

Bor-Fluoracyl-Komplexe



Das Fluoracyltris(trifluormethyl)borat-Ion, [(CF₃)₃BC(O)F][−], ein Fluoracylkomplex des Bors**

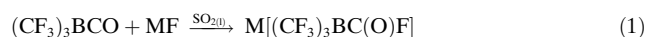
Maik Finze, Eduard Bernhardt, Helge Willner* und Christian W. Lehmann*

Wenngleich in der Organischen Chemie eine Vielzahl von Acylfluoriden (Carbonsäurefluoriden) bekannt ist,^[1] wurden analoge, isoelektronische Verbindungen des Bors bislang nicht beschrieben. Dies ist insofern erstaunlich, als dass auch von vielen Nichtmetallen wie Wasserstoff,^[2] Stickstoff,^[3] Schwefel,^[4] Sauerstoff^[4,5] und Halogenen^[6] Acylfluoride existieren. Während es keine Beispiele für Fluoracylkomplexe

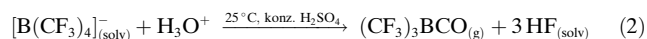
von Hauptgruppenmetallen gibt, sind einige wenige entsprechende Koordinationsverbindungen von Übergangsmetallen bekannt: [Ir(CO)₂F{C(O)F}(PEt₃)₂]⁺,^[7] [Ir(CO)₅{C(O)F}]²⁺,^[8] [MF{C(O)F}(CO)₂(PPh₃)₂] (M = Ru, Os).^[9]

Kürzlich haben wir über das Carbonyltris(trifluormethyl)boran, (CF₃)₃BCO, berichtet.^[10,11] Diese reaktive Carbonylverbindung ist ein idealer Baustein zur Einführung der (CF₃)₃B-Gruppe in verschiedene Moleküle. Es besteht somit auch die Möglichkeit, schwach koordinierende Anionen zu erzeugen, bei denen im Vergleich zum Tetrakis(trifluormethyl)borat-Ion, [B(CF₃)₄][−],^[12] ein Trifluormethylligand durch einen anderen Liganden ersetzt ist. Das hier vorgestellte Fluoracyltris(trifluormethyl)borat-Ion, [(CF₃)₃BC(O)F][−], ist das erste Beispiel eines Boracylfluorids und darüber hinaus ein besseres Substrat in verschiedenen chemischen Umsetzungen als (CF₃)₃BCO, da es stabiler und leichter handhabbar ist.

K[(CF₃)₃BC(O)F] und Cs[(CF₃)₃BC(O)F] werden durch Umsetzen von (CF₃)₃BCO mit KF bzw. CsF in flüssigem SO₂ in Form weißer Feststoffe erhalten [Gl. (1)], die bis ca. 130 °C bzw. 140 °C (Dynamische Differenzkalorimetrie) bei Ausschluss von Feuchtigkeit stabil sind.



Bei dem Fluoracyltris(trifluormethyl)borat-Ion handelt es sich um eines der möglichen Zwischenprodukte der sauren Hydrolyse von [B(CF₃)₄][−] zu (CF₃)₃BCO entsprechend Gleichung (2).



Die hier vorgestellte Synthese ist der erste Schritt der Rückreaktion, der Fluorierung von (CF₃)₃BCO zu [B(CF₃)₄][−].

NMR-spektroskopisch lassen sich bis auf das Sauerstoffatom alle Atome in [(CF₃)₃BC(O)F][−] erfassen. Da sowohl ¹¹B als auch ¹⁰B ein Quadrupolmoment aufweisen, werden in den ¹¹B-NMR-Spektren in der Regel breite Signale beobachtet.^[13,14] Im Fall von [(CF₃)₃BC(O)F][−] zeigen die beobachteten Spektren jedoch ungewöhnlich scharfe Signale (siehe Tabelle S1 in den Hintergrundinformationen), was durch einen relativ kleinen Gradienten des elektrischen Feldes am zentralen B-Atom erklärt werden kann.^[15]

Das ¹⁹F-NMR-Spektrum von [(CF₃)₃BC(O)F][−] ist in Abbildung 1 wiedergegeben. Es zeigt zwei Signale bei δ = 78.3 ppm und −61.2 ppm mit einem Intensitätsverhältnis von 1:9. Das tieferfrequente Signal liegt in einem für CF₃-Gruppen typischen Bereich (Tabelle 1). Die ¹⁹F-NMR-Verschiebung von Acylfluoriden, RC(O)F, hängt stark vom Substituenten ab. So sind Werte zwischen δ = −50 ppm und +50 ppm für FC(O)-Gruppen an Nichtmetallatomen^[17] und von mehr als δ = +100 ppm für FC(O)-Übergangsmetallkomplexe typisch (Tabelle 2). Die gemessenen chemischen Verschiebungen des Bor-Komplexes liegen zwischen denen von Fluoracyl-Übergangsmetall-Komplexen und Nichtmetall-Acylfluoriden. Die beobachteten Kopplungsmuster bestätigen die Zuordnung der Signale. Die ¹⁹F-Kerne koppeln mit dem ¹¹B-Kern (Quartetts mit gleichen relativen Inten-

[*] Prof. Dr. H. Willner, Dipl.-Chem. M. Finze, Dr. E. Bernhardt
Fakultät 4, Anorganische Chemie
Gerhard-Mercator-Universität Duisburg
Lotharstraße 1, 47048 Duisburg (Deutschland)
Fax: (+49) 203-379-2231
E-mail: willner@uni-duisburg.de

Dr. C. W. Lehmann
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)
Fax: (+49) 208-306-2989
E-mail: lehmann@mpi-muelheim.mpg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Firma Merck KGaA, Darmstadt, finanziell unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

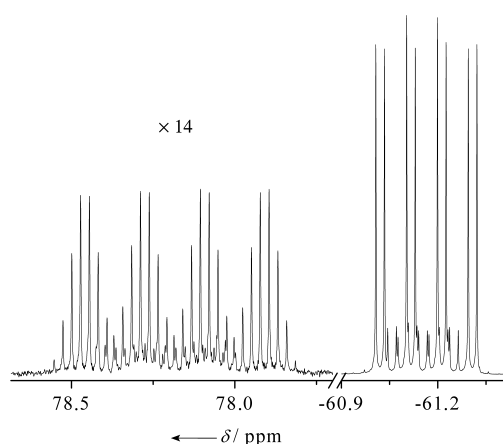


Abbildung 1. ^{19}F -NMR-Spektrum von $[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{F}]^-$ in CD_3CN (der Signalsatz um $\delta = 78,2$ ppm ist um den Faktor 14 verstärkt).

Tabelle 1: NMR-Daten von $[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{F}]^-$ und ähnlichen Verbindungen.^[a,b]

Parameter	$[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{F}]^-$	$(\text{CF}_3)_3\text{BCO}^{[c]}$	$[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{OH}]^-$	$[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$	$[(\text{CF}_3)_3\text{BF}]^-$
$\delta(^{11}\text{B})$	-19.1	-17.9	-18.9	-18.9	-7.1
$\delta(^{13}\text{C}) (\text{CF}_3)$	132.8	126.2	133.9	132.9	132.6
$\delta(^{13}\text{C}) (\text{C}(\text{O}))$	173.7	159.8	186.4	—	—
$\delta(^{19}\text{F}) (\text{CF}_3)$	-61.2	-58.7	-60.3	-61.6	-68.8
$\delta(^{19}\text{F}) (\text{C}(\text{O})\text{F})$	78.3	—	—	—	—
$^1J(^{11}\text{B}, ^{13}\text{CF}_3)$	74.6	80 ± 5	72.8	73.4	80.0
$^1J(^{11}\text{B}, ^{13}\text{C}(\text{O}))$	73.1	30 ± 5	68.2	—	—
$^1J(^{13}\text{CF}_3, ^{19}\text{F}_3)$	303.9	298 ± 3	305.5	304.3	309.4
$^1J(^{13}\text{C}(\text{O})\text{F}, ^{19}\text{F})$	398.0	—	—	—	—
$^2J(^{11}\text{B}, ^{19}\text{F}_3)$	27.1	36 ± 2	25.8	25.9	28.3
$^2J(^{11}\text{B}, ^{19}\text{F})$	51.7	—	—	—	—
$^3J(^{13}\text{CF}_3, ^{12}\text{C}^{19}\text{F}_3)$	4.0	n.b.	4.0	3.9	n.b.
$^3J(^{13}\text{CF}_3, ^{12}\text{C}(\text{O})^{19}\text{F})$	n.b.	—	—	—	—
$^3J(^{13}\text{C}(\text{O}), ^{12}\text{C}^{19}\text{F}_3)$	4.0	n.b.	3.5	—	—
$^4J(^{12}\text{C}^{19}\text{F}_3, ^{13}\text{C}^{19}\text{F}_3)$	6.3	n.b.	n.b.	5.8	n.b.
$^4J(^{12}\text{C}^{19}\text{F}_3, ^{12}\text{C}(\text{O})^{19}\text{F})$	7.6	—	—	—	—
Lit.	diese Arbeit	[10, 11]	[10]	[12]	[12, 16]

[a] J in Hz, δ in ppm. [b] Sofern nicht anders angegeben, wurden die NMR-Spektren in CD_3CN aufgenommen. [c] Aufgenommen in CD_2Cl_2 . [d] n.b. = nicht beobachtet.

sitäten der vier Komponenten), wobei die entsprechenden Kopplungskonstanten aus dem ^{11}B -NMR-Spektrum in Abbildung 2 hervorgehen. Die 4J -Kopplung des F-Atoms des Acyliganden mit den F-Atomen der CF_3 -Gruppen beträgt

7.6 Hz und befindet sich somit in der gleichen Größenordnung wie die in $[\text{B}(\text{CF}_3)_3(^{13}\text{CF}_3)]^-$ (Tabelle 1).^[12]

Das ^{11}B -NMR-Signal von $[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{F}]^-$ (Abbildung 2) ist aufgrund der Kopplungen der F-Atome des Acyliganden und der CF_3 -Gruppen in ein Dublett von Dezetts aufgespalten. Die ^{11}B -NMR-Verschiebung ähnelt der anderer Boratkomplexe mit drei CF_3 -Liganden (Tabelle 1).^[10,12]

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von $[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{F}]^-$ in Abbildung 3 zeigt zwei Signale bei $\delta = 173.7$ ppm und 132.8 ppm mit einem Intensitätsverhältnis von 1:3. Die chemische Verschiebung des höherfrequenten Signals ähnelt den δ -Werten von Carbonylliganden in Tris(trifluormethyl)bor-Derivaten und denen anderer Fluoracyl-Gruppen (Tabellen 1 und 2).^[7,9,10,17] Das Kopplungsmuster zeigt die Wechselwirkung des Acyl-C-Atoms mit dem direkt gebundenen F-Atom und dem zentralen B-Atom sowie die 3J -Kopplung mit den F-Atomen der CF_3 -Gruppen an. Die Lage und das Kopplungsmuster des ^{13}C -NMR-Signals der CF_3 -Gruppen entsprechen denen ähnlicher Verbindungen (Tabelle 1).^[10,12] Anders als beim ^{13}C -Signal des Fluoracylliganden ist jedoch die $^3J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F})$ -Kopplung nicht aufgelöst.

Die in Abbildung 4 wiedergegebenen IR- und Raman-Spektren von $\text{K}[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{F}]$ bestätigen die Bildung des Fluoracylkomplexes entsprechend Gleichung (1). Die Bande bei 1829 cm^{-1} liegt in einem für CO-Streckschwingungen von Fluoracyl-Derivaten typischen Bereich (Tabelle 2).^[23] Zwischen 1300 und 400 cm^{-1} ist das charakteristische Bandenmuster der $\text{B}(\text{CF}_3)_3$ -Gruppe^[11,12] zu erkennen, und eine zusätzliche IR-Bande bei 600 cm^{-1} kann der FCO-Deformationsschwingung zugeordnet werden. Die Wellenzahl der CF-Streckschwingung des Fluoracylliganden im Kaliumsalz beträgt 1077 cm^{-1} und liegt somit in dem Bereich (1020 – 1145 cm^{-1}), der durch die Absorptionen der $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$ -Schwingungen dominiert wird.

Tabelle 2: Charakteristische Daten ausgewählter Fluoracyl-Verbindungen.

Verbindung	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$ ν_{CO}	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$ ν_{CF}	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$ δ_{COF}	$\delta(^{19}\text{F})$ [ppm] (FCO)	$\delta(^{19}\text{F})$ [ppm] (CF_3)	$^4J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F})$ [Hz] (CF_3/FCO)	$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm] (FCO)	Lit.
$[(\text{CF}_3)_3\text{B-C}(\text{O})\text{F}]^-$ ^[a]	1829	1077	667	78.3	-61.2	7.6	173.7	diese Arbeit
$(\text{CF}_3)_3\text{C-C}(\text{O})\text{F}$	1880	990	660	42.3	-67.1	11.4	n.b. ^[b]	[18]
$(\text{CF}_3)_2\text{N-C}(\text{O})\text{F}$	1883	996	n.b.	5.4	-56.5	17.0	n.b.	[19, 20]
$\text{CF}_3\text{O-C}(\text{O})\text{F}$	1900	1020	608	-13.6	-71.9	9.8	136.9	[5, 21]
$\text{F-C}(\text{O})\text{F}$	1943	1107 ^[c]	626	-23.0	—	—	133.6	[17, 22]
$\text{H-C}(\text{O})\text{F}$	1837	1065	663	42.0	—	—	n.b.	[2, 17]
$[\text{Ir}(\text{CO})_5\{\text{C}(\text{O})\text{F}\}]^{2+}$	1849	1049	n.b.	n.b.	—	—	n.b.	[7]
$[\text{IrF}(\text{CO})_2\{\text{C}(\text{O})\text{F}\}(\text{PEt}_3)_2]^+$	1815	n.b.	n.b.	132.4	—	—	154.5	[8]
$[\text{RuF}(\text{CO})_2\{\text{C}(\text{O})\text{F}\}(\text{PPh}_3)_2]$	n.b.	n.b.	n.b.	156	—	—	n.b.	[9]
$[\text{OsF}(\text{CO})_2\{\text{C}(\text{O})\text{F}\}(\text{PPh}_3)_2]$	1651	n.b.	n.b.	146	—	—	n.b.	[9]

[a] K^+ -Salz. [b] n.b. = nicht beobachtet. [c] Mittelwert aus $\tilde{\nu} = 1249\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{as}}(\text{CF})$) und $\tilde{\nu} = 965\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{s}}(\text{CF})$).

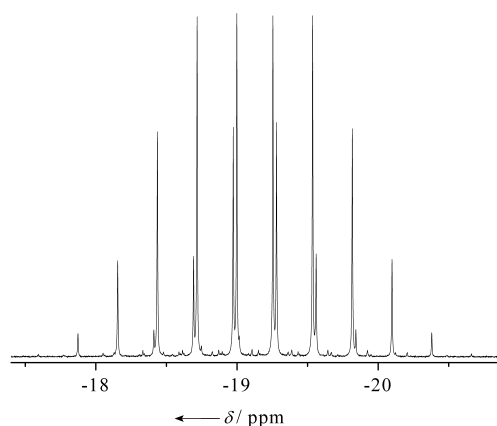


Abbildung 2. ^{11}B -NMR-Spektrum von $[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{F}]^-$ in CD_3CN .

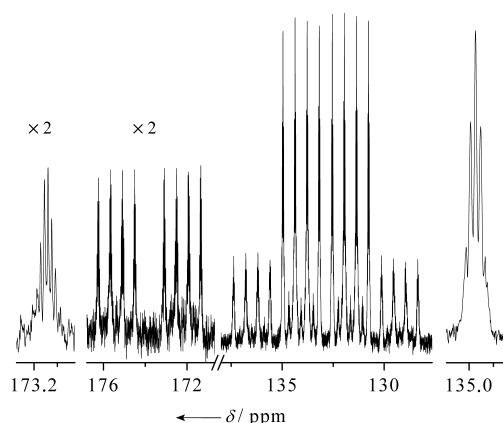


Abbildung 3. ^{13}C -NMR-Spektrum von $[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{F}]^-$ in CD_3CN . Das Signal bei $\delta = 173.7$ ppm ist um den Faktor 2 verstärkt; die vergrößerten Ausschnitte links und rechts verdeutlichen die $^3J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F})$ -Kopplungen.

Gaussian-98-Rechnungen^[24] für $[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{F}]^-$ mit dem B3LYP/6-311G*-Basissatz liefern Wellenzahlen der Normalschwingungen, die mit den beobachteten gut übereinstimmen (Hintergrundinformationen, Tabelle S2). Im Energieminimum weist das Anion C_1 -Symmetrie auf (Hinter-

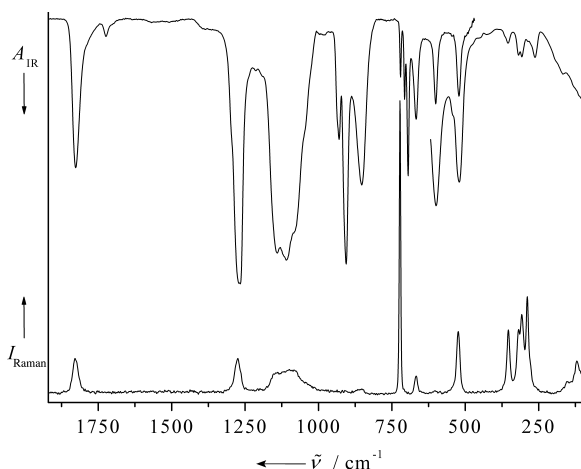


Abbildung 4. FT-IR- und Raman-Spektrum von $[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{F}]^-$.

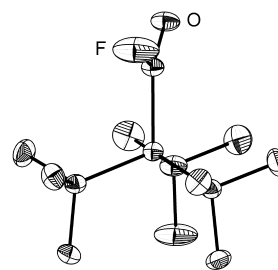


Abbildung 5. Struktur des $[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{F}]^-$ -Ions in $\text{K}[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{F}]$ (Schwingungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

grundinformationen, Abbildung S1), in der die CF_3 -Gruppen in gestaffelter Konformation vorliegen. Da die Energiedifferenz zwischen der C_1 - und der C_s -symmetrischen Konformation (Hintergrundinformationen, Abbildung S2) nur 0.3 kJ mol^{-1} beträgt und der Fluoracylligand in C_1 -Symmetrie lediglich um 8.5° aus der Spiegelebene verdreht ist, wird verständlich, warum im Kristall eine Konformation mit C_s -Symmetrie vorliegt.

Wie die Struktur im Kristall zeigt, ist das O-Atom der FCO-Gruppe zu der CF_3 -Gruppe in der Spiegelebene benachbart, während das F-Atom des Fluoracylliganden in die Lücken zwischen den beiden verbleibenden CF_3 -Gruppen ragt (Abbildung 5).^[25] Die Strukturparameter stimmen gut mit den berechneten Werten des $[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{F}]^-$ -Ions und mit den Werten ähnlicher Fluoracyl-Verbindungen wie $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$,^[26] $(\text{CF}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{F}$,^[27] F_2CO ,^[28] $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{F}$ ^[5] und $[\text{IrF}(\text{CO})_2\text{C}(\text{O})\text{F}(\text{PEt}_3)_2]^+]$ ^[7] überein (Tabelle 3). Der

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungsparameter von $[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{F}]^-$ aus der Struktur des Kaliumsalzes und DFT-Rechnung.

	Festkörper	B3LYP/6-311 + G*
Bindungslängen [Å]		
B-C(O)F	1.621(5)	1.6291
C-O	1.208(4)	1.1862
C(O)-F	1.351(4)	1.4033
B-CF ₃	1.622 ^[a]	1.6377 ^[a]
C-F	1.387 ^[a]	1.3678 ^[a]
Bindungswinkel [°]		
O-C-F	120.5(3)	116.604
C(O)-B-CF ₃	109.50 ^[a]	108.788 ^[a]

[a] Mittelwerte unterschiedlicher Bindungslängen und -winkel.

Abstand zwischen dem O-Atom und dem nächsten K^+ -Ion beträgt $2.748(2) \text{ Å}$. Ein K^+ -Ion im Festkörper ist von zehn F-Atomen in Abständen von $2.694(2)$ bis $3.196(2) \text{ Å}$ umgeben. Der Abstand des F-Atoms des Fluoracylliganden zum K^+ -Ion beträgt $2.729(3) \text{ Å}$. Alle Abstände weisen auf schwache interionische Wechselwirkungen hin.^[29]

Die Synthese von $\text{K}[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{F}]$ liefert eines der wenigen Beispiele für einen nucleophilen Angriff eines F^- -Ions an einem CO-Liganden unter Bildung eines Fluoracylkomplexes. Bemerkenswerterweise findet kein Austausch des CO-Liganden in $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ gegen ein F^- -Ion unter Bildung von $[(\text{CF}_3)_3\text{BF}]^-$ ^[12,16] statt. Der beobachtete Reaktionsverlauf

wird auf zwei Ursachen zurückgeführt: 1) Das angreifende F⁻-Ion bildet mit dem C-Atom des Carbonylliganden eine relativ stabile Bindung und 2) die B-CO-Bindung wird durch Assoziation mit SO₂-Molekülen stabilisiert.^[10] Über die Synthese und die spektroskopischen sowie thermischen Eigenschaften der homologen Halogenacylkomplexe, [(CF₃)₃BC(O)X]⁻ (X = Cl, Br, I), wird an anderer Stelle berichtet.

Experimentelles

Synthese von K[(CF₃)₃BC(O)F]: In einer Trockenbox werden 1.50 g (25.8 mmol) KF in einen 50 mL Rundkolben mit einem Ventil mit PTFE-Spindel (Young, London) und einem Magnetrührfisch eingewogen. In diesen Kolben werden an einer Vakkumapparatur 4.86 g (19.8 mmol) (CF₃)₃BCO einkondensiert und anschließend 30 mL trockenes SO₂ aufkondensiert. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und ca. 1 h gerührt. Im Vakuum werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt, und ein weißer fester Rückstand verbleibt im Kolben. Dieser Rückstand wird zweimal mit je 40 mL Diethylether extrahiert und unter Stickstoff über eine Schlenk-Fritte mit Filterhilfe (Celite) filtriert. Nach dem Entfernen des Ethers im Vakuum verbleibt weißes K[(CF₃)₃BC(O)F]. Ausb.: 5.33 g (17.5 mmol, 88%). Elementaranalyse (%) ber. für C₄BF₁₀KO: C 15.87; gef.: C 15.81.

Synthese von Cs[(CF₃)₃BC(O)F]: 1.08 g (7.1 mmol) CsF werden mit 1.34 g (5.5 mmol) (CF₃)₃BCO unter den gleichen Bedingungen wie bei der Synthese von K[(CF₃)₃BC(O)F] umgesetzt. Ausb.: 1.89 g (4.8 mmol, 87%). Elementaranalyse (%) ber. für C₄BF₁₀CsO: C 12.08; gef.: C 12.49.

Eingegangen am 4. Oktober 2002 [Z50303]

- [1] M. H. Rock in *Methods of Organic Chemistry (Houben-Weyl)* 4th ed. 1952–, Vol. E10b/Part 1 **1999**.
- [2] R. F. Stratton, A. H. Nielsen, *J. Mol. Spectrosc.* **1960**, 4, 373.
- [3] D. Koschel, U. Niemann, *Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry: Perfluorohalogenoorgano Compounds of Main Group Elements—Aliphatic and Aromatic Compounds of Nitrogen*, Vol. 8 (Supplement Vol. 5), Springer, Berlin, **1991**.
- [4] A. Haas, *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie: Perfluorhalogenorgano-Verbindungen der Hauptgruppenelemente*, Bd. 8 (Ergänzungswerk Bd. 9), VCH, Weinheim, **1973**.
- [5] A. Hermann, F. Trautner, K. Gholivand, S. von Ahsen, E. L. Varetto, C. O. Della, H. Willner, H. Oberhammer, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 3979.
- [6] J. Overend, J. C. Evans, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1959**, 55, 1817.
- [7] A. J. Blake, R. W. Cockman, E. A. V. Ebsworth, J. H. Holloway, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 529.
- [8] B. von Ahsen, M. Berkei, G. Henkel, H. Willner, F. Aubke, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 8371.
- [9] S. A. Brewer, K. S. Coleman, J. Fawcett, J. H. Holloway, E. G. Hope, D. R. Russel, P. G. Watson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 1073.
- [10] M. Finze, E. Bernhardt, A. Terheiden, M. Berkei, H. Willner, D. Christen, H. Oberhammer, F. Aubke, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 15385.
- [11] A. Terheiden, E. Bernhardt, H. Willner, F. Aubke, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 823; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 799.
- [12] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, G. Pawelke, H. Bürger, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 4696.
- [13] P. S. Hubbard, *J. Chem. Phys.* **1970**, 53, 985.
- [14] T. K. Halstead, P. A. Osment, B. C. Sanctuary, J. Tagenfeldt, I. J. Lowe, *J. Magn. Reson.* **1986**, 67, 267.
- [15] A. Abragam, *Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon, Oxford, **1986**.
- [16] D. J. Brauer, H. Bürger, Y. Chebude, G. Pawelke, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 3972.
- [17] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen*, Bd. 4, Thieme, Stuttgart, **1994**.
- [18] J. L. Adcock, R. J. Lagow, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 7588.
- [19] H. Schachner, W. Sundermeyer, *J. Fluorine Chem.* **1981**, 18, 259.
- [20] N. V. Ignat'ev, M. Schmidt, U. Heider, A. Kucherina, P. Sartori, F. M. Helmy, *J. Fluorine Chem.* **2002**, 113, 201.
- [21] G. A. Argüello, H. Willner, F. E. Malanca, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 1195.
- [22] A. H. Nielsen, T. G. Burke, P. J. H. Woltz, E. A. Jones, *J. Chem. Phys.* **1952**, 20, 596.
- [23] J. Weidlein, *Schwingungsspektroskopie*, 2. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1988**.
- [24] 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**.
- [25] a) Kristallstrukturanalyse von K[(CF₃)₃BC(O)F]: C₄BF₁₀KO, KappaCCD-Diffraktometer (Bruker AXS), MoK α -Strahlung (λ = 0.71073 Å, Graphitmonochromator), Messtemperatur 100 K. Farblose Kristalle (0.11 × 0.04 × 0.04 mm³), erhalten aus Et₂O/CH₂Cl₂, orthorhombisch, Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62), *a* = 9.1895(3) Å, *b* = 10.2046(5) Å, *c* = 9.7013(3) Å, *V* = 909.74(6) Å³, *Z* = 4, $\rho_{\text{ber.}}$ = 2.219 Mg m⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha)$ = 0.726 mm⁻¹, *F*(000) = 584, 10992 gemessene Reflexe (3.65 < θ < 30.98°). Integration und empirische Absorptionskorrektur (DENZO scalepack),^[30] Strukturlösung mit Direkten Methoden und Kristallstrukturverfeinerung auf *F*² basierend mit 1519 unabhängigen Reflexen (1199 unabhängige Reflexe mit *I* > 2 σ (*I*)) und 88 Variablen (SHELXS-97).^[31] Alle Atome wurden anisotrop verfeinert. *R*₁ = 0.0514 (*I* > 2 σ (*I*)). b) CCDC-197603 (K[(CF₃)₃BC(O)F]) enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über 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).
- [26] J. H. M. Brake, R. A. J. Driessen, F. C. Mijlthoff, G. H. Renes, A. H. Lowrey, *J. Mol. Struct.* **1982**, 81, 277.
- [27] F. Trautner, S. Reinemann, R. Minkwitz, H. Oberhammer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4193.
- [28] J. H. Carpenter, *J. Mol. Struct.* **1974**, 50, 182.
- [29] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, 32, 751.
- [30] Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol.* **1997**, 276, 307.
- [31] G. M. Sheldrick, SHELXS-97 und SHELXL-97, Programmsystem zur Bestimmung und Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, **1997**.