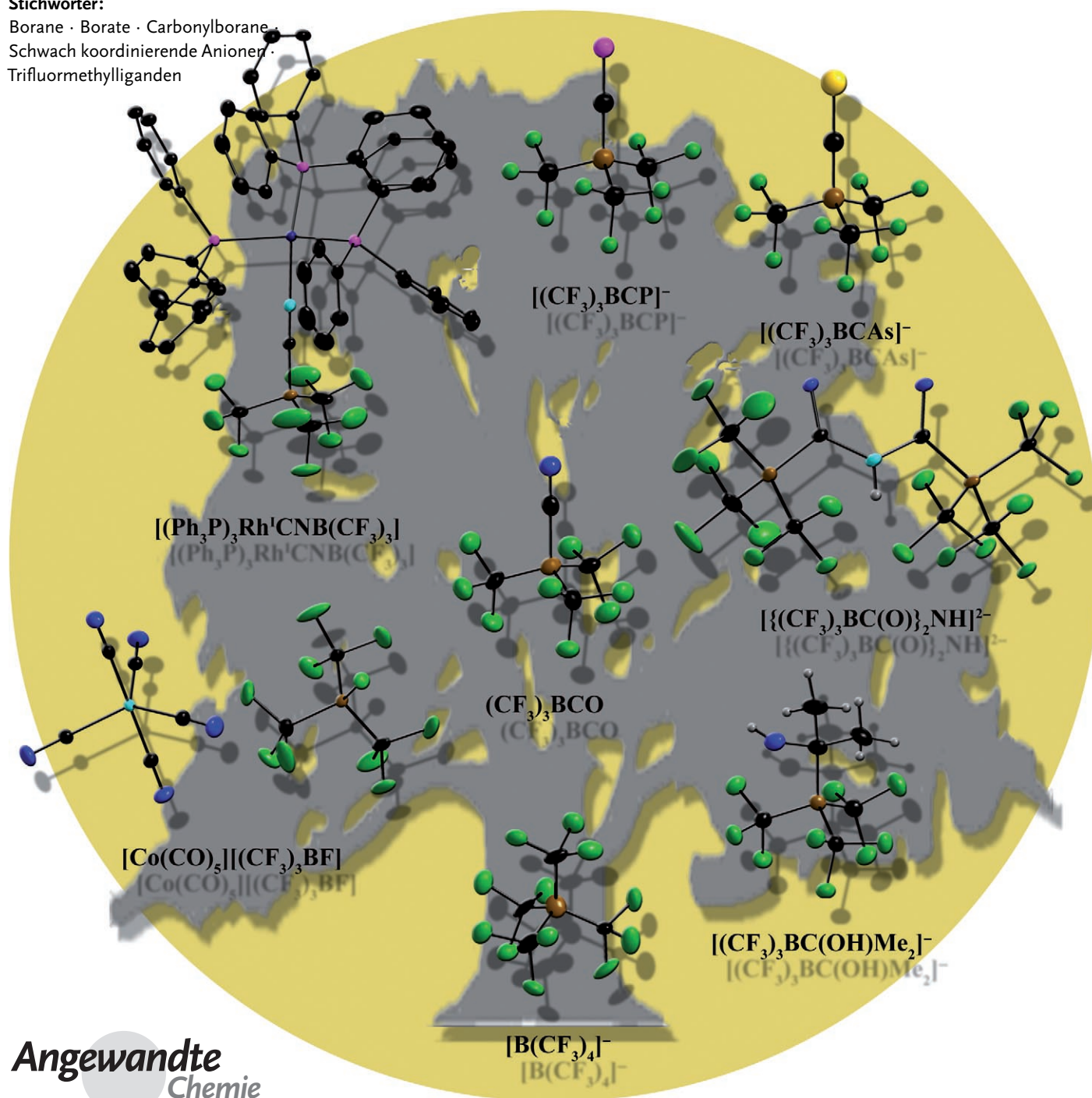


Trifluormethylborane und -borate – neue Synthesestrategien und Anwendungen

Maik Finze,* Eduard Bernhardt und Helge Willner

Stichwörter:

Borane · Borate · Carbonylborane ·
Schwach koordinierende Anionen ·
Trifluormethyliganden



Mit der Synthese des $[B(CF_3)_4]^-$ -Anions setzte eine neue Entwicklung im Bereich der Trifluormethylborchemie ein. Während die bisher beschriebenen $(CF_3)_nB$ -Derivate ($n=1-3$) ausschließlich durch die Übertragung von CF_3 -Gruppen hergestellt wurden, gelang die Synthese des $[B(CF_3)_4]^-$ -Anions durch die Fluorierung des $[B(CN)_4]^-$ -Anions mit ClF oder ClF_3 in wasserfreier HF . Aufgrund seiner thermischen und chemischen Stabilität ist das $[B(CF_3)_4]^-$ -Anion ein attraktives schwach koordinierendes Anion. In konzentrierter Schwefelsäure wird jedoch eine der vier CF_3 -Gruppen zu einem CO -Liganden solvolysiert und das neutrale Carbonylboran $(CF_3)_3BC\equiv O$ erhalten. Es zeigte sich, dass diese Verbindung ein vielseitiger Synthesebaustein ist, und zahlreiche Reaktionen wurden inzwischen untersucht. Nucleophile addieren bevorzugt an das C -Atom des CO -Liganden. Beispiele neuer Derivate sind die Anionen $[(CF_3)_3BC\equiv Pnic]^-$ ($Pnic = N, P, As$). Es ist aber auch ein Ligandenaustausch unter Abgabe von CO beispielsweise zu $(CF_3)_3BN\equiv CH$ möglich. Schließlich ist $(CF_3)_3BC\equiv O$ eine Komponente der konjugierten Brønsted-Lewis-Supersäure $HF/(CF_3)_3BCO$.

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	9341
2. Die Synthese von CF_3 -B-Verbindungen	9342
3. Tetrakis(trifluormethyl)borate – Synthesen und Anwendungen	9343
4. Reaktionen von Trifluormethylsubstituenten an Bor mit Lewis- und Brønsted-Säuren	9344
5. $HF/(CF_3)_3BCO$ – eine konjugierte Brønsted-Lewis-Supersäure	9346
6. Das Carbonyltris(trifluormethyl)boran – ein Syntheseäquivalent für die instabile freie Lewis-Säure $(CF_3)_3B$	9346
7. Zusammenfassung und Ausblick	9355

1. Einleitung

Schwach koordinierende Anionen spielen bei elektrochemischen, katalytischen, photochemischen und Syntheseprozessen sowie bei der Stabilisierung hochreaktiver Kationen eine wichtige Rolle.^[1-5] Mit den steigenden Anforderungen an die chemische, thermische und elektrochemische Stabilität der Anionen wurden immer besser an die speziellen Anforderungen angepasste schwach koordinierende Anionen entwickelt. Die größte Gruppe der neueren schwach koordinierenden Anionen, die seit dem Beginn der 1990er Jahre entwickelt wurden, trägt perfluorierte Alkyl- oder Arylsubstituenten.^[4,5] Perfluorierte Tetraarylborate sind eine weit entwickelte und gut untersuchte Klasse schwach koordinierender Anionen, die für die Stabilisierung von hochreaktiven Kationen wie $[Cp^R_2ZrMe]^+ [4]$ oder $R_3Si^+ [6]$ geeignet sind. Eine entscheidende Schwachstelle dieser Anionen ist jedoch ihre Empfindlichkeit gegen Elektrophile, die am *ipso*-C-Atom der Arylgruppen angreifen können. Ein möglicher Ausweg ist der Ersatz der Perfluorarylgruppen durch Perfluoralkylgruppen, d. h. die Synthese von Tetrakis(perfluoralkyl)boraten.

Die einfachste derartige Verbindung ist das Tetrakis(trifluormethyl)borat-Anion $[B(CF_3)_4]^-$, das bis zum Beginn unserer Arbeiten unbekannt war. Im Gegensatz dazu wurde eine große Zahl an Trifluormethylborverbindungen mit einer, zwei und drei CF_3 -Gruppen 1996^[7] und 2001^[8] zusammenfassend beschrieben. Da mit den bekannten Methoden zur Synthese von $B-CF_3$ -Verbindungen, bei denen es sich ausnahmslos um Trifluormethylübertragungen handelt, das $[B(CF_3)_4]^-$ -Anion nicht zugänglich ist und es keine geeigneten Vorläuferverbindungen für eine direkte Fluorierung gibt, mussten neue Synthesewege gefunden werden.

Einen eleganten Zugang zum $[B(CF_3)_4]^-$ -Anion eröffnete die Fluorierung des Tetracyanoboratanions,^[9] das für diesen

Zweck erstmals hergestellt wurde.^[10] In nachfolgenden Arbeiten wurden die Synthesen von $[B(CN)_4]^- [11,12]$ und $[B(CF_3)_4]^- [13]$ optimiert. Eine Reihe reaktiver Kationen konnte mit dem $[B(CF_3)_4]^-$ -Anion stabilisiert werden, z. B. $Ag^+ [9]$, $[Ag(CO)_n]^+ (n=1-4) [9]$, $NO^+ [14]$, $Ph_3C^+ [15]$, $[H(Et_2O)_2]^+ [15]$, $[Co(CO)_5]^+ [16,17]$, $[Co(CO)_2(NO)_2]^+ [17]$ und $[Ru(CO)_5NO]^+ [18]$. Das Li-Salz ist ein ideales Leitsalz für Lithiumionenbatterien,^[19] und eine Reihe ionischer Flüssigkeiten wurde mit dem $[B(CF_3)_4]^-$ -Anion hergestellt.^[20]

Mit konzentrierter Schwefelsäure reagierte das $[B(CF_3)_4]^-$ -Anion zum bis dahin unbekannten Carbonyltris(trifluormethyl)boran, $(CF_3)_3BCO [21,22]$ dem einzigen einkernigen Carbonylboran neben der Stammverbindung H_3BCO , das bislang in Substanz hergestellt wurde. Eine Reihe von Carbonylboranen mit B-B-Bindungen ist dagegen bekannt.^[22-26]

Im Folgenden werden für die Salze des $[B(CF_3)_4]^-$ -Anions sowie für die Carbonylverbindung $(CF_3)_3BCO$ die Synthesen und Reaktionen zusammenfassend beschrieben. $(CF_3)_3BCO$ konnte als Synthesebaustein für weitere Borane und Borate etabliert werden, die die instabile und nicht frei zugängliche Lewis-Säure $(CF_3)_3B$ enthalten, und herausragende neue komplexe Anionen sind die ersten Phosphaethinyl- und

[*] Dr. M. Finze

Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie II
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf
Universitätsstraße 1, 40225 Düsseldorf (Deutschland)
Fax: (+49) 211-81-13144
E-Mail: maik.finze@uni-duesseldorf.de

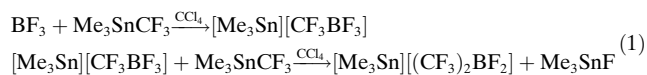
Dr. E. Bernhardt, Prof. Dr. H. Willner
Fachbereich C – Anorganische Chemie
Bergische Universität Wuppertal
Gaußstraße 20, 42097 Wuppertal (Deutschland)

Arsaethinylboratanionen $[(CF_3)_3BCP]^-$ bzw. $[(CF_3)_3BCAs]^-$.^[27] Außerdem bilden wasserfreie HF und $(CF_3)_3BCO$ eine konjugierte Brønsted-Lewis-Supersäure mit dem schwach koordinierenden Anion $[(CF_3)_3BF]^-$.^[16,28]

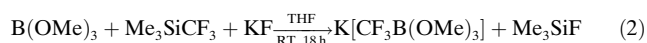
Neue Aspekte der CF_3^- -Übertragung auf Bor sowie parallele Entwicklungen in der Trifluormethylborchemie von Carboranen und Carboraten werden ebenfalls erörtert.

2. Die Synthese von CF_3 -B-Verbindungen

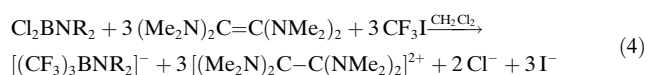
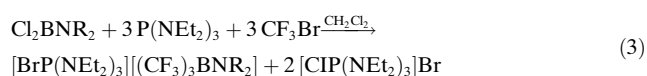
Das erste Verfahren zur Synthese von CF_3 -B-Verbindungen bestand in der Übertragung von CF_3 -Gruppen von Me_3SnCF_3 auf BF_3 , bei der ein Gemisch der Boratanionen $[CF_3BF_3]^-$ und $[(CF_3)_2BF_2]^-$ erhalten wird, deren Verhältnis durch Variation der Reaktionsbedingungen gesteuert werden kann [Gl. (1)].^[7,8,29,30] Kürzlich konnte gezeigt werden, dass



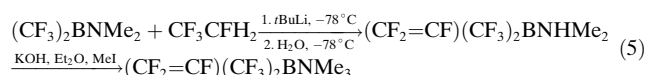
auch mit Trimethyl(trifluormethyl)silan auf Trimethoxyboran eine CF_3 -Gruppe übertragen werden kann [Gl. (2)].^[31]



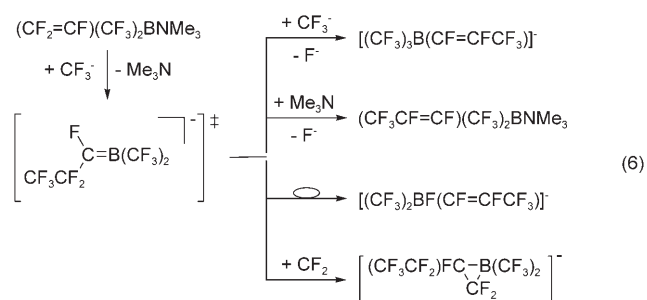
Die Synthese von Borderivaten mit mehr als zwei CF_3 -Gruppen gelingt nicht durch Trifluormethylübertragung, wenn die Lewis-Acidität der Zwischenstufe $(CF_3)_2BR$ zu groß ist. Ausgehend von Aminoborane R_2NBHal_2 (R = Alkyl, Hal = Cl, Br), in denen die Lewis-Acidität des B-Atoms durch den Stickstoffsubstituenten herabgesetzt ist, dagegen gelingt die Einführung von bis zu drei Trifluormethylgruppen an Bor durch CF_3 -Übertragung.^[7,8] Der CF_3 -Transfer erfolgt mit dem Ruppert.^[32] [Gl. (3)] und dem Pawelke-Reagens^[33] [Gl. (4)].



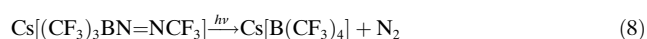
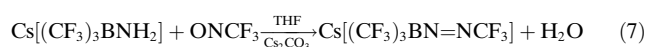
Die Synthese von $[Me_3NH][(CF_3)_3B(CF=CFCF_3)]$ aus $[(CF_3)_2SiMe_3]^-$ und $(CF_2=CF)(CF_3)_2BNMe_3$, das durch die Reaktion von $(CF_3)_2BNMe_2$ mit $CF_3CFH_2/tBuLi$ und anschließende Methylierung zugänglich ist [Gl. (5)],^[8,34] ist ein



weiteres Beispiel für eine CF_3 -Übertragung auf ein Donorstabilisiertes Bis(trifluormethyl)intermediat, $[C_2F_5FC= B(CF_3)_2]^-$ [Gl. (6)].^[35] Bei der Reaktion wird eine Reihe von Nebenprodukten (60%) gebildet, weil die Intermediate $(CF_3)_2B(CF=CF_2)$ und $[C_2F_5FC= B(CF_3)_2]^-$ instabiler sind als $(CF_3)_2BNMe_2$ [Gl. (6)].^[34,35]



Mit den bisher vorgestellten Methoden ist die Synthese des Tetrakis(trifluormethyl)borat-Anions $[B(CF_3)_4]^-$ nicht möglich.^[7,8] Ein mehrstufiger Ersatz des NH_2 -Liganden in $[(CF_3)_3BNH_2]^-$, das aus $[(CF_3)_3BNR_2]^-$ zugänglich ist,^[7,8,36] liefert entsprechend den Gleichungen (7) und (8) das



Helge Willner, geboren 1947 in Hamm, studierte Chemie an der Universität Münster und promovierte 1974 bei H. J. Becher. Als Postdoc bei A. Haas an der Universität Bochum begann er mit fluorchemischen Arbeiten unter Anwendung der Matrixisolationstechnik. Nach einem Aufenthalt bei L. Andrews, Charlottesville (USA) folgte 1981 die Habilitation und 1982 ein Ruf an die Universität Hannover. Während eines Forschungsfreisemesters bei F. Aubke, Vancouver (Kanada) 1989 beschäftigte er sich mit neuen Supersäuren, und es folgte die Entdeckung von homoleptischen Carbonylmetallkationen. Nach seinem Ruf an die Universität Duisburg 1998 und an die Universität Wuppertal 2003 intensivierte er seine Arbeiten über kleine reaktive Moleküle/Radikale, schwach koordinierende Anionen und die Koordinationschemie in supersauren Medien.



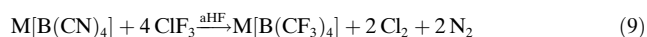
Maik Finze, geboren 1975 in Nienburg, studierte Chemie an der Universität Hannover und fertigte seine Diplomarbeit (2002) und Dissertation (2004) unter Anleitung von H. Willner in Duisburg und Wuppertal an. Während eines Forschungsaufenthalts bei R. M. Waymouth an der Stanford University 1999/2000 beschäftigte er sich mit Zirkonocenkomplexen. Seit Dezember 2004 ist er an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf im Arbeitskreis von W. Frank tätig und arbeitet auf dem Gebiet substituierter Carborate und Carborane als funktionelle Bausteine an seiner Habilitation.



Eduard Bernhardt, geboren 1965 in Karaganda (UdSSR), studierte von 1982 bis 1990 Chemie am Institut für Feinchemische Technologie in Moskau. Er promovierte 1993 an der Russischen Akademie der Wissenschaften in Moskau. Von 1996 bis 1997 war er Postdoc im Arbeitskreis von W. Preetz in Kiel. Seit 1998 arbeitet er im Arbeitskreis von H. Willner an kationischen Carbonylkomplexen und schwach koordinierenden Boratanionen.

$[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ -Anion, allerdings im Gemisch mit weiteren Boratanionen. Nach der Aufarbeitung wird ein Salzgemisch mit den beiden Anionen $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ und $[(\text{CF}_3)_3\text{BF}]^-$ im Verhältnis 1:1 erhalten, dessen Trennung schwierig ist.^[9]

Eine Alternative zur CF_3 -Übertragung ist die Umwandlung eines Liganden am Bor in eine Trifluormethylgruppe. Ein idealer Kandidat für diese Syntheseroute ist das thermisch und chemisch stabile Tetracyanoboratanion $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$,^[10] das sich ab 300 °C aus $\text{KBF}_4/\text{KCN}/\text{LiCl}$ leicht bildet.^[12,20] In wasserfreier HF reagiert es mit ClF oder ClF_3 zum $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ -Anion in einer Ausbeute von ca. 60 % und mit einer Reinheit von 95 % [Gl. (9); aHF: wasserfreie



HF].^[9,19] Salze des $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ -Anions wurden umfassend spektroskopisch und strukturell charakterisiert sowie ihre thermischen und elektrochemischen Eigenschaften studiert. Abbildung 1 zeigt ein Modell des $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ -Anions im Festkörper. Insbesondere in der raumerfüllenden Darstellung wird die Abschirmung des B-Atoms und der C-Atome deutlich, die einen großen Beitrag zur Stabilisierung des Anions leistet.

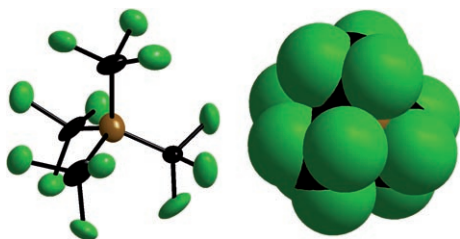


Abbildung 1. Modell des $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ -Anions in Kugel/Stab- (links) und raumerfüllender Darstellung (rechts) in $\text{K}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$.^[37]

Statt der Fluorierung des $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anions wäre auch die des leicht zugänglichen Tetramethylboratanions $[\text{BMe}_4]^-$ denkbar – idealerweise durch Elektrofluorierung. Wegen der Säureempfindlichkeit von $[\text{BMe}_4]^-$ ist dies jedoch nicht möglich.^[38] Dagegen gelingt die Umwandlung von B-Me-Gruppen in B- CF_3 -Gruppen bei einigen deutlich stabileren Borclustern: Beispiele sind die Synthesen der $[\text{CB}_{11}(\text{CF}_3)_{12}]^-$ - [Gl. (10), Abbildung 2],^[39,40] $[1\text{-H-2,3,4,5,6-F}_5\text{-CB}_{11}(\text{CF}_3)_6]^-$ -

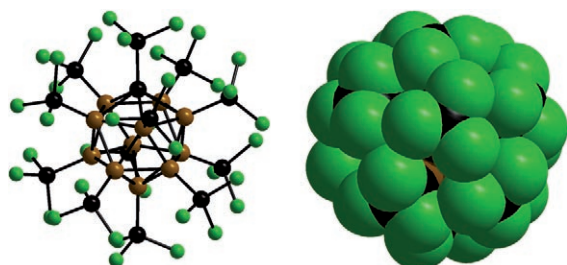
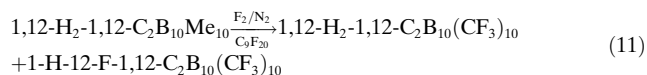
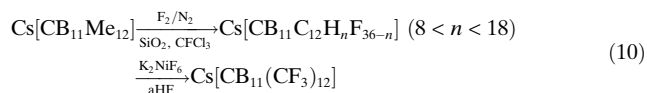


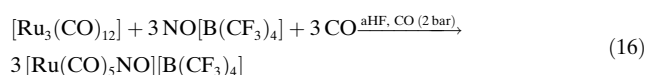
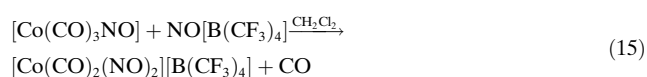
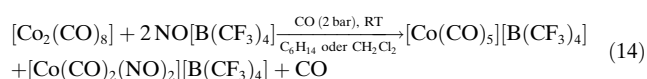
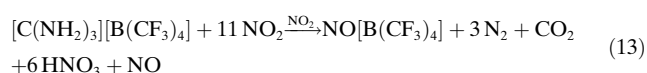
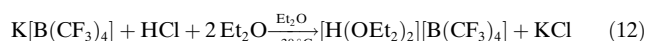
Abbildung 2. Berechnetes Modell des $[\text{CB}_{11}(\text{CF}_3)_{12}]^-$ -Anions in Kugel/Stab- (links) und in raumerfüllender Darstellung (rechts) (B3LYP/6-31G*).

und $[1\text{-H-CB}_{11}(\text{CF}_3)_{11}]^-$ -Anionen^[41] sowie von $1,12\text{-H}_2\text{-1,12-C}_2\text{B}_{10}(\text{CF}_3)_{10}$ und $1\text{-H-12-F-1,12-C}_2\text{B}_{10}(\text{CF}_3)_{10}$ [Gl. (11)].^[42] Im Gegensatz zum $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ -Anion^[9] ist das $[\text{CB}_{11}(\text{CF}_3)_{12}]^-$ -Anion jedoch explosiv,^[39,40] was seine Verwendung als schwach koordinierendes Anion erschwert.



3. Tetrakis(trifluormethyl)borate – Synthesen und Anwendungen

Die große chemische sowie elektrochemische Stabilität des $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ -Anions und die hohe thermische Stabilität seiner Salze ermöglichen eine Verwendung für unterschiedlichste Anwendungen insbesondere im Bereich schwach koordinierender Anionen.^[1,2,5,6] Eine 0,96 molare Lösung von $\text{Li}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ in einem Gemisch aus Ethylencarbonat, Diethylcarbonat und Dimethylcarbonat hat eine Leitfähigkeit von $10,1 \text{ mS cm}^{-1}$ – unter gleichen Bedingungen beträgt der Leitwert von $\text{Li}[\text{PF}_6]$ nur $9,6 \text{ mS cm}^{-1}$.^[19] $\text{Li}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ ist somit ein sehr gutes Leitsalz für Lithiumionenbatterien. Eine Serie ionischer Flüssigkeiten wurde hergestellt, die zurzeit für verschiedene Anwendungen getestet werden,^[20] ferner wurden kationische Farbstoffe mit dem $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ -Anion synthetisiert.^[43] Außerdem ließen sich mehrere elektrophile Kationen mit ihm stabilisieren: Beispiele sind 1) $[\text{Ag}(\text{CO})_n]^+$ ($n = 1\text{--}4$) aus $\text{Ag}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ unter verschiedenen CO-Drücken,^[9] 2) $[\text{H}(\text{OEt})_2]^+$ in einer Metathesereaktion aus dem K^+ -Salz und HCl in Diethylether [Gl. (12)],^[15] 3) NO^+ durch Oxidation von $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ [Gl. (13)],^[14] 4) $[\text{Co}(\text{CO})_5]^+$ [Gl. (14)],^[16,17] 5) $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})_2]^+$ [Gl. (14) und (15)],^[17] 6) $[\text{Ru}(\text{CO})_5\text{NO}]^+$ [Gl. (16)]^[18] und N_5^+ [Gl. (17)].^[44]



Das Tritylsalz $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ wurde als Cokatalysator in der Ziegler-Natta-Polymerisation von Propen getestet. NMR-Studien an Reaktionsgemischen aus $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ und $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]$ belegten, dass das Boratanion unter den Polymerisationsbedingungen stabil ist. Die geringe Polymeraus-

beute war daher vermutlich auf die schlechte Löslichkeit des Katalysators zurückzuführen.^[15]

Den Möglichkeiten des $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ -Anions sind aber in besonders sauren Medien Grenzen gesetzt, wie im nachfolgenden Abschnitt dargelegt wird.

4. Reaktionen von Trifluormethylsubstituenten an Bor mit Lewis- und Brønsted-Säuren

An Bor gebundene Trifluormethylgruppen können ein Fluoridanion unter Einwirkung einer starken Lewis- oder Brønsted-Säure abspalten.^[7,8,21,22,28] Die intermediär gebildeten Difluorcarbenkomplexe sind hochreaktiv, sodass eine Isolierung noch aussteht und das Postulieren ihrer Bildung auf den beobachteten Reaktions- oder Zersetzungsprodukten beruht.^[28] In der Übergangsmetallchemie gibt es eine Reihe von Beispielen ähnlicher Lewis-Säure-unterstützter Synthesen von teilweise sogar isolierbaren Difluorcarben- aus CF_3 -Komplexen.^[45]

Ein zentrales Problem der Synthese von Trifluormethylborverbindungen ist der intramolekulare Lewis-Säure-Angriff des B-Atoms auf eine CF_3 -Gruppe unter Bildung eines hochreaktiven CF_2 -Komplexes. Im Folgenden werden einige solche gezielten Säure-unterstützten Transformationen von CF_3 -Liganden an B-Atomen mechanistisch diskutiert.

Im Gegensatz zu Perfluoralkyldifluorboranen $\text{R}^{\text{F}}\text{BF}_2$ ($\text{R}^{\text{F}} = \text{C}_n\text{F}_{2n+1}$, $n \geq 2$), die bei Raumtemperatur stabil sind,^[28,46] ist CF_3BF_2 bislang nicht zugänglich. Früher beschriebene Synthesen von CF_3BF_2 konnten nicht reproduziert werden.^[7,47] Die Reaktion von $\text{K}[\text{CF}_3\text{BF}_3]$ mit AsF_5 lieferte ein Gemisch aus BF_3 und $\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_2$.^[28] Die leichte Bildung von Difluorcarben und BF_3 durch intramolekularen Fluortransfer

von Kohlenstoff auf Bor und Dissoziation des Intermediats CF_2BF_3 , gefolgt vom Abfangen des Difluorcarbens durch CF_3BF_2 , erklären die Instabilität dieses Borans und die Bildung von $\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_2$. In Abbildung 3 ist der Übergangszustand für den Fluortransfer mit einer berechneten Aktivierungsenergie von 80.7 kJ mol^{-1} gezeigt.

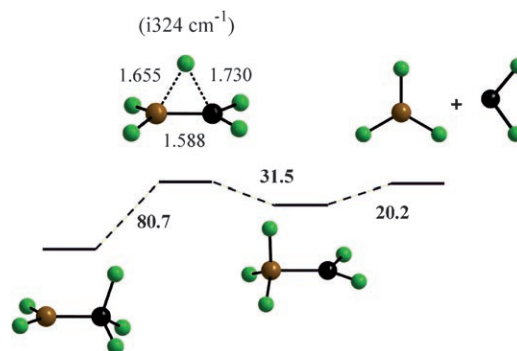


Abbildung 3. Berechnete Isomerisierung von F_2BCF_3 zu F_3BCF_2 und dessen Dissoziation in F_3B und CF_2 (Energien (fett in kJ mol^{-1}) und Geometrien: B3LYP/6-311 + G(d); Wellenzahlen (in Klammern) und Nullpunktkorrekturen (mager): B3LYP/6-311G(d)).^[28]

Ähnlich wie bei CF_3BF_2 scheiterten bislang alle Versuche, $(\text{CF}_3)_3\text{B}$ direkt nachzuweisen – auch Vakuumblitzpyrolyse von $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ und die Matrixisolationstechnik halfen nicht.^[28] In allen Versuchen wurden Gemische aus BF_3 und nichtverzweigten Perfluoralkyldifluorboranen $\text{R}^{\text{F}}\text{BF}_2$ ($\text{R}^{\text{F}} = \text{C}_n\text{F}_{2n+1}$, $n \geq 2$) beobachtet. Eine Erklärung für die Bildung von $\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_2$ und $\text{C}_3\text{F}_7\text{BF}_2$ liefert der energetische Reaktionsverlauf in Abbildung 4. Die intermediär gebildeten Di-

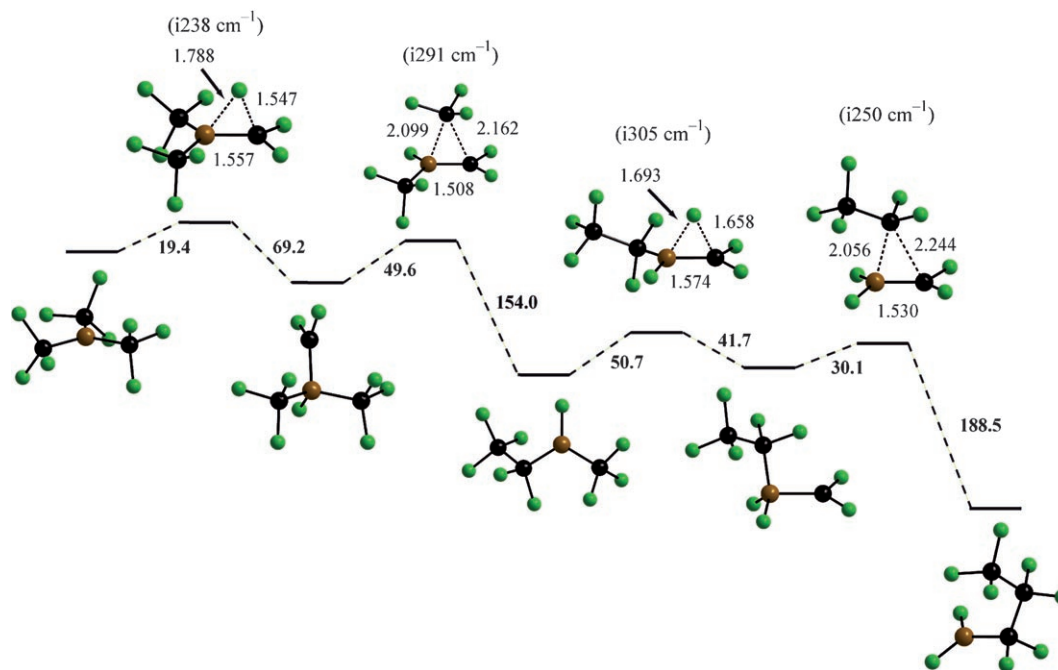
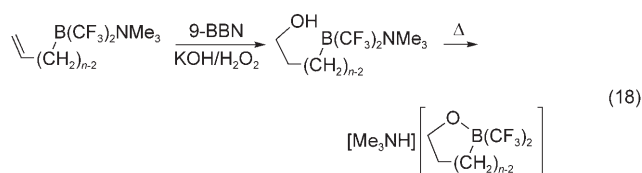


Abbildung 4. Berechnete Isomerisierung von $(\text{CF}_3)_3\text{B}$ zu $\text{F}_2\text{BC}_3\text{F}_7$ (Kennzeichnung der Größen wie in Abbildung 3; Energien und Geometrien: B3LYP/6-311 + G(d); Wellenzahlen und Nullpunktkorrekturen: B3LYP/6-311G(d)).^[28]

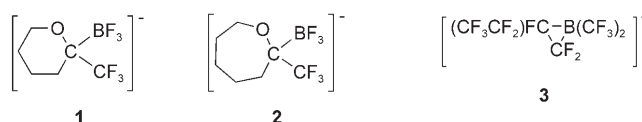
fluorcarbenkomplexe $R^F BF_2(CF_2)$ dissoziieren entweder reversibel zu CF_2 und $R^F BF_2$ oder die Perfluoralkylgruppe wird von Bor auf den CF_2 -Liganden zu $R^F CF_2 BF_2$ übertragen. Das Auftreten von Difluorboranen mit längeren Perfluoralkylketten als C_3F_7 wird durch das Einfangen von Difluorcarben durch Perfluoralkyldifluorborane zu den entsprechenden Difluorcarbenkomplexen und eine anschließende intramolekulare Perfluoralkylwanderung erklärt. Analog zu $CF_3 BF_2$ und $(CF_3)_3 B$ sollte sich auch $(CF_3)_2 BF$ verhalten, dessen Untersuchung bislang aussteht.

Salze mit dem $[B(CF_3)_4]^-$ -Anion reagieren mit starken Lewis-Säuren unter Verlust eines Fluoridanions und intermediärer Bildung von $(CF_3)_3 BCF_2$.^[28] In der Gasphase werden ein Gemisch aus BF_3 und linearen Perfluoralkyldifluorboranen $R^F BF_2$ ($R^F = C_n F_{2n+1}$, $n \geq 2$) ähnlich wie im Fall von $(CF_3)_3 B$ und zusätzlich verzweigte Perfluoralkyldifluorborane gefunden. Die Ursache für die Bildung letzterer ist in der Instabilität von $(C_2 F_5)_2 BF$ zu suchen, das über einen Monofluorcarbenkomplex zu $(C_2 F_5)-(CF_3)FCBF_2$ isomerisiert.

Kürzlich wurden die Synthesen von $[Me_3 NH][cyclo-O-(CH_2)_n B(CF_3)_2]$ ($n = 3-5$) durch Erwärmen von $\{HO(CH_2)_n\}-(CF_3)_2 BNMe_3$ -Suspensionen in $nBu_2 O$ auf $140^\circ C$ beschrieben [Gl. (18)].^[48] Bei der thermischen Umwandlung der Borane



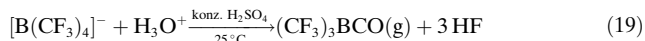
$\{HO(CH_2)_n\}-(CF_3)_2 BNMe_3$ ($n = 4, 5$) wurden die cyclischen Trifluorboratanionen **1** und **2** als Nebenprodukte nachge-



wiesen und teilweise isoliert, die einen den Isomerisierungen von $CF_3 BF_2$ (Abbildung 3),^[48] $(CF_3)_3 B$ (Abbildung 4) und

$(CF_3)_3 BCF_2$ verwandten Reaktionsverlauf vermuten lassen. Ähnliches gilt für das cyclische Nebenprodukt **3** aus der Synthese von $[(CF_3)_3 B(FC=CF_3)]^-$ [siehe Gl. (6)].^[35]

Gegenüber konzentrierter Schwefelsäure ist das $[B(CF_3)_4]^-$ -Anion instabil. Vermutlich bildet sich ebenfalls intermediär der Difluorcarbenkomplex $(CF_3)_3 BCF_2$, der zum Carbonyltris(trifluormethyl)boran $(CF_3)_3 BCO$ weiterreagiert [Gl. (19)]. Im Vakuum wird das Carbonylboran aus dem



Reaktionsgemisch in 90 % Ausbeute isoliert.^[21,22,49] Versuche, $H_3 O[B(CF_3)_4]$ bei Raumtemperatur zu isolieren, blieben erfolglos – vermutlich reagiert das Boratanion unter diesen Bedingungen ebenfalls zu $(CF_3)_3 BCO$ [Gl. (19)].^[18]

Ähnliche Umsetzungen von Trifluormethylübergangsmetallkomplexen zu den entsprechenden Carbonylkomplexen wurden bereits beschrieben.^[50-53] Verwandte Reaktionen im Bereich der organischen Chemie sind die Hydrolysen von CF_3 -Gruppen an Arenen^[54] und die Umsetzung von Perfluor-isobuten mit SO_3 in Gegenwart von Lewis-Säuren zu Fluorsulfonsäurederivaten.^[55-58] Versuche, $(CF_3)_2 BF(CO)$ und $CF_3 BF_2(CO)$ auf analoge Weise herzustellen, sind fehlgeschlagen. Quantenmechanische Rechnungen zeigen, dass dem Trend der Fluoridionen-Affinität folgend auch die bei der Bindung von CO freiwerdende Energie von $(CF_3)_3 B$, der stärksten Lewis-Säure in der Serie $(CF_3)_n BF_{3-n}$, zu BF_3 stark abnimmt, was die gescheiterten Syntheseveruche erklärt.^[28]

Die Wellenzahl der CO-Streckschwingung von $(CF_3)_3 BCO$ weist mit 2269 cm^{-1} den höchsten Wert aller bislang bekannten Carbonylborane auf (Tabelle 1),^[22] was auch die große Acidität der freien Lewis-Säure $(CF_3)_3 B$ widerspiegelt. Vergleichbar große Wellenzahlen wie für $(CF_3)_3 BCO$ wurden bei homoleptischen Carbonylübergangsmetallkationen beobachtet, was auf eine ähnliche Bindungssituation hindeutet.^[59-62] Thermisch ähnlich stabil wie $(CF_3)_3 BCO$ (Tabelle 1) sind die drei Carbonylborane $H_3 BCO$,^[22,23,63] $(BF_2)_3 BCO$ ^[24,26] und $(BCl_2)_3 BCO$.^[26] Bei allen weiteren bislang untersuchten B-CO-Komplexen (abgesehen von CO-Komplexen der Borcluster) handelt es sich lediglich um schwache Van-der-Waals-Addukte.^[22,23] Beispiele sind das oben genannte $F_3 BCO$ -Addukt^[23,64] oder $(C_6 F_5)_3 BCO$.^[22,65] Beispiele für thermisch stabile B-CO-Komplexe der Borcluster sind $1,10-B_{10}H_8(CO)_2$,^[25] $1,12-B_{12}H_{10}(CO)_2$ ^[25] und $7-Me_3 N-9-OC-7-CB_{10}H_{10}$.^[66]

Tabelle 1: Eigenschaften einiger Carbonylborane.^[a]

Verbindung	$T_{Zers.}^{[b]}$	Lit.	$D(B-C)$ [kJ mol ⁻¹]	Lit.	$r(B-C)$ [Å]	Lit.	$\tilde{\nu}_{CO}$ [cm ⁻¹]	Lit.
$F_3 BCO$	-200	[23]	7.6	[64]	2.89	[67]	2151	[68]
$(C_6 F_5)_3 BCO$	-100	[22]	(38)	[65]	(1.61)	[65]	2230	[22]
$(CF_3)_3 BCO$	0	[22]	112	[22]	1.62	[22]	2269	[22]
$H_3 BCO$	10	[22]	90	[c]	1.53	[69]	2165	[70]
$(BF_2)_3 BCO$	20	[26]			1.52	[26]	2162	[24]
$(BCl_2)_3 BCO$	20	[26]			1.54	[26]	2176	[26]
$1,10-B_{10}H_8(CO)_2$	200	[25]				[25]	2147	[25]
$1,12-B_{12}H_{10}(CO)_2$	400	[25]			1.54	[71]	2210	[25]

[a] Berechnete Werte in Klammern. [b] In $^\circ C$; aus dem in der Literatur beschriebenen Verhalten abgeschätzt. [c] Aus fünf experimentellen Werten in Lit.^[65] abgeschätzt.

5. $\text{HF}/(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ – eine konjugierte Brønsted-Lewis-Supersäure

In wasserfreier HF reagiert $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ als Syntheseäquivalent für die instabile Lewis-Säure $(\text{CF}_3)_3\text{B}$ unter Bildung einer Brønsted-Supersäure [Gl. (20)].^[16,17,28] Deren



Umsetzung mit wasserfreier HF in Gegenwart von $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ führt zur Bildung von schwer löslichem $[\text{Co}(\text{CO})_5][(\text{CF}_3)_3\text{BF}]$, dem ersten Beispiel eines trigonal-bipyramidalen homoleptischen Metallcarbonylkations [Gl. (21)] (Abbildung 5).^[16,17] Analog reagiert $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$

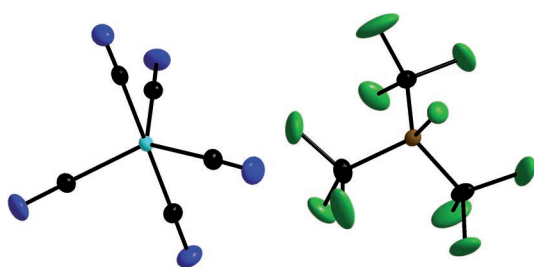
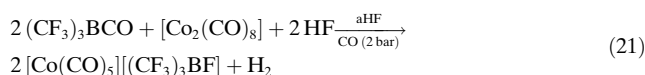
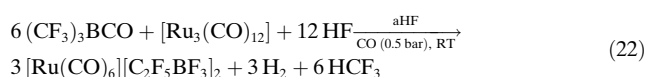


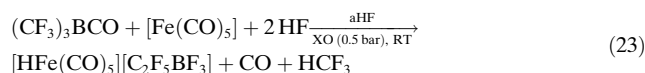
Abbildung 5. Struktur einer Formeleinheit von $[\text{Co}(\text{CO})_5][(\text{CF}_3)_3\text{BF}]$ im Festkörper.^[16,17]

mit $\text{HF}/(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ zu $[\text{Mn}(\text{CO})_6][(\text{CF}_3)_3\text{BF}]$ ^[72], und die Umsetzung mit $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ liefert nach einem Tag schwer lösliches $[\text{Ru}(\text{CO})_6][\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]_2$ als einziges Produkt [Gl. (22)].^[73]



Gründe für die Bildung des $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]^-$ -Anions in Reaktion (22) sind die langsame Oxidation von $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ zum $[\text{Ru}(\text{CO})_6]^{2+}$ -Kation, wodurch die Umwandlung von $[(\text{CF}_3)_3\text{BF}]^-$ in $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]^-$ ermöglicht wird, sowie die wahrscheinlich höhere Gitterenergie von $[\text{Ru}(\text{CO})_6][\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]_2$ im Vergleich zu der von $[\text{Ru}(\text{CO})_6][(\text{CF}_3)_3\text{BF}]_2$.^[73] Deutlich langsamer verläuft die Bildung des Salzes $[\text{Ru}(\text{CO})_6][\text{BF}_4]_2$ ^[74] aus $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ und BF_3 in wasserfreier HF – auch nach einer Woche ist die Umsetzung unvollständig, was die geringere Acidität des Systems HF/BF_3 verdeutlicht.

Die Reaktion von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ mit $\text{HF}/(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ gibt $[\text{HFe}(\text{CO})_5][\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]$ und nicht das erwartete $[\text{Fe}(\text{CO})_6][(\text{CF}_3)_3\text{BF}]_2$ [Gl. (23)].^[73] $[\text{HFe}(\text{CO})_5][\text{BF}_4]$ entsteht analog



durch Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ oder $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ mit HF/BF_3 .^[73] Doch das Tetrafluoroboratsalz zersetzt sich bei

Raumtemperatur im Vakuum zu den Ausgangsstoffen $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, BF_3 und HF, während das Salz mit dem schwächer koordinierenden $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]^-$ -Anion bis 66 °C stabil ist.

Im Gegensatz zu anderen konjugierten Brønsted-Lewis-Supersäuren wie HF/SbF_5 ist das System $\text{HF}/(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ nicht oxidierend, was die Synthese oxidationsempfindlicher Kationen mit dem $[(\text{CF}_3)_3\text{BF}]^-$ - oder dem $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]^-$ -Anion ermöglicht.

6. Das Carbonyltris(trifluormethyl)boran – ein Syntheseäquivalent für die instabile freie Lewis-Säure $(\text{CF}_3)_3\text{B}$

Das Carbonyltris(trifluormethyl)boran ist ein ideales Startmaterial für die Synthese von Boranen und Boratanionen mit einer oder mehreren $(\text{CF}_3)_3\text{B}$ -Gruppen. Seine Attraktivität als Ausgangsmaterial beruht insbesondere auf der Möglichkeit, $(\text{CF}_3)_3\text{B}$ -Derivate herzustellen, in denen der vierte Liganden über Kohlenstoff an Bor gebunden ist, eine Substanzklasse, die bislang weitestgehend unzugänglich war. Bei geeigneten Ausgangsmaterialien und Reaktionsbedingungen ist auch die Synthese von $(\text{CF}_3)_3\text{BX}$ -Derivaten mit $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ und N gelungen.

Nucleophile addieren entweder an das C-Atom des Carbonylliganden von $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$, oder sie verdrängen den CO-Liganden in einer $\text{S}_\text{N}2$ -Reaktion. Schema 1 a gibt eine Übersicht über die untersuchten Additionsreaktionen mit Nucleophilen der Gruppen 14 bis 17, und Schema 1 b zeigt die bislang untersuchten Ligandenaustauschreaktionen. Die Addition an das elektrophile C-Atom des CO-Liganden ist bevorzugt, sodass der Ligandenaustausch nur dann eine Rolle spielt, wenn keine stabilen Additionsprodukte gebildet werden.

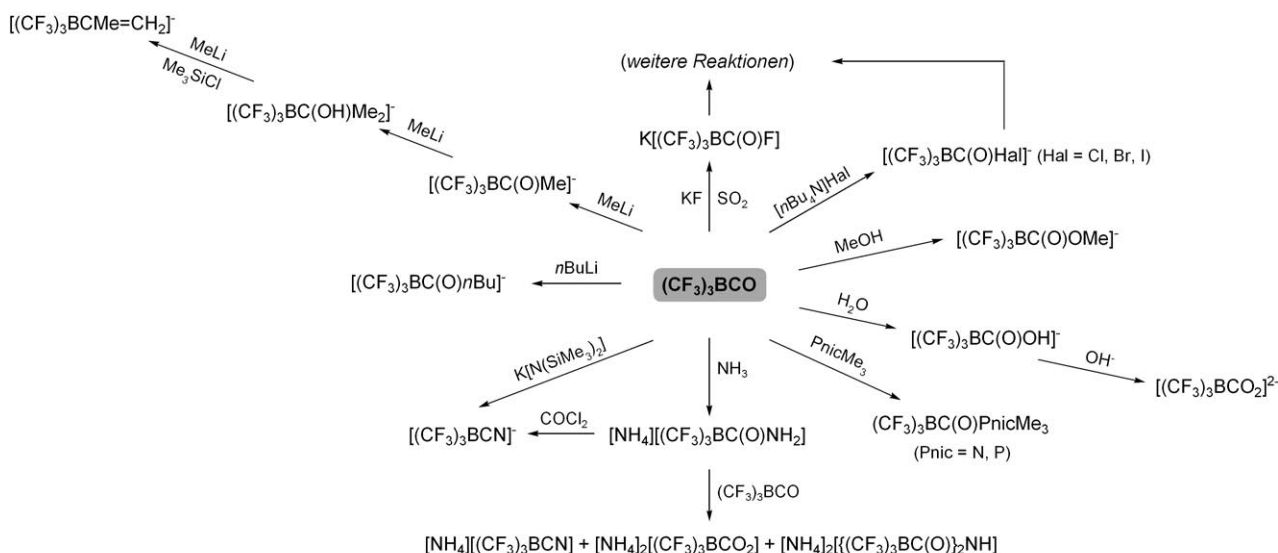
Von den drei weiteren bekannten analog aufgebauten Carbonylboranen, die aufgrund ihrer thermischen Stabilität für Untersuchungen ihrer Folgechemie geeignet sind – H_3BCO ,^[23,63] $(\text{BF}_2)_3\text{BCO}$ ^[24,26] und $(\text{BCl}_2)_3\text{BCO}$ ^[26] –, sind nur von H_3BCO die Reaktionen mit Nucleophilen gut untersucht.^[63,75–78] Wie bei $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ verlaufen auch seine Reaktionen mit Nucleophilen sowohl unter Addition als auch unter Ligandenaustausch. Die hydridischen H-Atome gehen jedoch in vielen Fällen Folgereaktionen mit den primären Produkten ein, was die Synthese von H_3B -Komplexen gegenüber der von $(\text{CF}_3)_3\text{B}$ -Derivaten deutlich einschränkt.

Carbonylliganden an Borclustern können nur Additionsreaktionen mit Nucleophilen eingehen.^[25,66,79] Ein Ligandenaustausch ist ausgeschlossen, weil ein Rückseitenangriff ($\text{S}_\text{N}2$) auf das B-Atom aufgrund der Clustergeometrie nicht möglich ist und die starke Bindung des CO-Liganden an das elektrophile Boratom einen milden dissoziativen Mechanismus ($\text{S}_\text{N}1$) nahezu ausschließt.

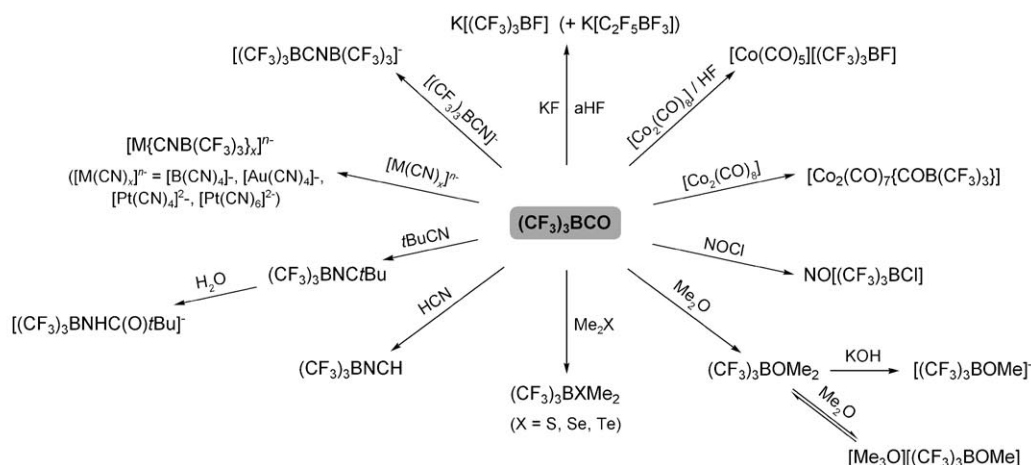
6.1. Halogenacyltris(trifluormethyl)borate

Alkalimetallsalze des $[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{F}]^-$ -Anions werden in flüssigem SO_2 aus $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ und den entsprechenden Fluoriden hergestellt (Schema 1 a).^[80,81] Bei zu langer Reak-

a)



b)

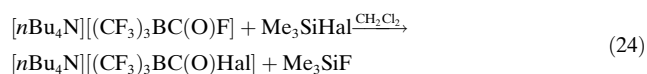


Schema 1. Reaktionen von Nucleophilen mit $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$. a) Additionen an das C-Atom des CO-Liganden; b) Austauschreaktionen mit dem CO-Liganden.

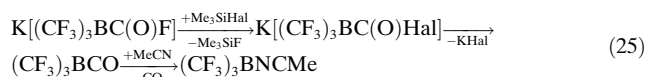
tionszeit reagiert das $[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{F}]^-$ -Anion mit SO_2F^- unter Fluor-Sauerstoff-Austausch. Das dabei gebildete $[(\text{CF}_3)_3\text{BCO}_2]^{2-}$ -Anion reagiert mit $[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{F}]^-$ zu $[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})_2\text{O}]^{2-}$ und F^- . Versuche, die höheren Halogenacyltris(trifluormethyl)borate in SO_2 herzustellen, schlugen fehl, und die erhaltenen Produktgemische deuten auf die Bildung von Salzen mit dem $[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})_2\text{O}]^{2-}$ -Anion als Hauptprodukt hin. Die höheren Homologen $[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{Hal}]^-$ (Hal = Cl, Br, I) reagieren aufgrund ihrer höheren Reaktivität mit den entsprechenden Halogensulfonatanionen schneller zu $[(\text{CF}_3)_3\text{BCO}_2]^{2-}$ als das Fluorderivat.^[81]

Die Addition der Halogenidionen Cl^- , Br^- und I^- an das C-Atom des Carbonylliganden von $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ gelingt in Dichlormethan mit den schwach koordinierenden Kationen $[\text{Et}_4\text{N}]^+$, $[\text{nBu}_4\text{N}]^+$ und $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ (Schema 1a).^[81] Ein alternativer Syntheseweg ist der Halogenidaustausch in $[\text{nBu}_4\text{N}]^-$

mit $(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{F}$ mit Trimethylsilylhalogeniden [Gl. (24)].



Wird der Austausch dagegen mit $\text{K}[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{F}]$ und in Acetonitril durchgeführt, bildet sich intermediär $[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{Hal}]^-$, in einem Folgeschritt fällt jedoch das entsprechende Kaliumhalogenid aus der Lösung aus, und unter Freisetzung von CO wird $(\text{CF}_3)_3\text{BNCMe}$ als Endprodukt erhalten [Gl. (25)].^[81]



Die Reaktionsgeschwindigkeit für die Bildung des Carbonylborans aus $\text{K}[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{Hal}]$ gemäß Gleichung (25)

steigt in der Reihenfolge $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$. Dieser Reaktivitätstrend wird generell für Umsetzungen der Halogenacylboratanionen beobachtet, und auch die thermischen Stabilitäten der Tetrabutylammoniumsalze verhalten sich analog: $[\text{nBu}_4\text{N}][(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{F}]$ schmilzt bei 145°C und zersetzt sich bei 180°C ; $[\text{nBu}_4\text{N}][(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{Cl}]$ schmilzt bei 133°C , und die Zersetzung beginnt bei 166°C ; $[\text{nBu}_4\text{N}][(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{Br}]$ sowie $[\text{nBu}_4\text{N}][(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{I}]$ schmelzen unter Zersetzung bei 100 bzw. 60°C .^[81]

Bei allen oben beschriebenen Reaktionen wird kein $[(\text{CF}_3)_3\text{BHal}]^-$ ($\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) gebildet – als Zwischenprodukte werden Salze dieser Anionen bei den thermischen Zersetzungen der Halogenacylborate beobachtet.^[81] Bis auf das Iodderivat wurden alle Anionen dieser Reihe bereits ausgehend von $[(\text{CF}_3)_3\text{BNH}_2]^-$ -Salzen hergestellt.^[7,8,36] Mit Nitrosylchlorid reagiert $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ hingegen unter Abspaltung von CO zu $\text{NO}[(\text{CF}_3)_3\text{BCl}]$ (Schema 1b).^[81]

Die Synthese weiterer $(\text{CF}_3)_3\text{BC}$ -Derivate ausgehend vom Carbonylboran und einem Nucleophil (Schema 1a) ist oft durch die zu hohe Reaktivität von $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ und auch durch die daraus resultierende eingeschränkte Lösungsmittelpalette begrenzt. In vielen Fällen bieten die Halogenacyltris(trifluormethyl)borate eine bessere Alternative, weil sie wegen ihrer geringeren Reaktivität eine größere Bandbreite an Lösungsmitteln tolerieren, z. B. Tetrahydrofuran, und die Synthesen in vielen Fällen selektiver verlaufen. Ihre Salze sind nicht flüchtig und bei Raumtemperatur in einer inerten Atmosphäre beständig und daher leichter zu handhaben, wohingegen das Carbonylboran bei 28°C eine Halbwertszeit von 45 min aufweist. Die untersuchten Reaktionen von Salzen mit $[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{F}]^-$ und $[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{Cl}]^-$ sind in Schema 2 zusammengefasst. Ein Vergleich der Reaktionen von $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ (Schema 1) mit denen der beiden Halogenacylboratanionen verdeutlicht, dass einige Umsetzungen analog ablaufen, z. B. wird mit Wasser in allen Fällen $[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{OH}]^-$ erhalten. Andere Umsetzungen liefern

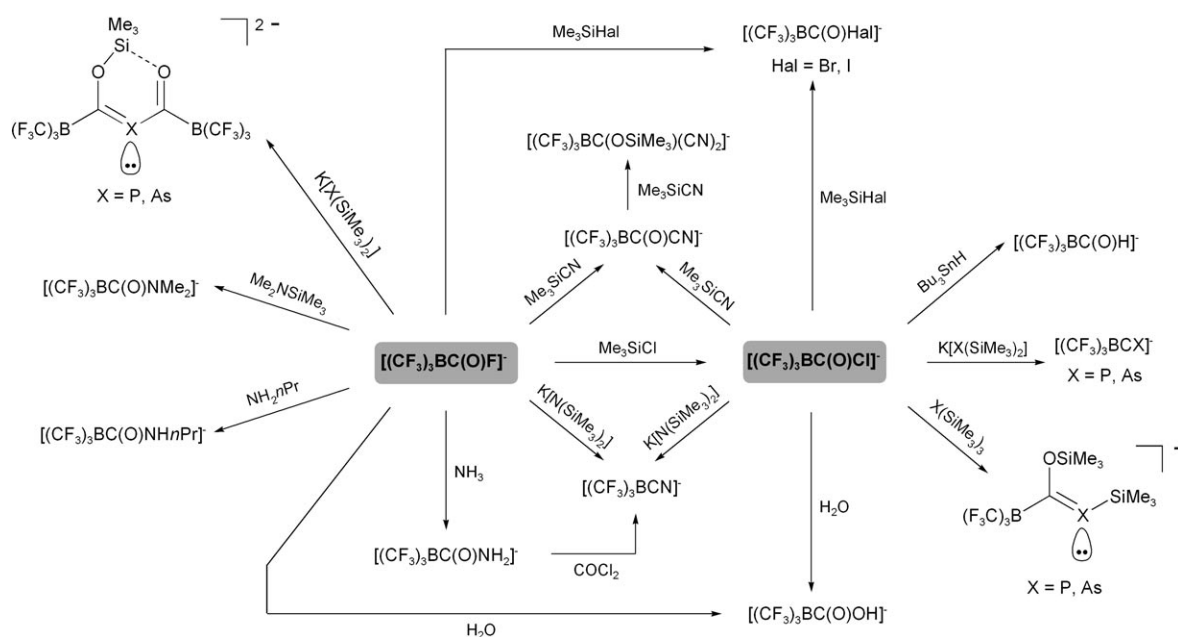
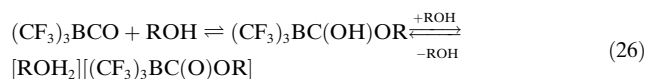
jedoch unterschiedliche Ergebnisse; exemplarisch sei hier auf die Reaktionen mit $\text{K}[\text{X}(\text{SiMe}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{P}, \text{As}$) verwiesen: Mit $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ wird ein komplexes Reaktionsgemisch erhalten, die Umsetzung mit $[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{Cl}]^-$ gibt die Phospha- und Arsaethynylkomplexe $[(\text{CF}_3)_3\text{BCX}]^-$ ^[27], und mit $[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{F}]^-$ bilden sich die Dianionen $[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{OSiMe}_3)\text{XC}(\text{O})\text{B}(\text{CF}_3)_3]^{2-}$.^[73]

Die Reaktivitäten von $[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{Cl}]^-$ und $[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{Br}]^-$ sind sehr ähnlich, ein geringer Unterschied zeigt sich jedoch bei der Umsetzung mit Tributylstanan: Mit dem Chlorderivat wird quantitativ der Aldehyd $[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{H}]^-$ gebildet (Schema 2), mit dem Bromderivat dagegen findet ein komplexer Reaktionsverlauf statt, der auf die Reaktion des primär gebildeten $[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{H}]^-$ -Anions mit dem noch nicht umgesetzten reaktiven $[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{Br}]^-$ -Anion zurückzuführen ist.

Bislang sind keine weiteren Halogenacylkomplexe von einkernigen Boranen oder Boraten bekannt; die Synthese von $[\text{H}_3\text{BC}(\text{O})\text{Cl}]^-$ ausgehend von H_3BCO und Chlorid gelingt nicht,^[77] sodass ein Vergleich der Folgechemie nicht möglich ist. Die für $[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{Hal}]^-$ ($\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) beschriebenen Reaktionen weisen jedoch große Parallelen zu den Umsetzungen von Chlor- und Fluoracylsubstituenten an Boratomen von *o*-, *m*- und *p*-Carboranen^[82–84] sowie Carbonsäurechloriden^[85] auf.

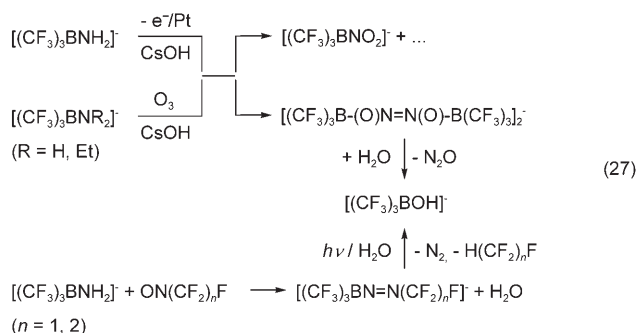
6.2. $(\text{CF}_3)_3\text{BCXMe}_2$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) – Reaktionen von $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ mit Chalkogenbasen

Wasser und Alkohole addieren reversibel an das C-Atom des Carbonylliganden von $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ [Schema 1a, Gl. (26)].^[22] Bei Zusatz von Basen werden thermisch stabile



Schema 2. Reaktionen der Boratanionen $[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{Hal}]^-$ ($\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}$) mit Nucleophilen.

Salze mit den Anionen $[(CF_3)_3BC(O)OH]^-$, $[(CF_3)_3BCO_2]^{2-}$ oder $[(CF_3)_3BC(O)OR]^-$ erhalten. Die pK_a -Werte für die Abgabe der beiden Protonen von $(CF_3)_3BC(OH)_2$ in Wasser wurden zu <1.5 und 7.0 bestimmt.^[22] Diese pK_a -Werte sind vergleichbar mit denen, die für die Abgabe der ersten beiden Protonen (4.2) und der beiden weiteren Protonen (9.0) von $1,12-B_{12}H_{10}[C(OH)_2]_2$ berichtet wurden.^[71] Bei allen bislang untersuchten Reaktionen konnten keine Ligandenaustauschprodukte, z. B. $(CF_3)_3BOH_2$ oder $[(CF_3)_3BOH]^-$, nachgewiesen werden. Das $[(CF_3)_3BOH]^-$ -Anion wurde aber bereits oxidativ ausgehend von $[(CF_3)_3BNH_2]^-$ oder $[(CF_3)_3BNEt_2]^-$ ^[86] oder photochemisch aus $[(CF_3)_3BN=N-(CF_2)_nF]^-$ in Wasser hergestellt [Gl. (27)].^[8] Außerdem ist es ein Nebenprodukt bei der Reaktion von $[(CF_3)_3BNO_2]^-$ -Salzen mit $Et_3N \cdot HF$ bei $230^\circ C$ ^[8] und bei der Synthese von $[(CF_3)_3BH]^-$ -Salzen.^[87]

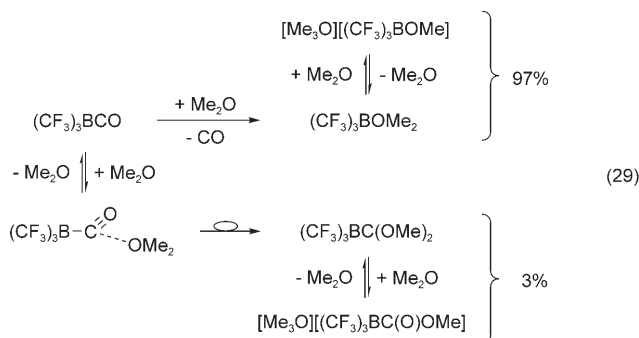


Kürzlich wurde für $[Me_3NH][(C_2F_5)_3BOH]$ eine nahezu quantitative Synthese aus $(C_2F_5)_3BNMe_3$ und Wasser beschrieben [Gl. (28)],^[88] die wegen der geringeren Stabilität

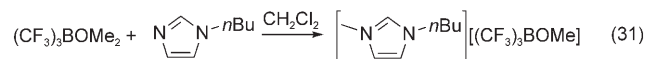
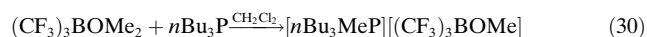


von CF_3^- gegenüber C_2F_5 -Gruppen an Bor^[28] und der stärkeren B-N-Bindung in $(CF_3)_3BNMe_3$ nicht auf dieses übertragbar ist.^[89]

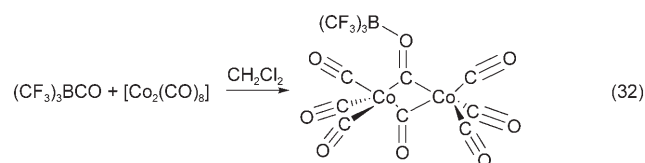
Die Reaktion von Dimethylether mit $(CF_3)_3BCO$ verläuft zu 97 % unter Ligandenaustausch zu $(CF_3)_3BOMe_2$, und nur zu 3 % werden Additionsfolgeprodukte gefunden, sodass es sich bei dieser Reaktion um einen effizienten Zugang zu $(CF_3)_3B-O$ -Derivaten handelt. In Spuren ($<1\%$) konnten die Ionen $[(CF_3)_3BOMe]^-$, $[(CF_3)_3BC(O)OMe]^-$ und $[Me_3O]^+$ NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden [Gl. (29)].^[43,73]



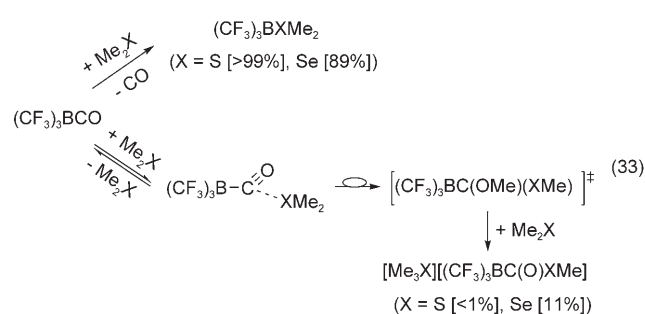
In Diethylether wird zuerst eine und anschließend auch die zweite Methylgruppe in $(CF_3)_3BOMe_2$ gegen eine Ethylgruppe ausgetauscht. Da das Addukt $(CF_3)_3BOMe_2$ ein effizientes Methylierungsreagens ist, kann es als Ausgangsmaterial für Salze mit dem $[(CF_3)_3BOMe]^-$ -Anion dienen; zwei Synthesen von ionischen Flüssigkeiten sind in den Gleichungen (30) und (31) gezeigt.^[43,73]



Die Reaktion zwischen Et_2O und $(CF_3)_3BCO$ wurde ebenfalls untersucht: Wegen des größeren sterischen Anspruchs der Ethylgruppen dominiert hierbei aber der Angriff am C-Atom, und nur zu 20 % wurden Produkte gefunden, die auf einen Ligandenaustausch zurückzuführen sind.^[13] Bislang wurde nur ein weiteres Beispiel für einen Ligandenaustausch zwischen $(CF_3)_3BCO$ und einer Sauerstoffbase beschrieben (Schema 1b): In Hexan oder Dichlormethan reagiert $[Co_2(CO)_8]$ mit $(CF_3)_3BCO$ zu $[Co_2(CO)_7CO-B(CF_3)_3]$, und zwar selektiv mit einem der beiden verbrückenden CO-Liganden [Gl. (32)].^[17] Die analoge Reaktion in wasserfreier HF gibt $[Co(CO)_5][(CF_3)_3BF]$, wie in Abschnitt 5 beschrieben ist [Gl. (19)].^[16,17]



Ähnlich wie Dimethylether reagieren auch seine beiden höheren Homologen Me_2S und Me_2Se und liefern mit dem Carbonylboran in einer Ligandenaustauschreaktion $(CF_3)_3BSMe_2$ bzw. $(CF_3)_3BSeMe_2$. Eine weitere Reaktion der Addukte mit Me_2S bzw. Me_2Se zu $[Me_3S][(CF_3)_3BSMe]$ bzw. $[Me_3Se][(CF_3)_3BSeMe]$ wurde nicht beobachtet. Als Nebenprodukte konnten ferner $[Me_3S][(CF_3)_3BC(O)SMe]$ bzw. $[Me_3Se][(CF_3)_3BC(O)SeMe]$ identifiziert werden [Gl. (33)].^[73]

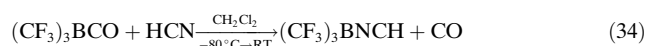


Im Gemisch der komplexer verlaufenden Reaktion zwischen Me_3Te und $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ ließen sich die Produkte $[\text{Me}_3\text{Te}][(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{TeMe}]$ und $(\text{CF}_3)_3\text{BTMe}_2$ NMR-spektroskopisch nachweisen,^[73] wobei die zweite Verbindung langsam mit Me_2Te zu $[\text{Me}_3\text{Te}][(\text{CF}_3)_3\text{BTMe}]$ reagiert.

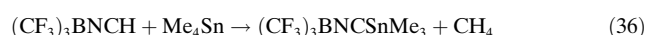
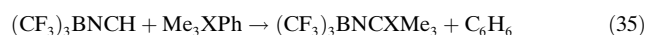
6.3. Cyano- und Isocyanotris(trifluormethyl)borate

6.3.1. Synthese und Reaktionen von $(\text{CF}_3)_3\text{BNCH}$

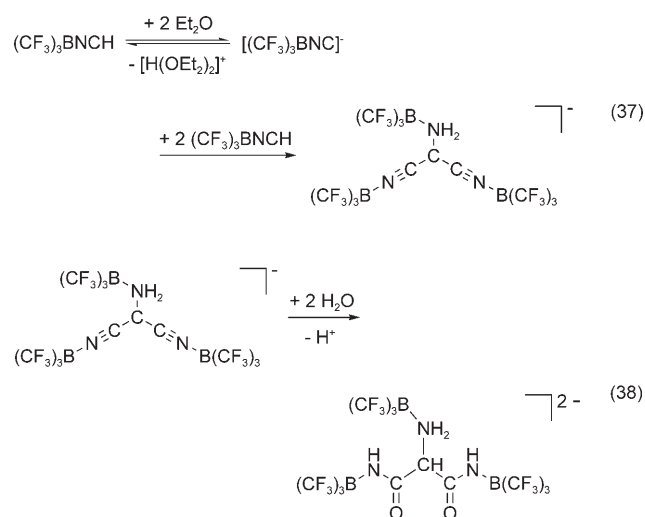
Cyanwasserstoff reagiert mit $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ unter Abgabe von CO zu dem molekularen Borankomplex $(\text{CF}_3)_3\text{BNCH}$ [Gl. (34)],^[90] analog zu Cyaniden wie CH_3CN ^[21,22] oder



$t\text{BuCN}$ ^[73] (Schema 1b). $(\text{CF}_3)_3\text{BNCH}$ ist ein farbloser, bis 167°C thermisch stabiler Feststoff. Mit deuteriertem Benzol oder Toluol findet ein Protonenaustausch am Aren zu $(\text{CF}_3)_3\text{BNCD}$ statt.^[73] Ähnlich reagiert $(\text{CF}_3)_3\text{BNCH}$ mit Me_3SiPh zu $(\text{CF}_3)_3\text{BNCSiMe}_3$ und mit Me_3SnPh oder Me_4Sn zu $(\text{CF}_3)_3\text{BNCSnMe}_3$ [Gl. (35) und (36)].^[73]



In basischen Lösungsmitteln wie Ethern oder Aminen zersetzt sich der HCN-Komplex. In Diethylether wird $(\text{CF}_3)_3\text{BNCH}$ im Gleichgewicht zum $[(\text{CF}_3)_3\text{BNC}]^-$ -Anion deprotoniert; dieses reagiert mit zwei Molekülen $(\text{CF}_3)_3\text{BNCH}$ zum $[(\text{CF}_3)_3\text{BNH}_2\text{CH}\{\text{CNB}(\text{CF}_3)_3\}_2]^-$ -Anion [Gl. (37)],^[73] aus dem durch Hydrolyse das Dianion $[(\text{CF}_3)_3\text{BNH}_2\text{CH}\{\text{C}(\text{O})\text{NHB}(\text{CF}_3)_3\}_2]^{2-}$ gebildet wird [Gl. (38)].^[73]



Bei Versuchen, $(\text{CF}_3)_3\text{BNCH}$ in Wasser oder in einer wässrigen KOH-Lösung zu deprotonieren, wurde ein komplexes Produktgemisch erhalten. NMR-spektroskopisch

konnten die beiden Anionen $[(\text{CF}_3)_3\text{BNH}_2\text{CH}\{\text{C}(\text{O})\text{NHB}(\text{CF}_3)_3\}_2]^{2-}$ und $[(\text{CF}_3)_3\text{BNHC}(\text{O})\text{H}]^-$ nachgewiesen werden.^[73] Wird $(\text{CF}_3)_3\text{BNCH}$ in Dichlormethan mit Spuren von Wasser hydrolysiert, so scheiden sich bei 3°C langsam farblose Kristalle von $(\text{CF}_3)_3\text{BNH}_2\text{CH}\{\text{C}(\text{O})\text{NH}_2\}$ -cyclo- $\{\text{CNHB}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2\text{O}\}$ ab (Abbildung 6), für dessen Bildung in

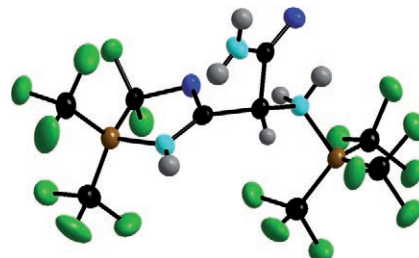
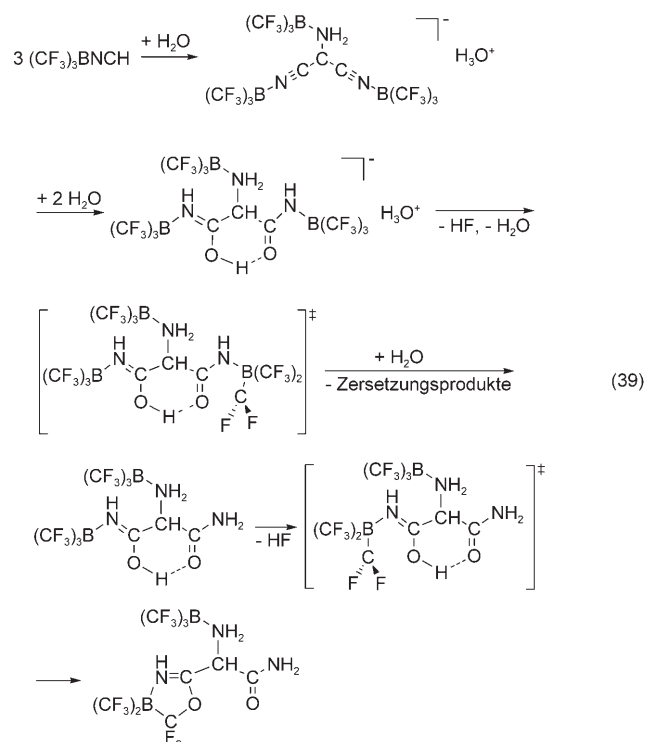
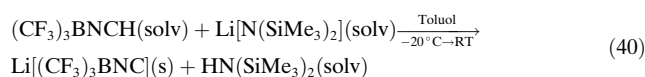


Abbildung 6. Struktur eines Moleküls $(\text{CF}_3)_3\text{BNH}_2\text{CH}\{\text{C}(\text{O})\text{NH}_2\}$ -cyclo- $\{\text{CNHB}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2\text{O}\}$ im Festkörper.^[73]

Gleichung (39) ein möglicher Reaktionsverlauf dargestellt ist.^[73] Interessant ist insbesondere die Bildung des Oxazaborolings im letzten Reaktionsschritt, weil ein ähnliches Abfangen eines Difluorcarbenliganden an Bor durch ein O-Atom auch für die Bildung von $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ aus $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ in konzentrierter Schwefelsäure mit $(\text{CF}_3)_3\text{BCF}_2$ als Intermediat vermutet wird.^[22]



Die Deprotonierung von $(\text{CF}_3)_3\text{BNCH}$ gelingt in Toluol mit $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ als Base [Gl. (40)].^[90] Da $\text{Li}[(\text{CF}_3)_3\text{BNC}]$



aus dem Reaktionsgemisch als schwerlösliches Salz ausfällt, wird eine Folgereaktion mit noch nicht umgesetztem $(\text{CF}_3)_3\text{BNCH}$ verhindert.

6.3.2. $[(\text{CF}_3)_3\text{BNC}]^-$ und $[(\text{CF}_3)_3\text{BCN}]^-$

Das $[(\text{CF}_3)_3\text{BNC}]^-$ -Anion ist unter neutralen und basischen Bedingungen stabil. In saurem Milieu wird seine Zersetzung beobachtet, und das Hauptprodukt der sauren Hydrolyse von $\text{K}[(\text{CF}_3)_3\text{BNC}]$ ist $\text{K}[(\text{CF}_3)_3\text{BNHC(O)H}]$ (Schema 3).^[90] Versuche, $\text{K}[(\text{CF}_3)_3\text{BNHC(O)H}]$, das auch ausgehend von $\text{K}[(\text{CF}_3)_3\text{BNH}_2]$ und HC(O)OEt ^[91] zugänglich ist, wieder in $\text{K}[(\text{CF}_3)_3\text{BNC}]$ zu überführen, waren bislang erfolglos.^[90]

Das Salz $\text{K}[(\text{CF}_3)_3\text{BNC}]$ isomerisiert bei Temperaturen über 150°C zu $\text{K}[(\text{CF}_3)_3\text{BCN}]$ (Schema 3). Präparativ wird die Reaktion bei 220°C durchgeführt, und die Umsetzung verläuft dann in wenigen Minuten quantitativ.^[90] Vergleichbare Reaktionen von CN-Gruppen an Bor wurden bislang nur für $[\text{H}_n\text{B}(\text{NC})_{4-n}]^-$ ($n = 1, 2$)^[92] und einige Isocyanoderivate von Carboranen,^[84] z. B. $o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}\text{-3-NC}$,^[93] berichtet. Die aus DSC-Messungen erhaltene Isomerisierungsenthalpie von $(-34 \pm 4) \text{ kJ mol}^{-1}$ stimmt sehr gut mit dem Wert von $-36.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ aus Dichtefunktionalrechnungen überein. Die Reaktion ist erster Ordnung, und die Aktivierungsenergie wurde anhand experimenteller Daten zu $(180 \pm 20) \text{ kJ mol}^{-1}$ bestimmt, in guter Näherung zum berechneten Wert von $155.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ für einen intramolekularen Übergangszustand.^[90] Im Gegensatz zum $[(\text{CF}_3)_3\text{BNC}]^-$ -Anion ist das $[(\text{CF}_3)_3\text{BCN}]^-$ -Anion ähnlich dem $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anion in konzentrierter Salzsäure stabil.^[10] $\text{K}[(\text{CF}_3)_3\text{BCN}]$ beginnt bei 365°C zu schmelzen und zersetzt sich exotherm ab 370°C (DSC-Messung). Damit ist das Cyanoborat thermisch stabiler als $\text{K}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$, das sich bei 320°C zu zersetzen beginnt,^[9] aber weniger stabil als $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$, dessen Zersetzung erst bei 510°C einsetzt.^[12]

Drei weitere Synthesen für Salze des $[(\text{CF}_3)_3\text{BCN}]^-$ -Anions wurden bislang beschrieben: die Entwässerung von $[(\text{CF}_3)_3\text{BC(O)NH}_2]^-$ -Salzen mit Phosgen in Gegenwart von

Et_3N (Schema 1 a) und die Reaktionen von $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ oder $[(\text{CF}_3)_3\text{BC(O)Hal}]^-$ -Salzen ($\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}$) mit $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ (Schema 1 a und 2). Die Ausbeuten dieser Alternativen sind jedoch geringer als im Fall der Reaktionssequenz aus Umsetzung von $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ mit HCN zu $(\text{CF}_3)_3\text{BNCH}$, Deprotonierung zum Isocyanoboratanion und Isomerisierung.^[90] Außerdem wurde das $[(\text{CF}_3)_3\text{BCN}]^-$ -Anion als Zwischenstufe bei der Fluorierung von $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ zu $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ beobachtet.^[9] Als weitere Zwischenprodukte wurden auch die Borate mit den Anionen $[(\text{CF}_3)_2\text{B}(\text{CN})_2]^-$ und $[\text{CF}_3\text{B}(\text{CN})_3]^-$ sowie als Nebenprodukte Salze mit $[\text{CF}_3\text{BF}_2(\text{CN})]^-$, $[(\text{CF}_3)_2\text{BF}(\text{CN})]^-$ und $[\text{CF}_3\text{BF}(\text{CN})_2]^-$ NMR-spektroskopisch nachgewiesen.^[9]

Sowohl $\text{K}[(\text{CF}_3)_3\text{BCN}]$ als auch $\text{K}[(\text{CF}_3)_3\text{BNC}]$ haben die größten Wellenzahlen der bislang bekannten Cyano- bzw. Isocyanoborane und -borate (Abbildung 7). Dies ist auf die

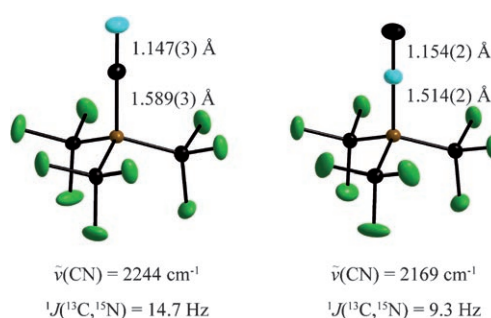
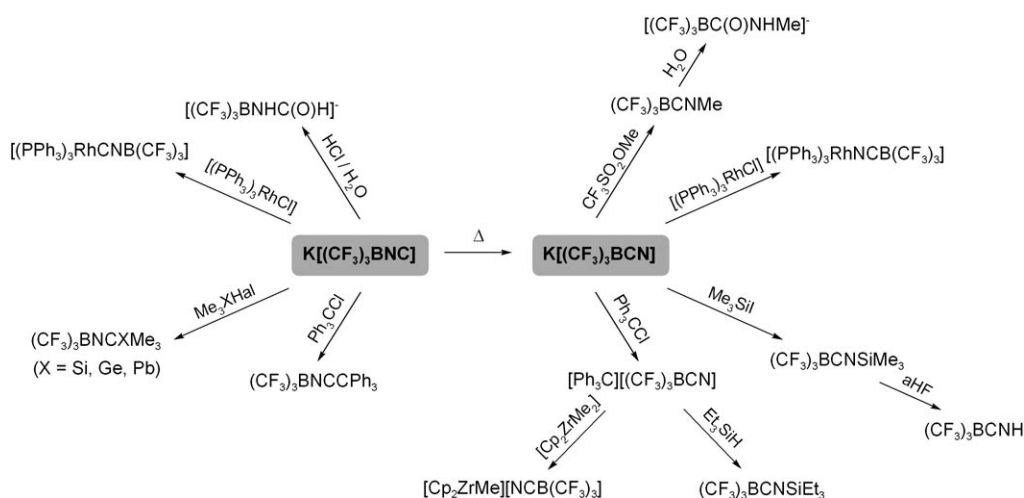


Abbildung 7. Modelle der Anionen $[(\text{CF}_3)_3\text{BCN}]^-$ (links) und $[(\text{CF}_3)_3\text{BNC}]^-$ (rechts) im Festkörper mit ausgewählten Bindungsparametern und spektroskopischen Daten.^[90]

große Lewis-Acidität von $(\text{CF}_3)_3\text{B}$ zurückzuführen, analog zum großen $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -Wert im isoelektronischen $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ (Tabelle 1). Die kleinere Wellenzahl der CN-Streckschwingung im Isocyanoboratanion ist in Einklang mit einer längeren CN-Dreifachbindung und einer kleineren Kopplungskonstante $^1J(^{13}\text{C}, ^{15}\text{N})$.^[90]



Schema 3. Reaktionen der isoelektronischen Borate $\text{K}[(\text{CF}_3)_3\text{BNC}]$ und $\text{K}[(\text{CF}_3)_3\text{BCN}]$.

6.3.3. Hauptgruppenelementderivate und Übergangsmetallkomplexe von $[(CF_3)_3BCN]^-$ und $[(CF_3)_3BCN]^-$

Die Kaliumsalze von $[(CF_3)_3BCN]^-$ und $[(CF_3)_3BNC]^-$ sind Ausgangsstoffe für die Synthese einer Reihe von Derivaten sowohl mit Übergangsmetallen als auch mit Lewis-Säuren von Hauptgruppenelementen (Schema 3).

Das $[(CF_3)_3BCN]^-$ -Anion reagiert mit Methyltriflat zu $(CF_3)_3BCNMe$, dessen Isomer $(CF_3)_3BNCMe$ schon aus Acetonitril und $(CF_3)_3BCO$ ^[22,49] (Abschnitt 6.3.1, Schema 1 b) sowie durch Dehydratisierung von $(CF_3)_3BNH_2C(O)Me$ mit P_4O_{10} hergestellt wurde.^[7] Im Gegensatz zum Me^+ -Kation, das mit beiden Boratanionen kovalente Bindungen eingeht,^[73] liefert das Tritylkation nur mit dem Isocyanoborat-anion ein Molekül, $(CF_3)_3BNCCPh_3$, während es mit dem Cyanoborat-anion das Salz $[Ph_3C][[(CF_3)_3BCN]]$ ergibt (Schema 3).^[15] $(CF_3)_3BNCsSiMe_3$ und $(CF_3)_3BCNsSiMe_3$ sind beide ebenso wie $(CF_3)_3BNCH$ und $(CF_3)_3BNCNH$ keine Salze. Die Protonierung von $[(CF_3)_3BCN]^-$ wurde über die Reaktion von $(CF_3)_3BCNsSiMe_3$ mit wasserfreier HF erreicht (Schema 3); die Umsetzung von $K[(CF_3)_3BCN]$ mit HCl in Et_2O lieferte $(CF_3)_3BCNH \cdot OEt_2$.^[73,94]

Die Synthese von $(CF_3)_3BNCCMe_3$ gelang aus $(CF_3)_3BCO$ und Pivaloylnitril. Die Herstellung der homologen Si-Verbindung durch einen Ligandenaustausch mit Me_3SiCN ist nicht möglich, sie gelingt aber durch Metathesereaktionen zwischen $K[(CF_3)_3BNC]$ und Me_3SiHal ($Hal = Cl, I$). Ähnlich sind die weiteren Homologe mit Ge, Sn und Pb zugänglich.^[73] Eine Alternative sind die Reaktionen von $(CF_3)_3BNCH$ mit Me_3XPh ($X = Si, Sn$) oder Me_4Sn [Gl. (35) bzw. (36)].

In der Adduktserie $(CF_3)_3BNCXMe_3$ ($X = C, Si, Ge, Sn, Pb$) nimmt die Koordination von Me_3X^+ an die Isocyanogruppe von $X = C$ zu $X = Pb$ ab, was sich in abnehmenden Wellenzahlen der CN-Streckschwingung (2336 cm^{-1} C, 2286 cm^{-1} Si, 2275 cm^{-1} Ge, 2255 cm^{-1} Sn, 2219 cm^{-1} Pb) und abnehmenden Kopplungskonstanten $^1J(^{13}C, ^{15}N)$ (31.2 Hz Si, 27.4 Hz Ge, 22.3 Hz Sn, 16.1 Hz Pb) zeigt.^[73]

CICN und BrCN reagieren mit $(CF_3)_3BCO$ ähnlich den Cyaniden zu $(CF_3)_3BNCCl$ bzw. $(CF_3)_3BNCBr$. Mit FCN findet dagegen keine Reaktion statt, und die Umsetzung mit ICN liefert ein komplexes Gemisch.^[95] Nur eine der beiden Cyanogruppen von Dicyan reagiert mit dem Carbonylboran, und es entsteht $(CF_3)_3BNCCN$. Eine weitere Reaktion zu $(CF_3)_3BNCCNB(CF_3)_3$ unterbleibt.^[95]

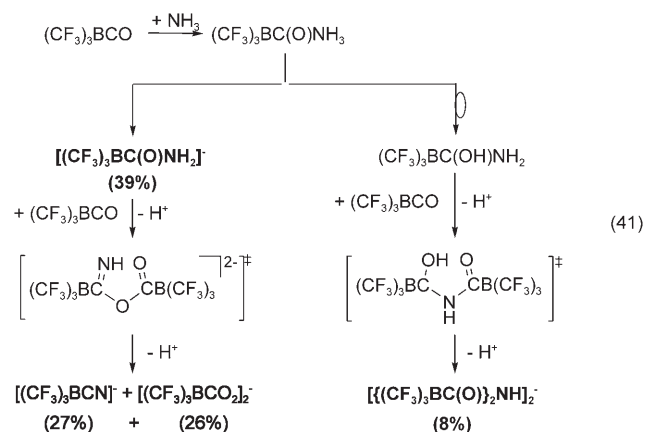
Das $[(CF_3)_3BCN]^-$ -Anion und das $[B(CN)_4]^-$ -Anion reagieren mit $(CF_3)_3BCO$ unter Abgabe von CO zu den Anionen $[(CF_3)_3BCNB(CF_3)_3]^-$ bzw. $[B\{CNB(CF_3)_3\}_4]^-$ (Schema 1 b).^[13,22,73] Bei der Umsetzung von $(CF_3)_3BCO$ mit $K[B(CN)_4]$ in SO_2 wurden alle drei Zwischenstufen $[B\{CNB(CF_3)_3\}_{4-n}(CN)_n]^-$ ($n = 1-3$) NMR-spektroskopisch nachgewiesen.^[13] Während der Reaktion von $[Ph_3C][B(CN)_4]$ ^[15] mit dem Carbonylboran in Dichlormethan scheidet sich schwerlösliches gelbes $[Ph_3C][B\{CNB(CF_3)_3\}_3CN]$ ab.^[18] Beide Boratanionen $[(CF_3)_3BCNB(CF_3)_3]^-$ und $[B\{CNB(CF_3)_3\}_4]^-$ sind als schwach koordinierende Anionen interessant, im Fall von $[B\{CNB(CF_3)_3\}_4]^-$ hydrolysieren in Wasser aber zwei bis drei der vier verbrückenden CN-Gruppen.^[13]

Die Synthese von $K[B\{CNB(CF_3)_3\}_4]$ in flüssigem SO_2 lässt sich auch auf homoleptische Cyanometallate der Übergangsmetalle übertragen. Beispiele sind die Synthesen der quadratisch-planaren Komplexe $[Au^{III}\{CNB(CF_3)_3\}_4]^-$ und $[Pt^{II}\{CNB(CF_3)_3\}_4]^{2-}$ sowie des oktaedrischen Komplexes $[Pt^{IV}\{CNB(CF_3)_3\}_6]^{2-}$ (Schema 1 b).^[73]

Erste Beispiele für Übergangsmetallkomplexe beider Boratanionen sind die Rh^I -Komplexe $[(PPh_3)_3Rh^I NCB(CF_3)_3]$ und $[(PPh_3)_3Rh^I CNB(CF_3)_3]$, die aus den K^+ -Salzen und $[(PPh_3)_3RhCl]$ zugänglich sind (Schema 3).^[96] Die Eigenschaften von $[(CF_3)_3BCN]^-$ und $[(CF_3)_3BNC]^-$ als Liganden wurden am Beispiel der Rh^I -Komplexe miteinander und mit denen von $[Ph_3BCN]^-$ und $[Ph_3BNC]^-$ verglichen.^[96] Die Wellenzahl der CN-Streckschwingung ist in beiden Komplexen aufgrund von π -Rückbindung kleiner als beim entsprechenden nicht koordinierten Anion – in allen vorher genannten Derivaten liegt $\tilde{\nu}(CN)$ bei höheren Wellenzahlen als in den freien Anionen.^[73,96]

6.4. Reaktionen von $(CF_3)_3BCO$ mit NH_3 , Aminen und Phosphanen

$(CF_3)_3BCO$ reagiert mit Ammoniak ähnlich wie mit Wasser nur unter Angriff auf das C-Atom; ein Ligandenaustausch unter CO-Entwicklung findet nicht statt (Schema 1 a). Der Verlauf der Reaktion mit flüssigem Ammoniak ist in Gleichung (41) zusammengefasst.^[22,97]



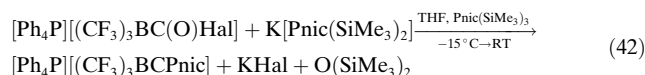
Bei der Reaktion von $K[(CF_3)_3BC(O)F]$ mit flüssigem NH_3 zu $K[(CF_3)_3BC(O)NH_2]$ werden keine Nebenprodukte gebildet (Schema 2).^[81,97] Einige weitere Carbamoylkomplexe mit $(CF_3)_3B$ wurden aus dem Fluoracylborat-anion erhalten. Das Nebenprodukt der Reaktion von flüssigem Ammoniak mit $(CF_3)_3BCO$, $[NH_4]_2[(CF_3)_3BC(O)_2NH]$, ist das einzige Produkt der langsamen Zugabe von NH_3 über die Gasphase zu einer Lösung von $(CF_3)_3BCO$ in Et_2O .^[97] Strukturell ist das $[(CF_3)_3BC(O)_2NH]^{2-}$ -Anion mit dem Acetylacetonatanion verwandt, was eine ähnlich reiche Koordinationschemie in Aussicht stellt.

Mit Me_3N und Me_3P werden die inneren Salze $(CF_3)_3BC(O)NMe_3$ bzw. $(CF_3)_3BC(O)PMe_3$ gebildet, und auch bei diesen Reaktionen findet kein Ligandenaustausch zu $(CF_3)_3BNMe_3$ ^[98] bzw. $(CF_3)_3BPMe_3$ statt. Das Phosphan-

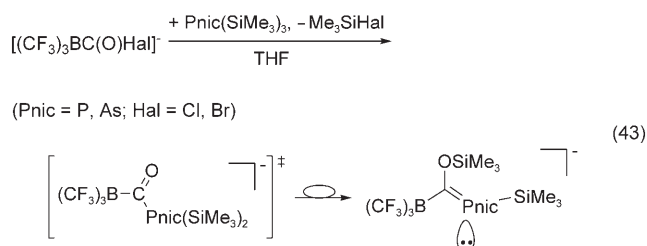
addukt ist thermisch bis 142 °C stabil, und gelöstes $(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{NMe}_3$ zersetzt sich bei Raumtemperatur langsam. Unter den Zersetzungsprodukten konnte $(\text{CF}_3)_3\text{BNMe}_3$ ^[98] bzw. $(\text{CF}_3)_3\text{BPMe}_3$ nicht nachgewiesen werden.^[97]

6.5. Pnicogenethinyltris(trifluormethyl)borate

Die Synthese von Phospha- und Arsaethinyltris(trifluormethyl)boraten mit den isovalenzelektronischen Anionen $[(\text{CF}_3)_3\text{BCP}]^-$ bzw. $[(\text{CF}_3)_3\text{BCAs}]^-$ erfolgt aus $[\text{Ph}_4\text{P}][(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{Hal}]$ (Hal = Cl, Br) und $\text{K}[\text{Pnic}(\text{SiMe}_3)_2]$ (Pnic = P, As) [Gl. (42)].^[27] Die Reaktionen ähneln denen zu

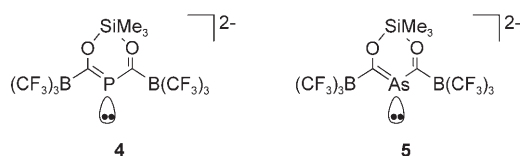


$[(\text{CF}_3)_3\text{BCN}]^-$ -Salzen aus $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ und $\text{M}[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{Hal}]$ (Hal = F, Cl) oder $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ (Schema 2 bzw. 1 a, Abschnitt 6.3.2),^[90] sowie den Synthesen von Cyanoübergangsmetallkomplexen aus den entsprechenden CO-Komplexen und $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]^-$ -Salzen.^[99,100] Wahrscheinliche Zwischenstufen der Reaktionen sind Phospha- und Arsaalkene, die aus den Halogenacylboratanionen und Pnic- $(\text{SiMe}_3)_3$ zugänglich sind [Gl. (43)].^[73] Es wird nur das (Z)-

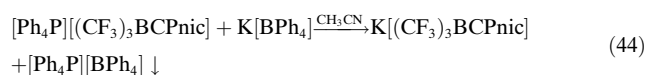


Isomer beobachtet, was auf den großen sterischen Anspruch der $(\text{CF}_3)_3\text{B}$ -Gruppe zurückzuführen ist. Die Acylderivate $[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{Pnic}(\text{SiMe}_3)_2]^-$ wurden unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht beobachtet.^[73]

Anders als $[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{Hal}]^-$ (Hal = Cl, Br) reagiert $[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{F}]^-$ mit $\text{Pnic}(\text{SiMe}_3)_3$ oder $\text{K}[\text{Pnic}(\text{SiMe}_3)_2]/\text{Pnic}(\text{SiMe}_3)_3$ zu den dimeren Spezies **4** und **5** (Schema 2; dort wird X statt Pnic verwendet), die mit dem Dianion $[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})]_2\text{NH}]^{2-}$ verwandt sind.^[73]

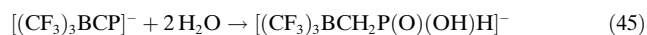


Durch Metathesereaktionen von $[\text{Ph}_4\text{P}][(\text{CF}_3)_3\text{BCPnic}]$ (Pnic = P, As) mit $\text{K}[\text{BPh}_4]$ wurden die K^+ -Salze hergestellt [Gl. (44)].^[73]



Das $[(\text{CF}_3)_3\text{BCP}]^-$ -Anion und das $[(\text{CF}_3)_3\text{BCAs}]^-$ -Anion sind die ersten Beispiele für Phospha- bzw. Arsaethinylkomplexe des Bors.^[27,101,102] und bislang ist das $[(\text{CF}_3)_3\text{BCAs}]^-$ -Anion neben dem Tri-(*tert*-butylphenyl)arsaalkin die einzige bekannte bei Raumtemperatur thermisch stabile Cyarsido-Spezies.^[27,103–105] $\text{K}[(\text{CF}_3)_3\text{BCP}]$ zersetzt sich oberhalb von 145 °C, und $\text{K}[(\text{CF}_3)_3\text{BCAs}]$ ist bis 95 °C stabil.^[73] Die analogen $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ -Salze schmelzen bei 125 °C und zersetzen sich bei 290 (Phosphorderivat) bzw. 173 °C (Arsenderivat).^[27] Die unerwartet große thermische Stabilität der Salze mit den Anionen $[(\text{CF}_3)_3\text{BCP}]^-$ und $[(\text{CF}_3)_3\text{BCAs}]^-$ ist auf die sterische Abschirmung durch die $(\text{CF}_3)_3\text{B}$ -Gruppe sowie die negative Gesamtladung zurückzuführen. Eine Stabilisierung durch π -Rückbindung, wie beispielsweise in $[\text{RuH}(\text{CP})(\text{dppe})_2]$,^[106] ist in den Boraten nicht möglich.^[27,100]

Die Anionen sind in nichtgetrocknetem $[\text{D}_3]\text{Acetonitril}$ mehrere Tage stabil. Bei der Metathesereaktion zwischen $[\text{Ph}_4\text{P}][(\text{CF}_3)_3\text{BCP}]$ und $\text{K}[\text{BPh}_4]$ in nicht getrockneten Lösungsmitteln wurde jedoch die Addition von zwei Wassermolekülen an die Dreifachbindung beobachtet [Gl. (45)].^[27]



Diese Reaktion deutet auf eine negative Ladung am C-Atom und eine positive Ladung am P-Atom im CP-Liganden hin, ähnlich wie bei anderen Phosphaalkinen^[107] und im Gegensatz zur Ladungsverteilung im CN-Liganden im $[(\text{CF}_3)_3\text{BCN}]^-$ -Anion.

Die spektroskopischen Trends und die Bindungsparameter in der Serie $[(\text{CF}_3)_3\text{BCN}]^-$, $[(\text{CF}_3)_3\text{BCP}]^-$, $[(\text{CF}_3)_3\text{BCAs}]^-$ – z. B. abnehmende Wellenzahlen für $\tilde{\nu}(\text{CPnic})$ und zunehmende Dreifachbindungsängen – sind vergleichbar mit denen analoger Reihen (Tabelle 2). Eine Zuordnung des ^{31}P -NMR-Signals von $[(\text{CF}_3)_3\text{BCP}]^-$ durch einen Vergleich mit den chemischen Verschiebungen $\delta(^{31}\text{P})$ von ^{31}P -Kernen anderer Phosphaalkine ist nicht möglich, weil die Signale in einem sehr großen Frequenzbereich liegen.^[27,102,108] Aufgrund der Kopplung des P-Kerns zu den ^{19}F -Kernen und zum ^{11}B -Kern ist die Zuordnung jedoch eindeutig (Abbildung 8).^[27]

Die Kraftkonstanten der Dreifachbindungen der drei isovalenzelektronischen Boratanionen wurden aus den Wellenzahlen von $\tilde{\nu}(\text{CPnic})$ zu $f_{\text{CN}} = 19.2$, $f_{\text{CP}} = 11.1$ und $f_{\text{CAs}} = 10.8 \text{ N cm}^{-1}$ abgeschätzt. Die Bindungsstärke nimmt von CN^- zu CP^- stark ab; die Abnahme von Cyaphido zu Cyarsido ist dagegen gering. Die reduzierten Kopplungskonstanten $^1K(^{13}\text{C}, ^{15}\text{N})$ und $^1K(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P})$ bestätigen den Trend der Kraftkonstanten.^[73]

6.6. Keton- und Alkoholderivate von $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$

Alkylolithium- und Grignard-Verbindungen addieren an das C-Atom des CO-Liganden in $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$, und mit den Halogenacyltris(trifluormethyl)borat-Anionen sowie mit dem $[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{OMe}]^-$ -Anion wurden ähnliche Reaktionen beobachtet. Der Erfolg dieser Reaktionen ist vom sterischen Anspruch des Carbanions abhängig; so gibt die Reaktion von $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ mit *t*BuLi ein komplexes Reaktionsgemisch, in dem unter anderem das $[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{H}]^-$ -Anion

Tabelle 2: Vergleich charakteristischer Eigenschaften von Salzen der $C\equiv Pnic$ -Derivate $[(CF_3)_3BCPnic]^-$ ($Pnic = N, P, As$).

Verbindung	$\bar{\nu}_{\text{C}\equiv\text{N}}$ [cm ⁻¹]	$r(\text{C}\equiv\text{N})$ [Å]	$^1J(^{13}\text{C}, ^n\text{X})^{[\text{a}]}$ [Hz]	$^1K(^{13}\text{C}, ^n\text{X})^{[\text{a},\text{b}]}$ [N Å ⁻² m ⁻³]	$\delta(^n\text{X})^{[\text{a}]}$ [ppm]	$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]	$\delta(^{11}\text{B})$ [ppm]	Lit.
K[(CF ₃) ₃ BCN]	2244	1.147(3)	14.7	4.8×10^{20}	-103.3	127.5	-22.3	[90]
K[(CF ₃) ₃ BCP]	1476	1.563(10) ^[c]	27.6	2.3×10^{20}	39.6	202.3	-19.8	[27, 73]
K[(CF ₃) ₃ BCAs]	1332	1.675(12) ^[c]				233.9	-17.3	[27, 73]
MeCN	2268	1.157	17.5	5.7×10^{20}	-135.5	119.6		[109–113]
MeCP	1559	1.5438(4)	49.0	4.0×10^{20}	-61	179.1		[114–117]
MeCAs	n.b.	1.661(1)				196.4		[118]
Me ₃ SiCN	2198	1.844(7)	11.6	3.8×10^{20}	-77.7	127.0		[109, 119–122]
Me ₃ SiCP	1572	n.b.	14	1.1×10^{20}	96.0	212.5		[114, 115]
[RuH(CN)(dppe) ₂]	2078	n.b.	n.b.		n.b.	n.b.		[123]
[RuH(CP)(dppe) ₂]	1229	1.573(2)	90	7.4×10^{20}	165.0	287.1		[106]
tBuCP	1533	1.548(1)	38.5	3.1×10^{20}	-69.2	184.8		[124, 125]
Mes*CAs ^[d]	n.b.	1.657(7)				191.9		[103, 105]

[a] ${}^n\text{X} = {}^{14}\text{N}, {}^{15}\text{N}, {}^{31}\text{P}$. [b] ${}^nK(\text{X}, \text{Y}) = 4\pi^2 n J(\text{X}, \text{Y}) (h\gamma_{\text{X}}\gamma_{\text{Y}})^{-1}$. [c] $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ -Salz. [d] Mes* = 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl. n.b. = nicht beobachtet.

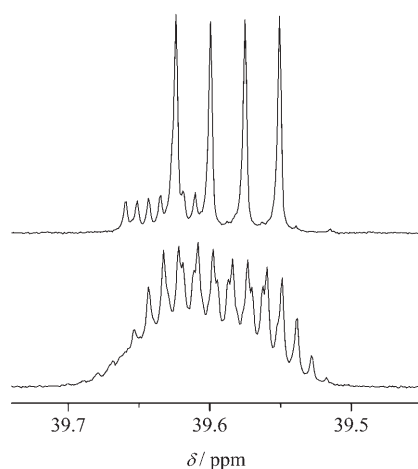
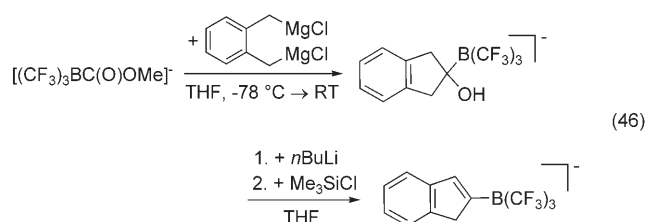


Abbildung 8. $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ - (oben) und ^{31}P -NMR-Spektrum (unten) von $[(\text{CF}_3)_3\text{BCP}]^-$.^[27]

nachgewiesen wurde.^[13, 73] Mit *n*BuLi dagegen wird in der ersten Stufe das [(CF₃)₃BC(O)*n*Bu][−]-Anion erhalten, eine weitere Bu[−]-Addition unterbleibt, und als neue Spezies bildet sich das [(CF₃)₃BCH(OH)*n*Bu][−]-Anion. Das sterisch noch weniger anspruchsvolle MeLi reagiert bei tiefen Temperaturen zu [(CF₃)₃BC(O)Me][−] und bei Raumtemperatur langsam weiter zum [(CF₃)₃BC(OH)Me][−]-Anion.^[73]

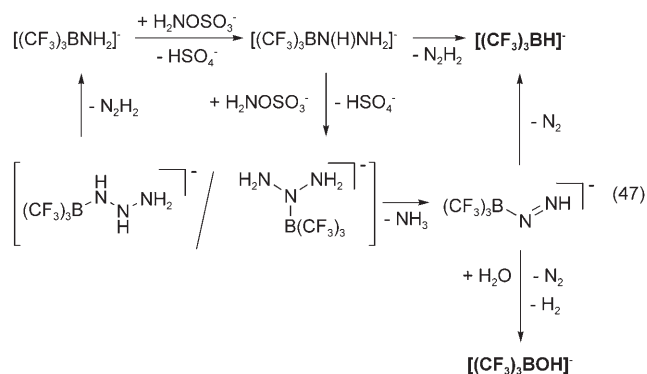
Ähnlich sind die Umsetzungen von Me_3SiCN mit $[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{Hal}]^-$ ($\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}$) zu $[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{CN}]^-$ und weiter zu $[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{OSiMe}_3)(\text{CN})_2]^-$ (Schema 2) sowie die Reaktion von Me_3SiCN mit $[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{Me}]^-$ zu $[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{OSiMe}_3)(\text{CN})\text{Me}]^-$. Die Synthese von $[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{OSiMe}_3)_2\text{Me}]^-$ aus $[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{Me}_2]^{2-}$ und Me_3SiCl ist nicht möglich, und als Produkte werden Salze mit dem $[(\text{CF}_3)_3\text{BCMe}=\text{CH}_2]^-$ -Anion isoliert.^[73]

Die Additionen von Carbanionen an das C-Atom des CO-Liganden sind von Interesse, weil sie eine einfache Möglichkeit bieten, die $(\text{CF}_3)_3\text{BC}$ -Gruppe an Liganden, Polymere oder organische Moleküle anzubinden. Ein erstes Beispiel ist die Synthese eines in der 2-Position^[126] $(\text{CF}_3)_3\text{B}$ -substituiereten Indens [Gl. (46)].^[18]



6.7. $[(CF_3)_3BC(O)H]^-$ und $[(CF_3)_3BH]^-$

Das NMR-spektroskopisch nachgewiesene Nebenprodukt der Umsetzung von $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ mit $t\text{BuLi}$, das $[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{H}]^-$ -Anion, ist quantitativ aus $[n\text{Bu}_4\text{N}]^+[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{Cl}]^-$ und $n\text{Bu}_3\text{SnH}$ in CH_2Cl_2 erhältlich (Schema 2).^[18] Die anderen Halogenacyltris(trifluormethyl)borat-Anionen sind als Ausgangsspezies für die Synthese nicht geeignet, da sie entweder nicht reagieren oder aber größere Mengen an Nebenprodukten entstehen. Versuche, das $[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{H}]^-$ -Anion durch die Reaktion von $\text{Na}[\text{BH}_4]$, $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ oder $\text{Li}[\text{HAl}(\text{OtBu})_3]$ mit dem Carbonylboran oder einem seiner Halogenacylderivate herzustellen, blieben bislang erfolglos.^[18]



Bei keiner der im vorigen Absatz genannten Umsetzungen von $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ mit Hydriden konnte das $[(\text{CF}_3)_3\text{BH}]^-$ -Anion nachgewiesen werden. Versuche, es thermisch oder photochemisch aus $[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{H}]^-$ oder

$[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{OH}]^-$ herzustellen,^[18] waren ebenso erfolglos wie eine Reihe weiterer Versuche ausgehend von $(\text{CF}_3)_3\text{BN}$ -Derivaten.^[87] Kürzlich wurde über eine Umsetzung von $[(\text{CF}_3)_3\text{BNH}_2]^-$ mit $\text{H}_2\text{NOSO}_3\text{H}$ berichtet, bei der als Nebenprodukt Salze mit dem $[(\text{CF}_3)_3\text{BH}]^-$ -Anion anfallen [Gl. (47)].^[87]

7. Zusammenfassung und Ausblick

Mit der Synthese von Salzen mit dem Tetrakis(trifluormethyl)borat-Anion^[9] durch Fluorierung des Tetracyanoboratanions hat eine neue Entwicklung im Bereich der Trifluormethylborverbindungen eingesetzt. Insbesondere das aus dem $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ -Anion durch Solvolyse in konzentrierter H_2SO_4 zugängliche Carbonyltris(trifluormethyl)boran^[21,22] ist ein wertvolles Ausgangsmaterial für die Synthese von $(\text{CF}_3)_3\text{BC}$ -Boranen und -Boraten, die bislang so gut wie unbekannt waren,^[7,8] und auch von neuen $(\text{CF}_3)_3\text{BX}$ -Spezies ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}, \text{N}$).

Die weiteren Entwicklungen auf dem Gebiet der CF_3B -Verbindungen sind vielversprechend, denn bereits jetzt gibt es erste Anwendungen für Tetrakis(trifluormethyl)borat in den Bereichen Lithiumionenbatterien,^[19] ionische Flüssigkeiten^[20] und vor allem als schwach koordinierendes Anion,^[9,14,15,17,44] und einige seiner Derivate sind ebenfalls als schwach koordinierende Anionen^[15,16] oder als Liganden für die Komplexchemie interessant.^[96,97]

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), dem Fonds der Chemischen Industrie (FCI) und der Firma Merck KGaA, Darmstadt, für finanzielle Unterstützung.

Eingegangen am 23. Februar 2007

Online veröffentlicht am 16. November 2007

- [1] W. Beck, K. Sünkel, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1405.
- [2] S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 927.
- [3] C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 133.
- [4] T. J. Marks, E. X.-Y. Chen, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1391.
- [5] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2116; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2066.
- [6] C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 325.
- [7] G. Pawelke, H. Bürger, *Appl. Organomet. Chem.* **1996**, 10, 147.
- [8] G. Pawelke, H. Bürger, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 215, 243.
- [9] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, G. Pawelke, H. Bürger, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 4696.
- [10] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 560.
- [11] E. Bernhardt, M. Berkei, M. Schürmann, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 677.
- [12] E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1229.
- [13] M. Finze, Diplomarbeit, Universität Hannover, **2002**.
- [14] E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 248.
- [15] M. Finze, E. Bernhardt, M. Berkei, H. Willner, J. Hung, R. M. Waymouth, *Organometallics* **2005**, 24, 5103.
- [16] E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, C. W. Lehmann, F. Aubke, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 2123; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2077.
- [17] E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, C. W. Lehmann, F. Aubke, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 8276.
- [18] M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [19] M. Schmidt, A. Kühner, H. Willner, E. Bernhardt, Merck Patent GmbH, EP1205480(A2), **2002**.
- [20] U. Welz-Biermann, N. V. Ignat'ev, E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, Merck Patent GmbH, WO2004072089, **2004**.
- [21] A. Terheiden, E. Bernhardt, H. Willner, F. Aubke, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 823; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 799.
- [22] M. Finze, E. Bernhardt, A. Terheiden, M. Berkei, H. Willner, D. Christen, H. Oberhammer, F. Aubke, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 15385.
- [23] *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Borverbindungen*, Bd. 37, Teil 10, Springer, Heidelberg, **1976**; *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Borverbindungen*, 1. Suppl. Bd. 1, Springer, Heidelberg, **1980**; *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Borverbindungen*, 2. Suppl. Bd. 1, Springer, Heidelberg, **1983**; *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Borverbindungen*, 3. Suppl. Bd. 1, Springer, Heidelberg, **1987**; *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Borverbindungen*, 4. Suppl. Bd. 1a, Springer, Heidelberg, **1994**; *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Borverbindungen*, 4. Suppl. Bd. 1b, Springer, Heidelberg, **1996**.
- [24] P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 1629.
- [25] W. H. Knoth, J. C. Sauer, J. H. Balthis, H. C. Miller, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 4842.
- [26] J. C. Jeffery, N. C. Norman, A. J. Pardoe, P. L. Timms, *Chem. Commun.* **2000**, 2367.
- [27] M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, C. W. Lehmann, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 4245; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4160.
- [28] M. Finze, E. Bernhardt, M. Zähres, H. Willner, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 490.
- [29] G. Chambers, H. C. Clark, C. J. Willis, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 5298.
- [30] G. Pawelke, F. Heyder, H. Bürger, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 178, 1.
- [31] G. A. Molander, B. P. Hoag, *Organometallics* **2003**, 22, 3313.
- [32] I. Ruppert, K. Schlich, W. Volbach, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 2195.
- [33] G. Pawelke, *J. Fluorine Chem.* **1989**, 42, 429.
- [34] D. J. Brauer, G. Pawelke, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 604, 43.
- [35] R. Hübinger, G. Pawelke, *J. Fluorine Chem.* **2002**, 115, 115.
- [36] A. Ansorge, D. J. Brauer, H. Bürger, B. Krumm, G. Pawelke, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 446, 25.
- [37] E. Bernhardt, M. Berkei, H. Willner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [38] E. Bernhardt, H. Willner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [39] B. T. King, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10255.
- [40] B. T. King, PhD Thesis, University of Colorado, Boulder, USA, **2000**.
- [41] M. Fete, J. Michl, *Abst. of Papers of the Am. Chem. Soc.*, 015-Fluo Part 1, U 1066, **28.03.2004**.
- [42] A. Herzog, R. P. Callahan, C. L. B. Macdonald, V. M. Lynch, M. F. Hawthorne, R. J. Lagow, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2179; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2121.
- [43] N. V. Ignat'ev, U. Welz-Biermann, H. Willner, M. Finze, E. Bernhardt, Merck Patent GmbH, WO2005021661, **2005**.
- [44] W. W. Wilson, A. Vij, V. Vij, E. Bernhardt, K. O. Christe, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 2840.
- [45] P. J. Brothers, W. R. Roper, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1293.
- [46] H.-J. Frohn, V. V. Bardin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 15.
- [47] H. Bürger, M. Grunwald, G. Pawelke, *J. Fluorine Chem.* **1985**, 28, 183.
- [48] D. J. Brauer, G. Pawelke, *J. Fluorine Chem.* **2004**, 125, 975.
- [49] A. Terheiden, Diplomarbeit, Gerhard-Mercator-Universität Duisburg, **2001**.

- [50] T. G. Richmond, A. M. Crespi, D. F. Shriver, *Organometallics* **1984**, 3, 314.
- [51] G. R. Clark, S. V. Hoskins, W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 234, C9.
- [52] R. A. Michelin, G. Facchin, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 279, C25.
- [53] T. G. Appleton, R. D. Berry, J. R. Hall, D. W. Neale, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 364, 249.
- [54] A. Y. Il'chenko, *Replacement of Fluorine to Form C–O Bonds, Hydrolysis of Trifluoromethyl Groups to Form Carboxy Groups (Houben-Weyl), Organo-Fluorine Compounds, Vol. E10b/Part 2* (Hrsg.: B. Baasner, H. Hagemann, J. C. Tatlow), Thieme, Stuttgart, **2000**, S. 418.
- [55] C. D. Krespan, D. C. England, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 5598.
- [56] V. F. Cherstkov, S. R. Sterlin, L. S. German, I. L. Knunyants, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* **1982**, 2468.
- [57] V. F. Snegirev, L. L. Gervits, K. N. Makarov, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* **1983**, 2480.
- [58] V. F. Cherstkov, S. R. Sterlin, L. S. German, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* **1992**, 1836.
- [59] H. Willner, F. Aubke, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2506; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2402.
- [60] H. Willner, F. Aubke, *Inorganic Chemistry Highlights, Vol. 2* (Hrsg.: G. Meyer, L. Wesemann, D. Naumann), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, S. 195.
- [61] H. Willner, F. Aubke, *Organometallics* **2003**, 22, 3612.
- [62] H. Willner, F. Aubke, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 1668.
- [63] A. B. Burg, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, 59, 780.
- [64] E. J. Sluyts, B. J. van der Veken, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 440.
- [65] H. Jacobsen, H. Berke, S. Döring, G. Kehr, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, *Organometallics* **1999**, 18, 1724.
- [66] W. H. Knoth, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 598.
- [67] K. C. Janda, L. S. Berstein, J. M. Steed, S. E. Novick, W. Klemperer, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 8074.
- [68] J. Gebicki, J. Liang, *J. Mol. Struct.* **1984**, 117, 283.
- [69] A. C. Venkatachar, R. C. Taylor, R. L. Kuczkowski, *J. Mol. Struct.* **1977**, 38, 17.
- [70] G. W. Bethke, M. K. Wilson, *J. Chem. Phys.* **1957**, 26, 1118.
- [71] M. A. Fox, J. A. K. Howard, J. M. Moloney, K. Wade, *Chem. Commun.* **1998**, 2487.
- [72] J. Geier, H. Willner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [73] M. Finze, Dissertation, Universität Hannover, **2004**.
- [74] M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, C. W. Lehmann, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 4206.
- [75] J. C. Carter, R. W. Parry, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 2354.
- [76] J. C. Carter, A. L. Moyé, G. W. Luther III, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 3071.
- [77] B. F. Spielvogel, A. T. McPhail, J. A. Knight, C. G. Moreland, C. L. Gatchell, K. W. Morse, *Polyhedron* **1983**, 2, 1345.
- [78] R. Alberto, K. Ortner, N. Wheatley, R. Schibli, A. P. Schubiger, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 3135.
- [79] K. Shelly, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 2889.
- [80] M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, C. W. Lehmann, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1082; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1052.
- [81] M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, C. W. Lehmann, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 6653.
- [82] L. I. Zakharkin, V. N. Kalinin, V. V. Gedymin, *Tetrahedron* **1971**, 27, 1317.
- [83] L. I. Zakharkin, V. A. Ol'shevskaya, N. B. Boiko, *Russ. Chem. Bull.* **1996**, 45, 680.
- [84] V. N. Kalinin, *Russ. Chem. Rev.* **1980**, 49, 1084.
- [85] A. Kivinen, *Mechanisms of Substitution at the COX Group, the Chemistry of Acyl Halides* (Hrsg.: S. Patai), Wiley-Interscience, New York, **1972**, S. 177.
- [86] D. J. Brauer, H. Bürger, Y. Chebude, G. Pawelke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 247.
- [87] J. Geier, G. Pawelke, H. Willner, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 6549.
- [88] G. Pawelke, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 759.
- [89] G. Pawelke, persönliche Mitteilung.
- [90] M. Finze, E. Bernhardt, C. W. Lehmann, H. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10712.
- [91] E. Bernhardt, G. Pawelke, H. Willner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [92] B. Györi, J. Emri, I. Fehér, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 255, 17.
- [93] L. I. Zakharkin, V. N. Kalinin, V. V. Gedymin, G. S. Dzarasova, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 23, 303.
- [94] M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, U. Welz-Biermann, N. V. Ignat'ev, Merck Patent GmbH, WO2006045405, **2006**.
- [95] J. Geier, H. Willner, 18th International Symposium on Fluorine Chemistry, **2006**, S. 67 (Book of Abstracts).
- [96] M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, C. W. Lehmann, *Organometallics* **2006**, 25, 3070.
- [97] M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, C. W. Lehmann, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 669.
- [98] D. J. Brauer, H. Bürger, F. Dörrenbach, B. Krumm, G. Pawelke, W. Weuter, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 385, 161.
- [99] U. Wannagat, H. Seyffert, *Angew. Chem.* **1965**, 77, 457; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, 4, 438.
- [100] R. J. Angelici, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 334; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 330.
- [101] M. Regitz, P. Binger, *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorous Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 58.
- [102] F. Mathey, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1616; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1578.
- [103] G. Märkl, H. Seipka, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 264.
- [104] L. Weber, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 367.
- [105] P. B. Hitchcock, C. Jones, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2061.
- [106] J. G. Cordaro, D. Stein, H. Rüegger, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 6305; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 6159; dppe = Bis(diphenylphosphanyl)ethane.
- [107] K. Hübner, P. Schwerdtfeger, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 157.
- [108] M. Regitz, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 191.
- [109] M. Witanowski, L. Stefaniak, G. A. Webb, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1993**, 31, 1.
- [110] G. A. Olah, T. E. Kiovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 4666.
- [111] K. Karakida, T. Fukuyama, K. Kuchitsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1974**, 47, 299.
- [112] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen*, Band 2 – ¹⁵N-NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart, **1992**.
- [113] J. C. Frost, A. J. Leadbetter, R. M. Richardson, R. C. Ward, J. W. Goodby, G. W. Gray, G. S. Pawley, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1982**, 179.
- [114] B. Pellerin, J. M. Denis, J. Perrocheau, R. Carrié, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 5723.
- [115] 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.
- [116] H. W. Kroto, J. F. Nixon, N. P. C. Simmons, *J. Mol. Spectrosc.* **1979**, 77, 270.
- [117] K. Ohno, H. Matsuura, D. McNaughton, H. W. Kroto, *J. Mol. Spectrosc.* **1985**, 111, 415.
- [118] J.-C. Guillemin, L. Lassalle, P. Dréan, G. Włodarczak, J. De-maison, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8930.
- [119] J. K. Rasmussen, S. M. Heilmann, L. R. Krepski, *Adv. Silicon Chem.* **1991**, 1, 65.
- [120] J. Jacobs, G. S. McGrady, H. Willner, D. Christen, H. Oberhammer, P. Zylka, *J. Mol. Struct.* **1991**, 245, 275.

- [121] B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch. B* **1988**, 43, 923.
 [122] D. E. J. Arnold, S. Cradock, E. A. V. Ebsworth, J. D. Murdock, D. W. H. Rankin, D. C. J. Skea, R. K. Harris, B. J. Kimber, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 1349.
 [123] E. Rocchini, P. Rigo, A. Mezzetti, T. Stephan, R. H. Morris, A. J. Lough, C. E. Forde, T. P. D. Fong, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3591.
 [124] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* **1981**, 36, 16.
 [125] M. Y. Antipin, A. N. Chernega, K. A. Lysenko, Y. T. Struchkov, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 505.
 [126] M. Finze, S. E. Reybuck, R. M. Waymouth, *Macromolecules* **2003**, 36, 9325.

Wiley-VCH BUCH SHOP

Jan Hoinkis, Eberhard Lindner

WILEY-VCH

Chemie für Ingenieure

13., vollständig überarbeitete Auflage



J. Hoinkis / E. Lindner

Chemie für Ingenieure

„So praxisbezogen wie möglich und so theoretisch wie nötig“ ist auch die 13. Auflage dieses Klassikers für Ingenieure in Bachelor- und Diplomstudiengängen konzipiert. Inhaltlich exakt abgestimmt und aktualisiert bietet es einen raschen Einstieg in die gesamte Chemie.

720 pp, pr, € 44.90
 ISBN: 978-3-527-31798-1

H. G. Zachmann / A. Jüngel

Mathematik für Chemiker

Ein unentbehrlicher Begleiter für die Grundvorlesung in Mathematik, der auch während des gesamten Chemiestudiums gute Dienste bei allen mathematischen Fragen und Problemen leistet. Jetzt ergänzt um zwei Kapitel zur Quantenchemie und mit zahlreichen neuen Beispielen.

approx. 630 pp, cl, € 57.90
 ISBN: 978-3-527-30315-1

Hans Gerhard Zachmann
Ansgar Jüngel

WILEY-VCH

Mathematik für Chemiker

Sechste Auflage

Online-Bestellung über: <http://www.wiley-vch.de>

Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA · Postfach 10 11 61 · D-69451 Weinheim

Tel: 49 (0) 6201/606-400 · Fax: 49 (0) 6201/606-184 · E-Mail: service@wiley-vch.dePreisänderungen
vorbehalten!

WILEY-VCH