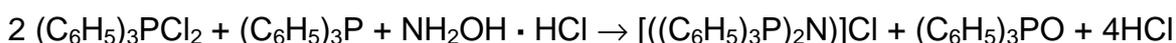


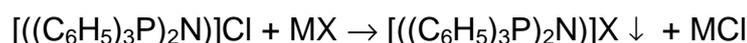
## 8. Experimenteller Teil

### 8.1 Darstellung und Charakterisierung von Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium-Salzen

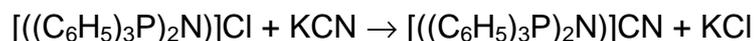
Das voluminöse  $[\text{((C}_6\text{H}_5)_3\text{P)}_2\text{N}]^+$ -Ion ist u.a. wegen der gleichmäßigen Ladungsverteilung ein Kation, daß sich sehr gut zur Stabilisierung labiler, komplexer Anionen eignet. Es ist als erstes von Appel in einer komplizierten, vierstufigen Synthese dargestellt worden.<sup>124</sup> Infolge der besonders guten Eignung des Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium-Kations zur Isolation von kristallinen Salzen mono- und polynuklearer Carbonylanionen, wurde von Ruff und Schlientz ein einfacherer Syntheseweg entwickelt.<sup>125</sup> In Anlehnung an diese Vorschrift, wird zunächst das  $[\text{((C}_6\text{H}_5)_3\text{P)}_2\text{N}]\text{Cl}$  als ein Kationhalogenid bzw. als Ausgangssubstanz zur Darstellung weiterer  $[\text{((C}_6\text{H}_5)_3\text{P)}_2\text{N}]^+$ -Salze durch folgende Reaktion synthetisiert.



Aufgrund der guten Löslichkeit von  $[\text{((C}_6\text{H}_5)_3\text{P)}_2\text{N}]\text{Cl}$  in Wasser (100 g/l bei 80°C; 7,1 g/l bei 25°C), können durch Umsalzen des Chlorids mit den entsprechenden Alkalimetallhalogeniden bzw. -pseudohalogeniden die Bromid-, Iodid- und Thiocyanatsalze hergestellt werden.



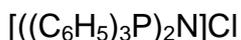
Das  $[\text{((C}_6\text{H}_5)_3\text{P)}_2\text{N}]\text{CN}$  kann ebenfalls auf diese Weise dargestellt werden, da aber das unlösliche Hydroxid mit ausfallen kann, wird das Cyanid mit einem Überschuß an KCN in Methanol dargestellt.



Das  $[\text{((C}_6\text{H}_5)_3\text{P)}_2\text{N}]\text{Cl}$  kann aus  $\text{H}_2\text{O}$  umkristallisiert werden. Die Umkristallisation der anderen Salze erfolgt aus einem Aceton/Ether-Gemisch.  $[\text{((C}_6\text{H}_5)_3\text{P)}_2\text{N}]\text{CN}$  ist in Aceton oder Acetonitril in Anwesenheit von Sauerstoff nicht stabil, so daß zusätzlich unter Schutzgas gearbeitet werden muß. Die  $[\text{((C}_6\text{H}_5)_3\text{P)}_2\text{N}]^+$ -Salze sind an der Luft stabil und nicht hygroskopisch. Sie sind gut

in polaren Lösungsmitteln wie Aceton, Acetonitril und Dichlormethan löslich und nicht löslich in unpolaren Lösungsmittel wie Diethylether oder THF.

Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium-chlorid



Es werden 100,0 g (0,30 mol) Triphenylphosphorandichlorid (Sigma-Aldrich), 39,3 g (0,15 mol) Triphenylphosphan (Sigma-Aldrich, 99%) und 10,4 g (0,15 mol) Hydroxylaminhydrochlorid (Sigma-Aldrich, 99%) in einen 500 ml Zweihalskolben gegeben. Es werden 200 ml Tetrachlorethan (Merck) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch unter Rühren bis zum Sieden für ca. 6 h erhitzt ( $T_s(\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4) = 146^\circ\text{C}$ ). Dabei zeigt sich eine deutliche Gasentwicklung. Die Reaktionslösung färbt sich zunächst orange-braun, später rot. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur, wird die Lösung in ca. 600 ml Essigsäureethylester (Merck) überführt, wobei sich ein weißer Niederschlag bildet. Das Gemisch wird über Nacht zum Auskristallisieren in den Kühlschrank gestellt. Die Lösung färbt sich hellbraun und es bilden sich weiße Kristalle. Diese werden abfiltriert und aus ca. 650 ml  $\text{H}_2\text{O}$  umkristallisiert.

Ausbeute : 55% (46,91 g, 0,082 mol)

Schmelzpunkt: theor.:  $273 - 274^\circ\text{C}$

gef.:  $273^\circ\text{C}$

Elementaranalyse:  $M(\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{P}_2\text{NCl}) = 573,44 \text{ g/mol}$

theor.: C: 75,33% H: 5,27% N: 2,44%

gef.: C: 73,52% H: 5,53% N: 2,72%

$^1\text{H-NMR}$ :

( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  [ppm] = 7,65 (m, 6H, *p-CH*);

7,43 (m, 24H, *o-CH + m-CH*)

$^{13}\text{C-NMR}$ :

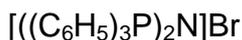
( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  [ppm] = 129,6 (m, 12C, *o-CH*);

132,0 ppm (m, 12C, *m-CH*); 133,9 (s, 6C, *p-CH*)

$^{31}\text{P-NMR}$ :

( $\text{CDCl}_3$ , 162 MHz)  $\delta$  [ppm] = 21,29 (s, 1P)

### Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium-bromid



Es werden 9,53 g (16,60 mmol)  $[((C_6H_5)_3P)_2N]Cl$  in möglichst wenig, warmen  $H_2O$  gelöst. In einem zweiten Becherglas werden 24,80 g (0,21 mol) KBr (Fluka, reinst) in 45 ml kaltem Wasser gelöst und anschließend erwärmt. Unter Rühren wird die warme gesättigte KBr-Lösung in die  $[((C_6H_5)_3P)_2N]Cl$ -Lösung überführt, wobei sofort ein weißer Niederschlag ausfällt. Das Reaktionsgemisch wird für ca. 2 h zum Auskristallisieren in den Gefrierschrank gestellt. Anschließend wird der kristalline Niederschlag über eine Glasfritte abgesaugt und mit etwas kaltem  $H_2O$  bzw. Diethylether (Merck) gewaschen. Die Substanz wird im Hochvakuum getrocknet und danach aus einem Aceton/Ether-Gemisch umkristallisiert. Der Großteil der Kristalle fällt jedoch erst nach Reduzierung der Mutterlauge und nochmaliger Zugabe von kaltem Ether. Die Kristalle werden im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 92% (9,49 g; 15,35 mmol)

Schmelzpunkt: theor.: 253 - 255°C

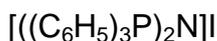
gef.: 256°C

Elementaranalyse:  $M(C_{36}H_{30}P_2NBr) = 618,34 \text{ g/mol}$

theor.: C: 69,91% H: 4,84% N: 2,26%

gef.: C: 68,48% H: 5,21% N: 2,20%

### Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium-iodid



Es werden 9,53 g (16,60 mmol)  $[((C_6H_5)_3P)_2N]Cl$  in möglichst wenig, warmen  $H_2O$  gelöst. In einem zweiten Becherglas werden 33,51 g (0,20 mol) KI (Merck, pur) in ca. 30 ml kaltem  $H_2O$  gelöst und anschließend erwärmt. Unter Rühren wird die warme gesättigte KI-Lösung in die  $[((C_6H_5)_3P)_2N]Cl$ -Lösung überführt. Die Aufarbeitung des ausgefallenen  $[((C_6H_5)_3P)_2N]I$  erfolgt analog zu der Aufarbeitung des Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium-bromids.

Ausbeute: 85% (9,36 g; 14,11 mmol)

Schmelzpunkt: theor.: 253 - 255°C

gef.: 256°C

Elementaranalyse:  $M(\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{P}_2\text{NI}) = 665,35 \text{ g/mol}$   
 theor.: C: 64,97%    H: 4,54%    N: 2,10%  
 gef.: C: 64,20%    H: 4,79%    N: 2,17%

Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium-thiocyanat  
 $[\text{((C}_6\text{H}_5)_3\text{P)}_2\text{N}]\text{SCN}$

Es werden 9,56 g (16,71 mmol)  $[\text{((C}_6\text{H}_5)_3\text{P)}_2\text{N}]\text{Cl}$  in möglichst wenig, warmen  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst. In einem zweiten Becherglas werden 20,20 g (0,21 mol) KSCN (Merck, p.A.) in 17 ml kaltem Wasser gelöst und anschließend erwärmt. Unter Rühren wird die warme, gesättigte KSCN-Lösung in die  $[\text{((C}_6\text{H}_5)_3\text{P)}_2\text{N}]\text{Cl}$ -Lösung überführt. Die Aufarbeitung des ausgefällten  $[\text{((C}_6\text{H}_5)_3\text{P)}_2\text{N}]\text{SCN}$  erfolgt wie die Aufarbeitung des  $[\text{((C}_6\text{H}_5)_3\text{P)}_2\text{N}]\text{Br}$ .

Ausbeute: 75% (7,45 g; 12,49 mmol)

Schmelzpunkt: theor.: 187 - 188°C

gef.: 188°C

Elementaranalyse:  $M(\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{P}_2\text{N}_2\text{S}) = 596,54 \text{ g/mol}$   
 theor.: C: 74,48%    H: 5,07%    N: 4,70%    S: 5,37%  
 gef.: C: 72,16%    H: 5,25%    N: 4,77%    S: 5,67%

Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium-cyanid  
 $[\text{((C}_6\text{H}_5)_3\text{P)}_2\text{N}]\text{CN}$

In 110 ml warmen Methanol (Merck, reinst) werden 8,93 g (15,61 mmol)  $[\text{((C}_6\text{H}_5)_3\text{P)}_2\text{N}]\text{Cl}$  gelöst und anschließend 1,13 g (17,30 mmol) KCN (Merck, p.A.) hinzugefügt, wobei die Lösung nicht vollständig klar wird. Nach 3 h wird der Niederschlag abgesaugt und weitere 0,41 g (6,32 mmol) KCN in 15 ml Methanol gelöst und zur Mutterlauge gegeben. Das klare, leicht gelbliche Reaktionsgemisch wird eine Stunde zum Abkühlen in den Kühlschrank gestellt und anschließend Lösungsmittel (ca. 60 ml) bis zur beginnenden Kristallisation am Rotationsverdampfer entfernt. Danach wird die Lösung für 2 h in den Gefrierschrank gestellt und anschließend der entstehende KCl-Niederschlag abfiltriert. Am Rotationsverdampfer wird das restliche Methanol abgesaugt und der Feststoff  $[\text{((C}_6\text{H}_5)_3\text{P)}_2\text{N}]\text{CN}$  im Hochvakuum getrocknet. Aus einem zuvor mit Argon

gespülten Aceton/Ether-Gemisch wird  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{N}[\text{CN}]$  unter Schutzgas umkristallisiert. Die Lösung wird über Nacht zum Auskristallisieren in den Gefrierschrank gestellt. Der Niederschlag wird über eine Umkehrfritte abgesaugt, mit Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 74% (6,50 g; 11,52 mol)

Schmelzpunkt: theor.: 273 - 274°C

gef.: 273°C

Elementaranalyse:  $M(\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{P}_2\text{N}_2) = 564,47 \text{ g/mol}$

theor.: C: 78,71% H: 5,36% N: 4,96%

gef.: C: 76,59% H: 5,95% N: 4,56%

$^1\text{H-NMR}$ :

( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  [ppm] = 7,62 (m, 6H, *p-CH*);

7,40 (m, 24H, *o-CH* + *m-CH*)

$^{13}\text{C-NMR}$ :

( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  [ppm] = 126,8 (d, 6C, P-C); 129,5 (d, 12C, *o-CH*);

131,9 (d, 12C, *m-CH*); 133,8 (s, 6C, *p-CH*)

$^{31}\text{P-NMR}$ :

( $\text{CDCl}_3$ , 162 MHz)  $\delta$  [ppm] = 21,27 (s, 1P)

## 8.2 Synthesevorschriften der Verbindungen **1** bis **22**

Tetrabutylammonium-cyano(bromo)cuprat(I)

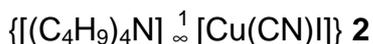
$\{[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+ [\text{Cu}(\text{CN})\text{Br}]^-\}$  **1**

0,25 g (2,79 mmol) CuCN (Sigma-Aldrich, 99%) und 0,52 g (2,79 mmol)  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{Br}$  (Fluka, p.A.) werden in 40 ml Aceton (Merck, p.A.) 20 h bei ca. 60°C unter Rückfluß und Rühren erhitzt. Anschließend wird der nicht gelöste Rückstand über Filterpapier abfiltriert und langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach mehreren Tagen bilden sich stäbchen- und blättchenförmige Kristalle in der klaren Lösung. Geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse werden unter Stickstoffkühlung im Argongegenstrom am Mikroskop ausgewählt. Während der

Messung wird eine Temperatur von 203 K beibehalten. Die Gitterkonstanten der unterschiedlichen Kristalle sind identisch.

Elementaranalyse:  $M(\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{BrCuN}_2) = 411,93 \text{ g/mol}$   
theor.: C: 49,57% H: 8,81% N: 6,80%  
gef.: C: 49,64% H: 8,62% N: 7,15%

Tetrabutylammonium-cyano(iodo)cuprat(I)



1,00 g (11,16 mmol) CuCN (Sigma-Aldrich, 99%) und 4,12 g (11,16 mmol)  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{I}$  (Fluka, p.A.) werden in 50 ml Aceton (Merck, p.A.) unter Rückfluß erhitzt und nach ca. 30 h der ungelöste Rückstand abfiltriert. Die klare, gelbe Lösung wird langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Man erhält nach wenigen Tagen farblose, nadelförmige Kristalle. Die Präparation der temperatur-empfindlichen Kristalle erfolgt unter Stickstoffkühlung im Argongegenstrom, entsprechend geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse werden unter dem Mikroskop ausgewählt. Während der gesamten Messung wird eine Temperatur von 203 K beibehalten.

Elementaranalyse:  $M(\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{CuIN}_2) = 458,92 \text{ g/mol}$   
theor.: C: 44,45% H: 7,91% N: 6,10%  
gef.: C: 44,99% H: 7,94% N: 6,06%

Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium-cyano(diiodo)dicuprat(I)



Es werden 0,20 g (2,23 mmol) CuCN (Sigma-Aldrich, 99%) und 0,74 g (4,46 mmol)  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{N}\text{I}$  in 30 ml Aceton (Merck, p.A.) unter Rückfluß 20 h erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend in der Siedehitze abfiltriert und sehr langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach zwei Tagen fallen aus der klaren Lösung farblose, nadelförmige Kristalle. Die Kristalle sind nicht temperaturempfindlich und außerhalb der Mutterlauge stabil, so daß geeignete Einkristalle am Polarisationsmikroskop ausgesucht werden können.

Elementaranalyse:  $M(C_{37}H_{30}Cu_2I_2N_2P_2) = 945,45 \text{ g/mol}$   
 theor.: C: 47,01% H: 3,20% N: 2,96%  
 gef.: C: 47,38% H: 3,42% N: 3,05%

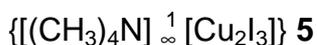
Tetramethylammonium-thiocyanato(bromo)cuprat(I)



0,50 g (4,11 mmol) CuSCN (Sigma-Aldrich, 99%) und 0,63 g (4,11 mmol)  $[(CH_3)_4N]Br$  (Merck) werden unter Rückfluß 20 h in 40 ml Aceton (Merck, p.A.) erhitzt. Der nicht gelöste Rückstand wird heiß abfiltriert und die leicht gelbe Lösung langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach einigen Tagen kristallisiert Verbindung **4**. Die mandelförmigen, farblosen Kristalle können unter dem Polarisationsmikroskop ausgesucht und bei Raumtemperatur am CAD4-Diffraktometer vermessen werden.

Elementaranalyse:  $M(C_5H_{12}BrCuN_2S) = 275,68 \text{ g/mol}$   
 theor.: C: 21,79% H: 4,39% N: 10,16% S: 11,6%  
 gef.: C: 22,35% H: 4,49% N: 9,92% S: 11,2%

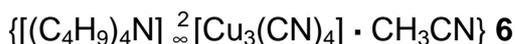
Tetramethylammonium-(triiodo)dicuprat(I)



0,50 g (4,11 mmol) CuSCN (Sigma-Aldrich, 99%) und 0,82 g (4,11 mmol)  $[(CH_3)_4N]I$  (Merck) werden in 30 ml Aceton (Merck, p.A.) unter Rückfluß erhitzt. Der nicht gelöste Rückstand wird nach 20 h heiß abfiltriert und die klare Lösung langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach mehreren Tagen kristallisieren farblose Nadeln. Die Kristalle sind nicht temperaturempfindlich und können unter einem Polarisationsmikroskop für die Röntgenstrukturanalyse präpariert und am CCD-Diffraktometer bei 203 K vermessen werden.

Elementaranalyse:  $M(C_4H_{12}Cu_2I_3N) = 581,93 \text{ g/mol}$   
 theor.: C: 8,26% H: 2,08% N: 2,41%  
 gef.: C: 8,65% H: 2,01% N: 2,61%

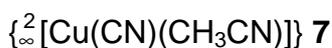
### Tetrabutylammonium-tetracyanocuprat(I)-acetonitrilsolvat



1,00 g (11,16 mmol) CuCN (Sigma-Aldrich, 99%) und 4,12 g (11,16 mmol)  $[(C_4H_9)_4N]I$  (Fluka, p.A.) werden in 50 ml Acetonitril (Merck, p.A.) unter Rückfluß erhitzt und nach 30 h der nicht gelöste Rückstand abfiltriert. Die klare Lösung wird langsam auf Raumtemperatur abgekühlt und man erhält bereits nach wenigen Tagen würfelförmige, farblose Kristalle. Die Präparation der temperaturempfindlichen Kristalle erfolgt unter Stickstoffkühlung im Argongegenstrom, entsprechende Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse werden unter dem Mikroskop ausgewählt und am CCD-Diffraktometer bei tiefen Temperaturen ( $T = 203$  K) gemessen.

Elementaranalyse:	$M(C_{22}H_{39}CuN_6) = 578,21$ g/mol
	theor.: C: 45,70%    H: 6,79%    N: 14,53%
	gef.:    C: 45,03%    H: 6,95%    N: 14,20%

### Acetonitril(cyano)kupfer(I)



11,53 mg (0,13 mmol) CuCN (Sigma-Aldrich, 99%) werden in einer Quarzglasampulle zusammen mit 14 ml Acetonitril (Merck, p.A.) im Ultraschallbad vorgelöst. Das Reaktionsgemisch wird unter Verwendung von PTFE-Einsätzen in das Druckaufschluß-System DAB II zur Durchführung der Solvothermalsynthese verbracht. Das Reaktionsgemisch wird mit einer Geschwindigkeit von 80°C pro Stunde erhitzt und 24 h bei einer Temperatur von 125°C gehalten. Die anschließende natürliche Abkühlphase beträgt ca. 10 h. Die außerhalb der Mutterlauge instabilen und temperaturempfindlichen Kristalle werden unter Stickstoffkühlung im Argongegenstrom für die Messung am CCD-Diffraktometer präpariert. Während der gesamten Messung wird eine Temperatur von 173 K beibehalten. Aufgrund der Instabilität und der Temperaturempfindlichkeit der Kristalle ist die Anfertigung einer Elementaranalyse nicht möglich. Das Raman-Spektrum der Verbindung **7** (s. S. 59) wird bei einer Temperatur von ca. 263 K aufgenommen.

Acetonitril(thiocyanato)kupfer(I)



0,05 g (0,41 mmol) CuSCN (Sigma-Aldrich, 99%) und 0,08 g (0,41 mmol)  $[(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_3]\text{I}$  werden 12 h in 30 ml Acetonitril (Merck, p.A.) unter Rückfluß erhitzt. Der nicht gelöste Rückstand wird abfiltriert und das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Man erhält nach einigen Tagen aus der roten Lösung farblose, würfelförmige Kristalle. Die Kristalle sind außerhalb der Mutterlauge mäßig stabil. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse werden unter Stickstoffkühlung im Argongegenstrom ausgewählt und vermessen.

Elementaranalyse:            M ( $\text{C}_3\text{H}_3\text{CuN}_2\text{S}$ ) = 162,67 g/mol  
                                  theor.: C: 22,15%    H: 1,85%    N: 17,22%    S: 19,7%  
                                  gef.:    C: 21,03%    H: 1,65%    N: 16,62%    S: 18,3%

Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium-dithiocyanatocuprat(I)



Farblose, blättchen- und stäbchenförmige Kristalle von **9** werden jeweils durch Umsetzungen von 0,2 g (1,64 mmol) CuSCN (Sigma-Aldrich, 99%) in einem Molverhältnis von 2:1 mit den organischen Kationhalogeniden bzw. -pseudohalogeniden  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{N}X$  ( $X = \text{Cl}, \text{I}, \text{SCN}$ ) erhalten. Das Reaktionsgemisch wird unter Rückfluß in ca. 30 ml Aceton (Merck, p.A.) für 20 h erhitzt und anschließend ein nicht gelöster Rückstand heiß abfiltriert. Die klare Lösung wird langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach wenigen Tagen kann die Bildung von Kristallen beobachtet werden. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse können unter dem Polarisationsmikroskop ausgesucht werden. Die Bestimmung der Gitterkonstanten der Kristalle aus den verschiedenen Ansätzen erfolgt am CAD4-Diffraktometer bei Raumtemperatur.

Elementaranalyse:            M ( $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{CuN}_3\text{P}_2\text{S}_2$ ) = 718,29 g/mol  
                                  theor.: C: 63,54%    H: 4,21%    N: 5,85%    S: 8,92%  
                                  gef.:    C: 63,28%    H: 4,02%    N: 5,69%    S: 8,38%

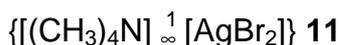
#### Tetrabutylammonium-(dibromo)cuprat(I)



0,25 g (2,79 mmol) CuCN (Sigma-Aldrich, 99%) und 0,52 g (2,79 mmol)  $[(C_4H_9)_4N]Br$  (Fluka, p.A.) werden in 30 ml Aceton (Merck, p.A.) 20 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird der nicht gelöste Rückstand abfiltriert und auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach wenigen Stunden bilden sich farblose, stäbchenförmige Kristalle in der klaren Lösung. Geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse werden unter dem Polarisationsmikroskop ausgewählt. Die Messung erfolgt am CAD4-Diffraktometer bei Raumtemperatur.

Elementaranalyse:	M ( $C_{16}H_{36}Br_2CuN$ ) = 465,81 g/mol
	theor.: C: 41,26%    H: 7,79%    N: 3,01%
	gef.:    C: 40,28%    H: 7,02%    N: 2,89%

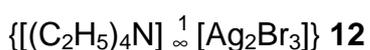
#### Tetramethylammonium-(dibromo)argentat(I)



Es werden 0,10 g (0,75 mmol) AgCN (Merck) und 0,12 g (0,75 mmol)  $[(CH_3)_4N]Br$  (Merck) in 30 ml Acetonitril (Merck, p.A.) 24 h unter Rückfluß erhitzt. Der nicht gelöste Rückstand wird heiß abfiltriert und die klare Lösung langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach mehreren Tagen erhält man farblose Kristalle der Verbindung **11**. Geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse können unter dem Polarisationsmikroskop ausgewählt werden. Während der Messung am CAD4-Diffraktometer wird eine Temperatur von 203 K beibehalten.

Elementaranalyse:	M ( $C_4H_{12}AgBr_2N$ ) = 340,02 g/mol
	theor.: C: 14,13%    H: 3,56%    N: 4,12%
	gef.:    C: 14,89%    H: 3,67%    N: 4,24%

#### Tetraethylammonium-(tribromo)diargentat(I)

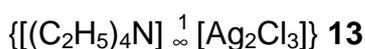


0,10 g (0,75 mmol) AgCN (Merck) und 0,16 g (0,75 mmol)  $[(C_2H_5)_4N]Br$  (Merck) werden in 40 ml Acetonitril (Merck, p.A.) 18 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch heiß abfiltriert und die klare Lösung

langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach mehreren Tagen erhält man farblose, nadelförmige Kristalle der Verbindung **12**, die bei tiefen Temperaturen ( $T = 193 \text{ K}$ ) am CCD-Diffraktometer vermessen werden.

Elementaranalyse:  $M(\text{C}_8\text{H}_{20}\text{Ag}_2\text{Br}_3\text{N}) = 585,69 \text{ g/mol}$   
theor.: C: 16,41% H: 3,44% N: 2,39%  
gef.: C: 16,49% H: 3,67% N: 2,44%

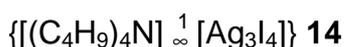
Tetraethylammonium-(trichloro)diargentat(I)



0,10 g (0,75 mmol) AgCN (Merck) und 0,12 g (0,75 mmol)  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{Cl}$  (Merck) werden in 30 ml Acetonitril (Merck, p.A.) 15 h unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird heiß abfiltriert und langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach wenigen Tagen erhält man farblose Kristalle, die bei tiefen Temperaturen ( $T = 193 \text{ K}$ ) am CCD-Diffraktometer vermessen werden.

Elementaranalyse:  $M(\text{C}_8\text{H}_{20}\text{Ag}_2\text{Cl}_3\text{N}) = 452,39 \text{ g/mol}$   
theor.: C: 21,24% H: 4,46% N: 3,10%  
gef.: C: 21,38% H: 4,55% N: 3,42%

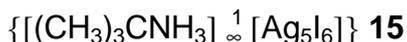
Tetrabutylammonium-(tetraiodo)triargentat(I)



Kristalle von **14** werden aus der Umsetzung von 0,50 g (3,74 mmol) AgCN (Merck) und 0,95 g (3,74 mmol)  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{I}$  (Fluka, p.A.) in 40 ml Aceton (Merck, p.A.) erhalten. Das Reaktionsgemisch wird 20 h unter Rückfluß erhitzt und der nicht gelöste Rückstand abfiltriert. Die heiße Lösung wird anschließend langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Die farblosen Kristalle sind außerhalb der Mutterlauge stabil und können auch aus Umsetzung von AgSCN (Sigma-Aldrich, 99%) mit  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{I}$  in Aceton in einem Molverhältnis 2:1 erhalten werden.

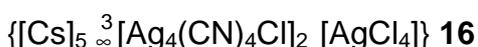
Elementaranalyse:  $M(\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Ag}_3\text{I}_4\text{N}) = 1073,67 \text{ g/mol}$   
theor.: C: 17,90% H: 3,38% N: 1,31%  
gef.: C: 18,23% H: 3,46% N: 1,47%

*tert.*-Butylammonium-(hexaiodo)pentaargentat(I)



0,10 g (0,75 mmol) AgCN (Merck) und 0,15 g (0,75 mmol)  $[(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_3]\text{I}$  werden in 30 ml Aceton (Merck, p.A.) 24 h unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird heiß abfiltriert und langsam auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei nach wenigen Stunden farblose Kristalle erhalten werden. Die luft- und temperaturempfindlichen Kristalle werden bei tiefen Temperaturen (203 K) am CAD4-Diffraktometer vermessen.

Pentacäsium-bis(chloro-tetracyano-tetraargentat(I))-tetrachloroargentat(I)



Es werden 0,10 g (0,75 mmol) AgCN (Merck) und 0,13 g (0,75 mmol) CsCl (Merck, p.A.) in 20 ml Acetonitril (Merck, p.A.) 28 h unter Rückfluß erhitzt. Der nicht gelöste Rückstand wird heiß abfiltriert und die klare Lösung langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach wenigen Tagen erhält man farblose Kristalle. Die außerhalb der Mutterlauge mäßig stabilen, stäbchenförmigen Kristalle können unter dem Polarisationsmikroskop ausgewählt werden.

Elementaranalyse:            M ( $\text{C}_8\text{Ag}_9\text{Cl}_6\text{Cs}_5\text{N}_8$ ) = 2056,24 g/mol  
                                  theor.: C: 4,67%     N: 5,45%  
                                  gef.:    C: 5,37%     N: 5,92%

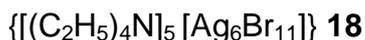
Hexakis(tetraethylammonium)-(undekaiodo)hexaargentat(I)-iodid



0,10 g (0,75 mmol) AgCN (Merck) und 0,19 g (0,75 mmol)  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{I}$  (Merck) werden in 40 ml Aceton (Merck, p.A.) 20 h unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird heiß abfiltriert und langsam auf Raumtemperatur gekühlt. Nach einigen Tagen werden farblose Kristalle erhalten, welche bei Raumtemperatur am CAD4-Diffraktometer vermessen werden.

Elementaranalyse:            M ( $\text{C}_{48}\text{H}_{120}\text{Ag}_6\text{I}_{12}\text{N}_6$ ) = 2951,52 g/mol  
                                  theor.: C: 19,53%    H: 4,09%     N: 2,85%  
                                  gef.:    C: 19,37%    H: 3,89%     N: 2,99%

Pentakis(tetraethylammonium)-(undekabromo)hexaargentat(I)



0,10 g (0,75 mmol) AgCN (Merck) und 0,16 g (0,75 mmol)  $[(C_2H_5)_4N]Br$  (Merck) werden in 30 ml Aceton (Merck, p.A.) 21 h unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird heiß abfiltriert und langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach wenigen Tagen werden stäbchenförmige Kristalle erhalten, welche bei tiefen Temperatur ( $T = 203$  K) am CCD-Diffraktometer vermessen werden.

Elementaranalyse:	$M(C_{40}H_{100}Ag_6Br_{11}N_5) = 2177,48$ g/mol
	theor.: C: 22,06%    H: 4,63%    N: 3,22%
	gef.:    C: 22,21%    H: 4,79%    N: 3,19%

Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium-dicyanoargentat(I)-acetonitrilsolvat



Würfelförmige bzw. stäbchenförmige Kristalle von **19** werden jeweils durch Umsetzungen von 0,20 g (1,48 mmol) AgCN (Merck) in einem Molverhältnis von 2:1 mit den organischen Kationen  $[(C_6H_5)_3P]_2N[X]$  ( $X = Br, SCN$ ) erhalten. Das jeweilige Reaktionsgemisch wird unter Rückfluß in ca. 30 ml Acetonitril (Merck, p.A.) 22 h erhitzt und anschließend der nicht gelöster Rückstand heiß abfiltriert. Die klare Lösung wird langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach einigen Tagen kann die Bildung von farblosen Kristallen beobachtet werden. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse werden bei tiefen Temperaturen ( $T = 203$  K) am CCD-Diffraktometer vermessen. Die Gitterkonstanten der unterschiedlichen Kristalle sind identisch.

Elementaranalyse:	$M(C_{40}H_{33}AgN_4P_2) = 739,51$ g/mol
	theor.: C: 64,97%    H: 4,49%    N: 7,57%
	gef.:    C: 64,46%    H: 4,44%    N: 7,46%

Pentäscium-tetrakis(dicyanoargentat(I))-iodid



Es werden 0,10 g (0,75 mmol) AgCN (Merck) und 0,19 g (0,75 mmol) CsI (Merck, suprapur) in 25 ml Aceton (Merck, p.A.) 24 h unter Rückfluß erhitzt. Der

nicht gelöste Rückstand wird heiß abfiltriert und die klare, farblose Lösung langsam auf Raumtemperatur abgekühlt, aus der nach wenigen Tagen die Verbindung **20** kristallisiert. Geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse werden bei tiefen Temperaturen ( $T = 203\text{ K}$ ) am CCD-Diffraktometer vermessen.

Elementaranalyse:  $M(\text{C}_8\text{Ag}_4\text{Cs}_5\text{IN}_8) = 1439,07\text{ g/mol}$   
theor.: C: 6,68%    N: 7,79%  
gef.: C: 6,76%    N: 7,96%

Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium-dithiocyanatoargentat(I)  
 $\{[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{N}\} [\text{Ag}(\text{SCN})_2]$  **21**

0,20 g (1,21 mmol) AgSCN (Sigma-Aldrich, 99%) und 0,33 g (0,61 mmol)  $\{[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{N}\}\text{Cl}$  werden in 30 ml Acetonitril (Merck, p.A.) 22 h unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird heiß abfiltriert und langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach mehreren Tagen werden farblose, würfelförmige Kristalle erhalten, die bei tiefen Temperatur ( $T = 203\text{ K}$ ) unter Stickstoffkühlung am CCD-Diffraktometer vermessen werden.

Elementaranalyse:  $M(\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{AgN}_3\text{P}_2\text{S}_2) = 762,58\text{ g/mol}$   
theor.: C: 59,85%    H: 3,96%    N: 5,51%    S: 8,41%  
gef.: C: 59,80%    H: 3,99%    N: 5,65%    S: 8,62%

Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium-(chloriodo)argentat(I)  
 $\{[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{N}\} [\text{Ag}(\text{Cl})\text{I}]$  **22**

Es werden 0,20 g (0,81 mmol) AgI (Merck) und 0,22 g (0,40 mmol)  $\{[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{N}\}\text{Cl}$  in 30 ml Aceton (Merck, p.A.) 18 h unter Rückfluß erhitzt. Das heiße Reaktionsgemisch wird abfiltriert und langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Die außerhalb der Mutterlauge stabilen Kristalle werden unter dem Polarisationsmikroskop für die Röntgenstrukturanalyse präpariert und am CCD-Diffraktometer bei einer Temperatur von 173 K vermessen.

Elementaranalyse:  $M(\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Ag}(\text{Cl})\text{INP}_2) = 808,77\text{ g/mol}$   
theor.: C: 53,46%    H: 3,74%    N: 1,73%  
gef.: C: 53,77%    H: 3,71%    N: 1,86%