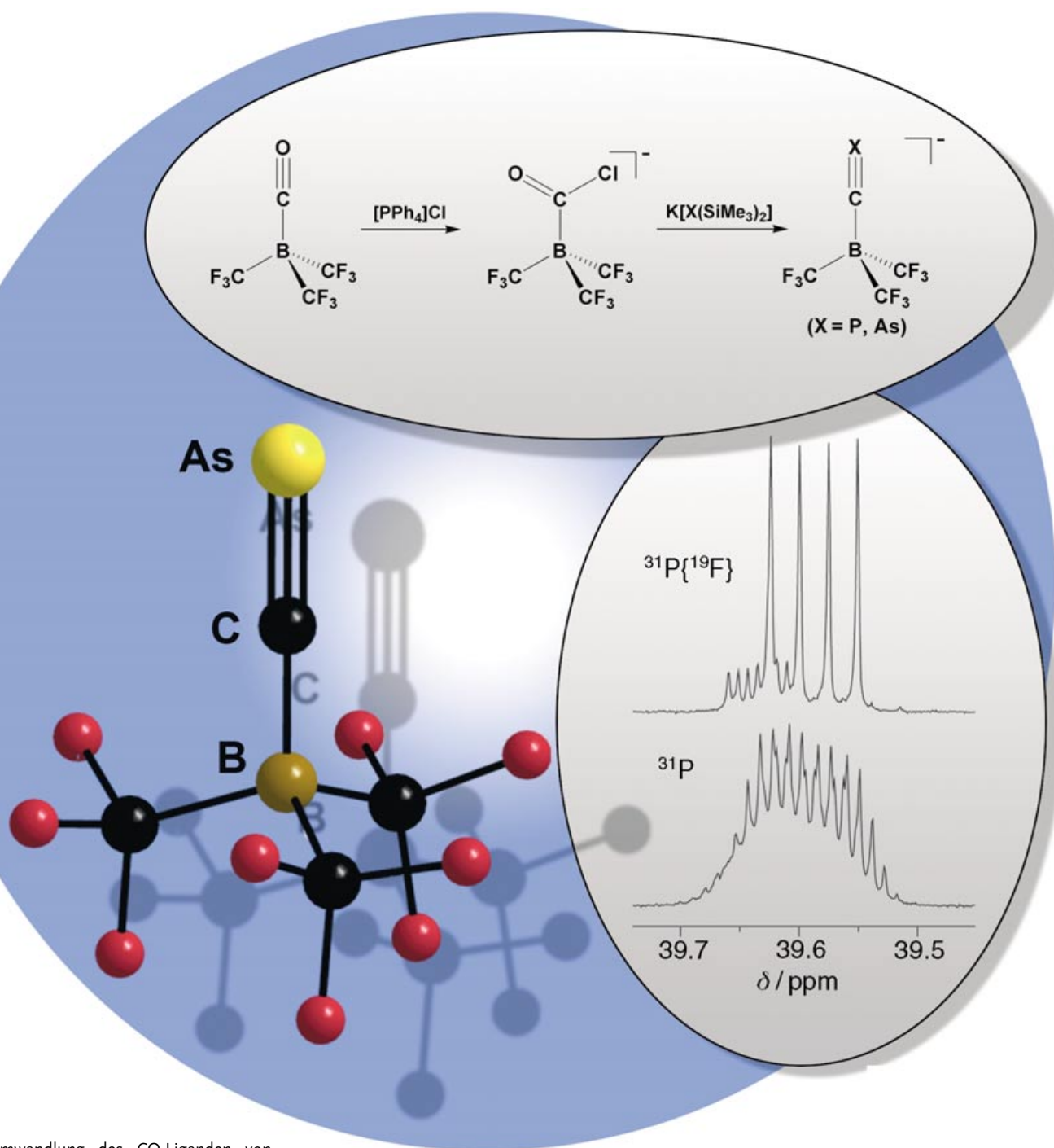


Zuschriften



Bei der Umwandlung des CO-Liganden von Carbonyltris(trifluormethyl)boran in einen Phospha- oder Arsaalkinliganden entstehen die ersten Borverbindungen mit diesen Liganden. $[(\text{CF}_3)_3\text{BCAs}]^-$ ist das erste Beispiel für ein anionisches Arsaalkin. Die Synthesen, spektroskopischen und strukturellen Eigenschaften dieser thermisch stabilen Produkte beschreiben H. Willner et al. auf den folgenden Seiten.

C=P- und C=As-Bindungen

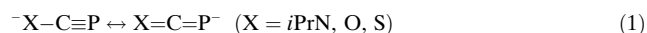
[(CF₃)₃BCP][−] und [(CF₃)₃BCAs][−] – thermisch stabile Phosphaethinyl- und Arsaethinyl-Komplexe**

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

Professor Gerd-Volker Röschenhtaler
zum 60. Geburtstag gewidmet

Nach der Entdeckung des ersten Phosphaalkins, HCP,^[1] im Jahr 1961 hat es weitere 20 Jahre gedauert, bis die Synthese eines bei Raumtemperatur stabilen Phosphaalkins, *t*BuCP,^[2] gelang. Seit diesen bahnbrechenden Arbeiten sind die Synthesen weiterer Phosphaalkine mehrfach zusammenfassend beschrieben worden.^[3–7] Die Stabilisierung der Phosphaethinyl-Gruppe wird in den meisten Fällen durch sterische Abschirmung mit raumerfüllenden Substituenten wie der *tert*-Butyl-Gruppe erreicht.^[2] Ansonsten polymerisieren die instabilen C-P-Dreifachbindungen,^[6] oder es entstehen durch übergangsmetallkatalysierte Tetramerisierungen Cuban-analoge Verbindungen.^[6,7]

Anionische Derivate wie OCP[−],^[8] SCP[−]^[9] und *i*PrNCP[−]^[10] sind entsprechend Gleichung (1) resonanzstabilisiert. Ihre relativ hohe Stabilität kann ferner durch die negative Ladung erklärt werden, da die Polymerisation zu hochgeladenen anionischen Produkten erschwert ist. Die Wechselwirkung von freien Elektronenpaaren am Heteroatom mit dem π -System der C-P-Dreifachbindung wird durch Ab-initio-Rechnungen,^[11] NMR-spektroskopische Untersuchungen^[10] und Strukturanalysen^[9] deutlich.

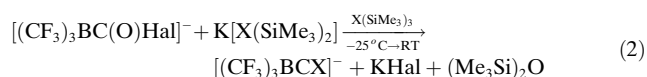


Erst 25 Jahre nach der Entdeckung von HCP wurde über das erste Arsaalkin, Mes*CA_s,^[12] berichtet (Mes* = 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl). Die thermische Stabilität dieser Verbindung ist hauptsächlich auf die sterisch anspruchsvolle Mes*-Gruppe zurückzuführen. Außerdem wirkt vermutlich auch die Wechselwirkung des Aryl- π -Systems mit der C-As-Drei-

fachbindung stabilisierend. Das einzige weitere bekannte Arsaalkin, CH₃CA_s,^[13] ist bei Raumtemperatur instabil. Die Stammverbindung HCAs wurde bisher nicht beschrieben, und auch *t*BuCA_s konnte nicht synthetisiert werden.^[14] Die geringe Anzahl bekannter Arsaalkine zeigt, dass diese Verbindungen deutlich weniger stabil sind als Phosphaalkine.

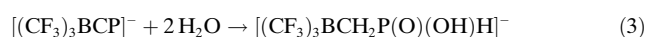
Die hier vorgestellten ersten Phospha- und Arsaethinyl-Komplexe [(CF₃)₃BCP][−] bzw. [(CF₃)₃BCAs][−] sind höhere Homologe des Cyanoborat-Anions [(CF₃)₃BCN][−].^[15] Im Unterschied zu den erwähnten anionischen Phosphaalkinen sind die Borate [(CF₃)₃BCX][−] (X = N, P, As), ebenso wie das verwandte Borcarbonyl (CF₃)₃BCO,^[16,17] nicht durch π -Rückbindung stabilisiert. Die Stabilisierung des CX[−]-Liganden ist also auf die sterische Abschirmung durch die (CF₃)₃B-Gruppe und auf die negative Ladung des Komplexes zurückzuführen. [(CF₃)₃BCAs][−] ist das zweite stabile Arsaalkin und das erste Beispiel eines anionischen Komplexes mit dem Arsaalkinyl-Liganden.

Die Synthese der neuen Borate gelingt durch die Umsetzung der Halogencarbonyl-Komplexe [(CF₃)₃BC(O)Hal][−] (Hal = Cl, Br)^[18] mit einem Gemisch aus K[X(SiMe₃)₂] und X(SiMe₃)₃ (X = N, P, As) in wasserfreiem THF oder Dimethoxyethan mit 91 % Ausbeute [Gl. (2)].



Diese Methode wurde bereits bei der Synthese von Mes*CA_s angewendet,^[12] und auch stabile Phosphaalkine wurden auf ähnlichem Wege hergestellt.^[2,7] Das Reagens K[X(SiMe₃)₂] entsteht in situ aus X(SiMe₃)₃ (X = P, As) und KO^{*t*}Bu. Während über die Bildung von K[P(SiMe₃)₂] unter Verwendung von KO^{*t*}Bu bereits berichtet wurde,^[19] ist die entsprechende Synthese von K[As(SiMe₃)₂] mit KO^{*t*}Bu als Base unseres Wissens noch nicht beschrieben worden. Bei dieser Reaktion ist es wichtig, einen Überschuss an X(SiMe₃)₃ einzusetzen, um intermediär gebildetes Me₃SiO[−] abzufangen, das ansonsten mit dem Halogencarbonylborat-Anion oder dem Produkt reagieren würde.

Beide CX[−]-Komplexe sind in wasserhaltiger [D₃]-Acetonitrillösung mehrere Tage stabil. Der Versuch, [PPh₄][(CF₃)₃BCP] mit K[BPh₄] in solchen Lösungen umzusalzen, misslang jedoch; als Produkt dieser Reaktion wurde K[(CF₃)₃BCH₂P(O)(OH)H] NMR-spektroskopisch nachgewiesen (Tabelle 1). Die Additionsweise der beiden Wassermoleküle an den CP[−]-Liganden [Gl. (3)] zeigt, dass das C-Atom eine negative und das P-Atom eine positive Ladung trägt.



Diese Ladungsverteilung entspricht den Ergebnissen von Ab-initio-Rechnungen für andere Phosphaalkine.^[11] Im homologen Cyanoborat-Ion [(CF₃)₃BCN][−] ist die Polarität umgekehrt. Nach der Aktivierung des Cyano-Liganden

[*] Dipl.-Chem. M. Finze, Dr. E. Bernhardt, Prof. Dr. H. Willner
Fachbereich C – Anorganische Chemie
Bergische Universität Wuppertal
Gaußstraße 20
47097 Wuppertal (Deutschland)
Fax: (+49) 202-439-3052
E-mail: willner@uni-wuppertal.de

Dr. C. W. Lehmann
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1
45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)

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

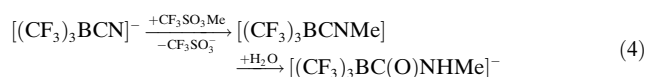
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Tabelle 1: NMR-spektroskopische Daten von $[(CF_3)_3BCX]^-$ ($X = N, P, As$) und einigen verwandten Verbindungen.^[a]

	$[(CF_3)_3BCN]^-$	$[(CF_3)_3BCP]^-$	$[(CF_3)_3BCAs]^-$	$(CF_3)_3BCO$	$[B(CF_3)_4]^-$	$[(CF_3)_3BCH_2P(O)(OH)H]^-$ ^[b]
$\delta(^{11}B)$	−22.3	−19.8	−17.3	−17.9	−18.9	−18.8
$\delta(^{13}C)$ (CF_3)	132.4	133.4	133.1	130.1	132.9	n.b. ^[c]
$\delta(^{13}C)$ (BCX)	127.5	202.3	233.9	188.9	—	n.b.
$\delta(BC^*X)$ ^[d]	−103.3	39.6	n.b.	342	—	45.4
$\delta(^{19}F)$	−62.1	−61.9	−61.8	−58.7	−61.6	−62.3
$^1J(^{13}C, C^*X)$	14.7	27.6	—	—	—	—
$^1J(^{11}B, ^{13}CF_3)$	76.2	73.5	73.6	73.1	73.4	n.b.
$^1J(^{11}B, ^{13}CX)$	64.0	59.5	57.7	66.6	—	—
$^1J(^{13}CF_3, C^{19}F_3)$	303.2	306.7	308.0	298.9	304.3	306.0
$^2J(^{11}B, C^{19}F_3)$	29.0	27.4	27.3	36 ± 2	25.9	26.0
$^2J(^{11}B, ^{31}P)$	—	3.0	—	—	—	n.b.
$^3J(^{13}CF_3, C^{19}F_3)$	3.6	3.5	3.4	n.b.	3.9	n.b.
$^3J(^{13}CX, C^{19}F_3)$	3.5	2.9	2.9	—	—	—
$^3J(^{13}CF_3, ^{31}P)$	—	8.4	—	—	—	n.b.
$^4J(^{12}C^{19}F_3, ^{13}C^{19}F_3)$	6.3	6.3	6.3	6.1	5.8	n.b.
$^4J(C^{19}F_3, ^{31}P)$	—	1.3	—	—	—	2.5
Lit.	[15]	[e]	[e]	[16]	[21]	[e]

[a] δ in ppm und 1J in Hz. [b] $\delta(^1H)$ (PH) = 7.1 ppm; $\delta(^1H)$ (CH₂) = 1.0 ppm; $^1J(^1H, ^{31}P)$ = 552.0 Hz; $^2J(C^1H_2, ^{11}B)$ = 5.6 Hz; $^2J(C^1H_2, ^{31}P)$ = 23.2 Hz; $^5J(C^{19}F_3, ^{31}P)$ = 1.1 Hz. [c] n.b. = nicht beobachtet. [d] $X = ^{15}N, ^{17}O, ^{31}P$. [e] Diese Arbeit.

durch Methylierung wird bei der Hydrolyse entsprechend $[(CF_3)_3BC(O)NHMe]^-$ erhalten [Gl. (4)].^[15]



$[PPh_4][(CF_3)_3BCP]$ und $[PPh_4][(CF_3)_3BCAs]$ sind farblose Feststoffe, die bei 125 °C schmelzen. $[PPh_4][(CF_3)_3BCP]$ zersetzt sich laut DSC erst bei einer überraschend hohen Temperatur von 290 °C. Wie erwartet, weist $[PPh_4][(CF_3)_3BCAs]$ eine geringere Stabilität auf (Zersetzung bei 173 °C).

$[(CF_3)_3BCP]^-$ und $[(CF_3)_3BCAs]^-$ wurden ^{11}B -, ^{19}F - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch, $[(CF_3)_3BCP]^-$ zusätzlich ^{31}P -NMR-spektroskopisch charakterisiert (Tabelle 1). Die ^{11}B - und ^{19}F -NMR-Verschiebungen und die Kopplungskonstanten der beiden Anionen sind ähnlich und liegen im Bereich anderer Tris(trifluormethyl)bor-Derivate.^[16,20,21] Die ^{11}B - und ^{19}F -NMR-Signale des Phosphaethinylborat-Ions sind zusätzlich durch Kopplung mit dem ^{31}P -Kern in Dubletts aufgespalten.

Die ^{13}C -NMR-Spektren von $[(CF_3)_3BCP]^-$ und $[(CF_3)_3BCAs]^-$ sind in Abbildung 1 und 2 dargestellt. In beiden Spektren werden zwei Signale im Intensitätsverhältnis 1:3 den CX -Liganden und den CF_3 -Gruppen zugeordnet. Die Lage und das Kopplungsmuster des ^{13}C -NMR-Signals der CF_3 -Gruppen in $[(CF_3)_3BCP]^-$ (δ = 133.4 ppm) und in $[(CF_3)_3BCAs]^-$ (δ = 133.1 ppm) entsprechen den Vergleichswerten für ähnliche Verbindungen.^[16,20,21] Das ^{13}C -NMR-Signal des CP -Liganden (δ = 202.3 ppm) erscheint bei etwas niedrigerer Frequenz als das des CAs -Liganden (δ = 233.9 ppm); dieser Trend ist in Übereinstimmung mit den Daten von CH_3CP ^[22] und CH_3CAs .^[13] Beide ^{13}C -Signale sind durch die Kopplung mit ^{11}B in Quartetts und durch die Kopplung mit ^{19}F in Dezetts aufgespalten. Zusätzlich zeigen die beiden ^{13}C -NMR-Signale von $[(CF_3)_3BCP]^-$ eine Kopplung mit dem ^{31}P -Kern. Die Ausschnitte aus dem $^{13}C\{^{19}F\}$ -NMR-Spektrum von $[(CF_3)_3BCP]^-$ in Abbildung 1 verdeutlichen dieses Kopplungsmuster.

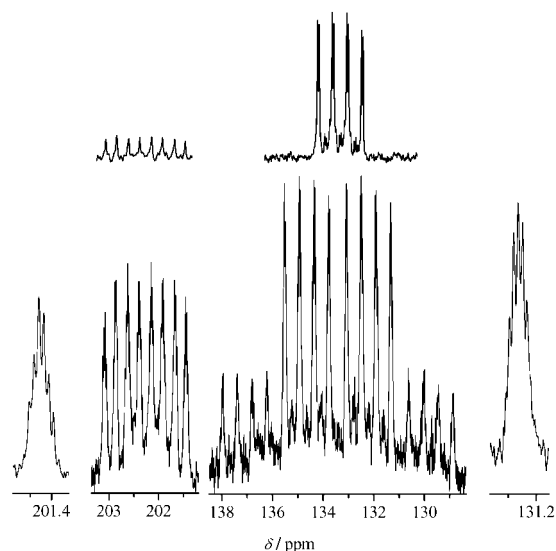


Abbildung 1. $^{13}C\{^{19}F\}$ -NMR-Spektrum (oben) und ^{13}C -NMR-Spektrum (unten) von $[(CF_3)_3BCP]^-$ in CD_3CN -Lösung. Links und rechts sind vergrößerte Ausschnitte abgebildet.

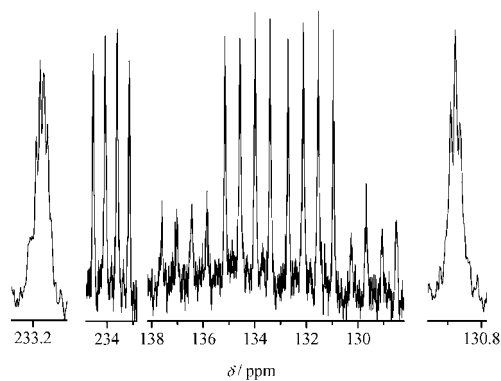


Abbildung 2. ^{13}C -NMR-Spektrum von $[(CF_3)_3BCAs]^-$ in CD_3CN -Lösung. Links und rechts sind vergrößerte Ausschnitte abgebildet.

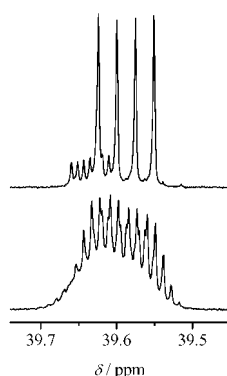


Abbildung 3. $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum (oben) und ^{31}P -NMR-Spektrum (unten) von $[(\text{CF}_3)_3\text{BCP}]^-$ in CD_3CN -Lösung.

In Abbildung 3 sind das ^{31}P - und das $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum von $[(\text{CF}_3)_3\text{BCP}]^-$ wiedergegeben. Die Lage des ^{31}P -Signals bei 39.6 ppm ist nicht charakteristisch, weil CP-Gruppen chemische Verschiebungen im Bereich von $\delta = -384$ bis 96 ppm zeigen.^[3–7] Eine eindeutige Zuordnung kann jedoch aufgrund der Kopplungen getroffen werden: Das Signal ist durch die Wechselwirkung mit dem ^{11}B -Kern in ein Quartett und durch die Kopplung mit den neun äquivalenten ^{19}F -Kernen in ein Dezett aufgespalten. Im $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum sind auch die ^{10}B -Satelliten zu erkennen.

Die Raman-Spektren von $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{BCP}]$ und $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{BCAs}]$ werden von den Banden der Kationen dominiert. Es ist aber möglich, die starken Banden der Streck-schwingungen des CP^{-1} - (1468 cm^{-1}) bzw. des CAs^{-1} -Ligan-den (1325 cm^{-1}) zuzuordnen. Im Vergleich zu den CP-Streck-schwingungen in Phosphaalkinen ist $\nu(\text{CP})$ in den (negativ geladenen) Boraten um ca. 100 cm^{-1} zu niedrigeren Wellen-zahlen verschoben (Tabelle 2).^[4] Für Arsaalkine liegen bisher keine schwingungsspektroskopischen Daten zum Vergleich mit $\nu(\text{CAs})$ in $[(\text{CF}_3)_3\text{BCAs}]^-$ vor.

Tabelle 2: Charakteristische spektroskopische Daten von $[(\text{CF}_3)_3\text{BCX}]^-$ ($\text{X} = \text{P}, \text{As}$) und einigen verwandten Verbindungen.

Verbindung	$\tilde{\nu}(\text{CX})$ [cm^{-1}]	$\delta(^{13}\text{CX})$ [ppm]	$\delta(^{31}\text{P})$ [ppm]	$^1J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P})$ [Hz]	$d(\text{Y}-\text{C})$ [Å]	$d(\text{C}-\text{X})$ [Å]	Lit.
$[(\text{CF}_3)_3\text{BCP}]^-$	1468	202.3	39.6	27.6	[a]	1.563(10)	[b]
$[(\text{CF}_3)_3\text{BCAs}]^-$	1325	233.9	–	–	1.597(14)	1.675(12)	[b]
CH_3CP	1559	170.8	–61	49.0	1.465	1.5438(4)	[22–24]
$t\text{BuCP}$	1533	184.8	–69.2	38.5	1.473(1)	1.548(1)	[2, 27]
$\text{OCP}^{-[\text{d}]}$	1763	166.5	–382.8	41.4	1.198(4)	1.555(3)	[8, 11, 25]
CH_3CAs	n.b. ^[d]	196.4	–	–	1.463(1)	1.661(1)	[13]
$\text{Mes}^*\text{CAs}^{[\text{e}]}$	n.b.	191.9	–	–	1.441(9)	1.657(7)	[12, 26]

[a] Bestimmung zu ungenau. [b] Diese Arbeit. [c] Werte für $\text{Li}^+\text{OCP} \cdot 2\text{DME}$. [d] n.b. = nicht beobachtet. [e] $\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-Tri-}t\text{-tert-butylphenyl}$.

Als weiterer Beweis für die neuen Phospha- und Arsaethinylborat-Ionen lassen sich die Kristallstrukturen der Tetraphenylphosphonium-Salze heranziehen (Abbildung 4).^[28] $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{BCP}]$ und $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{BCAs}]$ können in der orthorhombischen Raumgruppe Ama2 beschrieben werden. Die Anionen liegen auf kristallographischen Spiegelebenen und erscheinen fehlgeordnet, die Phosphoratome der Kationen sind auf den zweizähligen Achsen angeordnet. Im Kristall befinden sich die Anionen zwischen Schichten aus gestapelten Kationen (siehe Abbildung S1 und S2 in den Hintergrundinformationen). Die Fehlordnung der Anionen lässt sich durch parallele a, b -Schichten beschreiben, in denen alle BCAs-Einheiten in die gleiche Richtung zeigen. Über die zweizählige Symmetrieachse werden antiparallele Schichten erzeugt. Dies führt zu überlagerten $(\text{CF}_3)_3\text{B}$ -Grup-

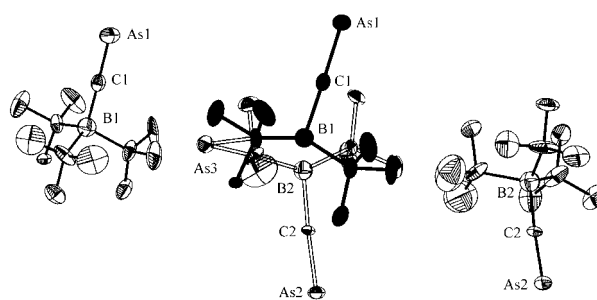


Abbildung 4. Die $[(\text{CF}_3)_3\text{BCAs}]^-$ -Ionen in $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{BCAs}]$ (Schwingungsellipsoide für 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungsparameter: $d(\text{C}-\text{As}) = 1.675(12)\text{ Å}$, $d(\text{B}-\text{C}) = 1.597(14)\text{ Å}$; $\angle(\text{B}-\text{C}-\text{As}) = 177.5(9)^\circ$.

pen, nichtplausiblen As-As-Kontakten und unsicheren Werten für die B-C- und C-As-Bindungslängen (Tabelle 2). Die Bindungsparameter der fehlgeordneten Anionen sind sehr ähnlich. Die C-As-Bindungslänge von $1.675(12)\text{ Å}$ entspricht den Werten für Mes^*CAs ($1.657(7)\text{ Å}$)^[26] und CH_3CAs ($1.661(1)\text{ Å}$).^[13]

Die Struktur von $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{BCP}]$ wurde analog verfeinert, ihre Qualität ist allerdings schlechter.^[29] Da die BCP-Einheit relativ wenig beeinträchtigt ist, kann man für die C-P-Bindungslänge einen ungefähren Wert von $1.563(10)\text{ Å}$ angeben. Kristalle der Kaliumsalze erwiesen sich als röntgenamorph, sodass auch mit diesen keine besseren Strukturdaten erhalten werden konnten.

Die beschriebenen Tetraphenylphosphonium-Salze der neuen Borat-Ionen $[(\text{CF}_3)_3\text{BCP}]^-$ und $[(\text{CF}_3)_3\text{BCAs}]^-$ sind unerwartet stabile CP- und CAs-Verbindungen, die spektroskopisch und strukturell charakterisiert werden konnten. Die Verwendung von $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}^{[\text{16}]}$ und Derivaten wie $[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{Hal}]^-$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$) als Ausgangsmaterialien bestätigt aufs Neue das Potenzial dieser Verbindungen für die Synthese.^[18] Eine umfangreichere Diskussion der Synthesen und spektroskopischen Eigenschaften von $[(\text{CF}_3)_3\text{BCP}]^-$ und $[(\text{CF}_3)_3\text{BCAs}]^-$, quantenchemische Rechnungen zu diesen Anionen sowie Versuche zur Ermittlung besserer Strukturdaten (auch durch Einsatz anderer Kationen) sind in Vorbereitung.

Eingegangen am 16. Februar 2004 [Z54034]

Online veröffentlicht am 14. Juli 2004

Stichwörter: Arsen · Bor · Mehrfachbindungen · NMR-Spektroskopie · Phosphor · Strukturaufklärung

- [1] T. E. Gier, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1769.
- [2] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* **1981**, 36, 16.
- [3] M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1541; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 1484.
- [4] A. C. Gaumont, J. M. Denis, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1413.
- [5] J. F. Nixon, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 145.
- [6] M. Regitz, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 191.
- [7] F. Mathey, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1616; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1578.
- [8] G. Becker, W. Schwarz, N. Seidler, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 612, 72.

- [9] G. Becker, K. Hübler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 405.
- [10] G. Heckmann, G. Becker, S. Horner, H. Richard, H. Kraft, P. Dvortsak, *Z. Naturforsch. B* **2001**, 56, 146.
- [11] K. Hübler, P. Schwerdtfeger, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 157.
- [12] G. Märkl, H. Seipka, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 264.
- [13] J.-C. Guillemin, L. Lassalle, P. Dréan, G. Wlodarczak, J. Demaison, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8930.
- [14] P. B. Hitchcock, J. A. Johnson, J. F. Nixon, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 86; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 103.
- [15] M. Finze, E. Bernhardt, C. W. Lehmann, H. Willner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [16] M. Finze, E. Bernhardt, A. Terheiden, M. Berkei, H. Willner, D. Christen, H. Oberhammer, F. Aubke, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 15385.
- [17] A. Terheiden, E. Bernhardt, H. Willner, F. Aubke, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 823; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 799.
- [18] M. Finze, E. Bernhardt, C. W. Lehmann, H. Willner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [19] F. Uhlig, R. Hummeltenberg, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 452, C9.
- [20] M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, C. W. Lehmann, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1082; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1052.
- [21] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, G. Pawelke, H. Bürger, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 4696.
- [22] J.-C. Guillemin, T. Janati, T. Guenot, P. Savignac, J. M. Denis, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 191; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 196.
- [23] K. Ohno, H. Matsuura, D. McNaughton, H. W. Kroto, *J. Mol. Spectrosc.* **1985**, 111, 415.
- [24] H. W. Kroto, J. F. Nixon, N. P. C. Simmons, *J. Mol. Spectrosc.* **1979**, 77, 270.
- [25] G. Heckmann, G. Becker, H. Kraft, *Magn. Reson. Chem.* **1999**, 37, 667.
- [26] P. B. Hitchcock, C. Jones, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2061.
- [27] M. Y. Antipin, A. N. Chernega, K. A. Lysenko, Y. T. Struchkov, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 505.
- [28] Kristallstrukturanalyse von $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{BCAs}]$: $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{AsBF}_9\text{P}$, Kappa-CCD-Diffraktometer (Bruker AXS); MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Graphitmonochromator); Messtemperatur 100 K. Farblose Kristalle ($0.07 \times 0.06 \times 0.30 \text{ mm}^3$), erhalten aus CH_2Cl_2 /Pentan, orthorhombisch, Raumgruppe *Ama2* (Nr. 40), $a = 22.0967(5)$, $b = 16.7199(3)$, $c = 7.3510(1) \text{ \AA}$, $V = 2715.86(9) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.575 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 1.390 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1288$, 16036 gemessene Reflexe ($3.03 < \theta < 33.20^\circ$) Integration und empirische Absorptionskorrektur (DENZO scalepack),^[32] Strukturlösung mit Direkten Methoden und Kristallstrukturverfeinerung auf F^2 basierend mit 5022 unabhängigen Reflexen (4075 unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$), 261 Variablen und 201 Restraints (SHELXS-97).^[30,31] Alle Atome wurden anisotrop verfeinert. $R_1 = 0.0970$ ($I > 2\sigma(I)$). CCDC-230926 ($[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{BCAs}]$) 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).
- [29] Kristallstrukturanalyse von $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{BCP}]$: $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{BF}_9\text{P}_2$, KappaCCD-Diffraktometer (Bruker AXS); MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Graphitmonochromator); Messtemperatur 100 K. Farblose Kristalle ($0.08 \times 0.03 \times 0.02 \text{ mm}^3$), erhalten aus CH_2Cl_2 /Pentan, orthorhombisch, Raumgruppe *Ama2* (Nr. 40), $a = 22.1201(5)$, $b = 16.7427(3)$, $c = 7.3933(2) \text{ \AA}$, $V = 2738.12(11) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.495 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0.242 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1248$, 14814 gemessene Reflexe ($10.29 < \theta < 27.72^\circ$) Strukturlösung mit Direkten Methoden und Kristallstrukturverfeinerung auf F^2 basierend mit 3076 unabhängigen Reflexen (2679 unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$), 199 Variablen und 109 Restraints (SHELXS-97).^[30,31] Nur die Phosphor-Atome und die Kohlenstoffatome des Kations wurden anisotrop verfeinert. $R_1 = 0.114$ ($I > 2\sigma(I)$).
- [30] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, **1997**.
- [31] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **1997**.
- [32] Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol.* **1997**, 276, 307.