

- [1] Übersichten: a) P. J. Stang, B. Olenyuk, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 502–518; b) D. Braga, F. Grepioni, G. R. Desiraju, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1375–1405; c) O. M. Yaghi, H. Li, C. Davis, D. Richardson, T. L. Groy, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 474–484; d) P. F. H. Schwab, M. D. Levin, J. Michl, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1863–1933; e) S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853–908.
- [2] Ausgewählte Übersichten: a) M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.* **2001**, 1–9; b) I. Manners, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1712–1731; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1602–1621; c) M. O'Keeffe, M. Eddaoui, H. Li, T. Reineke, O. M. Yaghi, *J. Solid. State Chem.* **2000**, *152*, 3–20.
- [3] Übersichten: a) M. Scheer, E. Herrmann, *Z. Chem.* **1990**, *29*, 41–55; b) O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1137–1155; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1104–1122; c) M. Di Vaira, P. Stoppioni, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *120*, 259–279; d) M. Di Vaira, P. Stoppioni, *Polyhedron* **1987**, *3*, 351–382; e) K. H. Whitmire, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, *42*, 1–42; f) O. J. Scherer, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 751–762.
- [4] Bei der Umsetzung mit  $\text{MeHg}^+$  wurde  $[(\text{triphos})\text{CoP}_3\text{HgMe}]^{\text{PF}_6^-}$  erhalten: M. Di Vaira, D. Rovai, P. Stoppioni, *Polyhedron* **1990**, *20*, 2477–2481. Zur Nutzung des bifunktionellen Phosphinidencusters  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-PH})]$  zur Bildung von 1D-Oligomeren: C. C. Borg-Breen, M. T. Bautista, C. K. Schauer, P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3952–3962.
- [5] a) M. Di Vaira, M. P. Ehses, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *Polyhedron* **1999**, *18*, 2331–2336; b) M. Di Vaira, P. Stoppioni, M. Peruzzini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 109–113.
- [6] M. F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 229–230; im Falle des Ir-Komplexes wurde das kationische Produkt  $[(\text{triphos})\text{IrP}_3]^+_{\text{Cu}_5\text{Br}_4^-}$  erhalten: F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 554–555; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 554–555.
- [7] a) L. Y. Goh, C. K. Chu, R. C. S. Wong, T. W. Hambley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 1951–1956; b) L. Y. Goh, R. C. S. Wong, C. K. Chu, T. W. Hambley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 977–982; c) L. Y. Goh, R. C. S. Wong, E. Sinn, *Organometallics* **1993**, *12*, 888–894.
- [8] a) P. Sekar, M. Scheer, A. Voigt, R. Kirmse, *Organometallics* **1999**, *18*, 2833–2837; b) P. Sekar, S. Umbarkar, M. Scheer, A. Voigt, R. Kirmse, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2585–2589.
- [9] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *268*, C9–C12.
- [10] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 979–980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 968–969.
- [11] J. Bai, M. Scheer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [12] Die Kristallstrukturanalysen von **2** und **4** wurden an einem STOE-IPDS-Diffraktometer und die von **5** an einem Bruker-AXS/CCD-Diffraktometer mit  $\text{Mo}_{\text{Ka}}$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) durchgeführt. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden mit dem Programm SHELXS-93<sup>[18a]</sup> sowie der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F^2$  mit SHELXL-97<sup>[18b]</sup> verfeinert, wobei alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert wurden. Die Wasserstoffatome wurden in idealisierten Positionen fixiert und nach dem Reitermodell isotrop verfeinert. – **2**·3CH<sub>3</sub>CN (zwei CH<sub>3</sub>CN-Moleküle sind an das Ag<sup>+</sup>-Zentrum koordiniert, ein weiteres im Kristallgitter eingebunden): C<sub>35</sub>H<sub>29</sub>AgF<sub>3</sub>Mo<sub>4</sub>N<sub>3</sub>O<sub>11</sub>P<sub>4</sub>S,  $M_r = 1372.18$ , Kristallgröße 0.20×0.12×0.04 mm<sup>3</sup>, triklin, Raumgruppe *P*<sub>1</sub> (Nr. 2),  $a = 12.160(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.597(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 15.584(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 114.63(3)^\circ$ ,  $\beta = 98.53(3)^\circ$ ,  $\gamma = 94.16(3)^\circ$ ,  $T = 200(1) \text{ K}$ ,  $Z = 2$ ,  $V = 2290.3(8) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.990 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo}_{\text{Ka}}) = 1.740 \text{ mm}^{-1}$ , 8286 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int.}} = 0.0299$ ,  $2\theta_{\text{max.}} = 52^\circ$ ), davon 6863 beobachtet mit  $F_o = 4\sigma(F_o)$ , 575 Parameter,  $R_1 = 0.0310$ ,  $wR_2 = 0.0807$ . – **4**·3CH<sub>3</sub>CN (alle CH<sub>3</sub>CN-Moleküle sind im Kristallgitter eingebunden): C<sub>48</sub>H<sub>39</sub>Ag<sub>3</sub>Mo<sub>6</sub>N<sub>5</sub>O<sub>18</sub>P<sub>6</sub>,  $M_r = 1951.04$ , Kristallgröße 0.30×0.20×0.05 mm<sup>3</sup>, triklin, Raumgruppe *P*<sub>1</sub> (Nr. 2),  $a = 13.895(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 15.702(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 15.772(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 114.19(3)^\circ$ ,  $\beta = 94.23(3)^\circ$ ,  $\gamma = 91.44(3)^\circ$ ,  $T = 200(1) \text{ K}$ ,  $Z = 2$ ,  $V = 3124.4(11) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.074 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo}_{\text{Ka}}) = 2.000 \text{ mm}^{-1}$ , 11347 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int.}} = 0.0240$ ,  $2\theta_{\text{max.}} = 52^\circ$ ), davon 10117 beobachtet mit  $F_o = 4\sigma(F_o)$ , 769 Parameter,  $R_1 = 0.0268$ ,  $wR_2 = 0.0711$ . – **5**: C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>BrCuMo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>,  $M_r = 639.49$ , Kristallgröße 0.10×0.04×0.02 mm<sup>3</sup>, monoklin, Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/n* (Nr. 14),  $a = 14.8302(16) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.0476(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 16.2654(18) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 111.414(2)^\circ$ ,  $T = 200(1) \text{ K}$ ,  $Z = 4$ ,  $V = 18072(3) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.350 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo}_{\text{Ka}}) = 4.935 \text{ mm}^{-1}$ , 4073 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int.}} = 0.0727$ ,  $2\theta_{\text{max.}} = 56^\circ$ ), davon 2844 beobachtet mit  $F_o = 4\sigma(F_o)$ , 217 Parameter,  $R_1 = 0.0325$ ,  $wR_2 = 0.0669$ . CCDC-170717–170719 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [13] I. Krossing, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4603–4604.
- [14] a) M. H. Douglas, B. Robert, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 4073–4079; b) M. Munakata, S. Kitagawa, N. Ujimura, M. Nakamura, M. Maekawa, H. Matsuda, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 826–832.
- [15] H. Negita, M. Hiura, Y. Kushi, M. Kuramoto, T. Okuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 1247.
- [16] A. Pfitzner, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1891–1898.
- [17] Unterhalb dieser Temperatur verringert sich die Löslichkeit von **2** drastisch, sodass die Aufnahme von <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR Spektren nicht möglich war.
- [18] a) G. M. Sheldrick, *SHELXS-93*, University of Göttingen, **1993**; b) G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, University of Göttingen, **1997**.

## Carbonyltris(trifluormethyl)boran, (CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>BCO, ein ungewöhnliches Borcarbonyl\*\*

Annegret Terheiden, Eduard Bernhardt, Helge Willner\* und Friedhelm Aubke\*

Professor Hans Bürger zum 65. Geburtstag gewidmet

Seit der Entdeckung des Carbonylborans, H<sub>3</sub>B(CO), durch Burg und Schlesinger<sup>[1]</sup> im Jahr 1937 sind etwa zwanzig weitere Borcarbonyle beschrieben und zum Teil umfassend charakterisiert worden.<sup>[2, 3]</sup> Diese bei Raumtemperatur isolierten Borcarbonyle werden hauptsächlich durch Addition von CO an Borane und Borsubhalogenide synthetisiert. Wir konnten ein neues einkerniges Borcarbonyl auf einem ungewöhnlichen Weg herstellen: Carbonyltris(trifluormethyl)boran, (CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>B(CO) **1**.

Die Bildung von **1** wurde überraschend bei der Ermittlung der Stabilitätsgrenzen von Salzen des neuen Tetrakis(trifluormethyl)borat-Ions, [B(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, beobachtet.<sup>[4]</sup> Bei Raumtemperatur zerersetzt sich K[B(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] in konzentrierter Schwefelsäure (96 %) langsam unter Bildung einer flüchtigen Verbin-

[\*] Prof. Dr. H. Willner, Dipl.-Chem. A. Terheiden, Dr. E. Bernhardt  
Anorganische Chemie  
Gerhard-Mercator-Universität Duisburg  
Lotharstraße 1, 47048 Duisburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 203-379-2231  
E-mail: willner@uni-duisburg.de

Prof. Dr. F. Aubke  
Department of Chemistry  
The University of British Columbia  
Vancouver BC V6T1Z1 (Kanada)  
Fax: (+1) 604-822-2847  
E-mail: aubke@chem.ubc.ca

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Firma Merck KGaA, Darmstadt, finanziell unterstützt. F.A. dankt der Heinrich-Hertz-Stiftung für ein Stipendium.

dung. Das IR-Gasspektrum dieses Produkts ist in Abbildung 1 wiedergegeben. Mit einer Bande bei  $2252\text{ cm}^{-1}$  (charakteristisch für  $\nu_{\text{CO}}$   $\sigma$ -gebundener Carbonyle),<sup>[5]</sup> dem Bandenmuster im Bereich  $1300$  bis  $400\text{ cm}^{-1}$  (charakteristisch für eine  $\text{B}(\text{CF}_3)_x$ -Gruppe)<sup>[4, 6]</sup> und der fehlenden Rotationsfeinstruktur (typisch für hohe Trägheitsmomente und große

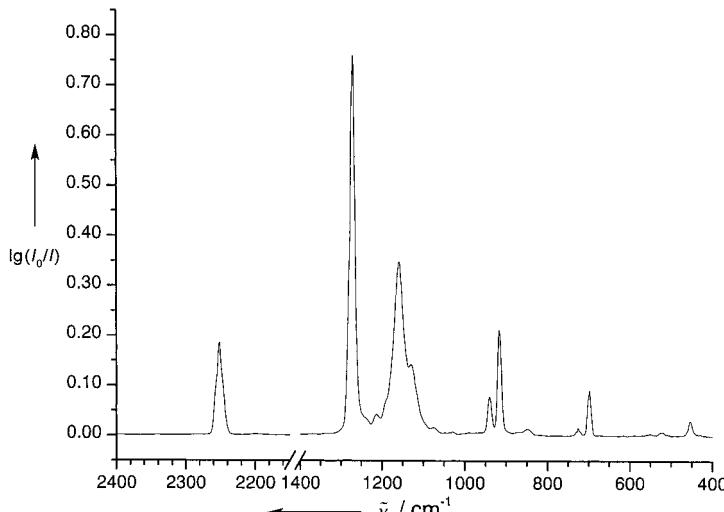


Abbildung 1. IR-Gasspektrum von **1** (0.59 mbar) bei  $28^\circ\text{C}$  (optische Weglänge 19.5 cm).

Molmasse) ergibt sich für die neue Verbindung unmittelbar die Zusammensetzung  $(\text{CF}_3)_3\text{B}(\text{CO})$ . Ein Vergleich der  $^{19}\text{F}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten mit denen ähnlicher Verbindungen (Tabelle 1) stützt diese Annahme. Der NMR-spektroskopische Nachweis ist aber nicht eindeutig, da sämtliche NMR-Signale, unabhängig vom Lösungsmittel ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ) und von der Temperatur ( $-40$  bis  $0^\circ\text{C}$ ), bis zu  $40\text{ Hz}$  breit sind und die Kopplungsmuster sich damit schwer zuordnen lassen.

Im EI-Massenspektrum (70 eV) wird das Ion mit der höchsten Masse bei  $m/z$  227 beobachtet, was dem Ion  $(\text{CF}_3)_2^{11}\text{B}(\text{CF}_2)\text{CO}^+$  entspricht. Dampfdichthemessungen ergeben die Molmasse  $246 \pm 2\text{ g mol}^{-1}$ , die mit dem berechneten Wert von  $245.85\text{ g mol}^{-1}$  in Einklang ist. Durch Umsetzung mit  $\text{CH}_3\text{CN}$  bei Raumtemperatur erhält man neben CO eine Verbindung, deren Raman-Spektrum mit dem von  $(\text{CF}_3)_3\text{B}(\text{NCCH}_3)$  übereinstimmt.<sup>[7]</sup>

In Tabelle 2 sind einige charakteristische Daten für **1**, das CO-Addukt  $\text{F}_3\text{B}\cdot\text{CO}$ ,  $\text{H}_3\text{B}(\text{CO})$  und andere typische, thermisch stabile Borcarbonyle aufgeführt. Das charakteristische Merkmal aller Borcarbonyle ist die höhere Wellenzahl der CO-Streckschwingung als beim „freien“ CO ( $2143\text{ cm}^{-1}$ ). Sie ist im Wesentlichen durch die Bindungspolarisation des CO-

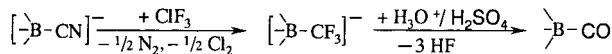
Tabelle 2. Charakteristische Daten einiger Borcarbonyle.

| Verbindung                                     | $\nu_{\text{CO}}$<br>[cm $^{-1}$ ] | $r(\text{B-C})$<br>[Å]                       | $D(\text{B-C})$<br>[kJ mol $^{-1}$ ] | $T_{\text{Zers}}$<br>[°C] <sup>[a]</sup> |
|------------------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------------|
| $\text{F}_3\text{B}\cdot\text{CO}$             | 2151 <sup>[8]</sup>                | 2.89 <sup>[9]</sup>                          | 7.6 <sup>[17]</sup>                  | -200 <sup>[2]</sup>                      |
| $\text{H}_3\text{B}(\text{CO})$                | 2165 <sup>[11]</sup>               | 1.54, <sup>[12]</sup> (1.51) <sup>[10]</sup> | 141 <sup>[12]</sup>                  | 20 <sup>[2]</sup>                        |
| <b>1</b>                                       | 2252 <sup>[b]</sup>                | (1.58) <sup>[b]</sup>                        | (112) <sup>[b]</sup>                 | 0 <sup>[b]</sup>                         |
| $1,10\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{CO})_2$    | 2147 <sup>[13]</sup>               |                                              |                                      | 200 <sup>[13]</sup>                      |
| $1,12\text{-B}_{12}\text{H}_{10}(\text{CO})_2$ | 2210 <sup>[13]</sup>               | 1.54 <sup>[14]</sup>                         |                                      | 400 <sup>[13]</sup>                      |
| $(\text{BF}_2)_3\text{B}(\text{CO})$           | 2162 <sup>[15]</sup>               | 1.52 <sup>[16]</sup>                         |                                      | 20 <sup>[16]</sup>                       |
| $(\text{BCl}_2)_3\text{B}(\text{CO})$          | 2176 <sup>[16]</sup>               | 1.54 <sup>[16]</sup>                         |                                      | 20 <sup>[16]</sup>                       |

[a] Aus dem in der Literatur beschriebenen Verhalten abgeschätzt.  
[b] Diese Arbeit; in Klammern berechnete Werte.

Liganden<sup>[18]</sup> am Boratom bedingt – ähnlich wie bei thermisch stabilen Übergangsmetall-Carbonyl-Kationen,<sup>[5, 19]</sup> bei denen CO am Metallkation überwiegend  $\sigma$ -gebunden vorliegt. Unter den Borcarbonylen weist **1** mit  $2252\text{ cm}^{-1}$  die bisher höchste Wellenzahl für die CO-Streckschwingung auf.

Die Synthese von **1** unterscheidet sich grundlegend von früher beschriebenen Borcarbonyl-Synthesen,<sup>[2]</sup> die unter CO-Addition an entsprechende Ausgangsverbindungen durchgeführt wurden. Bei der Synthese von **1** wird die CO-Gruppe durch Hydrolyse einer  $\text{CF}_3$ -Gruppe erzeugt. Der Reaktionsschritt ist damit Teil einer Serie von Umwandlungen, bei denen ausgehend von  $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ <sup>[20]</sup> die B-C-Bindung intakt bleibt (Schema 1).



Schema 1.

Im Vakuum entweicht **1** als Gas aus der Suspension und kann durch fraktionierende Kondensation in einer Fallenserie von  $-30$ ,  $-110$  und  $-196^\circ\text{C}$  in der  $-110^\circ\text{C}$ -Kühlfalle als weißer, teilweise kristalliner Feststoff isoliert werden. Die Ausbeute beträgt ca. 95 % der Theorie. Obwohl die C-F-Bindung mit  $485\text{ kJ mol}^{-1}$  die höchste Energie aller Kohlenstoff-Element-Einfachbindungen aufweist, sollte die Hydrolysereaktion wegen der Bildung der starken C-O-Bindung und der Freisetzung von 3 mol HF ( $3 \times 567\text{ kJ mol}^{-1}$ ) exotherm sein.

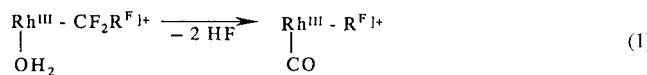
Die saure Hydrolyse von Perfluoralkylgruppen wurde in einer mechanistischen Studie von Hughes et al. beschrieben.<sup>[21]</sup> Es wurde gezeigt, dass in einem kationischen Rh<sup>III</sup>-Komplex durch koordiniertes Wasser in Nachbarschaft zu einem Perfluorbenzyl- oder einem  $\text{C}_3\text{F}_7$ -Liganden die  $\alpha\text{-CF}_2$ -Gruppe unter HF-Entwicklung zu einer CO-Gruppe hydrolysiert wird, wobei die  $\text{C}_6\text{F}_5^-$  bzw.  $\text{C}_2\text{F}_5^-$ -Liganden am Rh

Tabelle 1. NMR-Daten für **1** und ähnliche Verbindungen.<sup>[a]</sup>

| Verbindung                                         | $\delta(^{11}\text{B})$ | $\delta(^{13}\text{C})$ ( $\text{CF}_3$ ) | $\delta(^{13}\text{C})$ | $\delta(^{19}\text{F})$ | $^1J(^{11}\text{B}, ^{13}\text{C})$ ( $\text{CF}_3$ ) | $^1J(^{11}\text{B}, ^{13}\text{C})$ | $^1J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F})$ | $^2J(^{11}\text{B}, ^{19}\text{F})$ | $^3J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F})$ ( $\text{CF}_3$ ) | $^3J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F})$ | $^4J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F})$ | Lit.                |     |
|----------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---------------------|-----|
| $[(\text{CF}_3)_3\text{BC(O)OD}]^-$ <sup>[b]</sup> | -19.0                   | 135.0                                     |                         | 192.5                   | -60.6                                                 | 72.8                                | 67.0                                | 305.1                               | 25.8                                                  | 4.0                                 | 3.4                                 | 6.3                 | [d] |
| $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$                      | -18.9                   | 132.9                                     |                         | -                       | -61.6                                                 | 73.4                                | -                                   | 304.3                               | 25.9                                                  | 3.9                                 | -                                   | 5.8                 | [4] |
| <b>1</b> , $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ <sup>[c]</sup> | -17.9                   | 126.2                                     |                         | 159.8                   | -58.7                                                 | 80 $\pm$ 5                          | $30 \pm 5$                          | $298 \pm 3$                         | $36 \pm 2$                                            | n.b. <sup>[e]</sup>                 | n.b. <sup>[e]</sup>                 | n.b. <sup>[e]</sup> | [d] |
| <b>1</b> , $\text{SO}_2$ <sup>[e]</sup>            | -17.8                   | 126.7                                     |                         | 158.9                   | -58.3                                                 | 75 $\pm$ 10                         | $30 \pm 10$                         | $298 \pm 3$                         | $32 \pm 2$                                            | n.b.                                | n.b.                                | n.b. <sup>[e]</sup> | [d] |
| $[(\text{CF}_3)_3\text{B}(\text{OH})]^-$           | -10.6                   | 134.7                                     |                         | -                       | -68.0                                                 | 75.8                                | -                                   | 311.4                               | 26.8                                                  | 2.7                                 | -                                   | n.b. <sup>[e]</sup> | [6] |

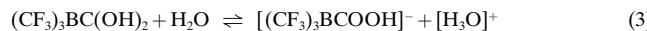
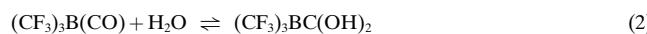
[a] Kopplungskonstanten  $J$  in Hz. [b] Linienbreite 1–2 Hz. [c] Linienbreite 30–60 Hz. [d] Diese Arbeit. [e] Nicht beobachtet.

verbleiben [Gl. (1),  $R^F = C_6F_5, C_2F_5$ ]. Auch Trifluormethylsubstituenten an Arenen können durch konzentrierte Schwefelsäure unter drastischen Bedingungen ( $>100^\circ\text{C}$ ,  $>6\text{ h}$ ) in Carboxygruppen überführt werden.<sup>[22]</sup>



**1** ist bei Raumtemperatur eine farblose Flüssigkeit mit einem Schmelzpunkt von  $9 \pm 1^\circ\text{C}$ . Der Dampfdruck bei dieser Temperatur beträgt 38 mbar und die Sublimationsdruckkurve lässt sich mit  $\ln p = -6162/T + 25.5$  ( $p$  in mbar,  $T$  in K) beschreiben. Oberhalb vom Schmelzpunkt zersetzt sich das Borcarbonyl zu schnell, um eine verlässliche Dampfdruckkurve zu erhalten. In der Gasphase erfolgt der thermische Zerfall nach einer Kinetik erster Ordnung mit einer Halbwertszeit von 50 Minuten bei  $28^\circ\text{C}$ . Als Zerfallsprodukte entstehen u. a. CO und  $\text{BF}_3$ . In Gegenwart von  $^{13}\text{CO}$  oder  $\text{C}^{18}\text{O}$  in großem Überschuss wird der CO-Ligand in **1** ausgetauscht, was anhand der bei  $2200$  bzw.  $2201\text{ cm}^{-1}$  entstehenden IR-Banden verfolgt werden kann. Da die berechneten Bandenlagen (nach dem Zweimassenmodell  $2202$  bzw.  $2198\text{ cm}^{-1}$ ) von den beobachteten wenig abweichen, kann man auf ein weitgehend isoliertes Schwingungsverhalten der CO-Gruppe in **1** schließen.

**1** wird, analog zu  $1,12\text{-B}_{12}\text{H}_{10}(\text{CO})_2$ <sup>[14]</sup> durch Wasser nicht hydrolytisch abgebaut, vielmehr stellen sich die Gleichgewichte (2) und (3) ein.



Die saure wässrige Lösung ist bei Raumtemperatur über Wochen stabil. Aus den chemischen Verschiebungen und Kopplungsmustern kann eindeutig auf das Vorliegen einer  $(\text{CF}_3)_3\text{BC}$ -Einheit geschlossen werden (siehe Tabelle 1). Die genaue Gleichgewichtsverteilung der Dihydroxycarbene- und der Carbonsäurespezies muss in weiteren Untersuchungen geklärt werden. Analog zu Metallcarbonylkationen<sup>[5, 19]</sup> bildet in **1** das Carbonyl-Kohlenstoffatom das elektrophile Zentrum. Im Unterschied zu **1** werden Metallcarbonylkationen jedoch bereits durch Spuren von Wasser irreversibel hydrolysiert.

Für **1** führten wir mit dem Gaussian-98-Programmpaket<sup>[23]</sup> Rechnungen mit dem B3LYP/6-31G\*-Basissatz durch. Den Rechnungen zufolge ist eine Gleichgewichtsstruktur mit  $C_3$ -Symmetrie zu erwarten, bei der die  $\text{CF}_3$ -Gruppen um  $13^\circ$  gegeneinander verdreht sind und der B-C(O)-Abstand etwa  $1.58\text{ \AA}$  beträgt. Für das Dipolmoment kann ein unerwartet großer Wert von  $3.27\text{ D}$  vorhergesagt werden, wodurch die große Linienbreite der NMR-Signale durch die Wechselwirkung mit den Quadrupolkernen  $^{10}\text{B}$  und  $^{11}\text{B}$  verständlich wird. Das gemessene IR-Spektrum stimmt mit dem berechneten gut überein. Anhand der mit dem gleichen Basissatz berechneten Energien von CO und  $\text{B}(\text{CF}_3)_3$  ergibt sich für **1** eine Dissoziationsenergie von  $112\text{ kJ mol}^{-1}$ , was im Einklang mit der mäßigen thermischen Stabilität von **1** ist. Für die B-C-O-

Gruppe wurden folgende Partialladungen berechnet:  $q_{\text{B}} = -0.002$ ,  $q_{\text{C}} = +0.404$  und  $q_{\text{O}} = -0.166\text{ e}^-$ . Die Werte lassen klar erkennen, dass das C(O)-Atom das elektrophile Zentrum im Molekül ist.

Da die freie Lewis-Säure  $\text{B}(\text{CF}_3)_3$  instabil ist, stellt sich kein Gleichgewicht mit den Zerfallsprodukten ein. Die berechnete Fluoridionenaffinität für das freie hypothetische  $\text{B}(\text{CF}_3)_3$ -Molekül ähnelt der der bisher stärksten freien Lewis-Säuren  $\text{SbF}_5$  ( $502\text{ kJ mol}^{-1}$ )<sup>[24]</sup> und  $\text{AuF}_5$  ( $591\text{ kJ mol}^{-1}$ ).<sup>[25]</sup>

Eingegangen am 10. September 2001 [Z17884]

- [1] A. B. Burg, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 780.
- [2] *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Borverbindungen, Teil 10, Vol. 37*, Springer, Berlin, **1976** (1.–4. Suppl. (1980–1996)).
- [3] A. J. Lupinetti, S. H. Strauss, G. Frenking, *Prog. Inorg. Chem.* **2001**, *49*, 1.
- [4] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, G. Pawelke, H. Bürger, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4696.
- [5] H. Willner, F. Aubke, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2506; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2402.
- [6] D. J. Brauer, H. Bürger, Y. Chebude, G. Pawelke, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3973.
- [7] A. Ansorge, D. J. Brauer, H. Bürger, B. Krumm, G. Pawelke, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *446*, 25.
- [8] J. Gebicki, J. Liang, *J. Mol. Struct.* **1984**, *117*, 283.
- [9] K. C. Janda, L. S. Bernstein, J. M. Steed, S. E. Novick, W. Klemperer, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 8074.
- [10] H. Jacobsen, H. Berke, S. Döring, G. Kehr, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, *Organometallics* **1999**, *18*, 1724.
- [11] G. W. Bethke, M. K. Wilson, *J. Chem. Phys.* **1957**, *26*, 1118.
- [12] W. Gordy, H. Ring, A. B. Burg, *Phys. Rev.* **1950**, *78*, 512.
- [13] W. H. Knoth, J. C. Sauer, J. H. Balthis, H. C. Miller, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4842.
- [14] M. A. Fox, J. A. K. Howard, J. M. Moloney, K. Wade, *Chem. Commun.* **1998**, 2487.
- [15] P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1629.
- [16] J. C. Jeffery, N. C. Norman, A. J. Pardoe, P. L. Timms, *Chem. Commun.* **2000**, 2367.
- [17] E. J. Sluyts, B. J. van der Veken, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 440.
- [18] A. S. Goldman, K. Krogh-Jespersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12159.
- [19] H. Willner, F. Aubke in *Highlights in Inorganic Chemistry* (Hrsg.: G. Meyer, L. Wesemann, D. Naumann), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, im Druck.
- [20] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 560.
- [21] R. P. Hughes, D. C. Linder, A. L. Rheingold, L. M. Liable-Sands, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11544.
- [22] B. Baasner, H. Hagemann, J. C. Tatlow, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4th ed. 1952–, Vol. E10b/Part2*, **2000**, S. 418.
- [23] Gaussian 98 (Revision A.6), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- [24] K. O. Christe, D. A. Dixon, D. McLemore, W. W. Wilson, J. A. Sheehey, J. A. Boatz, *J. Fluorine Chem.* **2000**, *101*, 151.
- [25] I.-C. Hwang, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3803; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3690.