

# Elementorganik Präparat - Synthese von $\text{Na}(\text{BArF}_2)_4$

Protokoll zum Versuch des AC2 Praktikums von  
**Vincent Kümmerle & Elvis Gnaglo**

Universität Stuttgart

Verfasser: Vincent Kümmerle, 3712667  
st187541@stud.uni-stuttgart.de

Elvis Gnaglo, 3710504  
st189318@stud.uni-stuttgart.de

Gruppennummer: A05

Versuchszeitraum: 21.10.2025 - 11.11.2025

Betreuer: Tobias Heitkemper

Abgabenummer: 1. Abgabe

Stuttgart, den 12. November 2025

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Syntheseweg . . . . .	1
<b>2</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>2</b>
<b>3</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>3</b>
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>3</b>
<b>5</b>	<b>Literatur</b>	<b>3</b>

# 1 Einleitung

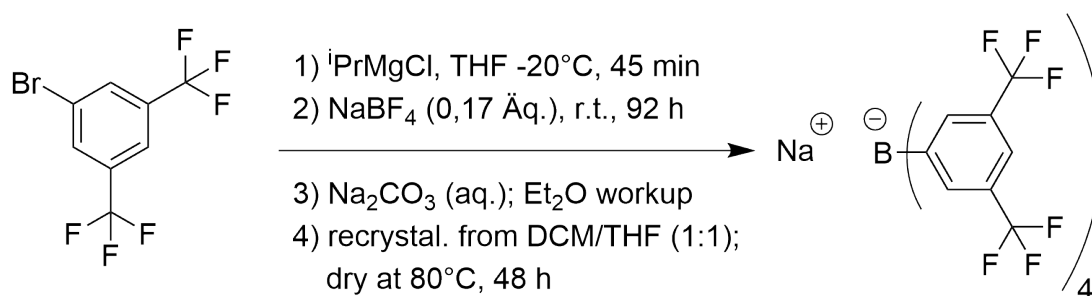
In den vergangenen Jahren gab es immer mehr Studien zu organometallischen Verbindungen von schwach koordinierenden Anionen (weakly coordinating anions, WCAs) wie  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  und  $\text{AsF}_6^-$ . Diese Komplexe bestehen entweder aus einem harten Kation und weichem Anion oder einem weichen Kation und einem harten Anion. Sie zeichnen sich besonders dadurch aus, dass sie sehr gute Abgangsgruppen sind und auch bei milden Reaktionsbedingungen durch andere Liganden ausgetauscht werden. Durch diese Eigenschaft werden WCAs sehr häufig als Edukt für Organometallsynthesen verwendet, da sie die positive Ladung von Kationen gut stabilisieren können. Dadurch ermöglichen sie, dass auch sehr reaktive Kationen in Synthesen verwendet werden können.[1]

Die Gruppe der Borat-basierten WCAs ist dabei besonders zu beachten, da sie die am häufigsten verwendeten Anionen enthält. Das bereits lange bekannte  $[\text{BPh}_4]^-$ -Anion kann durch Austausch der Fluoridatome in  $\text{BF}_4^-$  durch Phenylgruppen erhalten werden. Es koordiniert aufgrund seiner Größe schwächer an Metallkationen, da die negative Ladung über das gesamte Molekül verteilt wird. Allerdings ist dieses Anion anfällig gegenüber Hydrolyse und nach wie vor ein relativ stark koordinierender Ligand. Um diese Probleme zu beheben, wurden die Phenylgruppen fluoriert, sodass die Anionen  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  und  $\text{B}(\text{ArF})_4^-$  vorliegen.

[2].

## 1.1 Syntheseweg

Bei der Synthese des Natrium Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borats mit Magnesium wurde von Leazer et al. festgestellt, dass sich das (Trifluormethyl)aryl Grignard Reagenz in Anwesenheit von überschüssigem Magnesium explosiv und exotherm zersetzen kann. [3] Deshalb wurde das Grignard Reagenz durch Metall-Halogen-Austausch nach dem sichereren Syntheseweg von Yakelis et al. durchgeführt, der in Schema 1 abgebildet ist. [4] Dabei wird das Magnesium im iso-Propylmagnesiumchlorid durch das Bromid des 3,5-Bis(trifluormethyl)-1-brombenzols ausgetauscht, wodurch das stabilere Grignard Reagenz gebildet wird. Durch Quenchen mit  $\text{NaBF}_4$  wird das Borat-Anion gebildet und danach ein wässriger Kationenaustausch mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  durchgeführt.



Schema 1: Syntheseweg der Synthese von Natrium Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)-phenyl]borat. [4]

## 2 Ergebnisse und Diskussion

Zur Diskussion der gemessenen NMR-Spektren sollen zunächst die erwarteten Signale ausgehend von der Struktur abgeleitet werden. Dazu zeigt Abbildung 1 die Wasserstoff- und Kohlenstoffatome, die nach chemischer Äquivalenz exemplarisch in einem der 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl-Reste markiert sind.

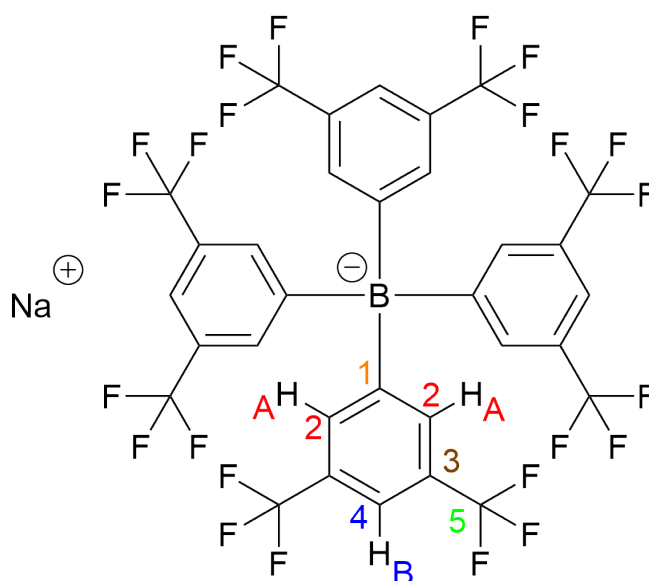


Abb. 1: Struktur des  $\text{Na}[\text{BArF}_{24}]$  mit chemisch unterschiedlichen Wasserstoff- und Kohlenstoffatomen.

### 3 Experimenteller Teil

Die Synthese von Natrium Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat wird nach dem Syntheseweg von Yakelis et al. durchgeführt. [4]. In einem 500 ml Dreihalskolben wird 3,5-Bis(trifluormethyl)-1-brombenzol (19 ml; 0,104 mol; 5,8 Äq.) in THF (90 ml) vorgelegt und das farblose Reaktionsgemisch auf -20°C gekühlt. Dann wird über 45 min unter weiterer Kühlung eine braune Lösung aus iPrMgCl in THF (2  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$ ; 60 ml; 0,119 mmol; 6,6 Äq.) zugetropft und das rot-violette Gemisch über 50 min auf 0°C aufgewärmt. Anschließend wird NaBF<sub>4</sub> (1,98 g; 0,018 mol; 1,0 Äq.) für 4h im Vakuum bei 120°C getrocknet, unter Gegenstrom zugegeben und das tiefviolette Reaktionsgemisch für 92h unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre gerührt. Die nicht-luftempfindliche Aufarbeitung wird nach Martínez-Martínez et al. durchgeführt. [5] Dazu wird das Reaktionsgemisch in eine Lösung von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (45 g) in Wasser (450 ml) gegeben und 1h gerührt. Danach wird mit Diethylether (3×120 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit NaSO<sub>4</sub> getrocknet. Die verbliebenen Lösungsmittel werden unter vermindertem Druck entfernt, sodass ein öliges, brauner Rückstand zurück bleibt. Dieser Rückstand wird für 48h bei -20°C aus einer Mischung aus DCM und THF (1:1, 40 ml) umkristallisiert. Die Kristalle werden abfiltriert und mit THF gewaschen. Das Filtrat wird nochmals für 48h bei -20°C umkristallisiert und mit einer Mischung aus THF und DCM (2:1) gewaschen. Der isolierte farblose Feststoff wird im Vakuum für 48h bei 80°C getrocknet. Das Produkt wird in die Glovebox überführt, unter Schutzgas-Atmosphäre abgewogen und gelagert. Ausbeute: 5,645 g; 6,37 mmol; 35%.

### 4 Zusammenfassung

### 5 Literatur

- [1] W. Beck, K. Suenkel, *Chemical Reviews* **1988**, 88, 1405–1421.
- [2] I. Krossing, I. Raabe, *Angewandte Chemie* **2004**, 43, 2066–2090.
- [3] J. L. Leazer, R. Cvetovich, *The Journal of Organic Chemistry* **2003**, 68, 3695–3698.
- [4] N. A. Yakelis, R. G. Bergman, *Organometallics* **2005**, 24, 3579–3581.
- [5] A. J. Martínez-Martínez, A. S. Weller, *Dalton Trans.* **2019**, 48, 3551–3554.