

# Trifluormethylborane und -borate – neue Synthesestrategien und Anwendungen

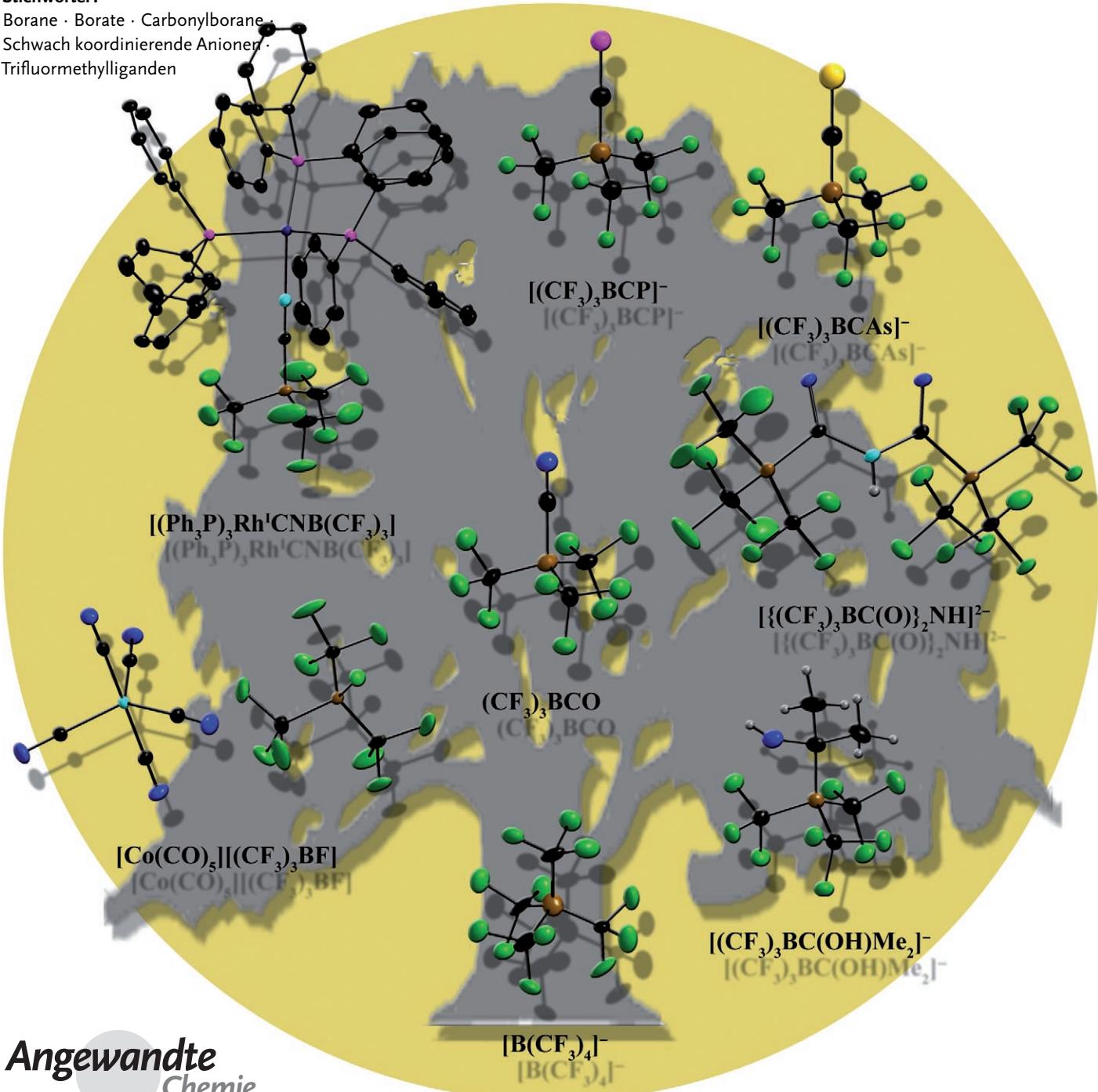
Maik Finze,\* Eduard Bernhardt und Helge Willner

**Stichwörter:**

Borane · Borate · Carbonylborane ·

Schwach koordinierende Anionen ·

Trifluormethylliganden



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 solvolytiert 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 Ligandaustausch 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

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

## 1. Einleitung

Schwach koordinierende Anionen spielen bei elektrochemischen, katalytischen, photochemischen und Syntheseprozessen sowie bei der Stabilisierung hochreaktiver Kationen eine wichtige Rolle.<sup>[1-5]</sup> 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.<sup>[4,5]</sup> Perfluorierte Tetraarylborate sind eine weit entwickelte und gut untersuchte Klasse schwach koordinierender Anionen, die für die Stabilisierung von hochreaktiven Kationen wie  $[Cp^R_2ZrMe]^+$ <sup>[4]</sup> oder  $R_3Si^+$ <sup>[6]</sup> 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<sup>[7]</sup> und 2001<sup>[8]</sup> zusammenfassend beschrieben. Da mit den bekannten Methoden zur Synthese von B-CF<sub>3</sub>-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,<sup>[9]</sup> das für diesen

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

Mit konzentrierter Schwefelsäure reagierte das  $[B(CF_3)_4]^-$ -Anion zum bis dahin unbekannten Carbonyltris(trifluormethyl)boran,  $(CF_3)_3BCO$ ,<sup>[21,22]</sup> dem einzigen einkernigen Carbonylboran neben der Stammverbindung H<sub>3</sub>BCO, das bislang in Substanz hergestellt wurde. Eine Reihe von Carbonylboranen mit B-B-Bindungen ist dagegen bekannt.<sup>[22-26]</sup>

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

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)].<sup>[7,8,29,30]</sup> Kürzlich konnte gezeigt werden, dass



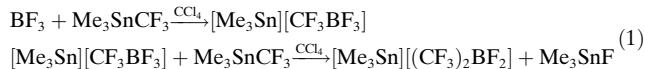
*Helge Willner, geboren 1947 in Hamm, studierte Chemie an der Universität Münster und promovierte 1974 bei H. J. Becher. Als Postdoc bei A. Haas an der Universität Bochum begann er mit fluorchemischen Arbeiten unter Anwendung der Matrixisolationstechnik. Nach einem Aufenthalt bei L. Andrews, Charlottesville (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 Carbonyledelmetallkationen. Nach seinen Rufen 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.*



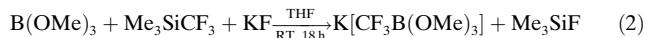
*Maik Finze, geboren 1975 in Nienburg, studierte Chemie an der Universität Hannover und fertigte seine Diplomarbeit (2002) und Dissertation (2004) unter Anleitung von H. Willner in Duisburg und Wuppertal an. Während eines Forschungsaufenthalts bei R. M. Waymouth an der Stanford University 1999/2000 beschäftigte er sich mit Zirconocenkomplexen. 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.*



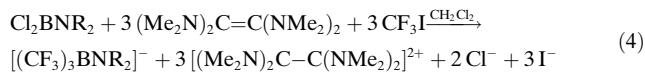
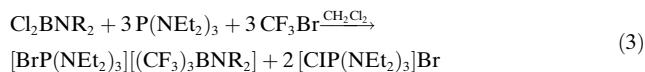
*Eduard Bernhardt, geboren 1965 in Karaganda (UdSSR), studierte von 1982 bis 1990 Chemie am Institut für Feinchemische Technologie in Moskau. Er promovierte 1993 an der Russischen Akademie der Wissenschaften in Moskau. Von 1996 bis 1997 war er Postdoc im Arbeitskreis von W. Preetz in Kiel. Seit 1998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



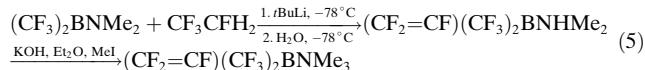
auch mit Trimethyl(trifluormethyl)silan auf Trimethoxyboran eine  $CF_3$ -Gruppe übertragen werden kann [Gl. (2)].<sup>[31]</sup>



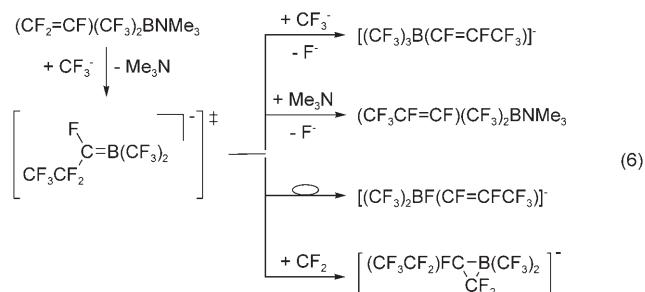
Die Synthese von Borderivaten mit mehr als zwei  $CF_3$ -Gruppen gelingt nicht durch Trifluormethylübertragung, wenn die Lewis-Acidität der Zwischenstufe  $(CF_3)_2BR$  zu groß ist. Ausgehend von Aminoboranen  $R_2NBHal_2$  ( $R$  = Alkyl, Hal = Cl, Br), in denen die Lewis-Acidität des B-Atoms durch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



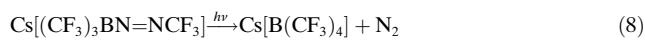
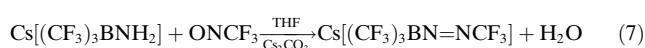
Die Synthese von  $[Me_3NH][(CF_3)_3B(CF=CFCF_3)]$  aus  $[(CF_3)_2SiMe_3]^-$  und  $(CF_2=CF)(CF_3)_2BNMe_3$ , das durch die Reaktion von  $(CF_3)_2BNMe_2$  mit  $CF_3CFH_2/tBuLi$  und anschließende Methylierung zugänglich ist [Gl. (5)],<sup>[8,34]</sup> ist ein



weiteres Beispiel für eine  $CF_3$ -Übertragung auf ein Donor-stabilisiertes Bis(trifluormethyl)intermediat,  $[C_2F_5FC=B(CF_3)_2]^-$  [Gl. (6)].<sup>[35]</sup> 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)].<sup>[34,35]</sup>

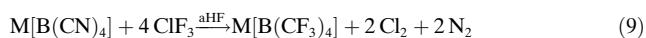


Mit den bisher vorgestellten Methoden ist die Synthese des Tetrakis(trifluormethyl)borat-Anions  $[B(CF_3)_4]^-$  nicht möglich.<sup>[7,8]</sup> Ein mehrstufiger Ersatz des NH<sub>2</sub>-Liganden in  $[(CF_3)_3BNH_2]^-$ , das aus  $[(CF_3)_3BNR_2]^-$  zugänglich ist,<sup>[7,8,36]</sup> liefert entsprechend den Gleichungen (7) und (8) das

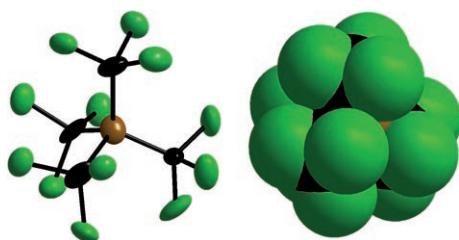


[B(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Anion, allerdings im Gemisch mit weiteren Boratanionen. Nach der Aufarbeitung wird ein Salzgemisch mit den beiden Anionen [B(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> und [(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>BF]<sup>-</sup> im Verhältnis 1:1 erhalten, dessen Trennung schwierig ist.<sup>[9]</sup>

Eine Alternative zur CF<sub>3</sub>-Übertragung ist die Umwandlung eines Liganden am Bor in eine Trifluormethylgruppe. Ein idealer Kandidat für diese Syntheseroute ist das thermisch und chemisch stabile Tetracyanoboratanion [B(CN)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>,<sup>[10]</sup> das sich ab 300°C aus KBF<sub>4</sub>/KCN/LiCl leicht bildet.<sup>[12,20]</sup> In wasserfreier HF reagiert es mit ClF oder ClF<sub>3</sub> zum [B(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Anion in einer Ausbeute von ca. 60% und mit einer Reinheit von 95% [Gl. (9); aHF: wasserfreie



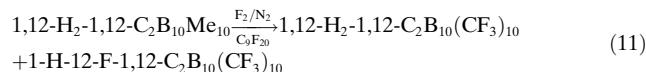
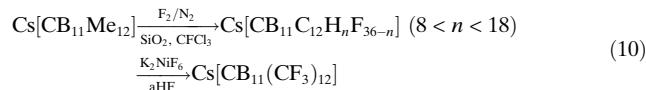
HF].<sup>[9,19]</sup> Salze des [B(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Anions wurden umfassend spektroskopisch und strukturell charakterisiert sowie ihre thermischen und elektrochemischen Eigenschaften studiert. Abbildung 1 zeigt ein Modell des [B(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Anions 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 [B(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Anions in Kugel/Stab- (links) und raumerfüllender Darstellung (rechts) in K[B(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>].<sup>[37]</sup>

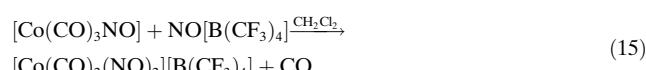
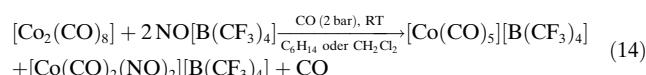
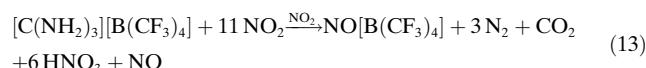
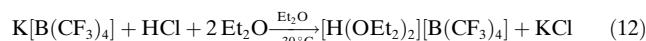
Statt der Fluorierung des [B(CN)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Anions wäre auch die des leicht zugänglichen Tetramethylboratanions [BMe<sub>4</sub>]<sup>-</sup> denkbar – idealerweise durch Elektrofluorierung. Wegen der Säureempfindlichkeit von [BMe<sub>4</sub>]<sup>-</sup> ist dies jedoch nicht möglich.<sup>[38]</sup> Dagegen gelingt die Umwandlung von B-Me-Gruppen in B-CF<sub>3</sub>-Gruppen bei einigen deutlich stabileren Borclustern: Beispiele sind die Synthesen der [CB<sub>11</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>12</sub>]<sup>-</sup> [Gl. (10), Abbildung 2],<sup>[39,40]</sup> [1-H-2,3,4,5,6-F<sub>5</sub>-CB<sub>11</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>-</sup>

und [1-H-CB<sub>11</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>11</sub>]<sup>-</sup>-Anionen<sup>[41]</sup> sowie von 1,12-H<sub>2</sub>-1,12-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>10</sub> und 1-H-12-F-1,12-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>10</sub> [Gl. (11)].<sup>[42]</sup> Im Gegensatz zum [B(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Anion<sup>[9]</sup> ist das [CB<sub>11</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>12</sub>]<sup>-</sup>-Anion jedoch explosiv,<sup>[39,40]</sup> was seine Verwendung als schwach koordinierendes Anion erschwert.

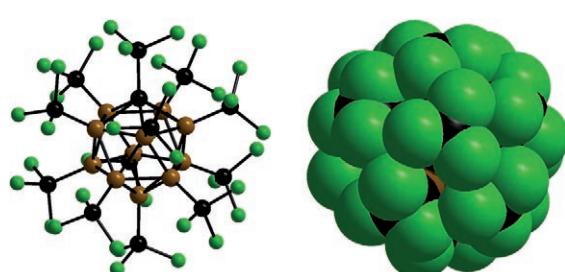


### 3. Tetrakis(trifluormethyl)borate – Synthesen und Anwendungen

Die große chemische sowie elektrochemische Stabilität des [B(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Anions und die hohe thermische Stabilität seiner Salze ermöglichen eine Verwendung für unterschiedlichste Anwendungen insbesondere im Bereich schwach koordinierender Anionen.<sup>[1,2,5,6]</sup> Eine 0.96 molare Lösung von Li[B(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] in einem Gemisch aus Ethylenkarbonat, Diethylether und Dimethylkarbonat hat eine Leitfähigkeit von 10.1 mS cm<sup>-1</sup> – unter gleichen Bedingungen beträgt der Leitwert von Li[PF<sub>6</sub>] nur 9.6 mS cm<sup>-1</sup>.<sup>[19]</sup> Li[B(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] ist somit ein sehr gutes Leitsalz für Lithiumionenbatterien. Eine Serie ionischer Flüssigkeiten wurde hergestellt, die zurzeit für verschiedene Anwendungen getestet werden,<sup>[20]</sup> ferner wurden kationische Farbstoffe mit dem [B(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Anion synthetisiert.<sup>[43]</sup> Außerdem ließen sich mehrere elektrophile Kationen mit ihm stabilisieren: Beispiele sind 1) [Ag(CO)<sub>n</sub>]<sup>+</sup> ( $n = 1\text{--}4$ ) aus Ag[B(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] unter verschiedenen CO-Drücken,<sup>[9]</sup> 2) [H(OEt)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> in einer Metathesereaktion aus dem K<sup>+</sup>-Salz und HCl in Diethylether [Gl. (12)],<sup>[15]</sup> 3) NO<sup>+</sup> durch Oxidation von [C(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>][B(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> [Gl. (13)],<sup>[14]</sup> 4) [Co(CO)<sub>5</sub>]<sup>+</sup> [Gl. (14)],<sup>[16,17]</sup> 5) [Co(CO)<sub>2</sub>(NO)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [Gl. (14) und (15)],<sup>[17]</sup> 6) [Ru(CO)<sub>5</sub>NO]<sup>+</sup> [Gl. (16)]<sup>[18]</sup> und N<sub>5</sub><sup>+</sup> [Gl. (17)].<sup>[44]</sup>



Das Tritylsalz [Ph<sub>3</sub>C][B(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] wurde als Cokatalysator in der Ziegler-Natta-Polymerisation von Propen getestet. NMR-Studien an Reaktionsgemischen aus [Ph<sub>3</sub>C][B(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] und [Cp<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub>] belegten, dass das Boratanion unter den Polymerisationsbedingungen stabil ist. Die geringe Polymeraus-



**Abbildung 2.** Berechnetes Modell des [CB<sub>11</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>12</sub>]<sup>-</sup>-Anions in Kugel/Stab- (links) und in raumerfüllender Darstellung (rechts) (B3LYP/6-31G\*).

beute war daher vermutlich auf die schlechte Löslichkeit des Katalysators zurückzuführen.<sup>[15]</sup>

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

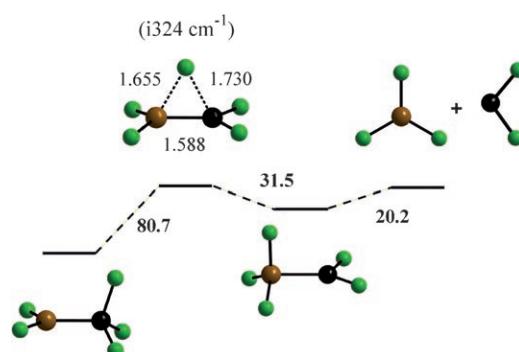
#### 4. Reaktionen von Trifluormethylsubstituenten an Bor mit Lewis- und Brønsted-Säuren

An Bor gebundene Trifluormethylgruppen können ein Fluoridanion unter Einwirkung einer starken Lewis- oder Brønsted-Säure abspalten.<sup>[7,8,21,22,28]</sup> Die intermediär gebildeten Difluorcarbenkomplexe sind hochreaktiv, sodass eine Isolierung noch aussteht und das Postulieren ihrer Bildung auf den beobachteten Reaktions- oder Zersetzungspunkten beruht.<sup>[28]</sup> In der Übergangsmetallchemie gibt es eine Reihe von Beispielen ähnlicher Lewis-Säure-unterstützter Synthesen von teilweise sogar isolierbaren Difluorcarben- aus  $\text{CF}_3$ -Komplexen.<sup>[45]</sup>

Ein zentrales Problem der Synthese von Trifluormethylborverbindungen ist der intramolekulare Lewis-Säure-Angriff des B-Atoms auf eine  $\text{CF}_3$ -Gruppe unter Bildung eines hochreaktiven  $\text{CF}_2$ -Komplexes. Im Folgenden werden einige solche gezielten Säure-unterstützten Transformationen von  $\text{CF}_3$ -Liganden an B-Atomen mechanistisch diskutiert.

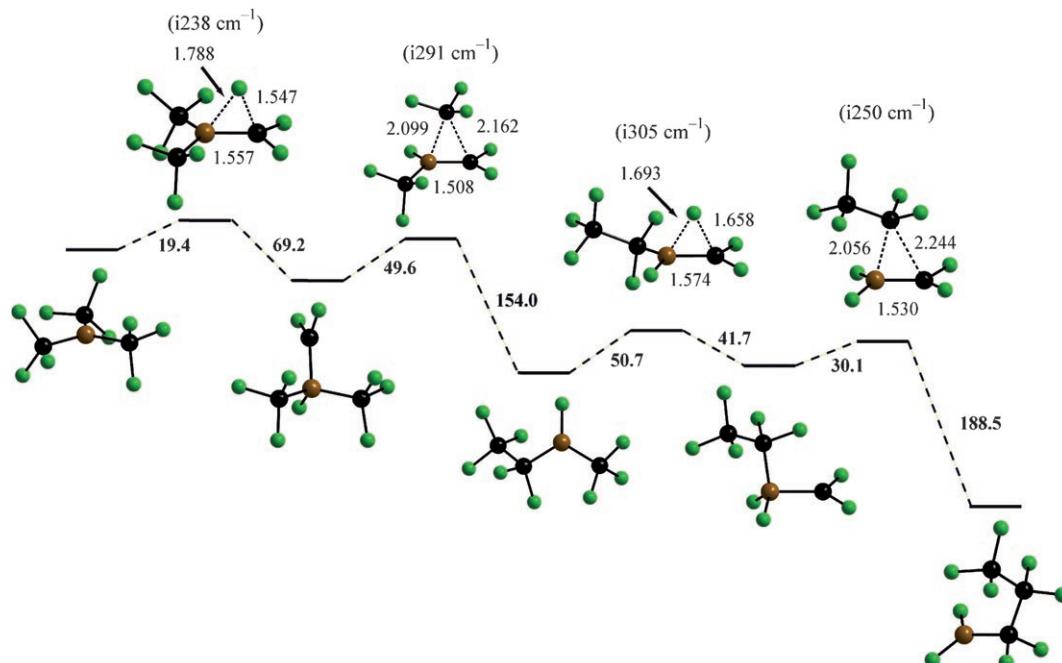
Im Gegensatz zu Perfluoralkyldifluorboranen  $\text{R}^{\text{F}}\text{BF}_2$  ( $\text{R}^{\text{F}} = \text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ ,  $n \geq 2$ ), die bei Raumtemperatur stabil sind,<sup>[28,46]</sup> ist  $\text{CF}_3\text{BF}_2$  bislang nicht zugänglich. Früher beschriebene Synthesen von  $\text{CF}_3\text{BF}_2$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

von Kohlenstoff auf Bor und Dissoziation des Intermediats  $\text{CF}_2\text{BF}_3$ , gefolgt vom Abfangen des Difluorcarbens durch  $\text{CF}_3\text{BF}_2$ , 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  $80.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  gezeigt.



**Abbildung 3.** Berechnete Isomerisierung von  $\text{F}_2\text{BCF}_3$  zu  $\text{F}_3\text{BCF}_2$  und dessen Dissoziation in  $\text{F}_3\text{B}$  und  $\text{CF}_2$  (Energien (fett in  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) und Geometrien: B3LYP/6-311 + G(d); Wellenzahlen (in Klammern) und Nullpunkt Korrekturen (mager): B3LYP/6-311G(d)).<sup>[28]</sup>

Ähnlich wie bei  $\text{CF}_3\text{BF}_2$  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.<sup>[28]</sup> In allen Versuchen wurden Gemische aus  $\text{BF}_3$  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-

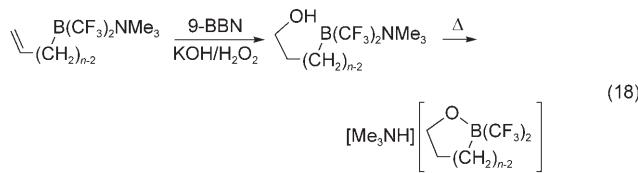


**Abbildung 4.** Berechnete Isomerisierung von  $(\text{CF}_3)_3\text{B}$  zu  $\text{F}_2\text{BC}_3\text{F}_7$  (Kennzeichnung der Größen wie in Abbildung 3; Energien und Geometrien: B3LYP/6-311 + G(d); Wellenzahlen und Nullpunkt Korrekturen: B3LYP/6-311G(d)).<sup>[28]</sup>

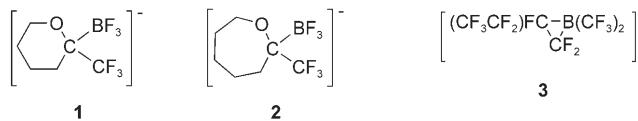
fluorcarbenkomplexe  $R^F BF_2(CF_2)$  dissoziieren entweder reversibel zu  $CF_2$  und  $R^F BF_2$  oder die Perfluoralkylgruppe wird von Bor auf den  $CF_2$ -Liganden zu  $R^F CF_2BF_2$  übertragen. Das Auftreten von Difluorboranen mit längeren Perfluoralkylketten als  $C_3F_7$  wird durch das Einfangen von Difluorcarben durch Perfluoralkyldifluorborane zu den entsprechenden Difluorcarbenkomplexen und eine anschließende intramolekulare Perfluoralkylwanderung erklärt. Analog zu  $CF_3BF_2$  und  $(CF_3)_3B$  sollte sich auch  $(CF_3)_2BF$  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  $(CF_3)_3BCF_2$ .<sup>[28]</sup> In der Gasphase werden ein Gemisch aus  $BF_3$  und linearen Perfluoralkyldifluorboranen  $R^F BF_2$  ( $R^F = C_nF_{2n+1}$ ,  $n \geq 2$ ) ähnlich wie im Fall von  $(CF_3)_3B$  und zusätzlich verzweigte Perfluoralkyldifluorborane gefunden. Die Ursache für die Bildung letzterer ist in der Instabilität von  $(C_2F_5)_2BF$  zu suchen, das über einen Monofluorcarbenkomplex zu  $(C_2F_5)(CF_3)FCBF_2$  isomerisiert.

Kürzlich wurden die Synthesen von  $[Me_3NH][cyclo-O-(CH_2)_nB(CF_3)_2]$  ( $n = 3-5$ ) durch Erwärmen von  $\{HO(CH_2)_n\}-(CF_3)_2BNMe_3$ -Suspensionen in  $nBu_2O$  auf  $140^\circ C$  beschrieben [Gl. (18)].<sup>[48]</sup> Bei der thermischen Umwandlung der Borane



$\{HO(CH_2)_n\}(CF_3)_2BNMe_3$  ( $n = 4,5$ ) wurden die cyclischen Trifluorboratanionen **1** und **2** als Nebenprodukte nachge-



wiesen und teilweise isoliert, die einen den Isomerisierungen von  $CF_3BF_2$  (Abbildung 3),<sup>[48]</sup>  $(CF_3)_3B$  (Abbildung 4) und

**Tabelle 1:** Eigenschaften einiger Carbonylborane.<sup>[a]</sup>

Verbindung	$T_{Zers.}$ <sup>[b]</sup>	Lit.	$D(B-C)$ [ $kJ mol^{-1}$ ]	Lit.	$r(B-C)$ [ $\text{\AA}$ ]	Lit.	$\tilde{\nu}_{CO}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Lit.
$F_3BCO$	-200	[23]	7.6	[64]	2.89	[67]	2151	[68]
$(C_6F_5)_3BCO$	-100	[22]	(38)	[65]	(1.61)	[65]	2230	[22]
$(CF_3)_3BCO$	0	[22]	112	[22]	1.62	[22]	2269	[22]
$H_3BCO$	10	[22]	90	[c]	1.53	[69]	2165	[70]
$(BF_2)_3BCO$	20	[26]			1.52	[26]	2162	[24]
$(BCl_2)_3BCO$	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]

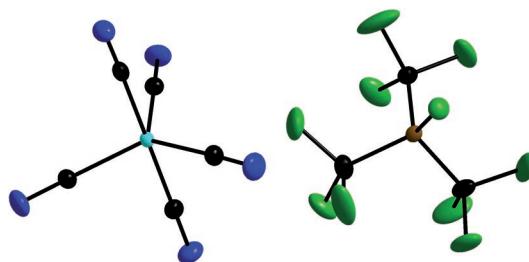
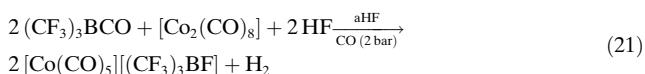
[a] Berechnete Werte in Klammern. [b] In  $^\circ C$ ; aus dem in der Literatur beschriebenen Verhalten abgeschätzt. [c] Aus fünf experimentellen Werten in Lit.<sup>[65]</sup> abgeschätzt.

## 5. HF/(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>BCO – eine konjugierte Brønsted-Lewis-Supersäure

In wasserfreier HF reagiert (CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>BCO als Syntheseäquivalent für die instabile Lewis-Säure (CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>B unter Bildung einer Brønsted-Supersäure [Gl. (20)].<sup>[16,17,28]</sup> Deren

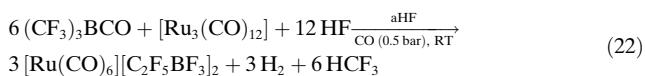


Umsetzung mit wasserfreier HF in Gegenwart von [Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>] führt zur Bildung von schwer löslichem [Co(CO)<sub>5</sub>][(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>BF], dem ersten Beispiel eines trigonal-bipyramidalen homoleptischen Metallcarbonylkations [Gl. (21)] (Abbildung 5).<sup>[16,17]</sup> Analog reagiert [Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>]



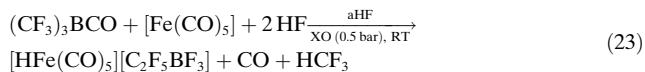
**Abbildung 5.** Struktur einer Formeleinheit von [Co(CO)<sub>5</sub>][(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>BF] im Festkörper.<sup>[16,17]</sup>

mit HF/(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>BCO zu [Mn(CO)<sub>6</sub>][(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>BF]<sup>[72]</sup>, und die Umsetzung mit [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] liefert nach einem Tag schwer lösliches [Ru(CO)<sub>6</sub>][C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>BF<sub>3</sub>]<sub>2</sub> als einziges Produkt [Gl. (22)].<sup>[73]</sup>



Gründe für die Bildung des [C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>BF<sub>3</sub>]<sup>-</sup>-Anions in Reaktion (22) sind die langsame Oxidation von [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] zum [Ru(CO)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>-Kation, wodurch die Umwandlung von [(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>BF]<sup>-</sup> in [C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>BF<sub>3</sub>]<sup>-</sup> ermöglicht wird, sowie die wahrscheinlich höhere Gitterenergie von [Ru(CO)<sub>6</sub>][C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>BF<sub>3</sub>]<sub>2</sub> im Vergleich zu der von [Ru(CO)<sub>6</sub>][(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>BF]<sub>2</sub>.<sup>[73]</sup> Deutlich langsamer verläuft die Bildung des Salzes [Ru(CO)<sub>6</sub>][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> aus [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] und BF<sub>3</sub> in wasserfreier HF – auch nach einer Woche ist die Umsetzung unvollständig, was die geringere Acidität des Systems HF/BF<sub>3</sub> verdeutlicht.

Die Reaktion von [Fe(CO)<sub>5</sub>] mit HF/(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>BCO gibt [HFe(CO)<sub>5</sub>][C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>BF<sub>3</sub>] und nicht das erwartete [Fe(CO)<sub>6</sub>][(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>BF]<sub>2</sub> [Gl. (23)].<sup>[73]</sup> [HFe(CO)<sub>5</sub>][BF<sub>4</sub>] entsteht analog



durch Umsetzung von [Fe(CO)<sub>5</sub>] oder [Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] mit HF/BF<sub>3</sub>.<sup>[73]</sup> Doch das Tetrafluoroboratsalz zerstetzt sich bei

Raumtemperatur im Vakuum zu den Ausgangsstoffen [Fe(CO)<sub>5</sub>], BF<sub>3</sub> und HF, während das Salz mit dem schwächer koordinierenden [C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>BF<sub>3</sub>]<sup>-</sup>-Anion bis 66°C stabil ist.

Im Gegensatz zu anderen konjuguierten Brønsted-Lewis-Supersäuren wie HF/SbF<sub>5</sub> ist das System HF/(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>BCO nicht oxidierend, was die Synthese oxidationsempfindlicher Kationen mit dem [(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>BF]<sup>-</sup>- oder dem [C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>BF<sub>3</sub>]<sup>-</sup>-Anion ermöglicht.

## 6. Das Carbonyltris(trifluormethyl)boran – ein Syntheseäquivalent für die instabile freie Lewis-Säure (CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>B

Das Carbonyltris(trifluormethyl)boran ist ein ideales Startmaterial für die Synthese von Boranen und Boratanionen mit einer oder mehreren (CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>B-Gruppen. Seine Attraktivität als Ausgangsmaterial beruht insbesondere auf der Möglichkeit, (CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>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 (CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>BX-Derivaten mit X = F, Cl, O, S, Se, Te und N gelungen.

Nucleophile addieren entweder an das C-Atom des Carbonylliganden von (CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>BCO, oder sie verdrängen den CO-Liganden in einer S<sub>N</sub>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.

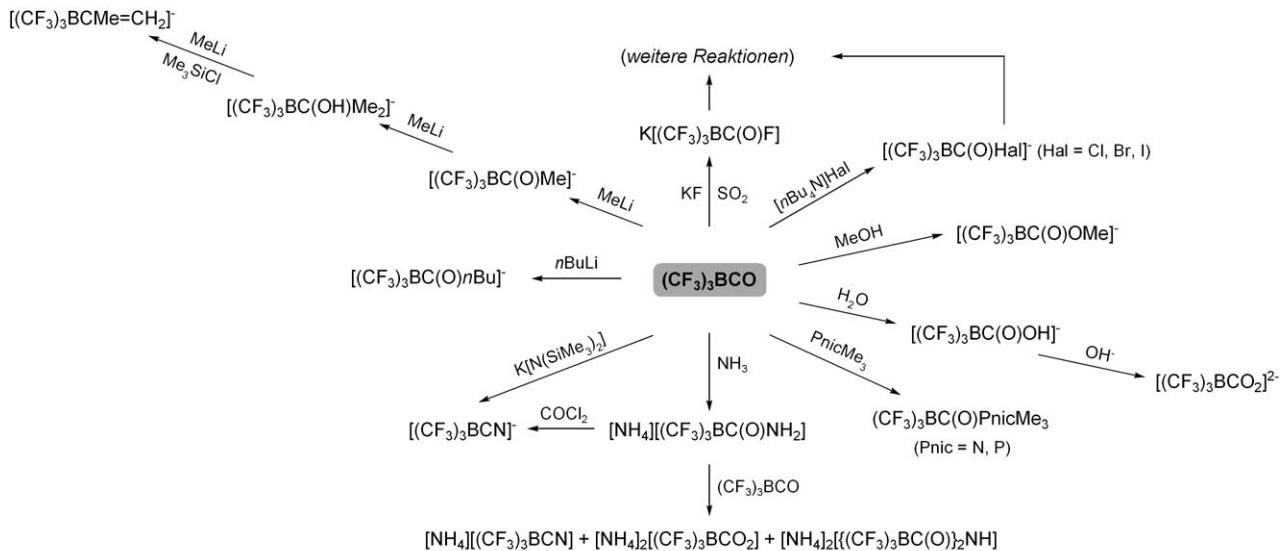
Von den drei weiteren bekannten analog aufgebauten Carbonylboranen, die aufgrund ihrer thermischen Stabilität für Untersuchungen ihrer Folgechemie geeignet sind – H<sub>3</sub>BCO,<sup>[23,63]</sup> (BF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>BCO<sup>[24,26]</sup> und (BCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub>BCO<sup>[26]</sup> –, sind nur von H<sub>3</sub>BCO die Reaktionen mit Nucleophilen gut untersucht.<sup>[63,75–78]</sup> Wie bei (CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>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<sub>3</sub>B-Komplexen gegenüber der von (CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>B-Derivaten deutlich einschränkt.

Carbonylliganden an Borclustern können nur Additionsreaktionen mit Nucleophilen eingehen.<sup>[25,66,79]</sup> Ein Ligandenaustausch ist ausgeschlossen, weil ein Rückseitenangriff (S<sub>N</sub>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 (S<sub>N</sub>1) nahezu ausschließt.

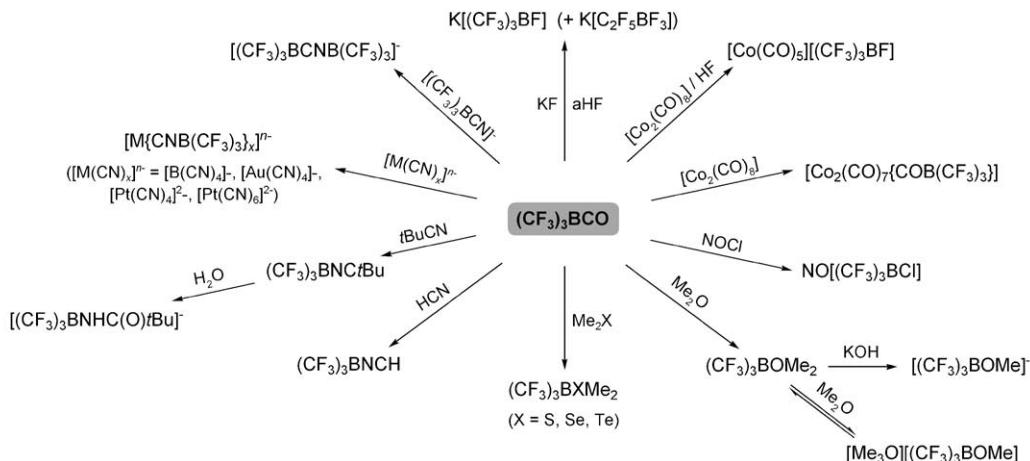
### 6.1. Halogenacyltris(trifluormethyl)borate

Alkalimetallsalze des [(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>BC(O)F]<sup>-</sup>-Anions werden in flüssigem SO<sub>2</sub> aus (CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>BCO und den entsprechenden Fluoriden hergestellt (Schema 1 a).<sup>[80,81]</sup> Bei zu langer Reak-

a)



b)

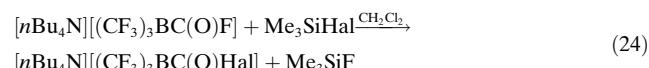


**Schema 1.** Reaktionen von Nukleophilen mit  $(CF_3)_3BCO$ . a) Additionen an das C-Atom des CO-Liganden; b) Austauschreaktionen mit dem CO-Liganden.

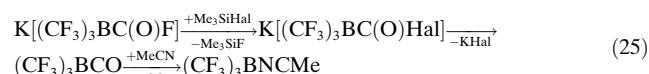
tionszeit reagiert das  $[(CF_3)_3BC(O)F]^-$ -Anion mit  $SO_2F^-$  unter Fluor-Sauerstoff-Austausch. Das dabei gebildete  $[(CF_3)_3BCO_2]^{2-}$ -Anion reagiert mit  $[(CF_3)_3BC(O)F]^-$  zu  $[(CF_3)_3BC(O)_2O]^{2-}$  und  $F^-$ . Versuche, die höheren Halogenacyltris(trifluormethyl)borate in  $SO_2$  herzustellen, schlugen fehl, und die erhaltenen Produktgemische deuten auf die Bildung von Salzen mit dem  $[(CF_3)_3BC(O)_2O]^{2-}$ -Anion als Hauptprodukt hin. Die höheren Homologen  $[(CF_3)_3BC(O)Hal]^-$  (Hal = Cl, Br, I) reagieren aufgrund ihrer höheren Reaktivität mit den entsprechenden Halogensulfatnionen schneller zu  $[(CF_3)_3BCO_2]^{2-}$  als das Fluorderivat.<sup>[81]</sup>

Die Addition der Halogenidionen  $Cl^-$ ,  $Br^-$  und  $I^-$  an das C-Atom des Carbonylliganden von  $(CF_3)_3BCO$  gelingt in Dichlormethan mit den schwach koordinierenden Kationen  $[Et_4N]^+$ ,  $[nBu_4N]^+$  und  $[Ph_4P]^+$  (Schema 1a).<sup>[81]</sup> Ein alternativer Syntheseweg ist der Halogenidaustausch in  $[nBu_4N]^-$ .

$[(CF_3)_3BC(O)F]$  mit Trimethylsilylhalogeniden [Gl. (24)].



Wird der Austausch dagegen mit  $K[(CF_3)_3BC(O)F]$  und in Acetonitril durchgeführt, bildet sich intermedial  $[(CF_3)_3BC(O)Hal]^-$ , in einem Folgeschritt fällt jedoch das entsprechende Kaliumhalogenid aus der Lösung aus, und unter Freisetzung von CO wird  $(CF_3)_3BNCMe$  als Endprodukt erhalten [Gl. (25)].<sup>[81]</sup>



Die Reaktionsgeschwindigkeit für die Bildung des Carbonylborans aus  $K[(CF_3)_3BC(O)Hal]$  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:  $[n\text{Bu}_4\text{N}]^+[(\text{CF}_3)_3\text{BC(O)F}]^-$  schmilzt bei  $145^\circ\text{C}$  und zersetzt sich bei  $180^\circ\text{C}$ ;  $[n\text{Bu}_4\text{N}]^+[(\text{CF}_3)_3\text{BC(O)Cl}]^-$  schmilzt bei  $133^\circ\text{C}$ , und die Zersetzung beginnt bei  $166^\circ\text{C}$ ;  $[n\text{Bu}_4\text{N}]^+[(\text{CF}_3)_3\text{BC(O)Br}]^-$  sowie  $[n\text{Bu}_4\text{N}]^+[(\text{CF}_3)_3\text{BC(O)I}]^-$  schmelzen unter Zersetzung bei  $100$  bzw.  $60^\circ\text{C}$ .<sup>[81]</sup>

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 Zersetzung der Halogenacylborate beobachtet.<sup>[81]</sup> Bis auf das Iodderivat wurden alle Anionen dieser Reihe bereits ausgehend von  $[(\text{CF}_3)_3\text{BNH}_2]^-$ -Salzen hergestellt.<sup>[7,8,36]</sup> 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).<sup>[81]</sup>

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 inertnen Atmosphäre beständig und daher leichter zu handhaben, wohingegen das Carbonylboran bei  $28^\circ\text{C}$  eine Halbwertszeit von 45 min aufweist. Die untersuchten Reaktionen von Salzen mit  $[(\text{CF}_3)_3\text{BC(O)F}]^-$  und  $[(\text{CF}_3)_3\text{BC(O)Cl}]^-$  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  $[(\text{CF}_3)_3\text{BC(O)OH}]^-$  erhalten. Andere Umsetzungen liefern

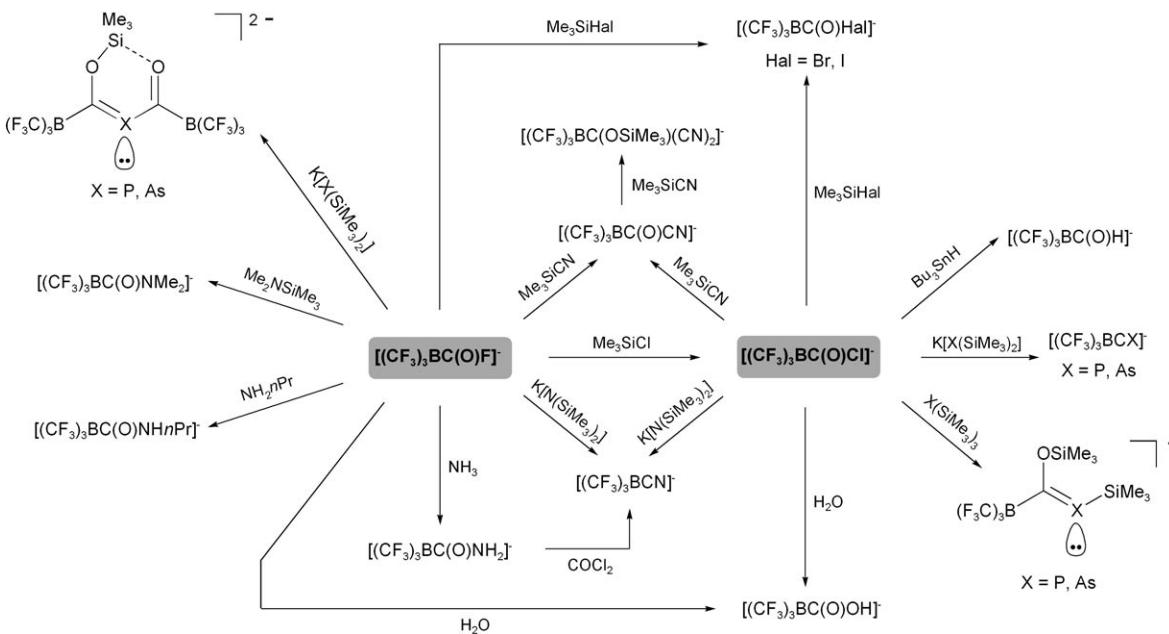
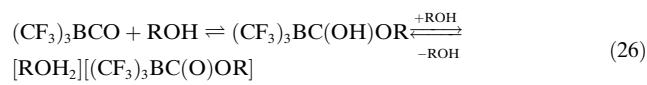
jedoch unterschiedliche Ergebnisse; exemplarisch sei hier auf die Reaktionen mit  $\text{K[X(SiMe)}_3]_2$  ( $\text{X} = \text{P}, \text{As}$ ) verwiesen: Mit  $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$  wird ein komplexes Reaktionsgemisch erhalten, die Umsetzung mit  $[(\text{CF}_3)_3\text{BC(O)Cl}]^-$  gibt die Phospha-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

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

Bislang sind keine weiteren Halogenacylkomplexe von einkernigen Boranen oder Boraten bekannt; die Synthese von  $[\text{H}_3\text{BC(O)Cl}]^-$  ausgehend von  $\text{H}_3\text{BCO}$  und Chlorid gelingt nicht,<sup>[7]</sup> sodass ein Vergleich der Folgechemie nicht möglich ist. Die für  $[(\text{CF}_3)_3\text{BC(O)Hal}]^-$  ( $\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) beschriebenen Reaktionen weisen jedoch große Parallelen zu den Umsetzungen von Chlor- und Fluoracylsubstituenten an Boratomen von *o*-, *m*- und *p*-Carboranen<sup>[82–84]</sup> sowie Carbonsäurechloriden<sup>[85]</sup> auf.

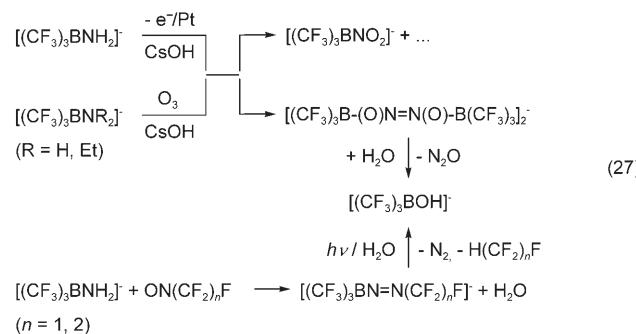
## 6.2. $(\text{CF}_3)_3\text{BXMe}_2$ ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) – Reaktionen von $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ mit Chalkogenbasen

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



Schema 2. Reaktionen der Boratanionen  $[(\text{CF}_3)_3\text{BC(O)Hal}]^-$  ( $\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}$ ) 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.<sup>[22]</sup> 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  $1,12\text{-B}_{12}\text{H}_{10}[\text{C}(\text{OH})_2]_2$  berichtet wurden.<sup>[71]</sup> 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  $[(CF_3)_3BN\text{Et}_2]^-$ <sup>[86]</sup> oder photochemisch aus  $[(CF_3)_3BN=\text{N}-(CF_2)_n\text{F}]^-$  in Wasser hergestellt [Gl. (27)].<sup>[8]</sup> Außerdem ist es ein Nebenprodukt bei der Reaktion von  $[(CF_3)_3BNO_2]^-$ -Salzen mit  $\text{Et}_3\text{N}\cdot\text{HF}$  bei  $230^\circ\text{C}$ <sup>[8]</sup> und bei der Synthese von  $[(CF_3)_3BH]^-$ -Salzen.<sup>[87]</sup>

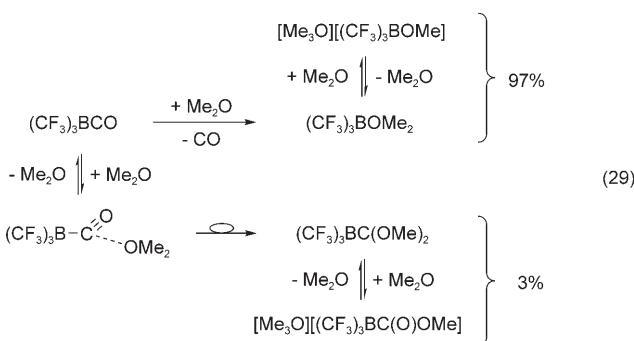


Kürzlich wurde für  $[\text{Me}_3\text{NH}][(C_2\text{F}_5)_3\text{BOH}]$  eine nahezu quantitative Synthese aus  $(C_2\text{F}_5)_3\text{BNMe}_3$  und Wasser beschrieben [Gl. (28)],<sup>[88]</sup> die wegen der geringeren Stabilität

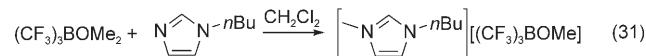
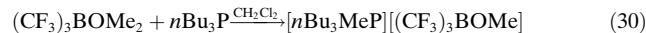


von  $\text{CF}_3^-$  gegenüber  $\text{C}_2\text{F}_5$ -Gruppen an Bor<sup>[28]</sup> und der stärkeren B-N-Bindung in  $(CF_3)_3\text{BNMe}_3$  nicht auf dieses übertragbar ist.<sup>[89]</sup>

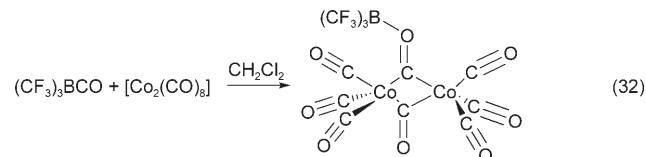
Die Reaktion von Dimethylether mit  $(CF_3)_3BCO$  verläuft zu 97% unter Ligandenaustausch zu  $(CF_3)_3BOMe_2$ , und nur zu 3% werden Additionsfolgeprodukte gefunden, sodass es sich bei dieser Reaktion um einen effizienten Zugang zu  $(CF_3)_3B$ -O-Derivaten handelt. In Spuren ( $< 1\%$ ) konnten die Ionen  $[(CF_3)_3BOMe]^-$ ,  $[(CF_3)_3BC(O)OMe]^-$  und  $[\text{Me}_3O]^+$  NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden [Gl. (29)].<sup>[43,73]</sup>



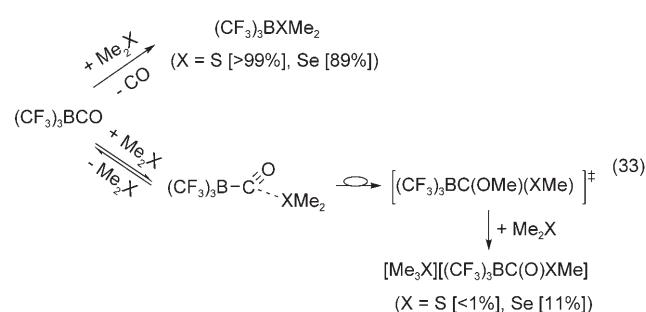
In Diethylether wird zuerst eine und anschließend auch die zweite Methylgruppe in  $(CF_3)_3BOMe_2$  gegen eine Ethylgruppe ausgetauscht. Da das Addukt  $(CF_3)_3BOMe_2$  ein effizientes Methylierungsreagens ist, kann es als Ausgangsmaterial für Salze mit dem  $[(CF_3)_3BOMe]^-$ -Anion dienen; zwei Synthesen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



Die Reaktion zwischen  $\text{Et}_2\text{O}$  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.<sup>[13]</sup> Bislang wurde nur ein weiteres Beispiel für einen Ligandenaustausch zwischen  $(CF_3)_3BCO$  und einer Sauerstoffbase beschrieben (Schema 1 b): In Hexan oder Dichlormethan reagiert  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  mit  $(CF_3)_3BCO$  zu  $[\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{CO}-\text{B}(CF_3)_3]$ , und zwar selektiv mit einem der beiden verbrückenden CO-Liganden [Gl. (32)].<sup>[17]</sup> Die analoge Reaktion in wasserfreier HF gibt  $[\text{Co}(\text{CO})_5][(CF_3)_3BF]$ , wie in Abschnitt 5 beschrieben ist [Gl. (19)].<sup>[16,17]</sup>



Ähnlich wie Dimethylether reagieren auch seine beiden höheren Homologen  $\text{Me}_2\text{S}$  und  $\text{Me}_2\text{Se}$  und liefern mit dem Carbonylboran in einer Ligandenaustauschreaktion  $(CF_3)_3BSMe_2$  bzw.  $(CF_3)_3BSeMe_2$ . Eine weitere Reaktion der Addukte mit  $\text{Me}_2\text{S}$  bzw.  $\text{Me}_2\text{Se}$  zu  $[\text{Me}_3\text{S}][(CF_3)_3BSMe]$  bzw.  $[\text{Me}_3\text{Se}][(CF_3)_3BSeMe]$  wurde nicht beobachtet. Als Nebenprodukte konnten ferner  $[\text{Me}_3\text{S}][(CF_3)_3BC(O)SMe]$  bzw.  $[\text{Me}_3\text{Se}][(CF_3)_3BC(O)SeMe]$  identifiziert werden [Gl. (33)].<sup>[73]</sup>

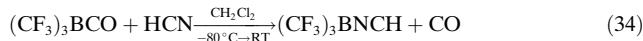


Im Gemisch der komplexer verlaufenden Reaktion zwischen  $\text{Me}_2\text{Te}$  und  $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$  ließen sich die Produkte  $[\text{Me}_3\text{Te}][(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{TeMe}]$  und  $(\text{CF}_3)_3\text{BTeMe}_2$  NMR-spektroskopisch nachweisen,<sup>[73]</sup> wobei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

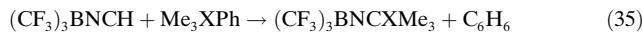
### 6.3. Cyano- und Isocyanotris(trifluormethyl)borate

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

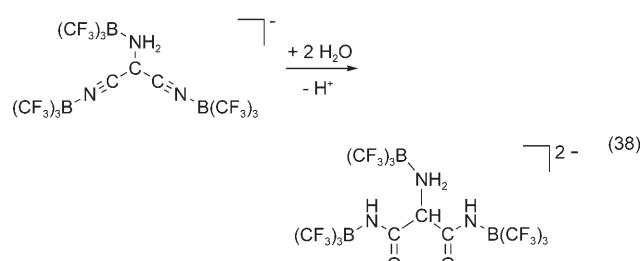
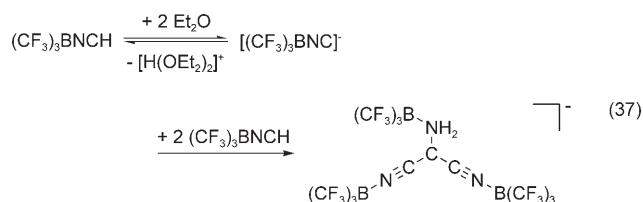
Cyanwasserstoff reagiert mit  $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$  unter Abgabe von CO zu dem molekularen Borankomplex  $(\text{CF}_3)_3\text{BNCH}$  [Gl. (34)],<sup>[90]</sup> analog zu Cyaniden wie  $\text{CH}_3\text{CN}$ <sup>[21,22]</sup> oder



$t\text{BuCN}$ <sup>[73]</sup> (Schema 1b).  $(\text{CF}_3)_3\text{BNCH}$  ist ein farbloser, bis  $167^\circ\text{C}$  thermisch stabiler Feststoff. Mit deuteriertem Benzol oder Toluol findet ein Protonenaustausch am Aren zu  $(\text{CF}_3)_3\text{BNCD}$  statt.<sup>[73]</sup> Ähnlich reagiert  $(\text{CF}_3)_3\text{BNCH}$  mit  $\text{Me}_3\text{SiPh}$  zu  $(\text{CF}_3)_3\text{BNCSI}\text{Me}_3$  und mit  $\text{Me}_3\text{SnPh}$  oder  $\text{Me}_4\text{Sn}$  zu  $(\text{CF}_3)_3\text{BNCSnMe}_3$  [Gl. (35) und (36)].<sup>[73]</sup>



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  $[(\text{CF}_3)_3\text{BNH}_2\text{C}(\text{CNB}(\text{CF}_3)_3)_2]^-$ -Anion [Gl. (37)],<sup>[73]</sup> 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)].<sup>[73]</sup>



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  $[(\text{CF}_3)_3\text{BNH}(\text{C}(\text{O})\text{H})]^-$  nachgewiesen werden.<sup>[73]</sup> Wird  $(\text{CF}_3)_3\text{BNCH}$  in Dichlormethan mit Spuren von Wasser hydrolysiert, so scheiden sich bei  $3^\circ\text{C}$  langsam farblose Kristalle von  $(\text{CF}_3)_3\text{BNH}_2\text{CH}(\text{C}(\text{O})\text{NH}_2)\text{-cyclo}\{\text{CNHB}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2\text{O}\}$  ab (Abbildung 6), für dessen Bildung in

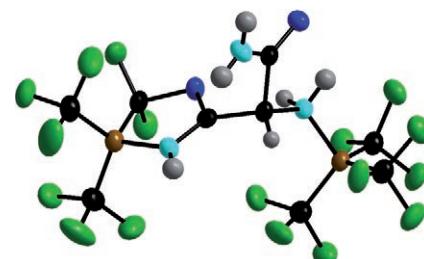
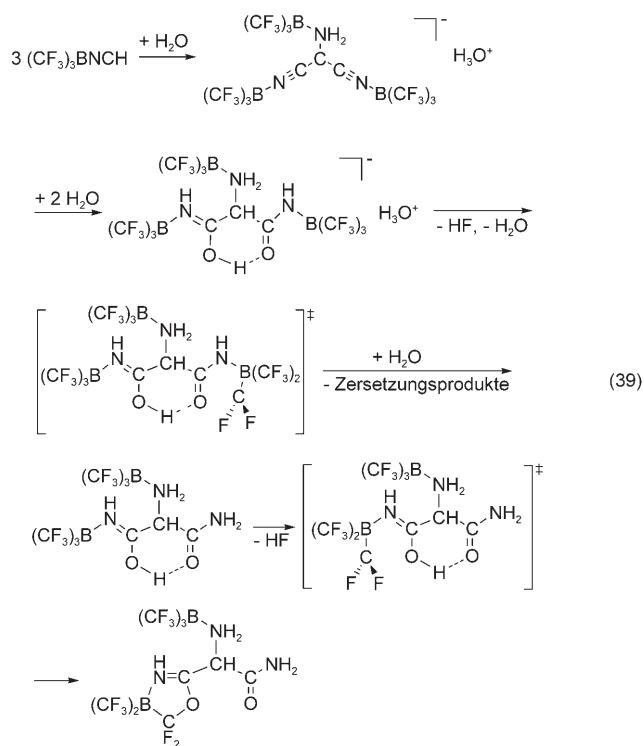
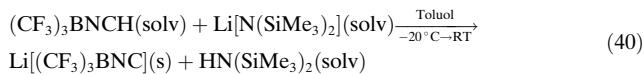


Abbildung 6. Struktur eines Moleküls  $(\text{CF}_3)_3\text{BNH}_2\text{CH}(\text{C}(\text{O})\text{NH}_2)\text{-cyclo}\{\text{CNHB}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2\text{O}\}$  im Festkörper.<sup>[73]</sup>

Gleichung (39) ein möglicher Reaktionsverlauf dargestellt ist.<sup>[73]</sup> Interessant ist insbesondere die Bildung des Oxazaborolrings 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.<sup>[22]</sup>



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)].<sup>[90]</sup> Da  $\text{Li}[(\text{CF}_3)_3\text{BNC}]$



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

aus dem Reaktionsgemisch als schwerlösliches Salz ausfällt, wird eine Folgereaktion mit noch nicht umgesetztem  $(CF_3)_3BNCH$  verhindert.

### 6.3.2. $[(CF_3)_3BNC]^-$ und $[(CF_3)_3BCN]^-$

Das  $[(CF_3)_3BNC]^-$ -Anion ist unter neutralen und basischen Bedingungen stabil. In saurem Milieu wird seine Zersetzung beobachtet, und das Hauptprodukt der sauren Hydrolyse von  $K[(CF_3)_3BNC]$  ist  $K[(CF_3)_3BNHC(O)H]$  (Schema 3).<sup>[90]</sup> Versuche,  $K[(CF_3)_3BNHC(O)H]$ , das auch ausgehend von  $K[(CF_3)_3BNH_2]$  und  $HC(O)OEt$ <sup>[91]</sup> zugänglich ist, wieder in  $K[(CF_3)_3BNC]$  zu überführen, waren bislang erfolglos.<sup>[90]</sup>

Das Salz  $K[(CF_3)_3BNC]$  isomerisiert bei Temperaturen über  $150^\circ C$  zu  $K[(CF_3)_3BCN]$  (Schema 3). Präparativ wird die Reaktion bei  $220^\circ C$  durchgeführt, und die Umsetzung verläuft dann in wenigen Minuten quantitativ.<sup>[90]</sup> Vergleichbare Reaktionen von CN-Gruppen an Bor wurden bislang nur für  $[H_nB(NC)_{4-n}]^-$  ( $n=1, 2$ )<sup>[92]</sup> und einige Isocyanoderivate von Carboranen,<sup>[84]</sup> z.B.  $\sigma\text{-}C_2B_{10}H_{11}\text{-}3NC$ ,<sup>[93]</sup> 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.<sup>[90]</sup> Im Gegensatz zum  $[(CF_3)_3BNC]^-$ -Anion ist das  $[(CF_3)_3BCN]^-$ -Anion ähnlich dem  $[B(CN)_4]^-$ -Anion in konzentrierter Salzsäure stabil.<sup>[10]</sup>  $K[(CF_3)_3BCN]$  beginnt bei  $365^\circ C$  zu schmelzen und zersetzt sich exotherm ab  $370^\circ C$  (DSC-Messung). Damit ist das Cyanoborat thermisch stabiler als  $K[B(CF_3)_4]$ , das sich bei  $320^\circ C$  zu zersetzen beginnt,<sup>[9]</sup> aber weniger stabil als  $K[B(CN)_4]$ , dessen Zersetzung erst bei  $510^\circ C$  einsetzt.<sup>[12]</sup>

Drei weitere Synthesen für Salze des  $[(CF_3)_3BCN]^-$ -Anions wurden bislang beschrieben: die Entwässerung von  $[(CF_3)_3BC(O)NH_2]^-$ -Salzen mit Phosgen in Gegenwart von

$Et_3N$  (Schema 1 a) und die Reaktionen von  $(CF_3)_3BCO$  oder  $[(CF_3)_3BC(O)Hal]^-$ -Salzen ( $Hal=F, Cl$ ) mit  $K[N(SiMe_3)_2]$  (Schema 1 a und 2). Die Ausbeuten dieser Alternativen sind jedoch geringer als im Fall der Reaktionssequenz aus Umsetzung von  $(CF_3)_3BCO$  mit HCN zu  $(CF_3)_3BNCH$ , Deprotonierung zum Isocyanoboratanion und Isomerisierung.<sup>[90]</sup> Außerdem wurde das  $[(CF_3)_3BCN]^-$ -Anion als Zwischenstufe bei der Fluorierung von  $[B(CN)_4]^-$  zu  $[B(CF_3)_4]^-$  beobachtet.<sup>[9]</sup> Als weitere Zwischenprodukte wurden auch die Borate mit den Anionen  $[(CF_3)_2B(CN)_2]^-$  und  $[CF_3B(CN)_3]^-$  sowie als Nebenprodukte Salze mit  $[CF_3BF_2(CN)]^-$ ,  $[(CF_3)_2BF(CN)]^-$  und  $[CF_3BF(CN)_2]^-$  NMR-spektroskopisch nachgewiesen.<sup>[9]</sup>

Sowohl  $K[(CF_3)_3BCN]$  als auch  $K[(CF_3)_3BNC]$  haben die größten Wellenzahlen der bislang bekannten Cyano- bzw. Isocyanoborane und -borate (Abbildung 7). Dies ist auf die

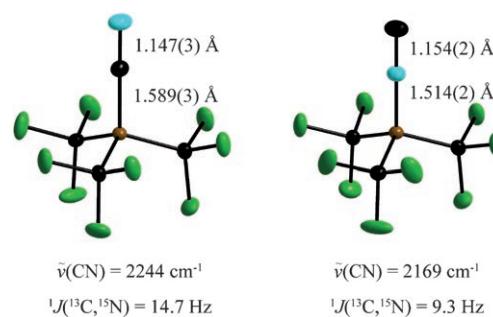
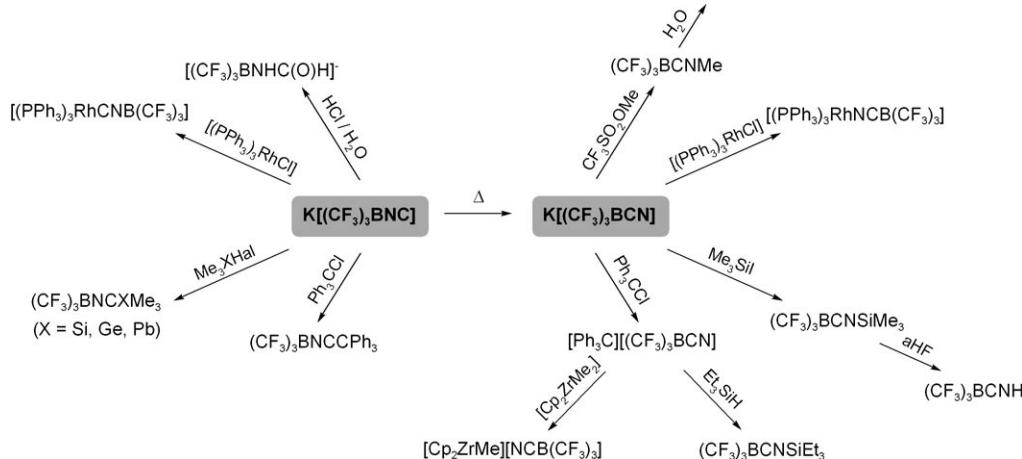


Abbildung 7. Modelle der Anionen  $[(CF_3)_3BCN]^-$  (links) und  $[(CF_3)_3BNC]^-$  (rechts) im Festkörper mit ausgewählten Bindungsparametern und spektroskopischen Daten.<sup>[90]</sup>

große Lewis-Acidität von  $(CF_3)_3B$  zurückzuführen, analog zum großen  $\tilde{\nu}(CO)$ -Wert im isoelektronischen  $(CF_3)_3BCO$  (Tabelle 1). Die kleinere Wellenzahl der CN-Streckschwingung im Isocyanoboratanion ist in Einklang mit einer längeren CN-Dreifachbindung und einer kleineren Kopplungskonstante  $^1J(^{13}C, ^{15}N)$ .<sup>[90]</sup>



Schema 3. Reaktionen der isoelektronischen Borate  $K[(CF_3)_3BNC]$  und  $K[(CF_3)_3BCN]$ .

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

Die Kaliumsalze von  $[(CF_3)_3BCN]^-$  und  $[(CF_3)_3BCN]^-$  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  $(CF_3)_3BCO$ <sup>[22,49]</sup> (Abschnitt 6.3.1, Schema 1 b) sowie durch Dehydratisierung von  $(CF_3)_3BNH_2C(O)Me$  mit  $P_4O_{10}$  hergestellt wurde.<sup>[7]</sup> Im Gegensatz zum  $Me^+$ -Kation, das mit beiden Boratanionen kovalente Bindungen eingehet,<sup>[73]</sup> liefert das Tritylkation nur mit dem Isocyanoboratanion ein Molekül,  $(CF_3)_3BNCCPh_3$ , während es mit dem Cyanoboratanion das Salz  $[Ph_3C][{(CF_3)_3BCN}]$  ergibt (Schema 3).<sup>[15]</sup>  $(CF_3)_3BNCSiMe_3$  und  $(CF_3)_3BCNSiMe_3$  sind beide ebenso wie  $(CF_3)_3BNCH$  und  $(CF_3)_3BCNH$  keine Salze. Die Protonierung von  $[(CF_3)_3BCN]^-$  wurde über die Reaktion von  $(CF_3)_3BCNSiMe_3$  mit wasserfreier HF erreicht (Schema 3); die Umsetzung von  $K[(CF_3)_3BCN]$  mit HCl in  $Et_2O$  lieferte  $(CF_3)_3BCNH \cdot OEt_2$ .<sup>[73,94]</sup>

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  $K[(CF_3)_3BCN]$  und  $Me_3SiHal$  ( $Hal = Cl, I$ ). Ähnlich sind die weiteren Homologe mit Ge, Sn und Pb zugänglich.<sup>[73]</sup> 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 ( $2336\text{ cm}^{-1}$  C,  $2286\text{ cm}^{-1}$  Si,  $2275\text{ cm}^{-1}$  Ge,  $2255\text{ cm}^{-1}$  Sn,  $2219\text{ cm}^{-1}$  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.<sup>[73]</sup>

ClCN 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.<sup>[95]</sup> 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.<sup>[95]</sup>

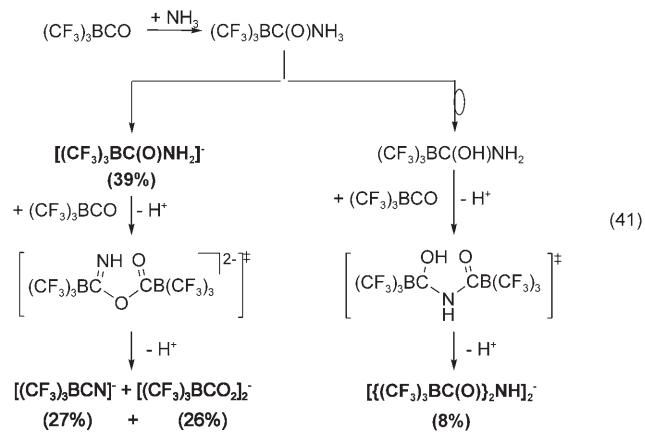
Das  $[(CF_3)_3BCN]^-$ -Anion und das  $[B(CN)_4]^-$ -Anion reagieren mit  $(CF_3)_3BCO$  unter Abgabe von CO zu den Anionen  $[(CF_3)_3BCNB(CF_3)_3]^-$  bzw.  $[B(CNB(CF_3)_3)_4]^-$  (Schema 1 b).<sup>[13,22,73]</sup> Bei der Umsetzung von  $(CF_3)_3BCO$  mit  $K[B(CN)_4]$  in  $SO_2$  wurden alle drei Zwischenstufen  $[B(CNB(CF_3)_3)_4-n(CN)_n]^-$  ( $n=1-3$ ) NMR-spektroskopisch nachgewiesen.<sup>[13]</sup> Während der Reaktion von  $[Ph_3C][B(CN)_4]$ <sup>[15]</sup> mit dem Carbonylboran in Dichlormethan scheidet sich schwerlösliches gelbes  $[Ph_3C][B(CNB(CF_3)_3)_3CN]$  ab.<sup>[18]</sup> 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.<sup>[13]</sup>

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).<sup>[73]</sup>

Erste Beispiele für Übergangsmetallkomplexe beider Boratanionen sind die  $Rh^I$ -Komplexe  $[(PPh_3)_3Rh^I(CNB(CF_3)_3)]$  und  $[(PPh_3)_3Rh^I(CNB(CF_3)_3)_2]$ , die aus den  $K^+$ -Salzen und  $[(PPh_3)_3RhCl]$  zugänglich sind (Schema 3).<sup>[96]</sup> 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.<sup>[96]</sup> Die Wellenzahl der CN-Streckschwingung ist in beiden Komplexen aufgrund von  $\pi$ -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.<sup>[73,96]</sup>

### 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.<sup>[22,97]</sup>



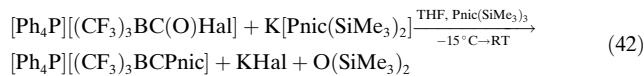
Bei der Reaktion von  $K[(CF_3)_3BC(O)F]$  mit flüssigem  $NH_3$  zu  $K[(CF_3)_3BC(O)NH_2]$  werden keine Nebenprodukte gebildet (Schema 2).<sup>[81,97]</sup> Einige weitere Carbamoylkomplexe mit  $(CF_3)_3B$  wurden aus dem Fluoracylboratanion erhalten. Das Nebenprodukt der Reaktion von flüssigem Ammoniak 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  $Et_2O$ .<sup>[97]</sup> Strukturell ist das  $[(CF_3)_3BC(O)]_2NH$ <sup>2-</sup>-Anion mit dem Acetylacetonataniom 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.  $(CF_3)_3BC(O)PMMe_3$  gebildet, und auch bei diesen Reaktionen findet kein Ligandenaustausch zu  $(CF_3)_3BNMe_3$ <sup>[98]</sup> bzw.  $(CF_3)_3BPMMe_3$  statt. Das Phosphan-

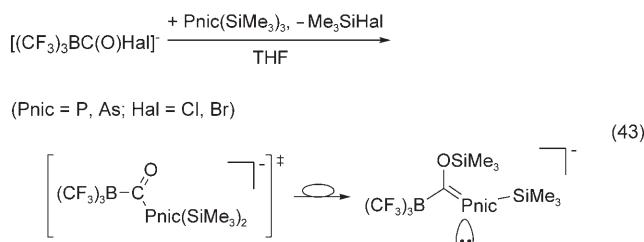
addukt ist thermisch bis 142 °C stabil, und gelöstes  $(CF_3)_3BC(O)NMe_3$  zersetzt sich bei Raumtemperatur langsam. Unter den Zersetzungprodukten konnte  $(CF_3)_3BNMe_3$ <sup>[98]</sup> bzw.  $(CF_3)_3BPM_3$  nicht nachgewiesen werden.<sup>[97]</sup>

### 6.5. Pnicogenethinyltris(trifluormethyl)borate

Die Synthese von Phospha- und Arsaelthinyltris(trifluormethyl)boraten mit den isovalenzelektronischen Anionen  $[(CF_3)_3BCP]^-$  bzw.  $[(CF_3)_3BCAs]^-$  erfolgt aus  $[Ph_4P]^-$ - $[(CF_3)_3BC(O)Hal]$  ( $Hal = Cl, Br$ ) und  $K[Pnic(SiMe_3)_2]$  ( $Pnic = P, As$ ) [Gl. (42)].<sup>[27]</sup> Die Reaktionen ähneln denen zu

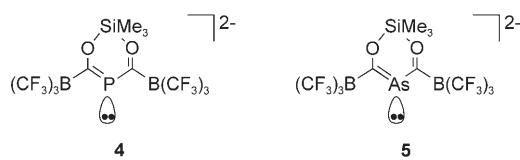


$[(CF_3)_3BCN]^-$ -Salzen aus  $K[N(SiMe_3)_2]$  und  $M^-[(CF_3)_3BC(O)Hal]$  ( $Hal = F, Cl$ ) oder  $(CF_3)_3BCO$  (Schema 2 bzw. 1 a, Abschnitt 6.3.2),<sup>[90]</sup> sowie den Synthesen von Cyanovergangsmetallkomplexen aus den entsprechenden CO-Komplexen und  $[N(SiMe_3)_2]^-$ -Salzen.<sup>[99,100]</sup> Wahrscheinliche Zwischenstufen der Reaktionen sind Phospha- und Arsalkene, die aus den Halogenacylboratanionen und  $Pnic(SiMe_3)_3$  zugänglich sind [Gl. (43)].<sup>[73]</sup> Es wird nur das (*Z*)-

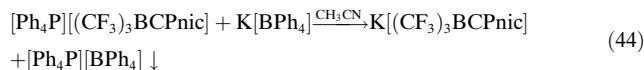


Isomer beobachtet, was auf den großen sterischen Anspruch der  $(CF_3)_3B$ -Gruppe zurückzuführen ist. Die Acylderivate  $[(CF_3)_3BC(O)Pnic(SiMe_3)_2]^-$  wurden unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht beobachtet.<sup>[73]</sup>

Anders als  $[(CF_3)_3BC(O)Hal]^-$  ( $Hal = Cl, Br$ ) reagiert  $[(CF_3)_3BC(O)F]^-$  mit  $Pnic(SiMe_3)_3$  oder  $K[Pnic(SiMe_3)_2]/Pnic(SiMe_3)_3$  zu den dimeren Spezies **4** und **5** (Schema 2; dort wird X statt Pnic verwendet), die mit dem Dianion  $\{[(CF_3)_3BC(O)]_2NH\}^{2-}$  verwandt sind.<sup>[73]</sup>

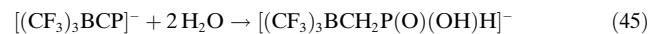


Durch Metathesereaktionen von  $[Ph_4P]^-[(CF_3)_3BCPnic]$  ( $Pnic = P, As$ ) mit  $K[BPh_4]$  wurden die  $K^+$ -Salze hergestellt [Gl. (44)].<sup>[73]</sup>



Das  $[(CF_3)_3BCP]^-$ -Anion und das  $[(CF_3)_3BCAs]^-$ -Anion sind die ersten Beispiele für Phospha- bzw. Arsaelthinylkomplexe des Bors,<sup>[27, 101, 102]</sup> und bislang ist das  $[(CF_3)_3BCAs]^-$ -Anion neben dem Tri-(*tert*-butylphenyl)arsaalkin die einzige bekannte bei Raumtemperatur thermisch stabile Cyarsido-Spezies.<sup>[27, 103–105]</sup>  $K^-[(CF_3)_3BCP]$  zersetzt sich oberhalb von 145 °C, und  $K^-[(CF_3)_3BCAs]$  ist bis 95 °C stabil.<sup>[73]</sup> Die analogen  $[Ph_4P]^+$ -Salze schmelzen bei 125 °C und zersetzen sich bei 290 (Phosphorderivat) bzw. 173 °C (Arsenderivat).<sup>[27]</sup> Die unerwartet große thermische Stabilität der Salze mit den Anionen  $[(CF_3)_3BCP]^-$  und  $[(CF_3)_3BCAs]^-$  ist auf die sterische Abschirmung durch die  $(CF_3)_3B$ -Gruppe sowie die negative Gesamtladung zurückzuführen. Eine Stabilisierung durch  $\pi$ -Rückbindung, wie beispielsweise in  $[RuH(CP)-(dppe)]_2$ ,<sup>[106]</sup> ist in den Boraten nicht möglich.<sup>[27, 100]</sup>

Die Anionen sind in nichtgetrocknetem  $[D_3]Acetonitril$  mehrere Tage stabil. Bei der Metathesereaktion zwischen  $[Ph_4P]^-[(CF_3)_3BCP]$  und  $K[BPh_4]$  in nicht getrockneten Lösungsmitteln wurde jedoch die Addition von zwei Wassermolekülen an die Dreifachbindung beobachtet [Gl. (45)].<sup>[27]</sup>



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<sup>[107]</sup> und im Gegensatz zur Ladungsverteilung im CN-Liganden im  $[(CF_3)_3BCN]^-$ -Anion.

Die spektroskopischen Trends und die Bindungsparameter in der Serie  $[(CF_3)_3BCN]^-$ ,  $[(CF_3)_3BCP]^-$ ,  $[(CF_3)_3BCAs]^-$  – z.B. abnehmende Wellenzahlen für  $\tilde{\nu}(CPnic)$  und zunehmende Dreifachbindungslängen – sind vergleichbar mit denen analoger Reihen (Tabelle 2). Eine Zuordnung des  $^{31}P$ -NMR-Signals von  $[(CF_3)_3BCP]^-$  durch einen Vergleich mit den chemischen Verschiebungen  $\delta(^{31}P)$  von  $^{31}P$ -Kernen anderer Phosphaalkine ist nicht möglich, weil die Signale in einem sehr großen Frequenzbereich liegen.<sup>[27, 102, 108]</sup> Aufgrund der Kopplung des P-Kerns zu den  $^{19}F$ -Kernen und zum  $^{11}B$ -Kern ist die Zuordnung jedoch eindeutig (Abbildung 8).<sup>[27]</sup>

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

### 6.6. Keton- und Alkoholderivate von $(CF_3)_3BCO$

Alkyllithium- und Grignard-Verbindungen addieren an das C-Atom des CO-Liganden in  $(CF_3)_3BCO$ , und mit den Halogenacyltris(trifluormethyl)borat-Anionen sowie mit dem  $[(CF_3)_3BC(O)OMe]^-$ -Anion wurden ähnliche Reaktionen beobachtet. Der Erfolg dieser Reaktionen ist vom sterischen Anspruch des Carbanions abhängig; so gibt die Reaktion von  $(CF_3)_3BCO$  mit  $tBuLi$  ein komplexes Reaktionsgemisch, in dem unter anderem das  $[(CF_3)_3BC(O)H]^-$ -Anion

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

Verbindung	$\bar{\nu}_{CPnic}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$r(C\equiv Pnic)$ [Å]	$^1J(^{13}C, ^nX)^{[a]}$ [Hz]	$^1K(^{13}C, ^nX)^{[a,b]}$ [N Å <sup>-2</sup> m <sup>-3</sup> ]	$\delta(^nX)^{[a]}$ [ppm]	$\delta(^{13}C)$ [ppm]	$\delta(^{11}B)$ [ppm]	Lit.
K $[(CF_3)_3BCN]$	2244	1.147(3)	14.7	$4.8 \times 10^{20}$	-103.3	127.5	-22.3	[90]
K $[(CF_3)_3BCP]$	1476	1.563(10) <sup>[c]</sup>	27.6	$2.3 \times 10^{20}$	39.6	202.3	-19.8	[27, 73]
K $[(CF_3)_3BCAs]$	1332	1.675(12) <sup>[c]</sup>				233.9	-17.3	[27, 73]
MeCN	2268	1.157	17.5	$5.7 \times 10^{20}$	-135.5	119.6		[109–113]
MeCP	1559	1.5438(4)	49.0	$4.0 \times 10^{20}$	-61	179.1		[114–117]
MeCas	n.b.	1.661(1)				196.4		[118]
Me <sub>3</sub> SiCN	2198	1.844(7)	11.6	$3.8 \times 10^{20}$	-77.7	127.0		[109, 119–122]
Me <sub>3</sub> SiCP	1572	n.b.	14	$1.1 \times 10^{20}$	96.0	212.5		[114, 115]
[RuH(CN)(dppe) <sub>2</sub> ]	2078	n.b.	n.b.		n.b.	n.b.		[123]
[RuH(CP)(dppe) <sub>2</sub> ]	1229	1.573(2)	90	$7.4 \times 10^{20}$	165.0	287.1		[106]
tBuCP	1533	1.548(1)	38.5	$3.1 \times 10^{20}$	-69.2	184.8		[124, 125]
Mes <sup>*</sup> CA <sub>5</sub> <sup>[d]</sup>	n.b.	1.657(7)				191.9		[103, 105]

[a]  $^nX = ^{14}N, ^{15}N, ^{31}P$ . [b]  $^nK(X,Y) = 4\pi^2 n J(X,Y) (h\gamma_X\gamma_Y)^{-1}$ . [c] [Ph<sub>4</sub>P]<sup>+</sup>-Salz. [d] Mes<sup>\*</sup> = 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl. n.b. = nicht beobachtet.

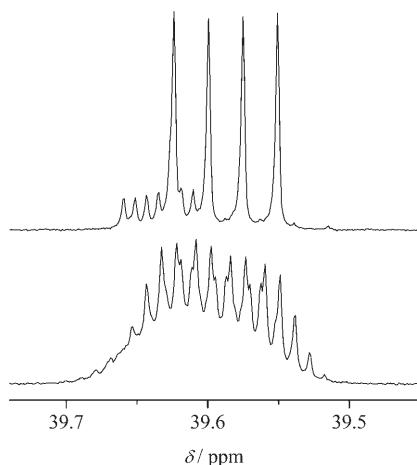
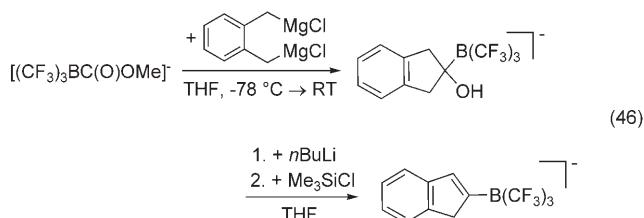


Abbildung 8.  $^{31}P\{^{19}F\}$ - (oben) und  $^{31}P$ -NMR-Spektrum (unten) von  $[(CF_3)_3BCP]^-$ .<sup>[27]</sup>

nachgewiesen wurde.<sup>[13, 73]</sup> Mit  $nBuLi$  dagegen wird in der ersten Stufe das  $[(CF_3)_3BC(O)nBu]^-$ -Anion erhalten, eine weitere Bu<sup>-</sup>-Addition unterbleibt, und als neue Spezies bildet sich das  $[(CF_3)_3BCH(OH)nBu]^-$ -Anion. Das sterisch noch weniger anspruchsvolle MeLi reagiert bei tiefen Temperaturen zu  $[(CF_3)_3BC(O)Me]^-$  und bei Raumtemperatur langsam weiter zum  $[(CF_3)_3BC(OH)Me_2]^-$ -Anion.<sup>[73]</sup>

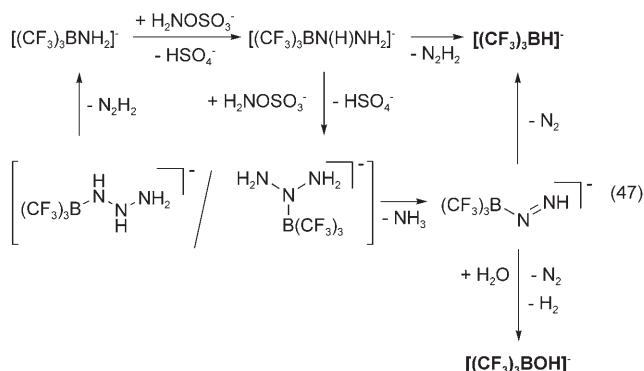
Ähnlich sind die Umsetzungen von Me<sub>3</sub>SiCN mit  $[(CF_3)_3BC(O)Hal]^-$  (Hal = F, Cl) zu  $[(CF_3)_3BC(O)CN]^-$  und weiter zu  $[(CF_3)_3BC(OSiMe<sub>3</sub>)(CN)]^-$  (Schema 2) sowie die Reaktion von Me<sub>3</sub>SiCN mit  $[(CF_3)_3BC(O)Me]^-$  zu  $[(CF_3)_3BC(OSiMe<sub>3</sub>)(CN)Me]^-$ . Die Synthese von  $[(CF_3)_3BC(OSiMe<sub>3</sub>)Me<sub>2</sub>]^-$  aus  $[(CF_3)_3BC(O)Me_2]^{2-}$  und Me<sub>3</sub>SiCl ist nicht möglich, und als Produkte werden Salze mit dem  $[(CF_3)_3BCMe=CH_2]^-$ -Anion isoliert.<sup>[73]</sup>

Die Additionen von Carbanionen an das C-Atom des CO-Liganden sind von Interesse, weil sie eine einfache Möglichkeit bieten, die (CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>BC-Gruppe an Liganden, Polymere oder organische Moleküle anzubinden. Ein erstes Beispiel ist die Synthese eines in der 2-Position<sup>[126]</sup> (CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>B-substituierten Indens [Gl. (46)].<sup>[18]</sup>



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

Das NMR-spektroskopisch nachgewiesene Nebenprodukt der Umsetzung von (CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>BCO mit *t*BuLi, das  $[(CF_3)_3BC(O)H]^-$ -Anion, ist quantitativ aus  $[nBu_4N]^-[(CF_3)_3BC(O)Cl]$  und  $nBu_3SnH$  in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erhältlich (Schema 2).<sup>[18]</sup> 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  $[(CF_3)_3BC(O)H]^-$ -Anion durch die Reaktion von Na[BH<sub>4</sub>], Li[AlH<sub>4</sub>] oder Li[HAL(*O**t*Bu)<sub>3</sub>] mit dem Carbonylboran oder einem seiner Halogenacylderivate herzustellen, blieben bislang erfolglos.<sup>[18]</sup>



Bei keiner der im vorigen Absatz genannten Umsetzungen von (CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>BCO mit Hydriden konnte das  $[(CF_3)_3BH]^-$ -Anion nachgewiesen werden. Versuche, es thermisch oder photochemisch aus  $[(CF_3)_3BC(O)H]^-$  oder

$[(CF_3)_3BC(O)OH]^-$  herzustellen,<sup>[18]</sup> waren ebenso erfolglos wie eine Reihe weiterer Versuche ausgehend von  $(CF_3)_3BN^-$ -Derivaten.<sup>[87]</sup> Kürzlich wurde über eine Umsetzung von  $[(CF_3)_3BNH_2]^-$  mit  $H_2NOSO_3H$  berichtet, bei der als Nebenprodukt Salze mit dem  $[(CF_3)_3BH]^-$ -Anion anfallen [Gl. (47)].<sup>[87]</sup>

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

Mit der Synthese von Salzen mit dem Tetrakis(trifluormethyl)borat-Anion<sup>[9]</sup> durch Fluorierung des Tetracyanoboratanions hat eine neue Entwicklung im Bereich der Trifluormethylborerverbindungen eingesetzt. Insbesondere das aus dem  $[B(CF_3)_4]^-$ -Anion durch Solvolyse in konzentrierter  $H_2SO_4$  zugängliche Carbonyltris(trifluormethyl)boran<sup>[21,22]</sup> ist ein wertvolles Ausgangsmaterial für die Synthese von  $(CF_3)_3BC$ -Boranen und -Boraten, die bislang so gut wie unbekannt waren,<sup>[7,8]</sup> und auch von neuen  $(CF_3)_3BX$ -Spezies ( $X = F, Cl, O, S, Se, Te, N$ ).

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,<sup>[19]</sup> ionische Flüssigkeiten<sup>[20]</sup> und vor allem als schwach koordinierendes Anion,<sup>[9,14,15,17,44]</sup> und einige seiner Derivate sind ebenfalls als schwach koordinierende Anionen<sup>[15,16]</sup> oder als Liganden für die Komplexchemie interessant.<sup>[96,97]</sup>

*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. Bernstein, 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. Sejpka, *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)ethan.
- [107] K. Hübler, 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 – <sup>15</sup>N-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. Demaison, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8930.
- [119] J. K. Rasmussen, S. M. Heilmann, L. R. Krebski, *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.

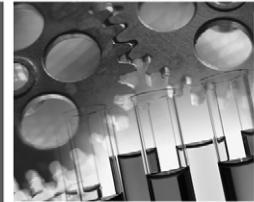
- [121] B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 923.
- [122] D. E. J. Arnold, S. Cradock, E. A. V. Ebsworth, J. D. Murdock, D. W. H. Rankin, D. C. J. Skea, R. K. Harris, B. J. Kimber, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 1349.
- [123] E. Rocchini, P. Rigo, A. Mezzetti, T. Stephan, R. H. 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 

**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

Preisänderungen vorbehalten!

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**

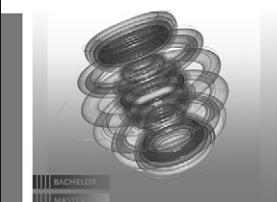
Ein unentbehrlicher Begleiter für die Grundvorlesung in Mathematik, der auch während des gesamten Chemiestudiums gute Dienste bei allen mathematischen Fragen und Problemen leistet. Jetzt ergänzt um zwei Kapitel zur Quantenchemie und mit zahlreichen neuen Beispielen.

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

Hans Gerhard Zachmann  
Ansgar Jüngel 

**Mathematik  
für Chemiker**

Sechste Auflage



BACHELOR  
MASTER

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.de](mailto:service@wiley-vch.de)

3794710-804

 **WILEY-VCH**