargentat (**24**)

Eine Lösung von 0.56 g (1.49 mmol) **23** in 30 ml Acetonitril werden mit 1.0 g (15.36 mmol) KCN versetzt und anschließend 3 d bei RT gerührt. Die filtrierte Lösung wird i. Vak. zur Trockne eingeengt. Ausbeute nach Umkristallisation aus CH_2Cl_2/Diethylether: 0.40 g (73 %), hellbraune Kristalle.

^{1}H-NMR (CD_2Cl_2):

δ = 4.86	[sept, 2H, C<u>H</u>Me$_2$, $^3J_{[H,H]}$ = 6.9 Hz]
δ = 2.45	[s, 6H, 4,5-<u>Me</u>]
δ = 1.74	[d, 12 H, CH<u>Me</u>$_2$, $^3J_{[H,H]}$ = 6.9 Hz]

^{13}C-NMR (CD_2Cl_2):

δ = 142.85	[Ag(<u>C</u>N)$_2^-$]
δ = 132.75	[<u>C</u>4,5]
δ = 113.13	[<u>C</u>2]
δ = 106.32	[<u>C</u>N]
δ = 54.46	[<u>C</u>HMe$_2$]
δ = 21.43	[CH<u>Me</u>$_2$]
δ = 10.35	[4,5-<u>Me</u>]

^{1}H-NMR (CD_3CN):

δ = 4.84	[sept, 2H, C<u>H</u>Me$_2$, $^3J_{[H,H]}$ = 6.9 Hz]
δ = 2.36	[s, 6H, 4,5-<u>Me</u>]
δ = 1.64	[d, 12 H, CH<u>Me</u>$_2$, $^3J_{[H,H]}$ = 6.9 Hz]

^{13}C-NMR (CD_3CN):

δ = 143.17	[Ag(<u>C</u>N)$_2^-$]
δ = 133.51	[<u>C</u>4,5]
δ = 107.71	[<u>C</u>N]
δ = 54.87	[<u>C</u>HMe$_2$]

δ = 21.49	[CH<u>Me</u>$_2$]
δ = 10.19	[4,5-<u>Me</u>]
nicht beobachtet	[<u>C</u>2]

MS (FAB, 70 eV):
m/z (%) = 206 [100, M^+], 359 [25, $2M^+$ - 2CN, H^+], 164 [8, M^+ - C_3H_6] und weitere Bruchstücke.

IR (KBr):
ν (CN) = 2138 (st), 2243 (st) cm^{-1}.

Elementaranalyse für $C_{14}H_{20}AgN_5$ (M = 366.21 g/mol):
C 45.83 (ber. 45.92), H 5.40 (5.50), N 18.87 (19.12) %.

4.5.3 Darstellung von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-cyanoimidazolium-chlorid (**25**)

Eine Lösung von 3.88 g (15.45 mmol) **22f** in 60 ml Acetonitril wird mit 3.01 g (46 mmol) KCN versetzt und 1 h unter RF erhitzt. Die filtrierte Lösung wird i. Vak. zur Trockne eingeengt. Der resultierende Niederschlag wird in Diethylether aufgenommen und abfiltriert. Brauner Feststoff.
Ausbeute: 0.8 g (20 %).

^{1}H-NMR (CD_2Cl_2):

δ = 1.70	[d; 12H; CH<u>Me</u>$_2$, $^3J_{[H,H]}$ = 6.9 Hz]
δ = 2.49	[s; 6H; C4,5-C<u>H</u>$_3$]
δ = 4.99	[sept; 2H; C<u>H</u>Me$_2$, $^3J_{[H,H]}$ = 6.9 Hz]

^{13}C-NMR (CD_2Cl_2):

δ = 10.15	[4,5-<u>Me</u>]
δ = 21.22	[CH<u>Me</u>$_2$]
δ = 54.23	[<u>C</u>HMe$_2$]
δ = 106.42	[<u>C</u>N]

δ = 132.70	[C4,5]
nicht beobachtet	[C2]

^{1}H-NMR (CD_3CN):

δ = 1.63	[d; 12H; CHMe$_2$, $^{3}J_{[H,H]}$ = 6.9 Hz]
δ = 2.38	[s; 6H; 4,5-Me]
δ = 4.89	[sept; 2H; CHMe$_2$, $^{3}J_{[H,H]}$ = 6.9 Hz]

^{13}C-NMR (CD_3CN):

δ = 10.15	[C4,5-Me$_2$]
δ = 21.45	[CHMe$_2$]
δ = 54.88	[CHMe$_2$]
δ = 107.81	[CN]
δ = 133.51	[C4,5]
nicht beobachtet	[C2]

^{1}H-NMR ($CDCl_3$):

δ = 1.64	[d; 12H; CHMe$_2$, $^{3}J_{[H,H]}$ = 6.9 Hz]
δ = 2.44	[s; 6H; 4,5-Me]
δ = 4.93	[sept; 2H; CHMe$_2$, $^{3}J_{[H,H]}$ = 6.9 Hz]

^{13}C-NMR ($CDCl_3$):

δ = 10.33	[4,5-Me]
δ = 21.44	[CHMe$_2$]
δ = 54.09	[CHMe$_2$]
δ = 106.24	[CN]
δ = 132.82	[C4,5]
δ = 112.25	[C2]

MS (FAB, 70 eV):

m/z (%) = 206 [100, M^+], 181 [11, M^+ -CN], 447 [6, 2 M^+ +Cl] und weitere Bruchstücke.

Elementaranalyse für $C_{12}H_{20}N_3Cl$ (M = 241.76 g/mol):
C 58.64 (ber. 59.6), H 8.57 (8.3), N 17.59 (17.4) %.

IR (KBr):
ν (CN) = 2235 (st) cm^{-1}.

4.5.4 Darstellung von 1-Isopropyl-4,5-dimethyl-1H-imidazol-2-carbonitril (**28**)

0.63 g (3.1 mmol) **25** werden bei 150 ° C i. Vak. (0,4 mbar) sublimiert.
Ausbeute: 0.35 g (84 %).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$):

δ = 1.54	[d; 12H; CH<u>Me</u>$_2$, $^3J_{[H,H]}$ = 6.9 Hz]
δ = 2.10	[s; 6H; C4-<u>Me</u>]
δ = 2.16	[s; 6H; C5-<u>Me</u>]
δ = 4.45	[sept; 2H; C<u>H</u>Me$_2$, $^3J_{[H,H]}$ = 6.9 Hz]

^{13}C-NMR ($CDCl_3$):

δ = 9.56	[C5-<u>Me</u>]
δ = 12.67	[C4-<u>Me</u>]
δ = 21.98	[CH<u>Me</u>$_2$]
δ = 49.32	[<u>C</u>HMe$_2$]
δ = 112.72	[<u>C</u>N]
δ = 116.75	[<u>C</u>2]
δ = 127.32	[<u>C</u>5]
δ = 137.41	[<u>C</u>4]

MS (FAB, 70 eV):
m/z (%) = 164 [100, M +H^+], 136 [12, M^+ -CN], 327 [7, 2M +H^+] und weitere Bruchstücke.

IR (KBr):
ν (CN) = 2222 (sst) cm^{-1}.

4.5.5 Darstellung von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-2-sulfonat (**30**)

Eine Lösung von 3.25 g (10.32 mmol) **29** in 80 ml Wasser wird mit 1.54 g (23.65 mmol) KCN versetzt und 15 h bei RT gerührt. Der nach Einengen der Lösung i. Vak. resultierende Niederschlag wird abgetrennt, mehrfach mit Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausbeute nach Umkristallisation aus Chloroform/Diethylether: 1.12 g (42 %), farblose Kristalle.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$):

δ = 1.53	[d, 12 H, CH<u>Me</u>$_2$, $^{3}J_{[H,H]}$ = 7.0 Hz]
δ = 2.33	[s, 6 H, 4,5-<u>Me</u>]
δ = 6.21	[m, 2 H, C<u>H</u>Me$_2$]

^{13}C-NMR ($CDCl_3$):

δ = 10.91	[4,5-<u>Me</u>]
δ = 21.16	[CH<u>Me</u>$_2$]
δ = 51.53	[<u>C</u>HMe$_2$]
δ = 126.71	[<u>C</u>4,5]
δ = 145.88	[<u>C</u>2]

IR (KBr):

ν (SO) = 1256 (sst), 1046 (st) cm^{-1}.

MS (EI, 70 eV):

m/z (%) = 260 [12, M^+], 180 [39, M^+ - SO_3], 138 [100, M^+ - SO_3, C_3H_7], 96 [76, M^+ - SO_3, 2 C_3H_7] und weitere Bruchstücke.

Elementaranalyse für $C_{11}H_{20}N_2O_3$ (M = 260.36 g/mol):

C 50.75 (ber. 48.37), H 7.74 (7.53), N 10.76 (10.42) %.

4.5.6 Darstellung von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-tetrafluoroborat (**35**)

Eine Lösung von 1.83 g (10.15 mmol) **11b** in 40 ml Diethylether wird bei 0 ° C mit 1.39 ml (10.15 mmol) einer 54-proz. Lösung von HBF_4 in Diethylether versetzt und anschließend 30 min bei RT gerührt. Der resultierende Feststoff wird abfiltriert, mehrfach mit Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausbeute: 2.53 g (93 %), farblose Kristalle.

^{1}H-NMR (CD_2Cl_2):

δ = 1.55	[d, 12 H, CH<u>Me</u>$_2$, ^3J = 6.9 Hz]
δ = 2.26	[s, 6 H, 4,5-<u>Me</u>]
δ = 4.46	[sept, 2 H, C<u>H</u>Me$_2$]
δ = 8.63	[s, 1 H, C2-<u>H</u>]

^{13}C-NMR (CD_2Cl_2):

δ = 8.3	[4,5-<u>Me</u>]
δ = 22.0	[1,3-CH<u>Me</u>$_2$]
δ = 50.8	[1,3-<u>C</u>HMe$_2$]
δ = 126.6	[<u>C</u>4,5]
δ = 129.7	[<u>C</u>2]

^{19}F-NMR (CD_2Cl_2):

δ = -151.85	[s, ^{10}B<u>F</u>$_4$]
δ = -151.90	[s, ^{11}B<u>F</u>$_4$]

MS (FAB, 70 eV):

m/z (%) = 449 (2, [$ImHBF_4$ + ImH^+]), 181 (100, [ImH^+]), 138 (11, [ImH^+ - C_3H_7]) und weitere Bruchstücke.

4.5.7 Darstellung von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-sulfoimidazolium-tetrafluoroborat (**36a**)

Eine Lösung von 0.248 g (0.95 mmol) **35** in 20 ml Dichlormethan werden bei –10 °C mit 0.130 ml (0.95 mmol) einer 54-proz. Lösung von HBF_4 in Diethylether versetzt und anschließend 1 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Rückstand in Diethylether aufnehmen, abfiltrieren und Rückstand i. Vak. trocknen.
Ausbeute: 0.31 g (93 %), farblose Kristalle.

^{1}H-NMR (CD_3OD):

δ = 8.85	[s, 1H, $SO_3\underline{H}$]
δ = 5.98	[m, 2H, C$\underline{H}Me_2$]
δ = 2.33	[s, 6H, 4,5-$\underline{Me}$]
δ = 1.49	[d, 12 H, CH$\underline{Me}_2$, $^3J_{[H,H]}$ = 7.2 Hz]

^{13}C-NMR (CD_3OD):

δ = 129.63	[$\underline{C}$4,5]
δ = 53.41	[$\underline{C}HMe_2$]
δ = 21.45	[CH$\underline{Me}_2$]
δ = 11.30	[4,5-$\underline{Me}$]
nicht beobachtet	[$\underline{C}$2]

^{19}F-NMR (CD_3OD):

δ = -155.30	[B$\underline{F}_4$]

^{1}H-NMR (CD_2Cl_2):

δ = 8.65	[s, 1H, $SO_3\underline{H}$]
δ = 6.12	[m, 2H, C$\underline{H}Me_2$]
δ = 2.34	[s, 6H, 4,5-$\underline{Me}$]
δ = 1.53	[d, 12 H, CH$\underline{Me}_2$, $^3J_{[H,H]}$ = 7.2 Hz]

^{13}C-NMR (CD_2Cl_2):

δ = 145.11	[C2]
δ = 126.98	[C4,5]
δ = 53.50	[CHMe$_2$]
δ = 20.77	[CHMe$_2$]
δ= 10.72	[4,5-Me]

^{19}F-NMR (CD_2Cl_2):

δ = -151.53	[BF$_4$]

4.5.8 Darstellung von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-sulfoimidazolium-hexafluoroantimonat (**36b**)

In einen KELF-Reaktor werden bei -196 °C 0.43 g (2.0 mmol) SbF_5 und 3.0 g HF kondensiert. Die Mischung wird nachfolgend auf ca. 0 °C erwärmt. Anschließend werden bei -196 °C 0.52 g (2.0 mmol) **35** zugesetzt und für 1 h auf -78 °C erwärmt. Nach Entfernen von überschüssigem HF i. Vak. bei -78 °C verbleibt das Produkt in Form eines farblosen Feststoffs. Ausbeute: 1.0 g (99 %).

$C_{11}H_{21}F_6N_2O_3SSb$ (M = 497.10 g/mol); auf Grund des hohen Fluoranteils wurde auf eine elementaranalytische Charakterisierung verzichtet.

Die NMR-Spektroskopischen Daten (^{1}H, ^{13}C) entsprechen denen von **36a**.

4.5.9 Darstellung von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl -2-chloroimidazolium-tetrafluoroborat (**37**)

Eine Lösung von 0.42 g (1.67 mmol) **22f** in 20 ml Wasser werden mit 0.23 ml (1.67 mmol) einer 54-proz. Lösung von HBF_4 in Diethylether versetzt und anschließend 30 min. bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt.
Ausbeute: nicht bestimmt.

^{1}H-NMR (CD_2Cl_2):

δ = 4.79	[sept, 2H, C<u>H</u>Me$_2$, $^3J_{[H,H]}$ = 7.2 Hz]
δ = 2.30	[s, 6H, 4,5-<u>Me</u>]
δ = 1.59	[d, 12 H, CH<u>Me</u>$_2$, $^3J_{[H,H]}$ = 7.2 Hz]

^{13}C-NMR (CD_2Cl_2):

δ = 128.15	[<u>C</u>4,5]
δ = 126.55	[<u>C</u>2]
δ = 52.76	[<u>C</u>HMe$_2$]
δ = 19.92	[CH<u>Me</u>$_2$]
δ = 9.39	[4,5-<u>Me</u>]

^{19}F-NMR (CD_2Cl_2):

δ = -150.71	[s, B<u>F</u>$_4$]

MS (FAB, 70 eV):
m/z (%) = 215 [100, M^+], 173 [9, M^+ - C_3H_6], 131 [21, M^+ - $2C_3H_6$] und weitere Bruchstücke.

4.5.10 Darstellung von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-on (**39**)

Eine Lösung von 0.196 g (0.78 mmol) **22f** in 5 ml Wasser werden mit 0.099 g (0.78 mmol) Natriumsulfit und 0.117 g (1.79 mmol) Kaliumcyanid versetzt und bei RT ein Tag gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$):

δ = 4.35	[sept, 2H, C<u>H</u>Me$_2$, $^3J_{[H,H]}$ = 6.6 Hz]
δ = 2.12	[s, 6H, 4,5-<u>Me</u>]
δ = 1.47	[d, 12 H, CH<u>Me</u>$_2$, $^3J_{[H,H]}$ = 6.6 Hz]

^{13}C-NMR ($CDCl_3$):

δ = 164.23	[<u>C</u>2]
δ = 125.49	[<u>C</u>4,5]
δ = 50.54	[<u>C</u>HMe$_2$]
δ = 22.38	[CH<u>Me</u>$_2$]
δ = 8.43	[4,5-<u>Me</u>]

4.5.11 Darstellung von 1,3-Diisopropyl-2,4,5-trimethylimidazolium-chlorid (**44**)

Eine Lösung von 1.7 ml (2.39 mmol) Methyllithium (1.4 M Lösung in Diethylether) in 20 ml THF werden bei – 78 °C mit einer Lösung von 0.601 g (2.39 mmol) **22f** in 20 ml Dichlormethan versetzt. Die Reaktionslösung wird langsam auf Raumtemperatur gebracht. Anschließend wird über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird wieder in THF aufgenommen. Die filtrierte Lösung wird i. Vak. zur Trockne eingeengt.
Ausbeute: nicht bestimmt.

^{1}H-NMR (THF):

δ = 4.22	[sept, 2H, C<u>H</u>Me$_2$]
δ = 2.50	[s, 3H, C2-<u>Me</u>]

δ = 1.97	[s, 6H, C4,5-Me]
δ = 1.36	[d, 12H, CHMe$_2$, $^3J_{[H,H]}$ = 6.9 Hz]

^{13}C-NMR (THF):

δ = 129.39	[C2]
δ = 113.40	[C4,5]
δ = 45.83	[CHMe$_2$]
δ = 21.44	[C2-Me]
δ = 21.31	[CHMe$_2$]
δ = 9.60	[4,5-Me]

MS (FAB, 70 eV):

m/z (%) = 215 [100, M^+ - Me +Cl], 196 [44, M^+ +H] und weitere Bruchstücke.

4.5.12 Darstellung von 1,3-Diisopropyl-2,2,4,5-tetramethylimidazolin (**45**)

Eine Lösung von 3.4 ml (4.78 mmol) Methyllithium (1.4 M Lösung in Diethylether) in 20 ml THF werden bei – 78 °C mit einer Lösung von 0.60 g (2.39 mmol) **22f** in 20 ml THF versetzt. Die Reaktionslösung wird langsam auf Raumtemperatur gebracht. Anschließend wird über Nacht gerührt. Die filtrierte Lösung wird i. Vak. zur Trockne eingeengt.
Ausbeute: nicht bestimmt.

^{1}H-NMR (C_6D_6):

δ = 4.0	[sept, 2H, C<u>H</u>Me_2]
δ = 1.78	[s, 6H, C4,5-<u>Me</u>]
δ = 1.53	[d, 12H, CH<u>Me</u>$_2$, $^{3}J_{[H,H]}$ = 6.6 Hz]
δ = 1.28	[m, 6H, C2-<u>Me</u>$_2$]

^{13}C-NMR (C_6D_6):

δ = 121.55	[<u>C</u>4,5]
δ = 69.21	[<u>C</u>2]
δ = 48.55	[<u>C</u>HMe_2]
δ = 24.61	[CH<u>Me</u>$_2$]
δ = 18.64	[C2-<u>Me</u>$_2$]
δ = 18.10	[C2-<u>Me</u>$_2$]
δ = 8.80	[4,5-<u>Me</u>]

MS (FAB, 70 eV):
m/z (%) = 209 [100, M^+ - H], 195 [35, M^+ - Me] und weitere Bruchstücke.

4.5.13 Darstellung von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-cyanoimidazolium-tetrachloropalladat (**49**)

0.667 g (2.76 mmol) **25** werden in 20 ml THF gelöst und mit 0.244 g (1.38 mmol) Palladium(II)chlorid versetzt und anschließend 3 d unter Rückfluß erhitzt. Die filtrierte Lösung wird i. Vak. zur Trockne eingeengt.
Die NMR-Spektroskopischen Daten (^{1}H, ^{13}C) entsprechen denen von **25**.

4.5.14 Darstellung von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-ylidenchrom-pentacarbonyl (**51**)

Eine Lösung von 0.50 g (2.27 mmol) Chrom-hexacarbonyl und 0.393 g (1.51 mmol) **35** in 40 ml Dibutylether werden 6 h unter RF erhitzt. Die filtrierte Lösung wird i. Vak. zur Trockne eingeengt.

^{1}H-NMR (THF):

δ = 1.52	[d; 12H; CH<u>Me</u>$_2$, $^{3}J_{[H,H]}$ = 6.9 Hz]
δ = 2.28	[s; 6H; 4,5-<u>Me</u>]
δ = 5.59	[sept; 2H; C<u>H</u>Me$_2$, $^{3}J_{[H,H]}$ = 6.9 Hz]

^{13}C-NMR (THF):

δ = 10.12	[4,5-<u>Me</u>]
δ = 21.26	[CH<u>Me</u>$_2$]
δ = 53.76	[<u>C</u>HMe$_2$]
δ = 186.47	[<u>C</u>2]
δ = 217.72	[<u>C</u>O$_{cis}$]
δ = 222.36	[<u>C</u>O$_{tr}$]

MS (FD):
m/z (%) = 372 [100, M^{+}]

4.5.15 Darstellung von [PhC(O)Im]F (**52**)

Eine Lösung von 0.31 ml (2.90 mmol) Benzoylfluorid in 5 ml Tetrahydrofuran wird bei 0 °C mit einer Lösung von 0.52 g (2.90 mmol) **11b** in 20 ml Tetrahydrofuran versetzt und nachfolgend 15 h bei RT gerührt. Ausbeute nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und anschließendem Waschen mit Toluol: 0.83 g (94 %), gelbes Öl.

^{1}H-NMR (THF):

δ = 1.38	[d, 12 H, CHMe$_2$, $^{3}J_{[H, H]}$ = 6.9 Hz]
δ = 2.31	[s, 6 H, 4,5-Me]
δ = 4.54	[sept, 2 H, CHMe$_2$]
δ = 7.81-8.49	[m, 5 H, Ph]

^{13}C-NMR (THF):

δ = 10.4	[4,5-Me]
δ = 22.1	[CHMe$_2$]
δ = 53.6	[CHMe$_2$]
δ = 127.5, 129.8, 136.6, 138.2, 144.3	[Ph, C4,5]
δ = 169.1	[C2]
δ = 186.3	[CO]

^{19}F-NMR (THF)

δ = -94.1 (br)

IR (CH_2Cl_2):

ν (CO) = 1678 cm^{-1}.

MS (FAB, 70 eV):

m/z (%) = 285 [100, M^+], 181 [30, M^+ - PhCO] und weitere Bruchstücke.

4.5.16 Darstellung von $[PhC(O)Im]BF_4$ (**53a**)

Eine Emulsion von 0.77 g (2.53 mmol) **52** in 10 ml Diethylether wird mit 0.32 ml (2.53 mmol) Et_2O-BF_3 versetzt und 1 h bei RT gerührt. Der resultierende Niederschlag wird abgetrennt, mehrfach mit Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausbeute nach Umkristallisation aus CH_2Cl_2/Et_2O: 0.77 g (82 %), farbloser Feststoff.

^{1}H-NMR (CD_2Cl_2):

δ = 1.46	[d, 12 H, CH<u>Me</u>$_2$, $^3J_{[H, H]}$ = 6.9 Hz]
δ = 2.43	[s, 6 H, 4,5-<u>Me</u>]
δ = 4.41	[sept, 2 H, C<u>H</u>Me$_2$]
δ = 7.65-7.99	[m, 5 H, <u>Ph</u>]

^{13}C-NMR (CD_2Cl_2):

δ = 9.8	[4,5-<u>Me</u>]
δ = 21.3	[CH<u>Me</u>$_2$]
δ = 53.1	[<u>C</u>HMe$_2$]
δ = 128.7, 130.1, 130.5, 134.8, 137.4	[<u>Ph</u>, <u>C</u>4,5]
δ = 183.8	[<u>C</u>O]
nicht beobachtet	[<u>C</u>2(Im)]

^{19}F-NMR (CD_2Cl_2):

δ = -153.8.

IR (KBr):

ν (CO) = 1671 cm^{-1}.

MS (FAB, 70 eV):

m/z (%) = 285 (100, M^+], 105 [42, $PhCO^+$] und weitere Bruchstücke.

4.5.17 Darstellung von [PhC(O)Im][Ph_3SiF_2] (**53b**)

0.75 g (2.46 mmol) **52** in 16 ml Tetrahydrofuran wird mit 0.68 g (2.44 mmol) Ph_3SiF in 4 ml Dichlormethan versetzt und 15 h bei RT gerührt. Die filtrierte Lösung wird i. Vak. zur Trockne eingeengt. Ausbeute nach Umkristallisation aus CH_2Cl_2/Diethylether: 0.71 g (52 %), farblose Kristalle.

^{1}H-NMR (CD_2Cl_2):

δ = 1.31	[d, 12 H, CH<u>Me</u>$_2$, $^3J_{[H,H]}$ = 6.9 Hz]
δ = 2.19	[s, 6 H, 4,5-<u>Me</u>]
δ = 4.24	[sept, 2 H, C<u>H</u>Me$_2$, $^3J_{[H,H]}$ = 6.9 Hz]
δ = 7.14-7.98	[m, 5 H, <u>Ph</u>]

^{13}C-NMR (CD_2Cl_2):

δ = 9.8	[4,5-<u>Me</u>]
δ = 21.3	[CH<u>Me</u>$_2$]
δ = 53.1	[<u>C</u>HMe$_2$]
δ = 126.3, 128.4, 130.1, 130.2, 134.5, 136.8 [t, $^3J_{[C, F]}$ = 6.7 Hz]	
137.5, 137.6	[<u>Ph</u>, <u>C</u>4,5]
δ = 151.0	[<u>C</u>$_{ipso}$(Anion)]
δ = 183.2	[<u>C</u>O]
nicht beobachtet	[<u>C</u>2(Im)]

^{19}F-NMR (CD_2Cl_2):

δ = -96.6 ($^1J_{[F, Si]}$ = 252 Hz).

IR (KBr):

ν (CO) = 1667 cm^{-1}.

MS (FAB, 70 eV):

m/z (%) = 285 [100, M^+], 180 [24, M^+ - PhCO], 105 [4, $PhCO^+$] und weitere Bruchstücke.

4.5.18 Darstellung von [PhC(O)Im][Ph_3SnF_2] (**53c**)

0.97 g (3.19 mmol) **52**, 1.17 g (3.17 mmol) Ph_3SnF, Durchführung wie bei **53b**. Ausbeute nach Umkristallisation aus CH_2Cl_2/Diethylether: 0.90 g (44 %), farblose Kristalle.

^{1}H-NMR (CD_2Cl_2):

δ = 1.33	[d, 12 H, CH<u>Me</u>$_2$, $^3J_{[H,H]}$ = 6.9 Hz]
δ = 2.25	[s, 6 H, 4,5-<u>Me</u>]
δ = 4.28	[sept, 2 H, C<u>H</u>Me$_2$]
δ = 7.21-8.13	[m, 5 H, <u>Ph</u>]

^{13}C-NMR (CD_2Cl_2):

δ = 9.9	[4,5-<u>Me</u>]
δ = 21.3	[CH<u>Me</u>$_2$]
δ = 53.2	[<u>C</u>HMe$_2$]
δ = 127.3, 127.6, 128.4, 130.1, 130.2, 134.5, 137.3, 137.7	[<u>Ph</u>, <u>C</u>4,5]
δ = 183.2	[<u>C</u>O]
nicht beobachtet	[<u>C</u>$_{ipso}$(Anion) <u>C</u>2(Im)]

^{19}F-NMR (CD_2Cl_2):

δ = -164

IR (KBr):

ν (CO) = 1667 cm^{-1}.

MS (FAB, 70 eV):

m/z (%) = 285 [100, M^+], 181 [2, M^+ - PhCO], 105 [2, $PhCO^+$] und weitere Bruchstücke.

4.5.19 Darstellung von [PhC(O)Im]Cl (**54**)

0.20 ml (1.70 mmol) Benzoylchlorid, 0.31 g (1.70 mmol) **11b**, Durchführung wie bei **52**. Niederschlag abfiltrieren und i. Vak. trocknen. Ausbeute: 0.42 g (75 %), schwach gelber Feststoff.

^{1}H-NMR (CD_2Cl_2):

δ = 1.44	[d, 12 H, CH<u>Me</u>$_2$, $^{3}J_{[H,H]}$ = 6.9 Hz]
δ = 2.47	[s, 6 H, 4,5-<u>Me</u>]
δ = 4.48	[sept, 2 H, C<u>H</u>Me$_2$]
δ = 7.63-8.05	[m, 5 H, <u>Ph</u>]

^{13}C-NMR (CD_2Cl_2):

δ = 10.2	[4,5-<u>Me</u>]
δ = 21.3	[CH<u>Me</u>$_2$]
δ = 53.0	[<u>C</u>HMe$_2$]
δ = 128.5, 130.0, 130.5, 134.6, 137.3	[<u>Ph</u>, <u>C</u>4,5]
δ = 183.6	[<u>C</u>O]
nicht beobachtet	[<u>C</u>2]

IR (KBr):

ν (CO) = 1664 cm^{-1}.

MS (FAB, 70 eV):

m/z (%) = 285 [100, M^+], 181 [10, M^+ - PhCO], 105 [56, $PhCO^+$] und weitere Bruchstücke.

4.5.20 Darstellung von $[Im_2C(O)]Cl_2$ (**56**)

Eine Lösung von 0.16 ml (1.83 mmol) Oxalylchlorid in 3 ml Dichlormethan wird bei –75 °C mit 0.66 g (3.66 mmol) **11b** in 23 ml Tetrahydrofuran versetzt und 2 h bei –75 °C gerührt. Der resultierende Niederschlag wird abgetrennt, mit Tetrahydrofuran gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausbeute: 0.69 g (82 %), gelber Feststoff.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$):

δ = 1.67	[d, 24 H, CH<u>Me</u>$_2$, $^3J_{[H,H]}$ = 6.9 Hz]
δ = 2.39	[s, 12 H, 4,5-<u>Me</u>]
δ = 5.57	[sept, 4 H, C<u>H</u>Me$_2$]

^{13}C-NMR ($CDCl_3$):

δ = 11.3	[4,5-<u>Me</u>]
δ = 22.2	[CH<u>Me</u>$_2$]
δ = 54.7	[<u>C</u>HMe$_2$]
δ = 129.6	[<u>C</u>4,5]
δ = 137.5	[<u>C</u>2]
δ = 170.2	[<u>C</u>O]

IR (KBr):

ν (CO) = 1693 cm^{-1}.

MS (FAB, 70 eV):

m/z (%) = 387 [24, M^{2+} - H^+], 345 [100, M^{2+} - $C_3H_7^+$] und weitere Bruchstücke.

4.5.21 Darstellung von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-[9-octadecenoyl]-imidazolium-chlorid (**57**)

0.737 g (4.09 mmol) **11b** werden bei 0 °C in THF mit 0.67 ml (2.0 mmol) Ölsäurechlorid versetzt. Anschließend 12 h bei RT rühren. Die filtrierte Lösung wird i. Vak. zur Trockne eingeengt. Gelb-oranges Öl.

^{1}H-NMR (CD_2Cl_2):

δ = 1.61	[d, 12 H, CH<u>Me</u>$_2$, $^{3}J_{[H,H]}$ = 6.9 Hz]
δ = 2.26	[s, 6 H, 4,5-<u>Me</u>]
δ = 4.49	[sept, 2 H, C<u>H</u>Me$_2$]
δ = 4.88	[m, 2 H, <u>H</u>C=C<u>H</u>]

^{13}C-NMR (CD_2Cl_2):

δ = 9.8	[4,5-<u>Me</u>]
δ = 22.4	[CH<u>Me</u>$_2$]
δ = 50.8	[<u>C</u>HMe$_2$]
δ = 122.9	[<u>C</u>4,5]
δ = 129.7	[<u>C</u>=<u>C</u>]
δ = 177.8	[<u>C</u>O]
δ = 259.2	[<u>C</u>2]

MS (FAB, 70 eV):

m/z (%) = 445 [100, M^+], 207 [49, ImCO -H] und weitere Bruchstücke.

4.5.22 Darstellung der 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolio-phosphonsäure (**59**)

Zu einer Lösung von 4.6 ml (49 mmol) $POCl_3$ in 90 ml Diethylether werden bei –70 °C 2.94 g (16.3 mmol) **11b** in 80 ml Diethylether langsam zugetropft. 30 min. bei –70 °C und 1 h bei RT rühren. Anschließend das Lösungsmittel i. Vak. entfernen. Weißer Rückstand in 50 ml Dichlormethan lösen und bei 0 °C 5.2 g (80 mmol) KCN in 70 ml Wasser zutropfen. Anschließend 30 min. bei RT rühren. Organische Phase von der wässrigen Phase trennen. Wasserphase je 3 mal mit wenig Dichlormethan ausschütteln. Organische Phasen vereinigen und über Na_2SO_4 trocknen.

Abfiltrieren und das Lösungsmittel i. Vak. entfernen. Rückstand in Diethylether aufnehmen und abfiltrieren. Farblose Kristalle.
Ausbeute: 2.15 g (51%).

^{1}H-NMR (CD_2Cl_2):

δ = 1.55	[d, 12 H, CH<u>Me</u>$_2$, $^3J_{[H,H]}$ = 6.9 Hz]
δ = 2.32	[s, 6 H, 4,5-<u>Me</u>]
δ = 6.38	[sept, 2 H, C<u>H</u>Me$_2$, $^3J_{[H,H]}$ = 6.9 Hz]
δ = 10.02	[s, 1 H, PO<u>H</u>]

^{13}C-NMR (CD_2Cl_2):

δ = 10.74	[4,5-<u>Me</u>]
δ = 20.88	[CH<u>Me</u>$_2$]
δ = 50.86	[<u>C</u>HMe$_2$]
δ = 127.44	[<u>C</u>4,5]
δ = 144.32	[d, <u>C</u>2, $^1J_{[C,P]}$ = 182.6 Hz]

^{31}P-NMR (CD_2Cl_2):

δ = - 17.87

^{1}H-NMR (D_2O):

δ = 1.36	[d, 12 H, CH<u>Me</u>$_2$, $^{3}J_{[H,H]}$ = 6.9 Hz]
δ = 2.22	[s, 6 H, 4,5-<u>Me</u>]
δ = 5.66	[sept, 2 H, C<u>H</u>Me$_2$, $^{3}J_{[H,H]}$ = 6.9 Hz]
δ = 8.41	[s, 1 H, PO<u>H</u>]

^{13}C-NMR (D_2O):

δ = 8.91	[4,5-<u>Me</u>]
δ = 18.88	[CH<u>Me</u>$_2$]
δ = 50.33	[<u>C</u>HMe$_2$]
δ = 128.75	[<u>C</u>4,5]
δ = 137.59	[d, <u>C</u>2, $^{1}J_{[C,P]}$ = 210.2 Hz]

^{31}P-NMR (D_2O):

δ = - 16.71

MS (FAB, 70 eV):

m/z (%) = 503 [23, $2M^+$ - OH], 261 [26, M^+ + H], 181 [79, M^+ - PO_3], 177 [100, $P_2O_7H_4$] und weitere Bruchstücke.

IR (KBr):

ν (P=O) = 1262 (sst) cm^{-1}.

4.5.23 Darstellung von 2-(Dichlorophosphoryl)-1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-chlorid (**61**)

Eine Lösung von 3.19 ml (34.20 mmol) $POCl_3$ in 40 ml Diethylether wird bei -78 °C langsam mit einer Lösung von 2.057 g (11.140 mmol) **5** in 50 ml Diethylether versetzt und 12 h bei -20 °C gerührt. Der resultierende Feststoff wird abfiltriert, mehrfach mit Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Farblose Kristalle. Ausbeute: 2.58 g (68 %).

^{1}H-NMR (CD_2Cl_2):

δ = 5.60	[m, 2H, C<u>H</u>Me_2]
δ = 2.48	[s, 6H, 4,5-<u>Me</u>]
δ = 1.59	[d, 12 H, CH<u>Me</u>$_2$, $^3J_{[H,H]}$ = 7.0 Hz]

^{13}C-NMR (CD_2Cl_2):

δ = 129.63	[d, <u>C</u>2, $^1J_{[C,P]}$ = 256 Hz]
δ = 124.93	[<u>C</u>4,5]
δ = 53.93	[<u>C</u>HMe_2]
δ = 20.10	[CH<u>Me</u>$_2$]
δ = 11.45	[4,5-<u>Me</u>]

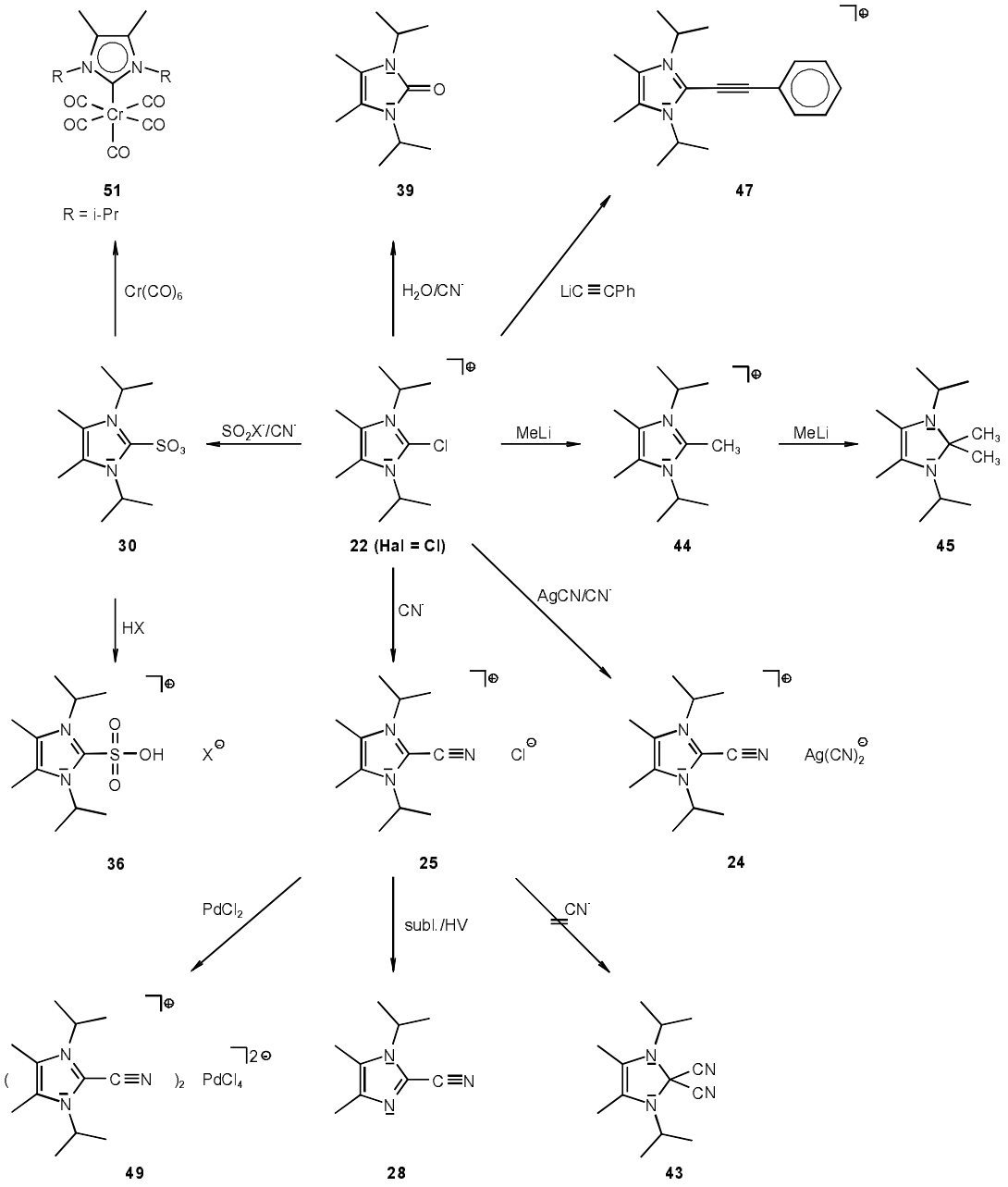
^{31}P-NMR (CD_2Cl_2):

δ = 3.16

5 Zusammenfassung

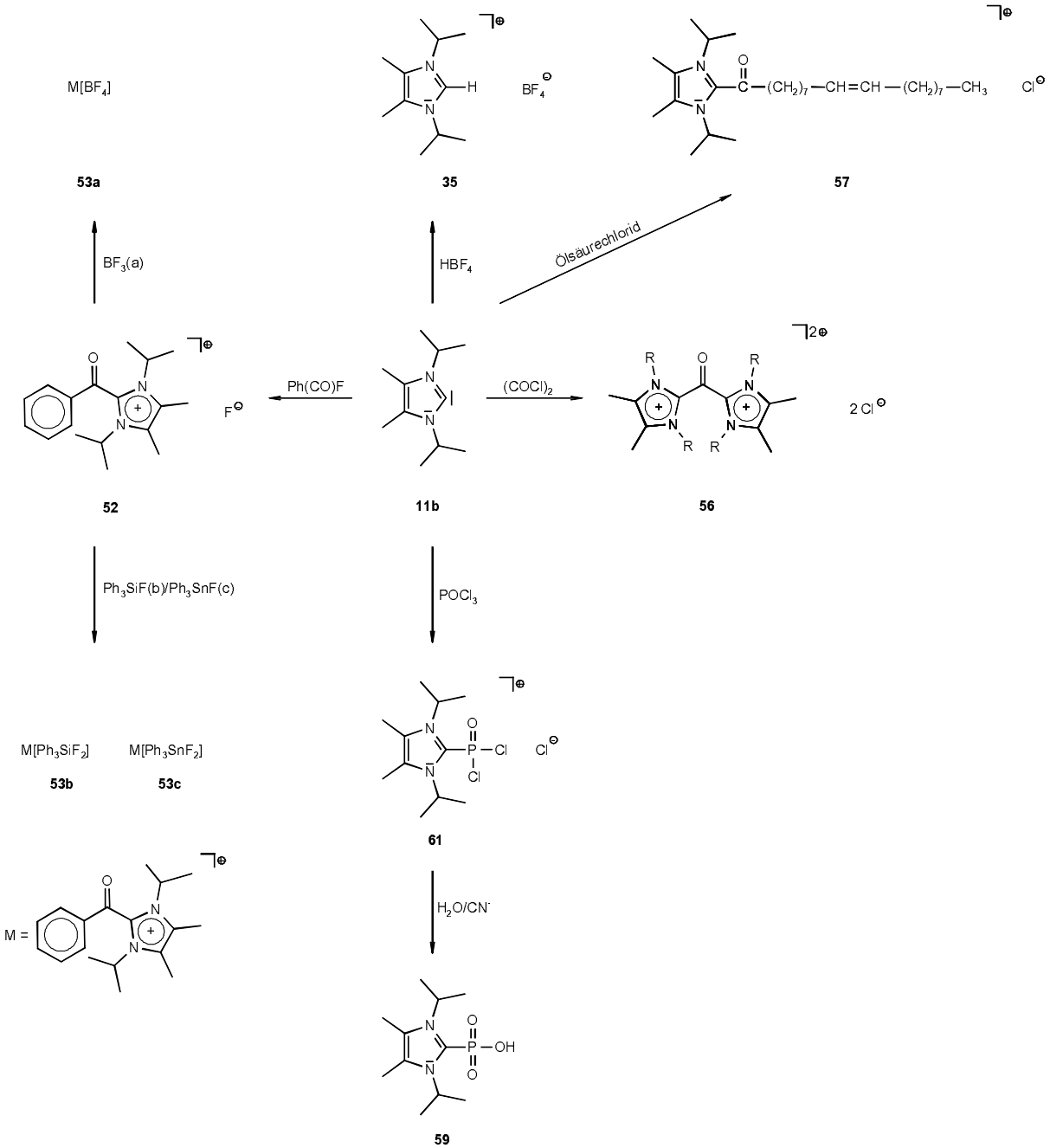
Die vorliegende Arbeit befasst sich mit dem Einbau von Substituenten X in 2-Position von Imidazolium-Verbindungen (**22b**, **22d**, **22f**, **22h**); dieser ist durch nukleophile Substitution in 2-Chloroimidazolium-Ionen (a, Schema 1) und durch elektrophilen Angriff an 2,3-Dihydroimidazol-2-ylidene (b, Schema 2) möglich.

Schema 1:



Das unter (a) genannte Verfahren startet vom 2-Chloroimidazolium-Kation (**22d**, **22f**); von den hierdurch erhaltenen Produkten sind besonders erwähnenswert der Aufbau des SO_3-Addukts **30**, das in die kationische Supersäure **36** überführt werden kann, sowie die Synthese des Cyanoimidazolium-Kations **25** und dessen Folgechemie.

Schema 2:



Die Verwendung des Imidazol-2-ylidens (**11b**) als nukleophiler Reaktionspartner erreicht in (b) einen weiteren Höhepunkt mit der Synthese des lange gesuchten kationischen Phosphonsäurechlorids **61** und dessen Hydrolyse zur neuartigen Organophosphonsäure **59**. Auch die unerwartete Bildung des dikationischen Ketons **56** eröffnet neue Möglichkeiten auf dem Wege in die Chemie elementorganischer Imidazol-Derivate.

6 Literaturverzeichnis

[1] J. Sarasin, E. Wegmann, Helv. Chim. Acta **1924**, 7, 713.

[2] S. Kulkarni, M. R. Grimmett, L. R. Hanton, J. Simpson, Aust. J. Chem. **1987**, 40, 1399.

[3] V. Sunjic, T. Fajdiga, M. Japeli, P. Rems, J. Heterocycl. Chem. **1969**, 6, 53.

[4] G. E. Trout, P. R. Levy, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas **1965**, 84, 1257.

[5] J. P. Dickens, R. L. Dyer, B. J. Hamill, T. A. Harrow, R. H. Bible, P. Finnegan, K. Henrick, J. Org. Chem. **1981**, 46, 1781.

[6] J. Suwinski, E. Salwinska, J. Watras, M. Windel, Pol. J. Chem. **1982**, 56, 1261.

[7] A. W. Lutz, S. DeLorenzo, J. Heterocycl. Chem. **1967**, 4, 399.

[8] F. L. Pyman, G. M. Timmis, J. Chem. Soc. **1923**, 123, 494.

[9] I. E. Balaban, F. L. Pyman, J. Chem. Soc. **1924**, 125, 1564.

[10] J. Becher, K. Pluta, N. Krake, K. Brondum, N. J. Christensen, M. V. Viander, Synthesis **1989**, 530.

[11] B. Iddon, N. Khan, B. L. Lim, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1985**, 1428.

[12] B. Iddon, N. Khan, B. L. Lim, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1987**, 1437.

[13] P. G. Apen, P. G. Rasmussen, Heterocycles **1989**, 29, 1325.

[14] M. El-Borai, M. Hassanein, J. Prakt. Chem. **1983**, 325, 853.

[15] M. Begtrup, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1979**, 521.

[16] P. J. Stoffel, A. J. Speziale, J. Org. Chem. **1962**, 27, 3079.

[17] G. Weyers, Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, **1999**.

[18] A. J. Arduengo, III, R. L. Harlow, M. Kline, J. Am. Chem. Soc. **1991**, 113, 361.

[19] Übersicht: M. Regitz, Angew. Chem. **1996**, 108, 791; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1996**, 35, 725; W. A. Herrmann, Ch. Köcher, Angew. Chem. **1997**, 109, 2257; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1997**, 36, 2162.

[20] N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, J. Kreutzberg, R. Boese, A. H. Maulitz, Chem. Ber. **1993**, 126, 2041.

[21] A. J. Arduengo, III, H. V. R. Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson, J. Am. Chem. Soc. **1992**, 114, 9724.

[22] N. Kuhn, T. Kratz, D. Bläser, R. Boese, Chem. Ber. **1995**, 128, 245.

[23] A. J. Arduengo, III, H. V. R. Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson, Inorg. Chem. **1993**, 32, 1541.

[24] N. Kuhn, H. Bohnen, J. Fahl, D. Bläser, R. Boese, Chem. Ber. **1996**, 129, 1579.

[25] N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, Chem. Ber. **1994**, 127, 849.

[26] N. Kuhn, H. Bohnen, D. Bläser, R. Boese, A. H. Maulitz, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1994**, 2283.

[27] N. Kuhn. J. Fahl, R. Fawzi, C. Maichle-Mößmer, M. Steimann, Z. Naturforsch. **1998**, 53b, 720.

[28] A. J. Arduengo, III, F. Davidson, H. V. R. Dias, J. R. Goerlich, D. Khasnis, W. J. Marshall, T. K. Prakasha, J. Am. Chem. Soc. **1997**, 119, 12742.

[29] N. Kuhn, A. Abu-Rayyan, M. Göhner, M. Steimann, Z. Naturforsch., 57b, im Druck.

[30] N. Kuhn, G. Weyers, unveröffentlichte Ergebnisse.

[31] N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1993**, 1778; A. J. Arduengo, III, M. Tamm, J. C. Calabrese, F. Davidson, H. A. Craig, J. Am. Chem. Soc. **1994**, 116, 3625.

[32] N. Kuhn, H. Bohnen, T. Kratz, unveröffentlichte Ergebnisse.

[33] N. Kuhn, J. Fahl, D. Bläser, R. Boese, Z. Anorg. Allg. Chem. **1999**, 625, 729.

[34] N. Kuhn, M. Steimann, G. Weyers, Z. Naturforsch. **1999**, 54b, 427.

[35] N. Kuhn, H. Bohnen, G. Henkel, Z. Naturforsch. **1994**, 49b, 1473.

[36] N. Kuhn, M. Steimann, G. Weyers, G. Henkel, Z. Naturforsch. **1999**, 54b, 434.

[37] N. Kuhn, persönliche Mitteilung.

[38] H.-W. Wanzlick, H.-J. Schönherr, Liebigs Ann. Chem. **1970**, 731, 176.

[39] N. Kuhn, J. Fahl, R. Boese, G. Henkel, Z. Naturforsch. **1998**, 53b, 881.

[40] M. Göhner, persönliche Mitteilung.

[41] M. Ströbele, persönliche Mitteilung.

[42] C. Kappenstein, A. Ouali, M. Guerin, Inorg. Chim. Acta **1988**, 147, 189.

[43] J. Cernak, J. Chomic, P. Gravereau, A. Orendacova, M. Orendac, J. Kovac, A. Feher, C. Kappenstein, Inorg. Chim. Acta **1998**, 281, 134.

[44] S. Golhen, L. Ouahab, A. Lebeuze, M. Bouayed, P. Delhaes, Y. Kashimura, R. Kato, L. Binet, J.-M. Fabre, J. Mater. Chem. **1999**, 9, 387.

[45] T. Soma, T. Iwamoto, Inorg. Chem. **1996**, 35, 1849.

[46] M. Steimann, persönliche Mitteilung.

[47] H. Kimoto, L. A. Cohen, J. Org. Chem. **1979**, 44, 2902.

[48] B. C. Uff, Y.-P. Ho, D. L. W. Burford, F. D. Popp, J. Heterocyclic Chem. **1987**, 24, 1349.

[49] B. C. Uff, D. L. W. Burford, Y.-P. Ho, J. Chem. Research (S) **1989**, 386.

[50] H. R. Christen, F. Vögtle, Grundlagen der organischen Chemie, Kompaktausgabe, Sauerländer, Frankfurt am Main, **1989**.

[51] N. Kuhn, K. Eichele, M. Walker, Z. Anorg. Allg. Chem. **2001**, 627, 2565.

[52] N. Kuhn, J. Fahl, R. Fawzi, M. Steimann, Z. Kristallogr. NCS **1998**, 213, 434.

[53] N. Kuhn, R. Fawzi, T. Kratz, M. Steimann, G. Henkel, Phosphorus, Sulfur and Silicon **1996**, 108, 107.

[54] A. F. Cameron, F. D. Duncansson, Acta Crystallogr. **1976**, B 32, 1563; J. W. Bats, P. Coppens, T. F. Koetzle, Acta Crystallogr. **1977**, B 33, 37; D. L. Fiacco, A. Toro, K. R. Leopold, Inorg. Chem. **2000**, 39, 37 und dort zitierte Literatur.

[55] Vgl. hierzu R. J. Gillespie, I. Hargittai, The VSEPR Model of Molecular Geometry, Allyn and Bacon, Boston, **1991**.

[56] W. Walter, K.-P. Rueß, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 253.

[57] R. Saladino, C. Crestini, F. Occhionero, R. Nicoletti, Synthetic Communications **1996**, 26(17), 3241.

[58] G. Crank, M. I. H. Makin, Aust. J. Chem. **1984**, 37, 2331.

[59] W. Walter, J. Holst, J. Mol. Struct. **1971**, 9, 413.

[60] W. Walter, Ch. Rohloff, Liebigs Ann. Chem. **1977**, 463; W. D. Marshall, J. Singh, J. Agric. Food Chem. **1977**, 25, 1316.

[61] J. M. Hinkley, A. R. Porcari, J. A. Walker II, E. E. Swayze, L. B. Townsend, Synthetic Communications **1998**, 28(9), 1703.

[62] Römpp Chemie Lexikon, Thieme, Stuttgart, **1995**.

[63] R. Minkwitz, F. Neikes, U. Lohmann, Eur. J. Inorg. Chem. **2002**, 27.

[64] R. Minkwitz, C. Hirsch, H. Hartl, Angew. Chem. **1998**, 110, 1776; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1998**, 37, 1681; R. Minkwitz, S. Schneider, Angew. Chem. **1999**, 111, 749; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1999**, 38, 714.

[65] R. Minkwitz, M. Dzyk, Eur. J. Inorg. Chem. **2002**, 564; R. Minkwitz, M. Dzyk, Eur. J. Inorg. Chem. **2002**, 569.

[66] R. Minkwitz, R. Seelbinder, R. Schöbel, Angew. Chem. **2002**, 114, 119; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **2002**, 41, 111.

[67] N. Kuhn, K. Eichele, M. Walker, Th. Berends, R. Minkwitz, Z. Anorg. Allg. Chem. **2002**, zur Veröffentlichung eingereicht.

[68] Vgl. z.B. L. L. Merritt, Jr., B. Duffin, Acta Crystallogr. **1970**, B26, 734; N. K. Vyas, T. D. Sakore, A. B. Biswas, Acta Crystallogr. **1978**, B34, 2892, 3486.

[69] J. J. Pesek, W. R. Mason, Inorg. Chem. **1979**, 18, 924.

[70] M. Sano, Y. Yoshikawa, H. Yamatera, Inorg. Chem. **1982**, 21, 2521.

[71] M. Walker, unveröffentlichte Ergebnisse.

[72] N. Kuhn, T. Kratz, J. Organomet. Chem. **1994**, 470, C8.

[73] J. Fahl, Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, **1998**.

[74] P. Wasserscheid, W. Keim, Angew. Chem. **2002**, 112, 3926.

[75] N. Kuhn, M. Walker, M. Steimann, Z. Naturforsch. **2002**, 57b, 248.

[76] Vgl. z.B. A. P. Caron, J. L. Ragle, Acta Crystallogr. **1971**, B27, 1102; D. Boenigk, D. Mootz, J. Am. Chem. Soc. **1988**, 110, 2135; N. Kuhn, S. Fuchs, R. Minkwitz, T. Berends, Z. Naturforsch. **2001**, 56b, 626.

[77] R. Boese, D. Bläser, N. Kuhn, Z. Kristallogr. **1994**, 209, 837.

[78] N. Kuhn, H. Bohnen, G. Henkel, Z. Kristallogr. **1996**, 211, 57.

[79] N. Kuhn, R. Fawzi, H. Kotowski, M. Steimann, Z. Kristallogr. **1998**, 213, 435.

[80] N. Kuhn, M. Göhner, M. Steimann, Ch. Nachtigal, Z. Kristallogr. NCS **1999**, 214, 565.

[81] J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1992**, 965.

[82] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen, Band 4, Georg Thieme, Stuttgart, 1994.

[83] H. J. Frohn, persönliche Mitteilung.

[84] Vgl. hierzu H. Günzler, H. Böck, IR-Spektroskopie, VCH, Weinheim, **1993**.

[85] M. Gingras, Tetrahedron Lett. **1991**, 32, 7381; A. S. Pilcher, H. L. Ammon, P. DeShong, J. Am. Chem. Soc. **1995**, 117, 5166.

[86] N. Kuhn, M. Steimann, M. Walker, Z. Naturforsch. **2001**, 56b, 129.

[87] N. Kuhn, Coord. Chem. Rev., zur Veröffentlichung eingereicht.

[88] P. J. Smith, Chemistry of Tin, Blackie Academic & Professional, London, UK, **1998**.

[89] S. Yamaguchi, S. Akiyama, K. Tamao, Organometallics **1998**, 18, 2851.

[90] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, Anorganische Chemie, Walter de Gruyter, Berlin, **1995**.

[91] N. Kuhn, M. Steimann, G. Weyers, Z. Naturforsch. **1999**, 54b, 434.

[92] N. Kuhn, C. Maichle-Mößmer, G. Weyers, Z. Anorg. Allg. Chem. **1999**, 625, 851.

[93] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ^{13}C-NMR-Spektroskopie, Georg Thieme, Stuttgart, **1984**.

[94] K. O. Christe, W. W. Wilson, R. D. Wilson, R. Bau, J. Feng, J. Am. Chem. Soc. **1990**, 112, 7619.

[95] R. Schwesinger, R. Link, G. Thiele, H. Rotter, D. Honert, H.-H. Limbach, F. Männle, Angew. Chem. **1991**, 103, 1376; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1991**, 30, 1372; K. Seppelt, ibid. **1992**, 104, 299, bzw. **1992**, 31, 292; B. K. Bennett, R. G. Harrison, T. G. Richmond, J. Am. Chem. Soc. **1994**, 116, 11165, und dort zitierte Literatur.

[96] Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Walter de Gruyter, Berlin, **1985**.

[97] I. V. Komarov, M. Yu. Kornilov, A. V. Turov, M. V. Gorichko, V. O. Popov, A. A. Tolmachev, A. J. Kirby, Tetrahedron **1995**, 51, 12417.

[98] A. F. Benedetto, P. J. Squattrito, F. Adani, E. Montoneri, Inorg. Chim. Acta **1997**, 260, 207.

[99] N. Kuhn, T. Kratz, Synthesis **1993**, 561.

7 Anhang

7.1 Abkürzungen

Abb.	Abbildung
ber.	berechnet
δ	chemische Verschiebung in ppm
d	Tage
Et_2O	Diethylether
gef.	gefunden
h	Stunden
Hz	Hertz
i-Pr	Isopropyl
IR	Infrarot
i. Vak.	im Vakuum
mbar	Millibar
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
NMR	nuclear magnetic resonance
Ph	Phenyl
RT	Raumtemperatur
Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan

7.2 Nummerierung der Verbindungen

1a 5-Chlor-1-methyl-4-nitro-imidazol

1b 5-Brom-1-methyl-4-nitro-imidazol

1c 5-Iod-1-mezhyl-4-nitro-imidazol

1d 5-Brom-1,2-dimethyl-4-nitro-imidazol

1e 5-Chlor-1-ethyl-4-nitro-2-propyl -imidazol

1f 1-Butyl-5-Chlor- -2-methyl-4-nitro-imidazol

2a 5-Cyan-1-methyl-4-nitro-imidazol

2b 5-Cyan-1,2-methyl-4-nitro-imidazol

2b 5-Cyan-1,2-dimethyl-4-nitro-imidazol

2c 5-Cyan-1-ethyl-4-nitro-2-propyl-imidazol

2d 1-Butyl-5-cyan-2-methyl-4-nitro-imidazol

3a 1-Benzyl-4-brom-5-formyl-2-phenyl-imidazol

3b 4-Azido-1-benzyl-5-formyl-2-phenyl-imidazol

4 2-Brom-4,5-dicyan-1-methyl-imidazol

5a 2-Butylamino-4,5-dicyan-1-methyl-imidazol

5b 4,5-Dicyan-1-methyl-2-morpholino-imidazol

5c 4,5-Dicyan-2-imidazolo-1-methyl-imidazol

6a 4,5-Dibrom-1-methyl-imidazol

6b 4,5-Dicyan-1-methyl-imidazol

7a 4-Chlor-1,3-dimethyl-imidazolium-(4-methyl-benzolsufonat)

7b 1,3-Dimethyl-4-methylthio-imidazolium-chlorid

8 1-Methyl-4-methylthio-imidazol

9 1,3-Disubstituiertes-2-Oxo-2,3-dihydro-imidazol

10a 2-Fluoro-(1,3-dimethyl-4,5-dimethylimidazolium)-tetrafluoroborat

10b 2-Fluoro-(1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium)-tetrafluoroborat

11a 1,3-Diethyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden

11b 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden

12a Bis-(1,3-diethyl-4,5-dimethylimidazolium)-bistetrafluoroborat

12b Bis-(1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium)-bistetrafluoroborat

13 2,3-Dihydro-imidazol-2-yliden-Addukt

14 2-Haloimidazolium-Salz

15 2-Haloimidazolium-halogenid

16 2-Diphenylphosphyl-(1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium)-chlorid

17a 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-2-carboxylat

17b 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-2-carbothiolat

17c 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-2-carbimidothiolat

18 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-tetrafluorpyridylimidozolium-fluorid

19 Methyliodid

20a 2-Ethyl-1,3,4,5-tetramethylimidazolium-iodid

20b 1,3-Diisopropyll-4,5-dimethyl-2-ethylimidazolium-iodid

21a 1,3,4,5-Tetramethylimidazolium-iodid

21b 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-iodid

22a 1,3,4,5-Tetramethyl-2-fluoroimidazolium-fluorosulfit

22b 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-fluoroimidazolizum-fluorosulfit

22c 1,3,4,5-Tetramethyl-2-chloroimidazolium-chlorosulfit

22d 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-chloroimidazolizum-chlorosulfit

22e 1,3,4,5-Tetramethyl-2-chloroimidazolium-chlorid

22f 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-chloroimidazolizum-chlorid

22g 1,3,4,5-Tetramethyl-2-iodoimidazolium-iodid

22h 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-iodoimidazolizum-iodid

23 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-chloroimidazolium-dicyanoargentat

24 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-cyanoimidazolium-dicyanoargentat

25 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-cyanoimidazolium-chlorid

26 2-Cyan-4-methylimidazol

27 2-Cyano-2,3-dihydrobenzimidazol

28 1-Isopropyl-4,5-dimethyl-1H-imidazol-2-carbonitril

29a 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-fluoroimidazolizum-fluorosulfit

29b 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-chloroimidazolizum-chlorosulfit

30 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-2-sulfonat

31a 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-thion

31b 2-(Dichloro-λ^4-sulfanyliden)-1,3,4,5-tetramethylimidazol

31c Dichloro-(1,3,4,5,-tetramethylimidazolium-2-yl) -λ^4-sulfanolat

32 Amino(dimethylamino)methansulfonat

33 1,3-Dimethyl-4,5-dihydro-imidazolium-2-sulfonat

34 2-(Chlorosulfonyl)-1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-chlorid

35 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-tetrafluoroborat

36a 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-sulfoimidazolium-tetrafluoroborat

36b 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-sulfoimidazolium-hexafluoroantimonat

37 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-chloroimidazolium-tetrafluoroborat

38 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-Salz

39 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-on

40 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-2-selenonat

41 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-2-telluronat

42 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-cyanoimidazolium-cyanid

43 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2,2-dicyanimidazolin

44 1,3-Diisopropyl-2,4,5-trimethylimidazolium-Kation

45 1,3-Diisopropyl-2,2,4,5-tetramethylimidazolin

46 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-methylenimidazolin

47 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-(2-phenylethinyl)imidazolium-Kation

48 Dichloro[Bis-(1,3-diisopropyl-4,5-dimethyl-2-cyanoimidazolium)]Palladium(II)-dichlorid

49 Di-(1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-cyanoimidazolium)-tetrachloropalladat

50 (η^5-1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-2-sulfonat)-Wolframtricarbonyl

51 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden-Chrompentacarbonlyl

52 2-Benzoyl-1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-fluorid

53c 2-Benzoyl-1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-difluortriphenylstannat

54 2-Benzoyl-1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-chlorid

55 2-[2-(1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-2-yl)-2-oxoacetyl]-1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-dichlorid

56 2-[(1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-2-yl)carbonyl]-1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-dichlorid

57 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-[9-octadecenoyl]-imidazolium-chlorid

58 2-[3-(1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-2-yl)-3-oxopropanoyl]-1-3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-dichlorid

59 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazoliophosphonsäure

61 2-(Dichlorophosphoryl)-1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-chlorid

62 2-Chloro-1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-chlorophosphit

63a 1-Methyl-imidazol-2-ylphosphonsäuredichlorid

63b 1-Ethyl-imidazol-2-ylphosphonsäuredichlorid

64 1H-imidazol-2-yldinatriumphosphonat

65 2-[(1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-2-yl)phoshorylolat]-1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-Kation

66 2-[(1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-2-yl)chlorophoshory]-1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-Dikation

67 2-[{(1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-2-yl)-(hydroxy)phosphoryl]oxy}phosphorylolat]-1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-Kation

68 2-Fluoro-5-(phosphonomethyl)-benzensulfonsäure

69 Alkylphosphonsäure

70 Alkylsulfonsäure

7.3 Kristallstrukturdaten

7.3.1 Kristallstrukturdaten der Verbindung $C_{13}H_{20}AgClN_4$ (**23**)

Tab. 2: $C_{13}H_{20}AgClN_4$ (**23**): Daten zur Kristallstrukturanalyse

Summenformel	$C_{13}H_{20}AgClN_4$	
Formelgewicht	375.65	
Meßtemperatur	210(2) K	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	Pmn2(1)	
Zelleinheiten	a = 1105.71(9) pm	α = 90° .
	b = 1102.22(7) pm	β = 90° .
	c = 667.12(4) pm	γ = 90° .
Zellvolumen	0.81304(10) nm^3	
Z	2	
Berechnete Dichte	1.534 g/cm^3	
Absorptionskoeffizient	1.397 mm^{-1}	
F(000)	380	
Kristallgröße	0.5 x 0.12 x 0.06 mm^3	
Gemessener Θ-Bereich	3.57 bis 25.30° .	
Indexbereich	-13<=h<=13, -13<=k<=13, -8<=l<=8	
Anzahl gemessener Reflexe	7192	
Unabhängige Reflexe	1566 [R(int) = 0.0768]	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix, kleinste Quadrate an F^2	
Daten/ Restraints/ Parameter	1566 / 1 / 137	
Goodness-of-fit an F^2	1.001	
Endgültige R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0335, wR2 = 0.0752	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0369, wR2 = 0.0763	
Absolute Strukturparameter	-0.01(4)	
Restelektronendichte (max/ min)	0.857 and -0.462 e.$Å^{-3}$	

Tab. 3: $C_{13}H_{20}AgClN_4$ (**23**): Atomkoordinaten [x 10^4] und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren [pm^2 x 10^{-1}]. Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} - Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Ag(1)	0	2273(1)	2509(1)	65(1)
C(1)	0	616(7)	3814(10)	61(1)
N(1)	0	-296(7)	4555(10)	76(2)
C(2)	0	3948(7)	1061(11)	64(2)
N(2)	0	4765(7)	165(13)	93(2)
Cl(1)	0	-3747(1)	5296(2)	58(1)
N(3)	-988(3)	-2701(2)	2082(4)	42(1)
C(3)	0	-3033(4)	3083(8)	46(1)
C(4)	-618(3)	-2128(3)	342(6)	47(1)
C(5)	-1443(5)	-1621(7)	-1174(9)	69(1)
C(6)	-2229(3)	-2932(4)	2781(9)	53(1)
C(7)	-2898(4)	-1760(5)	3166(9)	67(1)
C(8)	-2886(5)	-3795(6)	1388(11)	77(1)

Tab. 4: $C_{13}H_{20}AgClN_4$ (**23**): Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°].

Ag(1)-C(1)	202.3(8)	N(3)-C(6)	147.1(5)
Ag(1)-C(2)	208.3(7)	Cl(1)-C(3)	167.3(5)
C(1)-N(1)	112.0(9)	C(3)-N(3)#1	133.1(4)
C(2)-N(2)	108.1(10)	C(4)-C(4)#1	136.6(8)
N(3)-C(3)	133.1(4)	C(4)-C(5)	147.2(6)
N(3)-C(4)	138.3(5)	C(6)-C(7)	151.0(7)
		C(6)-C(8)	151.5(8)
C(1)-Ag(1)-C(2)	177.9(3)	N(3)#1-C(3)-Cl(1)	124.9(2)
N(1)-C(1)-Ag(1)	179.3(7)	C(4)#1-C(4)-N(3)	107.2(2)
N(2)-C(2)-Ag(1)	174.1(7)	C(4)#1-C(4)-C(5)	128.3(3)
C(3)-N(3)-C(4)	107.7(3)	N(3)-C(4)-C(5)	124.5(4)
C(3)-N(3)-C(6)	124.0(4)	N(3)-C(6)-C(7)	111.3(3)
C(4)-N(3)-C(6)	128.3(3)	N(3)-C(6)-C(8)	111.2(4)
N(3)-C(3)-N(3)#1	110.2(4)	C(7)-C(6)-C(8)	114.0(4)
N(3)-C(3)-Cl(1)	124.9(2)		

Symmetrietransformation zur Erzeugung äquivalenter Atome:
#1 -x,y,z

Tab. 5: $C_{13}H_{20}AgClN_4$ (**23**): Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren [$Å^2 x\ 10^3$]. Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als: $-2\pi^2[\ h^2\ a^{*2}U^{11} + ... + 2\ h\ k\ a^*\ b^*\ U^{12}\ ]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Ag(1)	55(1)	72(1)	69(1)	-7(1)	0	0
C(1)	47(3)	76(4)	59(4)	1(3)	0	0
N(1)	69(4)	91(5)	69(4)	-18(3)	0	0
C(2)	72(4)	56(4)	65(4)	0(3)	0	0
N(2)	96(5)	70(4)	112(5)	-17(4)	0	0
N(3)	39(1)	43(1)	44(3)	2(1)	0(1)	0(1)
Cl(1)	51(1)	63(1)	59(1)	18(1)	0	0
C(3)	35(2)	44(3)	59(4)	0(2)	0	0
C(4)	43(2)	48(2)	50(2)	3(2)	-1(2)	2(1)
C(5)	55(2)	88(4)	64(3)	20(3)	0(2)	12(3)
C(6)	38(2)	63(2)	58(3)	3(2)	4(2)	-1(1)
C(7)	45(2)	74(3)	81(4)	5(3)	12(2)	10(2)
C(8)	52(3)	90(4)	88(4)	-11(3)	6(2)	-24(2)

Tab. 6: $C_{13}H_{20}AgClN_4$ (**23**): H-Atomkoordinaten (x 10^4) und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren [$pm^2 x\ 10^{-1}$].

	x	y	z	U(eq)
H(1)	-1050(40)	-1320(30)	-2150(90)	52(12)
H(2)	-1830(50)	-1020(60)	-470(90)	78(16)
H(3)	-1770(110)	-2170(80)	-1650(160)	150(40)
H(4)	-2150(40)	-3370(40)	3950(80)	57(12)
H(4)	-2530(70)	-1230(70)	3960(130)	110(20)
H(5)	-3630(70)	-1900(70)	4120(120)	120(20)
H(6)	-3170(80)	-1350(80)	2020(140)	140(30)
H(7)	-2350(60)	-4610(60)	1070(90)	100(20)
H(8)	-2950(50)	-3350(60)	90(90)	83(17)
H(9)	-3560(60)	-4050(50)	1970(90)	95(19)

7.3.2 Kristallstrukturdaten der Verbindung $C_{11}H_{20}O_3S$ (**30**)

Tab. 7: $C_{11}H_{20}O_3S$ (**30**): Daten zur Kristallstrukturanalyse

Summenformel	$C_{11}H_{20}N_2O_3S$	
Formelgewicht	260.35	
Meßtemperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/c	
Zelleinheiten	a = 10.259(3) Å	$\alpha = 90°$.
	b = 11.9603(15) Å	$\beta = 104.923(16)°$.
	c = 11.201(2) Å	$\gamma = 90°$.
Zellvolumen	1328.0(5) $Å^3$	
Z	4	
Berechnete Dichte	1.302 g/cm^3	
Absorptionskoeffizient	0.243 mm^{-1}	
F(000)	560	
Kristallgröße	0.1 x 0.2 x 0.2 mm^3	
Gemessener Θ-Bereich	2.05 bis 27.49° .	
Indexbereich	-13<=h<=13, -15<=k<=15, -14<=l<=14	
Anzahl gemessener Reflexe	6403	
Unabhängige Reflexe	3049 [R(int) = 0.0531]	
Absorptionskorrektur	keine	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix, kleinste Quadrate an F^2	
Daten/ Restraints/ Parameter	3049 / 0 / 161	
Goodness-of-fit an F^2	1.022	
Endgültige R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0490, wR2 = 0.1063	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0894, wR2 = 0.1213	
Extinktionskoeffizient	0.0049(10)	
Restelektronendichte (max/ min)	0.266 and -0.256 $e.Å^{-3}$	

Tab. 8: $C_{11}H_{20}O_3S$ (**30**): Atomkoordinaten [x 10^4] und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren [$Å^2$ x 10^3]. Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
S	7293(1)	62(1)	7437(1)	28(1)
O(1)	7380(2)	-183(2)	8715(2)	39(1)
O(2)	6019(2)	-238(1)	6624(2)	48(1)
O(3)	8462(2)	-248(2)	7039(2)	53(1)
C(1)	7357(2)	1584(2)	7422(2)	20(1)
N(2)	6497(2)	2301(2)	6689(2)	20(1)
C(3)	6878(2)	3385(2)	7080(2)	22(1)
C(4)	7996(2)	3311(2)	8045(2)	23(1)
N(5)	8293(2)	2179(2)	8239(2)	23(1)
C(6)	5331(2)	1968(2)	5630(2)	24(1)
C(7)	4025(2)	1997(2)	6014(2)	35(1)
C(8)	5278(3)	2649(2)	4471(2)	34(1)
C(9)	6175(3)	4426(2)	6516(2)	31(1)
C(10)	8764(3)	4248(2)	8789(2)	35(1)
C(11)	9501(2)	1674(2)	9126(2)	28(1)
C(12)	9608(3)	2036(3)	10452(2)	59(1)
C(13)	10767(3)	1903(3)	8715(3)	43(1)

Tab. 9: $C_{11}H_{20}O_3S$ (**30**): Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°].

S-O(3)	1.431(2)	C(3)-C(4)	1.361(3)
S-O(2)	1.4326(19)	C(3)-C(9)	1.495(3)
S-O(1)	1.4413(18)	C(4)-N(5)	1.392(3)
S-C(1)	1.822(2)	C(4)-C(10)	1.494(3)
C(1)-N(5)	1.347(3)	N(5)-C(11)	1.502(3)
C(1)-N(2)	1.347(3)	C(6)-C(7)	1.509(3)
N(2)-C(3)	1.392(3)	C(6)-C(8)	1.521(3)
N(2)-C(6)	1.505(3)	C(11)-C(13)	1.511(3)
		C(11)-C(12)	1.523(3)
O(3)-S-O(2)	115.95(14)	C(1)-N(2)-C(6)	125.06(18)
O(3)-S-O(1)	114.53(13)	C(3)-N(2)-C(6)	126.59(18)
O(2)-S-O(1)	113.11(12)	C(4)-C(3)-N(2)	107.46(19)
O(3)-S-C(1)	102.77(11)	C(4)-C(3)-C(9)	127.3(2)
O(2)-S-C(1)	105.86(10)	N(2)-C(3)-C(9)	125.2(2)
O(1)-S-C(1)	102.63(10)	C(3)-C(4)-N(5)	107.01(19)
N(5)-C(1)-N(2)	108.53(18)	C(3)-C(4)-C(10)	127.6(2)
N(5)-C(1)-S	122.88(16)	N(5)-C(4)-C(10)	125.4(2)
N(2)-C(1)-S	128.50(16)	C(1)-N(5)-C(4)	108.61(17)
C(1)-N(2)-C(3)	108.35(17)	C(1)-N(5)-C(11)	124.04(19)

C(4)-N(5)-C(11)	127.19(19)	N(5)-C(11)-C(13)	110.66(19)
N(2)-C(6)-C(7)	110.71(18)	N(5)-C(11)-C(12)	111.8(2)
N(2)-C(6)-C(8)	112.17(19)	C(13)-C(11)-C(12)	113.2(2)
C(7)-C(6)-C(8)	113.0(2)		

Tab. 10: $C_{11}H_{20}O_3S$ (**30**): Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren [$Å^2 x\ 10^3$]. Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als: $-2\pi^2[\ h^2\ a^{*2}U^{11} + ... + 2\ h\ k\ a^*\ b^*\ U^{12}\ ]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
S	30(1)	20(1)	31(1)	1(1)	4(1)	3(1)
O(1)	46(1)	33(1)	34(1)	12(1)	5(1)	-6(1)
O(2)	52(1)	25(1)	51(1)	1(1)	-15(1)	-6(1)
O(3)	59(1)	37(1)	74(2)	2(1)	37(1)	16(1)
C(1)	20(1)	22(1)	19(1)	-1(1)	5(1)	1(1)
N(2)	19(1)	21(1)	19(1)	0(1)	4(1)	1(1)
C(3)	24(1)	20(1)	22(1)	0(1)	7(1)	3(1)
C(4)	21(1)	25(1)	23(1)	0(1)	6(1)	-2(1)
N(5)	20(1)	25(1)	22(1)	3(1)	3(1)	1(1)
C(6)	24(1)	25(1)	20(1)	-1(1)	-2(1)	0(1)
C(7)	25(1)	45(2)	31(1)	-1(1)	3(1)	-4(1)
C(8)	38(2)	39(2)	20(1)	4(1)	-1(1)	-4(1)
C(9)	36(1)	22(1)	34(1)	0(1)	4(1)	5(1)
C(10)	35(1)	30(1)	34(1)	-6(1)	1(1)	-5(1)
C(11)	21(1)	35(1)	24(1)	4(1)	-1(1)	5(1)
C(12)	53(2)	96(3)	23(1)	7(2)	2(1)	28(2)
C(13)	26(1)	57(2)	45(2)	13(1)	7(1)	5(1)

Tab. 11: $C_{11}H_{20}O_3S$ (**30**): H-Atomkoordinaten (x 10^4) und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren [$Å^2 x\ 10^3$].

	x	y	z	U(eq)
H(6)	5486	1172	5429	29
H(7A)	4107	1526	6745	52
H(7B)	3291	1716	5337	52
H(7C)	3829	2767	6208	52
H(8A)	4739	2249	3748	51
H(8B)	6195	2758	4383	51
H(8C)	4865	3377	4537	51
H(9A)	6454	5053	7088	47
H(9B)	5197	4322	6349	47

H(9C)	6414	4585	5740	47
H(10A)	8452	4962	8387	52
H(10B)	9729	4157	8849	52
H(10C)	8617	4239	9619	52
H(11)	9365	846	9094	33
H(12A)	9838	2832	10544	88
H(12B)	10313	1598	11016	88
H(12C)	8743	1909	10648	88
H(13A)	10638	1654	7859	65
H(13B)	11526	1497	9249	65
H(13C)	10959	2707	8769	65

7.3.3 Kristallstrukturdaten der Verbindung $C_{11}H_{21}BF_4N_2$ (**35**)

Tab. 12: $C_{11}H_{21}BF_4N_2$ (**35**): Daten zur Kristallstrukturanalyse

Summenformel	$C_{11}H_{21}BF_4N_2$
Formelgewicht	268.11
Meßtemperatur	293(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	P4(3)2(1)2
Zelleinheiten	a = 8.0289(11) Å
	b = 8.0289(11)Å
	c = 21.980(5) Å
Zellvolumen	1416.9(4) $Å^3$
Z	4
Berechnete Dichte	1.257 g/cm^3
Absorptionskoeffizient	0.110 mm^{-1}
F(000)	568
Kristallgröße	0.25 x 0.25 x 0.25 mm^3
Gemessener Θ-Bereich	2.70 bis 27.50° .
Indexbereich	-10<=h<=5, -10<=k<=10, -28<=l<=28
Anzahl gemessener Reflexe	10607
Unabhängige Refelexe	1640 [R(int) = 0.0313]
Absorptionskorrektur	keine
Strukturverfeinerung	Vollmatrix, kleinste Quadrate an F^2
Daten/ Restraints/ Parameter	1640 / 0 / 126
Goodness-of-fit an F^2	1.940
Endgültige R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0476, wR2 = 0.1413
R-Werte sämtliche Daten	R1 = 0.0501, wR2 = 0.1468
Absolute Strukturparameter	0.9(13)
Extinktionskoeffizient	0.036(9)
Restelektronendichte (max/ min)	0.449 and -0.396 $e.Å^{-3}$

Tab. 13: $C_{11}H_{21}BF_4N_2$ (**35**): Atomkoordinaten [x 10^4] und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren [$Å^2$x 10^3]. Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} - Tensors.

	x	y	z	U(eq)
B(1)	5529(2)	5529(2)	0	37(1)
F(1)	6631(2)	5904(3)	456(1)	82(1)
F(2)	3913(2)	5741(2)	202(1)	85(1)
N(1)	2091(2)	883(2)	382(1)	36(1)
C(1)	2166(2)	2166(2)	0	39(1)
C(2)	688(2)	-64(2)	239(1)	35(1)
C(3)	235(3)	-1598(3)	586(1)	48(1)
C(4)	3363(2)	508(2)	856(1)	40(1)
C(5)	4983(3)	-11(3)	554(1)	53(1)
C(6)	3590(3)	2005(3)	1270(1)	49(1)

Tab. 14: $C_{11}H_{21}BF_4N_2$ (**35**): Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°].

B(1)-F(1)	1.371(2)	N(1)-C(2)	1.395(2)
B(1)-F(1)#1	1.371(2)	N(1)-C(4)	1.490(2)
B(1)-F(2)#1	1.382(2)	C(1)-N(1)#1	1.330(2)
B(1)-F(2)	1.382(2)	C(2)-C(2)#1	1.356(4)
N(1)-C(1)	1.330(2)	C(2)-C(3)	1.493(2)
		C(4)-C(6)	1.518(3)
		C(4)-C(5)	1.518(3)
F(1)-B(1)-F(1)#1	104.6(3)	C(2)-N(1)-C(4)	126.89(15)
F(1)-B(1)-F(2)#1	111.22(15)	N(1)-C(1)-N(1)#1	109.2(2)
F(1)#1-B(1)-F(2)#1	110.09(14)	C(2)#1-C(2)-N(1)	106.93(10)
F(1)-B(1)-F(2)	110.09(14)	C(2)#1-C(2)-C(3)	130.92(11)
F(1)#1-B(1)-F(2)	111.22(15)	N(1)-C(2)-C(3)	122.15(17)
F(2)#1-B(1)-F(2)	109.6(2)	N(1)-C(4)-C(6)	109.91(17)
C(1)-N(1)-C(2)	108.46(15)	N(1)-C(4)-C(5)	109.67(16)
C(1)-N(1)-C(4)	124.58(15)	C(6)-C(4)-C(5)	112.13(18)

Symmetrietransformation zur Erzeugung äquivalenter Atome:
#1 y,x,-z

Tab. 15: $C_{11}H_{21}BF_4N_2$ (**35**): Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren [$Å^2 x\ 10^3$]. Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als: $-2\pi^2[\ h^2\ a^{*2}U^{11} + ... + 2\ h\ k\ a^*\ b^*\ U^{12}\ ]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
B(1)	34(1)	34(1)	43(1)	6(1)	-6(1)	-5(1)
F(1)	62(1)	135(2)	51(1)	-10(1)	-21(1)	15(1)
F(2)	37(1)	62(1)	157(2)	-25(1)	18(1)	-8(1)
N(1)	39(1)	37(1)	32(1)	-2(1)	2(1)	-14(1)
C(1)	40(1)	40(1)	37(1)	2(1)	-2(1)	-18(1)
C(2)	38(1)	35(1)	32(1)	-9(1)	10(1)	-14(1)
C(3)	60(1)	41(1)	43(1)	-1(1)	8(1)	-22(1)
C(4)	43(1)	42(1)	36(1)	3(1)	-1(1)	-8(1)
C(5)	55(1)	49(1)	56(1)	-6(1)	1(1)	11(1)
C(6)	45(1)	67(1)	37(1)	-15(1)	-5(1)	1(1)

Tab. 16: $C_{11}H_{21}BF_4N_2$ (**35**): H-Atomkoordinaten (x 10^4) und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren [$Å^2 x\ 10^3$].

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	2880(40)	2880(40)	0	51(10)
H(3A)	30(40)	-1390(40)	1018(15)	52(7)
H(3B)	1090(50)	-2490(40)	569(15)	57(8)
H(3C)	-750(40)	-2150(40)	423(15)	53(8)
H(4A)	2950(40)	-430(40)	1097(14)	51(7)
H(5A)	5440(50)	1000(50)	340(17)	65(9)
H(5B)	4740(60)	-950(60)	270(20)	81(12)
H(5C)	5680(40)	-430(40)	863(16)	57(8)
H(6A)	2550(60)	2240(60)	1450(20)	85(12)
H(6B)	4370(50)	1700(50)	1565(18)	63(9)
H(6C)	4000(40)	2950(40)	1050(15)	52(7)

7.3.4 Kristallstrukturdaten der Verbindung $C_{11}H_{20}F_6N_2O_3SSb$ (**36b**)

Tab. 17: $C_{11}H_{20}F_6N_2O_3SSb$ (**36b**): Daten zur Kristallstrukturanalyse

Summenformel	$C_{11}H_{20}F_6N_2O_3SSb$	
Formelgewicht	496.10	
Meßtemperatur	293(2) K	
Wellenlänge	0.71069 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P1	
Zelleinheiten	a = 8.095(2) Å	α = 117.44(3)° .
	b = 8.482(2) Å	β = 114.26(3)° .
	c = 8.516(2) Å	γ = 94.58(3)° .
Zellvolumen	446.16(18) $Å^3$	
Z	1	
Berechnete Dichte	1.846 g/cm^3	
Absorptionskoeffizient	1.734 mm^{-1}	
F(000)	245	
Kristallgröße	0.3 x 0.4 x 0.2 mm^3	
Gemessener Θ-Bereich	2.87 bis 25.00° .	
Indexbereich	-9<=h<=9, -10<=k<=9, -10<=l<=9	
Anzahl gemessener Reflexe	1894	
Unabhängige Reflexe	1894 [R(int) = 0.0000]	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix, kleinste Quadrate an F^2	
Daten/ Restraints/ Parameter	1894 / 3 / 217	
Goodness-of-fit an F^2	0.912	
Endgültige R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0542, wR2 = 0.1152	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0724, wR2 = 0.1201	
Absolute Strukturparameter	0.15(5)	
Restelektronendichte (max/ min)	1.128 and -0.822 e.$Å^{-3}$	

Tab. 18: $C_{11}H_{20}F_6N_2O_3SSb$ (**36b**): Atomkoordinaten [x 10^4] und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren [$Å^2$x 10^3]. Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} - Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Sb(1)	2030(1)	868(1)	5916(1)	58(1)
S(1)	6623(3)	-2271(3)	-2624(3)	54(1)
F(1)	342(6)	2049(7)	6592(7)	66(2)
F(2)	3608(7)	1639(7)	8524(8)	74(2)
F(3)	274(9)	-170(8)	3059(9)	82(3)
F(4)	3447(11)	-554(8)	5007(9)	106(3)
F(5)	3302(10)	2955(6)	6180(9)	100(3)
F(6)	729(6)	-1269(8)	5512(8)	76(2)
O(1)	7085(8)	-3661(8)	-2223(9)	66(2)
O(2)	7602(8)	-1626(8)	-3352(9)	69(2)
O(3)	4411(8)	-3041(7)	-4182(9)	62(2)
N(2)	7982(8)	1501(9)	658(9)	52(2)
N(1)	6074(10)	-476(10)	715(11)	55(3)
C(1)	6654(13)	-413(11)	-495(12)	55(3)
C(2)	4767(10)	-2268(11)	75(13)	56(3)
C(3)	2702(11)	-2184(14)	-395(15)	67(3)
C(4)	5679(10)	-2855(11)	1515(12)	49(3)
C(5)	6587(12)	1264(13)	2400(13)	55(3)
C(6)	5916(13)	1610(13)	3878(13)	62(3)
C(7)	7587(16)	2381(13)	2176(18)	60(4)
C(8)	8863(12)	4534(12)	4047(13)	56(3)
C(9)	9155(13)	2291(11)	26(13)	55(3)
C(10)	11286(13)	2527(13)	1331(15)	64(3)
C(11)	8877(14)	4064(14)	135(18)	74(4)

Tab. 19: $C_{11}H_{20}F_6N_2O_3SSb$ (**36b**): Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°].

Sb(1)-F(2)	1.785(5)	N(2)-C(1)	1.463(10)
Sb(1)-F(6)	1.826(6)	N(2)-C(9)	1.514(13)
Sb(1)-F(5)	1.844(7)	N(1)-C(1)	1.315(15)
Sb(1)-F(4)	1.860(8)	N(1)-C(5)	1.368(11)
Sb(1)-F(1)	1.880(5)	N(1)-C(2)	1.495(11)
Sb(1)-F(3)	1.923(6)	C(2)-C(4)	1.475(13)
S(1)-O(2)	1.400(8)	C(2)-C(3)	1.567(12)
S(1)-O(1)	1.408(7)	C(5)-C(7)	1.326(16)
S(1)-O(3)	1.567(6)	C(5)-C(6)	1.487(15)
S(1)-C(1)	1.759(9)	C(7)-C(8)	1.614(12)
N(2)-C(7)	1.349(15)	C(9)-C(11)	1.505(14)
		C(9)-C(10)	1.554(12)

F(2)-Sb(1)-F(6)	89.2(3)	C(7)-N(2)-C(1)	100.7(8)
F(2)-Sb(1)-F(5)	93.4(3)	C(7)-N(2)-C(9)	130.6(7)
F(6)-Sb(1)-F(5)	177.0(3)	C(1)-N(2)-C(9)	127.7(7)
F(2)-Sb(1)-F(4)	92.6(3)	C(1)-N(1)-C(5)	112.8(8)
F(6)-Sb(1)-F(4)	85.0(3)	C(1)-N(1)-C(2)	120.8(7)
F(5)-Sb(1)-F(4)	93.6(3)	C(5)-N(1)-C(2)	125.9(9)
F(2)-Sb(1)-F(1)	91.7(3)	N(1)-C(1)-N(2)	105.9(7)
F(6)-Sb(1)-F(1)	89.9(3)	N(1)-C(1)-S(1)	129.4(7)
F(5)-Sb(1)-F(1)	91.4(3)	N(2)-C(1)-S(1)	121.5(8)
F(4)-Sb(1)-F(1)	173.3(2)	C(4)-C(2)-N(1)	110.9(6)
F(2)-Sb(1)-F(3)	175.3(3)	C(4)-C(2)-C(3)	115.7(8)
F(6)-Sb(1)-F(3)	86.3(3)	N(1)-C(2)-C(3)	111.8(8)
F(5)-Sb(1)-F(3)	90.9(3)	C(7)-C(5)-N(1)	102.5(9)
F(4)-Sb(1)-F(3)	85.4(3)	C(7)-C(5)-C(6)	133.7(9)
F(1)-Sb(1)-F(3)	89.9(3)	N(1)-C(5)-C(6)	123.5(9)
O(2)-S(1)-O(1)	118.5(4)	C(5)-C(7)-N(2)	115.7(8)
O(2)-S(1)-O(3)	108.9(4)	C(5)-C(7)-C(8)	120.4(11)
O(1)-S(1)-O(3)	107.5(3)	N(2)-C(7)-C(8)	120.4(10)
O(2)-S(1)-C(1)	112.3(4)	C(11)-C(9)-N(2)	113.3(9)
O(1)-S(1)-C(1)	109.3(5)	C(11)-C(9)-C(10)	113.4(7)
O(3)-S(1)-C(1)	98.3(4)	N(2)-C(9)-C(10)	107.8(8)

Tab. 20: $C_{11}H_{20}F_6N_2O_3SSb$ (**36b**): Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren [$Å^2 x\ 10^3$]. Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als: $-2\pi^2[\ h^2\ a^{*2}U^{11} + ... + 2\ h\ k\ a^*\ b^*\ U^{12}\ ]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Sb(1)	49(1)	65(1)	57(1)	35(1)	23(1)	16(1)
S(1)	63(1)	48(1)	53(1)	26(1)	32(1)	20(1)
F(1)	67(2)	74(3)	82(2)	36(2)	62(2)	36(2)
F(2)	67(3)	101(3)	73(2)	60(2)	34(2)	41(2)
F(3)	71(4)	89(4)	45(3)	33(3)	3(3)	9(3)
F(4)	210(6)	91(3)	64(3)	58(2)	80(3)	92(3)
F(5)	186(5)	30(2)	86(3)	32(2)	69(3)	42(3)
F(6)	37(2)	110(4)	79(3)	54(3)	30(2)	-2(3)
O(1)	63(3)	50(3)	65(3)	23(3)	25(3)	15(3)
O(2)	81(3)	57(4)	66(3)	19(3)	52(3)	23(3)
O(3)	67(3)	49(3)	60(3)	27(2)	28(2)	16(3)
N(2)	66(3)	82(3)	73(3)	59(2)	62(2)	54(3)
N(1)	46(3)	78(4)	57(4)	40(3)	32(3)	32(3)
C(1)	85(5)	69(4)	46(4)	46(3)	42(3)	46(4)
C(2)	52(4)	57(4)	79(4)	45(3)	40(3)	15(4)
C(3)	37(4)	80(6)	65(5)	30(4)	23(4)	9(4)
C(4)	25(4)	65(4)	52(4)	40(3)	9(3)	0(3)
C(5)	68(4)	71(5)	52(4)	36(4)	43(3)	49(4)
C(6)	73(5)	61(5)	44(4)	22(4)	29(4)	30(4)

C(7)	83(6)	30(4)	62(6)	27(4)	28(5)	29(4)
C(8)	56(4)	62(5)	49(4)	27(4)	29(3)	18(4)
C(9)	55(4)	49(4)	36(4)	18(3)	10(3)	12(4)
C(10)	78(5)	46(5)	56(5)	14(4)	42(4)	16(4)
C(11)	54(5)	86(6)	85(6)	57(4)	26(4)	25(5)

Tab. 21: $C_{11}H_{20}F_6N_2O_3SSb$ (**36b**): H-Atomkoordinaten (x 10^4) und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren [$Å^2$x 10^3].

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	4628	-3205	-1208	80
H(3A)	1830	-3347	-870	80
H(3B)	2833	-1198	859	80
H(3C)	2211	-1875	-1413	80
H(4A)	6896	-2953	1643	80
H(4B)	5876	-1903	2822	80
H(4C)	4870	-4043	1061	80
H(6A)	5311	421	3602	80
H(6B)	6989	2351	5255	80
H(6C)	5008	2267	3721	80
H(8A)	8366	4987	4961	80
H(8B)	10153	4571	4777	80
H(8C)	8861	5317	3515	80
H(9A)	8714	1362	-1385	80
H(10A)	11393	1355	1188	80
H(10B)	12032	2925	868	80
H(10C)	11754	3465	2747	80
H(11A)	7543	3856	-687	80
H(11B)	9328	5014	1542	80
H(11C)	9606	4474	-337	80

7.3.5 Kristallstrukturdaten der Verbindung $C_{36}H_{40}F_2N_2OSn$ (**53c**)

Tab. 22: $C_{36}H_{40}F_2N_2OSn$ (**53c**): Daten zur Kristallstrukturanalyse

Summenformel	$C_{36}H_{40}F_2N_2OSn$
Formelgewicht	673.39
Meßtemperatur	293(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca
Zelleinheiten	a = 16.973(9) Å
	b =16.552(4) Å
	c = 22.803(17) Å
Zellvolumen	6406(6) $Å^3$
Z	8
Berechnete Dichte	1.396 g/cm^3
Absorptionskoeffizient	0.840 mm^{-1}
F(000)	2768
Kristallgröße	0.35 x 0.4 x 0.5 mm^3
Gemessener Θ-Bereich	2.15 bis 27.65° .
Indexbereich	-22<=h<=22, -21<=k<=1, -29<=l<=1
Anzahl gemessener Refelexe	16037
Unabhängige Reflexe	7404 [R(int) = 0.0498]
Absorptionskorrektur	keine
Strukturverfeinerung	Vollmatrix, kleinste Quadrate an F^2
Daten/ Restraints/ Parameter	7404 / 0 / 392
Goodness-of-fit an F^2	1.940
Endgültige R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0390, wR2 = 0.1031
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0590, wR2 = 0.1225
Extinktionskoeffizient	0.0017(2)
Restelektronendichte (max/ min)	1.003 and -0.555 $e.Å^{-3}$

Tab. 23: $C_{36}H_{40}F_2N_2OSn$ (**53c**): Atomkoordinaten [x 10^4] und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren [$Å^2$x 10^3]. Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} - Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Sn(1)	1516(1)	3014(1)	4300(1)	34(1)
F(1)	1084(1)	4126(1)	3987(1)	46(1)
F(2)	1881(2)	1895(1)	4592(1)	53(1)
N(1)	2397(2)	275(2)	5710(1)	35(1)
N(2)	3047(2)	918(2)	6378(1)	38(1)
O(1)	1155(2)	574(2)	6657(1)	55(1)
C(1)	1795(2)	257(2)	6723(2)	39(1)
C(2)	2425(2)	440(2)	6278(1)	36(1)
C(3)	3014(2)	658(2)	5435(1)	35(1)
C(4)	3423(2)	1069(2)	5851(2)	38(1)
C(5)	3165(2)	606(2)	4798(1)	40(1)
C(6)	4137(3)	1584(2)	5780(2)	53(1)
C(7)	1829(2)	-255(2)	5395(2)	40(1)
C(8)	1692(3)	-1043(2)	5720(2)	51(1)
C(9)	1088(3)	212(3)	5244(2)	57(1)
C(10)	3282(3)	1210(3)	6968(2)	61(1)
C(11)	3176(4)	2079(4)	7045(4)	94(2)
C(12)	4047(3)	838(3)	7152(2)	53(1)
C(13)	1978(2)	-267(2)	7222(1)	35(1)
C(14)	1504(2)	-236(2)	7718(2)	43(1)
C(15)	1682(3)	-710(3)	8198(2)	50(1)
C(16)	2338(3)	-1209(2)	8184(2)	50(1)
C(17)	2805(3)	-1252(2)	7693(2)	47(1)
C(18)	2635(2)	-779(2)	7212(2)	38(1)
C(30)	842(2)	2418(2)	3637(2)	41(1)
C(31)	688(3)	2810(2)	3113(2)	48(1)
C(32)	236(3)	2426(4)	2682(2)	67(1)
C(33)	-50(3)	1660(4)	2776(2)	69(1)
C(34)	113(3)	1258(3)	3287(2)	66(1)
C(35)	553(3)	1635(2)	3720(2)	52(1)
C(36)	2698(2)	3347(2)	4107(2)	39(1)
C(37)	2882(3)	4069(2)	3821(2)	46(1)
C(38)	3656(3)	4280(3)	3703(2)	62(1)
C(39)	4256(3)	3770(4)	3856(2)	67(1)
C(40)	4098(3)	3050(3)	4137(3)	65(1)
C(41)	3331(2)	2843(3)	4269(2)	48(1)
C(42)	1083(2)	3293(2)	5156(2)	39(1)
C(43)	646(2)	3987(2)	5269(2)	44(1)
C(44)	408(3)	4189(3)	5830(2)	53(1)
C(45)	610(3)	3690(3)	6291(2)	62(1)
C(46)	1038(3)	2999(4)	6191(2)	63(1)
C(47)	1275(3)	2792(3)	5625(2)	51(1)

Tab. 24: $C_{36}H_{40}F_2N_2OSn$ (**53c**): Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°].

Sn(1)-F(2)	2.063(2)	C(13)-C(18)	1.400(5)
Sn(1)-F(1)	2.105(2)	C(14)-C(15)	1.380(5)
Sn(1)-C(36)	2.128(4)	C(15)-C(16)	1.386(6)
Sn(1)-C(30)	2.135(4)	C(16)-C(17)	1.375(6)
Sn(1)-C(42)	2.137(4)	C(17)-C(18)	1.378(5)
N(1)-C(2)	1.323(4)	C(30)-C(31)	1.386(6)
N(1)-C(3)	1.376(4)	C(30)-C(35)	1.398(5)
N(1)-C(7)	1.488(4)	C(31)-C(32)	1.399(6)
N(2)-C(2)	1.339(4)	C(32)-C(33)	1.374(9)
N(2)-C(4)	1.384(5)	C(33)-C(34)	1.370(9)
N(2)-C(10)	1.483(5)	C(34)-C(35)	1.387(6)
O(1)-C(1)	1.216(5)	C(36)-C(37)	1.396(5)
C(1)-C(13)	1.465(5)	C(36)-C(41)	1.409(5)
C(1)-C(2)	1.505(5)	C(37)-C(38)	1.387(6)
C(3)-C(4)	1.358(5)	C(38)-C(39)	1.368(8)
C(3)-C(5)	1.478(5)	C(39)-C(40)	1.380(8)
C(4)-C(6)	1.490(5)	C(40)-C(41)	1.379(6)
C(7)-C(9)	1.517(6)	C(42)-C(47)	1.391(5)
C(7)-C(8)	1.518(5)	C(42)-C(43)	1.391(5)
C(10)-C(11)	1.460(7)	C(43)-C(44)	1.381(5)
C(10)-C(12)	1.497(7)	C(44)-C(45)	1.380(7)
C(13)-C(14)	1.389(5)	C(45)-C(46)	1.374(8)
		C(46)-C(47)	1.396(6)

F(2)-Sn(1)-F(1)	176.87(9)	N(1)-C(3)-C(5)	123.6(3)
F(2)-Sn(1)-C(36)	90.90(12)	C(3)-C(4)-N(2)	106.3(3)
F(1)-Sn(1)-C(36)	91.80(12)	C(3)-C(4)-C(6)	128.7(3)
F(2)-Sn(1)-C(30)	88.58(13)	N(2)-C(4)-C(6)	125.0(3)
F(1)-Sn(1)-C(30)	88.75(12)	N(1)-C(7)-C(9)	110.3(3)
C(36)-Sn(1)-C(30)	118.59(14)	N(1)-C(7)-C(8)	111.8(3)
F(2)-Sn(1)-C(42)	90.11(13)	C(9)-C(7)-C(8)	114.9(4)
F(1)-Sn(1)-C(42)	90.04(12)	C(11)-C(10)-N(2)	113.4(5)
C(36)-Sn(1)-C(42)	117.21(13)	C(11)-C(10)-C(12)	118.6(5)
C(30)-Sn(1)-C(42)	124.20(14)	N(2)-C(10)-C(12)	110.7(3)
C(2)-N(1)-C(3)	108.9(3)	C(14)-C(13)-C(18)	119.8(3)
C(2)-N(1)-C(7)	128.1(3)	C(14)-C(13)-C(1)	119.2(3)
C(3)-N(1)-C(7)	123.0(3)	C(18)-C(13)-C(1)	121.0(3)
C(2)-N(2)-C(4)	108.8(3)	C(15)-C(14)-C(13)	119.8(4)
C(2)-N(2)-C(10)	124.1(4)	C(14)-C(15)-C(16)	119.8(4)
C(4)-N(2)-C(10)	127.1(4)	C(17)-C(16)-C(15)	120.8(4)
O(1)-C(1)-C(13)	122.8(3)	C(16)-C(17)-C(18)	119.9(4)
O(1)-C(1)-C(2)	117.7(3)	C(17)-C(18)-C(13)	119.9(3)
C(13)-C(1)-C(2)	119.5(3)	C(31)-C(30)-C(35)	119.0(4)
N(1)-C(2)-N(2)	108.5(3)	C(31)-C(30)-Sn(1)	119.7(3)
N(1)-C(2)-C(1)	126.4(3)	C(35)-C(30)-Sn(1)	121.4(3)
N(2)-C(2)-C(1)	124.3(3)	C(30)-C(31)-C(32)	119.7(4)
C(4)-C(3)-N(1)	107.5(3)	C(33)-C(32)-C(31)	120.3(5)
C(4)-C(3)-C(5)	128.9(3)	C(34)-C(33)-C(32)	120.6(4)

C(33)-C(34)-C(35)	119.7(5)	C(40)-C(41)-C(36)	121.1(4)
C(34)-C(35)-C(30)	120.7(5)	C(47)-C(42)-C(43)	118.3(4)
C(37)-C(36)-C(41)	117.3(4)	C(47)-C(42)-Sn(1)	119.5(3)
C(37)-C(36)-Sn(1)	121.9(3)	C(43)-C(42)-Sn(1)	122.1(3)
C(41)-C(36)-Sn(1)	120.8(3)	C(44)-C(43)-C(42)	121.8(4)
C(38)-C(37)-C(36)	121.2(4)	C(45)-C(44)-C(43)	119.2(4)
C(39)-C(38)-C(37)	120.0(5)	C(46)-C(45)-C(44)	120.3(4)
C(38)-C(39)-C(40)	120.5(4)	C(45)-C(46)-C(47)	120.6(4)
C(41)-C(40)-C(39)	119.9(5)	C(42)-C(47)-C(46)	119.8(4)

Tab. 25: $C_{36}H_{40}F_2N_2OSn$ (**53c**): Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren [$Å^2 x\ 10^3$]. Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als: $-2\pi^2[\ h^2\ a^{*2}U^{11} + ... + 2\ h\ k\ a^*\ b^*\ U^{12}\ ]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Sn(1)	33(1)	27(1)	42(1)	-3(1)	0(1)	1(1)
F(1)	52(1)	34(1)	52(1)	-10(1)	7(1)	-3(1)
F(2)	50(1)	32(1)	77(2)	6(1)	-5(1)	7(1)
N(1)	37(1)	35(1)	32(1)	0(1)	-3(1)	1(1)
N(2)	38(1)	38(1)	38(1)	-4(1)	0(1)	1(1)
O(1)	44(2)	71(2)	48(1)	11(1)	3(1)	16(1)
C(1)	40(2)	43(2)	34(1)	-1(1)	0(1)	3(1)
C(2)	37(2)	35(1)	36(1)	2(1)	0(1)	-1(1)
C(3)	39(2)	28(1)	37(1)	2(1)	2(1)	7(1)
C(4)	40(2)	31(1)	43(2)	1(1)	2(2)	1(1)
C(5)	42(2)	43(2)	35(1)	6(1)	7(1)	10(1)
C(6)	48(2)	48(2)	63(2)	-2(2)	4(2)	-11(2)
C(7)	42(2)	42(2)	37(2)	-5(1)	2(2)	-4(1)
C(8)	61(2)	40(2)	52(2)	-6(2)	4(2)	-10(2)
C(9)	52(2)	63(2)	56(2)	0(2)	-19(2)	0(2)
C(10)	70(3)	67(3)	45(2)	-23(2)	-8(2)	8(2)
C(11)	86(4)	77(4)	119(5)	-53(4)	-26(4)	12(3)
C(12)	59(2)	57(2)	42(2)	0(2)	-11(2)	-10(2)
C(13)	36(2)	37(1)	31(1)	-3(1)	-3(1)	0(1)
C(14)	41(2)	51(2)	36(2)	-2(1)	-1(2)	0(2)
C(15)	58(2)	61(2)	31(1)	3(2)	0(2)	-13(2)
C(16)	62(2)	48(2)	41(2)	8(1)	-7(2)	-7(2)
C(17)	53(2)	36(2)	52(2)	6(1)	-8(2)	0(1)
C(18)	39(2)	38(1)	37(2)	-1(1)	-1(1)	1(1)
C(30)	37(2)	39(2)	48(2)	-13(1)	3(2)	1(1)
C(31)	47(2)	49(2)	48(2)	-9(2)	-2(2)	11(2)
C(32)	59(3)	89(3)	53(2)	-23(2)	-11(2)	27(2)
C(33)	47(2)	86(3)	74(3)	-42(3)	-3(2)	0(2)
C(34)	54(2)	63(2)	82(3)	-36(2)	16(3)	-21(2)
C(35)	47(2)	49(2)	60(2)	-17(2)	11(2)	-12(2)
C(36)	37(2)	37(1)	41(2)	-7(1)	1(1)	1(1)
C(37)	50(2)	44(2)	44(2)	-4(1)	6(2)	-1(2)

C(38)	64(3)	68(3)	54(2)	-5(2)	17(2)	-19(2)
C(39)	45(2)	91(3)	64(3)	-23(3)	10(2)	-21(2)
C(40)	42(2)	76(3)	77(3)	-17(2)	1(2)	3(2)
C(41)	37(2)	52(2)	54(2)	-5(2)	-1(2)	4(1)
C(42)	36(2)	43(2)	39(2)	-1(1)	0(1)	-5(1)
C(43)	52(2)	37(2)	42(2)	-6(1)	5(2)	-8(1)
C(44)	57(2)	51(2)	51(2)	-11(2)	12(2)	-14(2)
C(45)	59(3)	84(3)	42(2)	-12(2)	5(2)	-22(2)
C(46)	52(2)	95(3)	43(2)	12(2)	-9(2)	-14(2)
C(47)	45(2)	61(2)	46(2)	10(2)	-7(2)	-6(2)

Tab. 26: $C_{36}H_{40}F_2N_2OSn$ (53c): H-Atomkoordinaten (x 10^4) und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren [$Å^2$x 10^3].

	x	y	z	U(eq)
H(5A)	3651	875	4707	59
H(5B)	2741	859	4588	59
H(5C)	3201	49	4684	59
H(6A)	4581	1320	5956	79
H(6B)	4052	2096	5967	79
H(6C)	4238	1667	5370	79
H(7)	2080(30)	-400(30)	5020(20)	48
H(8A)	2189	-1293	5805	77
H(8B)	1382	-1399	5480	77
H(8C)	1417	-937	6079	77
H(9A)	810	346	5598	86
H(9B)	756	-114	4998	86
H(9C)	1227	699	5040	86
H(10)	2890(40)	970(40)	7230(30)	73
H(11A)	3576	2363	6830	141
H(11B)	3217	2212	7453	141
H(11C)	2666	2234	6902	141
H(12A)	4455	996	6883	79
H(12B)	3997	260	7151	79
H(12C)	4180	1018	7539	79
H(14)	1067	102	7727	51
H(15)	1364	-695	8530	60
H(16)	2463	-1519	8512	60
H(17)	3236	-1599	7685	57
H(18)	2955	-799	6882	46
H(31)	883	3328	3048	58
H(32)	130	2690	2331	81
H(33)	-357	1413	2490	83
H(34)	-72	734	3343	80
H(35)	658	1364	4068	62
H(37)	2477	4415	3708	55
H(38)	3768	4769	3520	74

H(39)	4774	3910	3769	80
H(40)	4509	2705	4239	78
H(41)	3230	2364	4467	57
H(43)	510	4324	4959	52
H(44)	116	4655	5895	64
H(45)	457	3823	6670	74
H(46)	1170	2665	6504	76
H(47)	1560	2321	5560	61

7.3.6 Kristallstrukturdaten der Verbindung $C_{23}H_{40}Cl_2O \bullet 4\ H_2O \bullet 2$ HCl (**56** $\bullet$ 4 $H_2O \bullet 2$ HCl)

Tab. 27: $C_{23}\ H_{40}\ Cl_2O \bullet 4\ H_2O \bullet 2$ HCl (**56** $\bullet$ 4 $H_2O \bullet 2$ HCl): Daten zur Kristallstrukturanalyse

Summenformel	$C_{23}H_{50}Cl_4N_4O_5$
Formelgewicht	604.48
Meßtemperatur	298(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P2(1)2(1)2
Zelleinheiten	a = 13.6222(19) Å
	b = 14.500(5) Å
	c = 8.1687(12) Å
Zellvolumen	1613.5(6) $Å^3$
Z	2
Berechnete Dichte	1.223 g/cm^3
Absorptionskoeffizient	0.402 mm^{-1}
F(000)	628
Kristallgröße	0.10 x 0.45 x 0.25 mm^3
Gemessener Θ-Bereich	2.05 bis 27.54° .
Indexbereich	-17<=h<=17, -18<=k<=18, -10<=l<=10
Anzahl gemessener Reflexe	16248
Unabhängige Reflexe	3724 [R(int) = 0.0873]
Absorptionskorrektur	keine
Strukturverfeinerung	Vollmatrix, kleinste Quadrate an F^2
Daten/ Restraints/ Parameter	3724 / 0 / 177
Goodness-of-fit an F^2	1.986
Endgültige R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0666, wR2 = 0.1978
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0968, wR2 = 0.2510
Absolute Strukturparameter	-0.17(16)
Extinktionskoeffizient	0.000(7)
Restelektronendichte (max/ min)	0.459 and -0.420 $e.Å^{-3}$

Tab. 28: C_{23} H_{40} Cl_2O • 4 H_2O • 2 HCl (**56** • 4 H_2O • 2 HCl): Atomkoordinaten [x 10^4] und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren [$Å^2$x 10^3]. Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Cl(1)	469(1)	1999(1)	10064(2)	74(1)
Cl(2)	2177(1)	739(1)	5213(2)	72(1)
N(1)	6335(3)	-10(2)	1595(4)	37(1)
N(2)	6368(3)	1132(2)	3358(4)	38(1)
O(1)	5000	0	5258(5)	49(1)
C(1)	5000	0	3765(6)	33(1)
C(2)	5856(3)	371(2)	2882(5)	36(1)
C(3)	7160(3)	503(3)	1264(5)	42(1)
C(4)	7174(3)	1221(3)	2360(5)	41(1)
C(5)	7900(4)	310(4)	-48(7)	58(1)
C(6)	7909(5)	1968(4)	2544(8)	68(2)
C(7)	6078(3)	-926(3)	858(5)	40(1)
C(8)	6017(5)	-884(4)	-996(6)	57(1)
C(9)	6793(4)	-1663(3)	1466(7)	53(1)
C(10)	6125(4)	1826(3)	4673(6)	47(1)
C(11)	6546(5)	1509(4)	6296(7)	64(1)
C(12)	5055(5)	2089(3)	4730(7)	60(1)
O(2)	365(5)	756(4)	7218(6)	84(1)
O(3)	5478(6)	4286(5)	7095(8)	103(2)

Tab. 29: C_{23} H_{40} Cl_2O • 4 H_2O • 2 HCl (**56** • 4 H_2O • 2 HCl): Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°].

N(1)-C(2)	1.355(5)	C(1)-C(2)#1	1.473(5)
N(1)-C(3)	1.374(5)	C(1)-C(2)	1.473(5)
N(1)-C(7)	1.500(5)	C(3)-C(4)	1.373(6)
N(2)-C(2)	1.363(5)	C(3)-C(5)	1.499(6)
N(2)-C(4)	1.373(6)	C(4)-C(6)	1.482(6)
N(2)-C(10)	1.509(5)	C(7)-C(8)	1.518(6)
O(1)-C(1)	1.220(7)	C(7)-C(9)	1.528(6)
		C(10)-C(12)	1.508(8)
		C(10)-C(11)	1.516(7)
C(2)-N(1)-C(3)	109.0(3)	C(2)-N(2)-C(10)	129.1(4)
C(2)-N(1)-C(7)	124.1(3)	C(4)-N(2)-C(10)	122.4(3)
C(3)-N(1)-C(7)	126.3(3)	O(1)-C(1)-C(2)#1	119.3(2)
C(2)-N(2)-C(4)	108.4(3)	O(1)-C(1)-C(2)	119.3(2)

C(2)#1-C(1)-C(2)	121.4(4)	C(3)-C(4)-C(6)	129.0(4)
N(1)-C(2)-N(2)	107.8(3)	N(2)-C(4)-C(6)	123.2(4)
N(1)-C(2)-C(1)	127.8(3)	N(1)-C(7)-C(8)	112.2(4)
N(2)-C(2)-C(1)	124.2(3)	N(1)-C(7)-C(9)	109.8(3)
C(4)-C(3)-N(1)	107.1(4)	C(8)-C(7)-C(9)	112.8(4)
C(4)-C(3)-C(5)	126.8(4)	C(12)-C(10)-N(2)	113.7(4)
N(1)-C(3)-C(5)	126.1(4)	C(12)-C(10)-C(11)	114.5(5)
C(3)-C(4)-N(2)	107.7(4)	N(2)-C(10)-C(11)	109.8(4)

Symmetrietransformation zur Erzeugung äquivalenter Atome:
#1 -x+1,-y,z

Tab. 30: C_{23} H_{40} Cl_2O • 4 H_2O • 2 HCl (**56** • 4 H_2O • 2 HCl): Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren [$Å^2 x\ 10^3$]. Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als: $-2\pi^2[\ h^2\ a^{*2} U^{11} + ... + 2\ h\ k\ a^*\ b^*\ U^{12}\ ]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cl(1)	76(1)	72(1)	75(1)	-10(1)	-11(1)	13(1)
Cl(2)	80(1)	69(1)	66(1)	1(1)	6(1)	6(1)
N(1)	40(2)	31(1)	38(1)	0(1)	0(1)	2(1)
N(2)	43(2)	30(1)	40(2)	-1(1)	-1(1)	-5(1)
O(1)	58(2)	53(2)	36(2)	0	0	-18(2)
C(1)	38(2)	27(2)	33(2)	0	0	-2(2)
C(2)	46(2)	27(1)	35(2)	2(1)	-2(2)	-1(1)
C(3)	45(2)	40(2)	40(2)	3(1)	3(2)	-2(2)
C(4)	43(2)	34(2)	46(2)	5(1)	3(2)	-6(2)
C(5)	53(2)	69(3)	53(2)	3(2)	18(2)	-3(2)
C(6)	66(3)	53(3)	86(4)	-9(2)	23(3)	-24(3)
C(7)	46(2)	38(2)	38(2)	-10(1)	-2(2)	1(2)
C(8)	71(3)	59(3)	42(2)	-12(2)	-5(2)	6(2)
C(9)	62(3)	38(2)	59(2)	-2(2)	-4(2)	10(2)
C(10)	62(3)	32(2)	47(2)	-10(2)	6(2)	-9(2)
C(11)	83(4)	61(3)	48(2)	-12(2)	-7(2)	-10(3)
C(12)	70(3)	43(2)	68(3)	-16(2)	9(3)	6(2)
O(2)	102(4)	81(3)	69(2)	-10(2)	14(3)	-16(3)
O(3)	123(5)	107(4)	80(3)	19(3)	14(3)	32(4)

Tab. 31: C_{23} H_{40} Cl_2O • 4 H_2O • 2 HCl (**56** • 4 H_2O • 2 HCl): H-Atomkoordinaten (x 10^4) und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren [$Å^2$x 10^3].

	x	y	z	U(eq)
H(5A)	8153	-304	85	87
H(5B)	8429	745	31	87
H(5C)	7594	364	-1102	87
H(6A)	7614	2548	2269	103
H(6B)	8454	1853	1827	103
H(6C)	8136	1985	3656	103
H(7)	5420(50)	-1090(40)	1260(80)	48
H(8A)	6658	-980	-1454	85
H(8B)	5776	-290	-1324	85
H(8C)	5579	-1355	-1383	85
H(9A)	7408	-1598	905	79
H(9B)	6525	-2263	1254	79
H(9C)	6894	-1589	2622	79
H(10)	6480(50)	2390(40)	4380(80)	56
H(11A)	6262	926	6590	96
H(11B)	6397	1957	7126	96
H(11C)	7245	1444	6201	96
H(12A)	4833	2238	3647	90
H(12B)	4971	2615	5431	90
H(12C)	4678	1581	5149	90

7.3.7 Kristallstrukturdaten der Verbindung $C_{11}H_{21}N_2O_3P \bullet CH_2Cl_2$ (**59** • CH_2Cl_2)

Tab. 32: $C_{11}H_{21}N_2O_3P \bullet CH_2Cl_2$ (59 • CH_2Cl_2): Daten zur Kristallstrukturanalyse

Summenformel	$C_{12}H_{23}Cl_2N_2O_3P$	
Formelgewicht [$g \cdot mol^{-1}$]	345.19	
Meßtemperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/c	
Zelleinheiten	a = 8.6990(11) Å	$\alpha = 90°$.
	b = 11.4182(13) Å	$\beta = 98.740(10)°$.
	c = 17.5349(16) Å	$\gamma = 90°$.
Zellvolumen	1721.5(3) $Å^3$	
Z	4	
Berechnete Dichte	1.332 g/cm^3	
Absorptionskoeffizient	0.478 mm^{-1}	
F(000)	728	
Kristallgröße	0.6 x 0.2 x 0.1 mm^3	
Gemessener Θ-Bereich	2.14 bis 27.50 °	
Indexbereich	-11<=h<=8, -14<=k<=14, -22<=l<=22	
Anzahl gemessener Reflexe	14466	
Unabhängige Reflexe	3948 [R(int) = 0.0320]	
Absorptionskorrektur	keine	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix, kleinste Quadrate an F^2	
Daten/ Restraints/ Parameter	3948 / 3 / 202	
Goodness-of-fit an F^2	1.039	
Endgültige R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0498, wR2 = 0.1257	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0584, wR2 = 0.1319	
Extinktionskoeffizient	0.0077(13)	
Restelektronendichte (max/ min)	0.864 and -0.776 $e.Å^{-3}$	

Tab. 33: $C_{11}H_{21}N_2O_3P \bullet CH_2Cl_2$ (59 • CH_2Cl_2): Atomkoordinaten [x 10^4] und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren [$Å^2$ x 10^3]. Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
P(1)	4078(1)	8701(1)	690(1)	20(1)
O(1)	4516(2)	9948(1)	880(1)	25(1)
O(2)	4264(2)	8410(1)	-170(1)	26(1)
O(3)	2586(2)	8243(1)	866(1)	32(1)
N(1)	7200(2)	7971(2)	1186(1)	22(1)
N(2)	5607(2)	7018(2)	1801(1)	22(1)
C(1)	5679(2)	7829(2)	1245(1)	20(1)
C(2)	8094(2)	7241(2)	1704(1)	26(1)
C(3)	7103(2)	6651(2)	2097(1)	26(1)
C(4)	7773(2)	8796(2)	634(1)	26(1)
C(5)	8411(3)	8139(3)	-1(1)	44(1)
C(6)	8898(3)	9696(2)	1044(2)	43(1)
C(7)	9819(2)	7113(2)	1787(2)	40(1)
C(8)	7520(3)	5759(2)	2718(1)	39(1)
C(9)	4136(2)	6624(2)	2068(1)	28(1)
C(10)	4016(3)	7147(2)	2850(1)	38(1)
C(11)	3968(3)	5295(2)	2041(2)	40(1)
C(12)	1788(5)	6302(4)	9449(3)	98(2)
Cl(1)	319(2)	6273(1)	8678(1)	98(1)
Cl(2)	3147(4)	5212(4)	9598(2)	101(1)
Cl(2)	2216(15)	5060(5)	9861(4)	161(4)

Tab. 34: $C_{11}H_{21}N_2O_3P \bullet CH_2Cl_2$ (59 • CH_2Cl_2): Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°].

P(1)-O(3)	1.4752(15)	C(2)-C(3)	1.361(3)
P(1)-O(1)	1.4992(15)	C(2)-C(7)	1.493(3)
P(1)-O(2)	1.5750(15)	C(3)-C(8)	1.495(3)
P(1)-C(1)	1.8611(19)	C(4)-C(5)	1.517(3)
N(1)-C(1)	1.352(2)	C(4)-C(6)	1.522(3)
N(1)-C(2)	1.383(2)	C(9)-C(10)	1.514(3)
N(1)-C(4)	1.489(2)	C(9)-C(11)	1.524(3)
N(2)-C(1)	1.353(2)	C(12)-Cl(2)	1.609(6)
N(2)-C(3)	1.391(2)	C(12)-Cl(2)	1.709(5)
N(2)-C(9)	1.497(2)	C(12)-Cl(1)	1.713(4)
O(3)-P(1)-O(1)	119.46(9)	O(3)-P(1)-C(1)	108.26(8)
O(3)-P(1)-O(2)	110.34(9)	O(1)-P(1)-C(1)	104.31(8)
O(1)-P(1)-O(2)	110.71(8)	O(2)-P(1)-C(1)	102.12(8)

C(1)-N(1)-C(2)	109.70(15)	C(2)-C(3)-C(8)	127.15(19)
C(1)-N(1)-C(4)	123.59(16)	N(2)-C(3)-C(8)	125.97(18)
C(2)-N(1)-C(4)	126.71(16)	N(1)-C(4)-C(5)	111.11(18)
C(1)-N(2)-C(3)	109.42(15)	N(1)-C(4)-C(6)	112.00(18)
C(1)-N(2)-C(9)	124.54(16)	C(5)-C(4)-C(6)	113.6(2)
C(3)-N(2)-C(9)	126.00(16)	N(2)-C(9)-C(10)	110.20(18)
N(1)-C(1)-N(2)	106.85(16)	N(2)-C(9)-C(11)	111.85(18)
N(1)-C(1)-P(1)	23.98(13)	C(10)-C(9)-C(11)	113.63(18)
N(2)-C(1)-P(1)	29.03(14)	Cl(2)-C(12)-Cl(2)	35.1(4)
C(3)-C(2)-N(1)	107.15(17)	Cl(2)-C(12)-Cl(1)	115.6(3)
C(3)-C(2)-C(7)	127.38(19)	Cl(2)-C(12)-Cl(1)	121.5(3)
N(1)-C(2)-C(7)	125.45(18)		
C(2)-C(3)-N(2)	106.87(17)		

Tab. 35: $C_{11}H_{21}N_2O_3P \bullet CH_2Cl_2$ (59 • CH_2Cl_2): Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren [$Å^2 x\ 10^3$]. Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als: $-2\pi^2[\ h^2\ a^{*2}U^{11} + ...\ + 2\ h\ k\ a^*\ b^*\ U^{12}\ ]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
P(1)	17(1)	23(1)	20(1)	5(1)	4(1)	0(1)
O(1)	31(1)	23(1)	23(1)	2(1)	10(1)	2(1)
O(2)	31(1)	26(1)	20(1)	1(1)	3(1)	-6(1)
O(3)	17(1)	40(1)	38(1)	15(1)	6(1)	1(1)
N(1)	16(1)	28(1)	23(1)	6(1)	4(1)	-1(1)
N(2)	18(1)	27(1)	22(1)	8(1)	5(1)	0(1)
C(1)	17(1)	23(1)	20(1)	3(1)	6(1)	-2(1)
C(2)	18(1)	34(1)	26(1)	7(1)	3(1)	2(1)
C(3)	20(1)	33(1)	25(1)	8(1)	4(1)	3(1)
C(4)	20(1)	31(1)	29(1)	11(1)	7(1)	-2(1)
C(5)	45(1)	57(2)	34(1)	7(1)	20(1)	3(1)
C(6)	32(1)	38(1)	57(2)	8(1)	3(1)	-11(1)
C(7)	19(1)	56(2)	46(1)	19(1)	4(1)	5(1)
C(8)	27(1)	52(2)	37(1)	24(1)	7(1)	9(1)
C(9)	18(1)	34(1)	32(1)	14(1)	8(1)	-1(1)
C(10)	38(1)	39(1)	43(1)	8(1)	22(1)	5(1)
C(11)	40(1)	38(1)	45(1)	6(1)	10(1)	-11(1)
C(12)	83(3)	82(3)	121(4)	-50(3)	-9(3)	-7(2)
Cl(1)	96(1)	115(1)	80(1)	-33(1)	9(1)	-8(1)
Cl(2)	123(2)	80(2)	105(2)	-25(1)	31(2)	14(1)
Cl(2)	235(9)	100(3)	118(4)	46(3)	-69(5)	-68(4)

Tab. 36: $C_{11}H_{21}N_2O_3P \bullet CH_2Cl_2$ (59 • CH_2Cl_2): H-Atomkoordinaten (x 10^4) und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren [$Å^2$x 10^3].

	x	y	z	U(eq)
H(2)	4680(40)	8980(30)	-385(18)	53(9)
H(4)	6845	9242	380	31
H(5A)	9388	7753	213	66
H(5B)	8601	8690	-405	66
H(5C)	7655	7548	-223	66
H(6A)	8493	9993	1499	64
H(6B)	9013	10346	692	64
H(6C)	9913	9327	1205	64
H(7A)	10153	6460	2135	61
H(7B)	10316	7837	1999	61
H(7C)	10121	6958	1280	61
H(8A)	7461	4974	2490	58
H(8B)	6792	5815	3092	58
H(8C)	8580	5904	2980	58
H(9)	3255	6951	1696	33
H(10A)	4887	6872	3228	58
H(10B)	3033	6905	3011	58
H(10C)	4049	8003	2817	58
H(11A)	4260	4999	1558	61
H(11B)	2887	5083	2069	61
H(11C)	4651	4949	2480	61
H(12A)	2360	7045	9416	117
H(12B)	1291	6349	9920	17

Tab. 37: $C_{11}H_{21}N_2O_3P \bullet CH_2Cl_2$ (59 • CH_2Cl_2): Torsionswinkel [°].

C(2)-N(1)-C(1)-N(2)	0.3(2)	C(4)-N(1)-C(2)-C(7)	-2.4(4)
C(4)-N(1)-C(1)-N(2)	-179.95(17)	N(1)-C(2)-C(3)-N(2)	1.0(2)
C(2)-N(1)-C(1)-P(1)	176.54(14)	C(7)-C(2)-C(3)-N(2)	-177.1(2)
C(4)-N(1)-C(1)-P(1)	-3.7(3)	N(1)-C(2)-C(3)-C(8)	179.9(2)
C(3)-N(2)-C(1)-N(1)	0.3(2)	C(7)-C(2)-C(3)-C(8)	1.7(4)
C(9)-N(2)-C(1)-N(1)	178.12(18)	C(1)-N(2)-C(3)-C(2)	-0.9(2)
C(3)-N(2)-C(1)-P(1)	-175.63(15)	C(9)-N(2)-C(3)-C(2)	-178.61(19)
C(9)-N(2)-C(1)-P(1)	2.2(3)	C(1)-N(2)-C(3)-C(8)	-179.7(2)
O(3)-P(1)-C(1)-N(1)	176.12(16)	C(9)-N(2)-C(3)-C(8)	2.5(3)
O(1)-P(1)-C(1)-N(1)	-55.66(18)	C(1)-N(1)-C(4)-C(5)	-110.3(2)
O(2)-P(1)-C(1)-N(1)	59.69(18)	C(2)-N(1)-C(4)-C(5)	69.4(3)
O(3)-P(1)-C(1)-N(2)	-8.5(2)	C(1)-N(1)-C(4)-C(6)	121.5(2)
O(1)-P(1)-C(1)-N(2)	119.68(18)	C(2)-N(1)-C(4)-C(6)	-58.8(3)
O(2)-P(1)-C(1)-N(2)	-124.97(18)	C(1)-N(2)-C(9)-C(10)	-105.3(2)
C(1)-N(1)-C(2)-C(3)	-0.9(2)	C(3)-N(2)-C(9)-C(10)	72.1(3)
C(4)-N(1)-C(2)-C(3)	179.42(19)	C(1)-N(2)-C(9)-C(11)	127.3(2)
C(1)-N(1)-C(2)-C(7)	177.3(2)	C(3)-N(2)-C(9)-C(11)	-55.3(3)

Tab. 38: $C_{11}H_{21}N_2O_3P \bullet CH_2Cl_2$ (59 • CH_2Cl_2): Wasserstoffbindungen [Å und °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(2)-H(2)...O(1)#1	0.86(3)	1.71(3)	2.567(2)	176(3)

Symmetrietransformation zur Erzeugung äquivalenter Atome:
#1 -x+1,-y+2,-z

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

Universität Konstanz:
H. Beste, H.-H. Brintzinger, K. Läuger.

Eberhard-Karls-Universität Tübingen:
K. Albert, E. Bayer†, M. Brendle, D. Christen, H. Eckstein, G. Gauglitz, W. Göpel†, G. Häfelinger, H. Hagenmaier, M. Hanack, V. Hoffmann, G. Jung, S. Kemmler-Sack†, D. Krug, N. Kuhn, E. Lindner, M. E. Maier, H. A. Mayer, U. Nagel, W. Nakel, H. Oberhammer, D. Oelkrug, H. Pauschmann, G. Pausewang, H. Pommer, V. Schurig, F. F. Seelig, H. U. Siehl, G. Staudt, Ha. Stegmann, J. Strähle, W. Voelter, W. Winter, K.-P. Zeller, C. Ziegler.

Università degli Studi di Pisa:
F. Calderazzo, G. Pampaloni.

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Geburtsdatum:	26.08.1967
Geburtsort:	Tübingen
Staatsangehörigkeit:	deutsch

Schule

08/74 - 06/78	Grundschule in Rottenburg-Dettingen
08/78 - 07/79	Hauptschule in Hirrlingen
09/79 - 07/80	Kreuzerfeld-Realschule in Rottenburg
09/80 - 05/88	Eugen-Bolz-Gymnasium in Rottenburg • Abschluß: Allgemeine Hochschulreife

Wehr-/ Ersatzdienst

01/89 - 08/90	Rettungshelfer beim Arbeiter-Samariter-Bund in Tübingen

Studium

10/90 - 03/91	Chemiestudium an der Universität Konstanz
04/91 - 06/98	Chemiestudium an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen
07/98 - 12/98	Diplomarbeit Eberhard-Karls-Universität Tübingen Institut für Anorganische Chemie (Prof. Dr. N. Kuhn) • Thema: Versuche zum Aufbau stickstoffhaltiger Cyclopentadienyl-Metall-Verbindungen • Studienabschluß: Diplom

Promotion

03/99 - 06/02	Dissertation Eberhard-Karls-Universität Tübingen Institut für Anorganische Chemie (Prof. Dr. N. Kuhn) • Thema: Nukleophile Substitutionen an 2-Haloimidazolium-Salzen, Zur Nukleophilie von 2,3-Dihydroimidazol-2-ylidenen

Ausland

05/95 - 10/95	Chemiestudium an der Universität Pisa Italien ERASMUS-Programm

Praktika

01/99 - 02/99	Industriepraktikum Pharma Forschungszentrum Bayer AG in Wuppertal

Tätigkeiten

07/96 - 03/97	Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie Eberhard-Karls-Universität Tübingen
07/98 - 12/98	Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie Eberhard-Karls-Universität Tübingen • Betreuung von Übungen für Studenten
03/99 - 09/01	Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Anorganische Chemie Eberhard-Karls-Universität Tübingen • Betreuung des chemischen Grundpraktikums in Allgemeiner, Anorganischer und Analytischer Chemie (Quantitative Analytik, Elektrochemische Methoden)
10/01 - 06/02	Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie Eberhard-Karls-Universität Tübingen • Betreuung von Übungen für Studenten

Stipendium

10/01 - 03/02	Promotionsstipendium nach dem Landesgraduiertenförderungsgesetz (LGFG)