

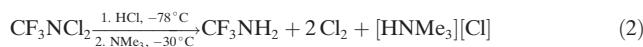
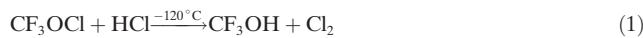
FluoralkylammoniumionenDeutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201507177
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201507177**Einfacher Zugang zu α -Fluoralkylammoniumsalzen**

Amanda F. Baxter, Karl O. Christe und Ralf Haiges*

Prof. Manfred Schneider zum 75. Geburtstag gewidmet

Abstract: Eine Serie neuartiger α -Fluoralkylammoniumsalze wurde aus den entsprechenden Cyanverbindungen durch Reaktion mit wasserfreiem HF hergestellt. Raumtemperaturbeständige Trifluormethylammoniumsalze wurden in quantitativer Ausbeute durch eine einfache Reaktion aus den kommerziell verfügbaren Ausgangsverbindungen BrCN und ClCN erhalten. Die neuen Kationen $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{NH}_3]^+$, $[\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{NH}_3]^+$ und $[(\text{NH}_3\text{CF}_2)_2]^{2+}$ wurden aus HF und CF_3CN , HCF_2CN bzw. $(\text{CN})_2$ hergestellt. Die genannten fluorierten Ammoniumkationen wurden als bei Raumtemperatur stabile $[\text{AsF}_6]^-$ - und/oder $[\text{SbF}_6]^-$ -Salze isoliert und durch multinukleare NMR- sowie Schwingungsspektroskopie charakterisiert. Die Salze $[\text{HCF}_2\text{NH}_3][\text{AsF}_6]$ und $[\text{CF}_3\text{NH}_3][\text{SbF}_6]$ wurden zusätzlich durch ihre Röntgenkristallstrukturen charakterisiert.

Ähnlich zu α -fluorierten Alkoholen sind α -Fluoralkylamine nicht beständig bei Raumtemperatur und unterliegen einer HF-Eliminierung. Sowohl Trifluormethanol, der einfachste perfluorierte Alkohol, als auch Trifluormethylamin, das entsprechende einfachste Amin, konnten zuerst von Seppelt et al. 1977 bei tiefen Temperaturen aus den entsprechenden Chlorderivaten CF_3OCl und CF_3NCl_2 mit HCl erhalten werden [Gl. (1) und (2)].^[1]



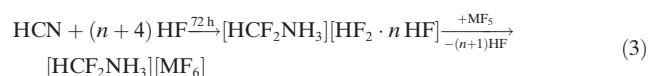
Die thermisch unbeständigen Verbindungen CF_3OCl und CF_3NCl_2 sind kommerziell nicht verfügbar und mussten relativ aufwendig aus COF_2 und ClF oder BrCN und SF_4 hergestellt werden.^[1b,2] Geringe Mengen an CF_3NH_2 und $\text{C}_2\text{F}_2\text{NH}_2$ konnten ebenfalls mit Me_3SiH aus den entsprechenden N-Chlorverbindungen^[3] oder aber aus den entsprechenden Perfluoralkylsulfinylaminen R_fNSO (R_f =perfluorierter Alkylrest) mit HCl erhalten werden.^[4] Seit den ersten Synthesen von CF_3OH und CF_3NH_2 wurde eine Vielzahl von theoretischen Arbeiten über α -Fluoralkylalkohole und -amine veröffentlicht.^[5] Dies belegt eindrucksvoll die Bedeutung dieser Klasse von Verbindungen. Der Mangel an

Veröffentlichungen, die sich mit der Synthese dieser Verbindungen oder ihrer höheren, primären perfluorierten Analogen^[3,4,6] beschäftigen, ist jedoch auffallend und kann wahrscheinlich auf die relative schwierige Synthese der benötigten Ausgangsverbindungen zurückgeführt werden.

Wir berichteten, dass HF an die C=O-Doppelbindung von Carbonylfluorid addiert, wobei sich ein Gleichgewicht zwischen CF_3OH auf der einen und COF_2 sowie HF auf der anderen Seite einstellt.^[7] Hier erweitern wir das Konzept der HF-Addition an C=O-Doppelbindungen auf HF-Additionen an C≡N-Dreifachbindungen.

Nur wenige Beispiele von HF-Additionen an Cyanverbindungen und Nitrile wurden bisher beschrieben.^[8] So wurde berichtet, dass sich Lösungen von HCN in wasserfreiem HF bei Raumtemperatur unter Bildung des $[\text{HCF}_2\text{NH}_3]^+$ -Kations zersetzen. Dieses wurde in der Form des $[\text{AsF}_6]^-$ -Salzes isoliert und NMR- und schwingungsspektroskopisch charakterisiert.^[8a,9] Daneben konnten geringe Mengen an CF_3NH_2 IR-spektroskopisch in den Reaktionsprodukten nachgewiesen werden, wenn FCN bei -78°C zu wasserfreiem Fluorwasserstoff gegeben wurde.^[8b] Es wurde allerdings auch festgestellt, dass HF die explosionsartige Polymerisation von FCN katalysiert.^[1d]

In der Gegenwart von Lewis-Säuren wie AsF_5 verläuft die Reaktion von HCN mit HF lediglich unter Protonierung, wobei das Kation $[\text{HCN}]^+$ erhalten wird.^[10] Dagegen erhielten wir das $[\text{HCF}_2\text{NH}_3]^+$ -Kation, wenn HCN in einem großen Überschuss an wasserfreiem HF gelöst und die erhaltene Lösung drei Tage bei Raumtemperatur gerührt wurde. Während das resultierende Polybifluoridsalz $[\text{HCF}_2\text{NH}_3][\text{HF}_2\cdot n\text{HF}]$ lediglich gelöst in HF beständig ist und sich wieder zersetzt, sobald das Lösungsmittel HF entfernt wird, wurden raumtemperaturbeständige $[\text{MF}_6]^-$ -Salze (M=As, Sb) nach der Zugabe von stöchiometrischen Mengen an AsF_5 erhalten [Gl. (3)].



Nach der Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurden farblose, kristalline Feststoffe erhalten, die durch multinukleare NMR- und Schwingungsspektroskopie als $[\text{HCF}_2\text{NH}_3][\text{MF}_6]$ identifiziert wurden. Die spektroskopischen Daten stimmen gut mit den bereits früher publizierten überein.^[8a,9] $[\text{HCF}_2\text{NH}_3][\text{AsF}_6]$ wurde zusätzlich auch durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

In Analogie zur Synthese von $[\text{HCF}_2\text{NH}_3]^+$ sollte auch das einfachste Perfluoralkylammonium $[\text{CF}_3\text{NH}_3]^+$ ausgehend von FCN mit HF zugänglich sein. Allerdings ist kein relativ

[*] A. F. Baxter, Prof. Dr. K. O. Christe, Prof. Dr. R. Haiges
Loker Hydrocarbon Research Institute and Department of Chemistry
University of Southern California
Los Angeles, CA 90089-1661 (USA)
E-Mail: haiges@usc.edu

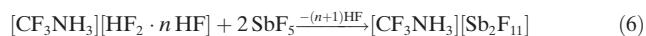
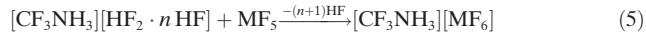
Hintergrundinformationen und ORCIDs der Autoren zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201507177> zu finden.

einfacher Zugang zu Fluorcyan bekannt, und die Verbindung muss frisch durch thermische Zersetzung von 2,4,6-Trifluor-1,3,5-triazin (Cyanurfluorid) hergestellt werden.^[11] Darüber hinaus ist FCN bei Raumtemperatur unbeständig und tendiert zu einer explosionsartigen Polymerisation. Wir untersuchten deshalb die Synthese von $[\text{CF}_3\text{NH}_3]^+$ über eine In-situ-Generierung von FCN durch Fluorierung von HCN. In einer Lösung von HCN in HF, die bei Raumtemperatur einer Atmosphäre von 100% Fluorgas ausgesetzt war, konnte jedoch lediglich das $[\text{HCF}_2\text{NH}_3]^+$ -Kation nachgewiesen werden. Es konnte kein Nachweis für die Bildung von $[\text{CF}_3\text{NH}_3]^+$ erbracht werden. Es muss daher geschlussfolgert werden, dass die Addition von HF an HCN wesentlich schneller erfolgt als die Fluorierung von HCN unter Bildung von FCN und dass $[\text{HCF}_2\text{NH}_3]^+$ bei Raumtemperatur und Standarddruck nicht mit F_2 reagiert.

Es ist es uns jedoch gelungen, eine praktikable Methode für die Synthese des $[\text{CF}_3\text{NH}_3]^+$ -Kations aus den kommerziell erhältlichen Ausgangsverbindungen XCN ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) zu finden. Die Reaktion von Brom- und Chlorcyan mit einem Überschuss an wasserfreiem Fluorwasserstoff verläuft unter gleichzeitiger HX-Eliminierung und resultiert in einer Lösung des Polybifluoridsalzes $[\text{CF}_3\text{NH}_3][\text{HF}_2 \cdot n\text{HF}]$ in HF [Gl. (4)]. Mit einer benötigten Reaktionszeit von etwa sechs



Stunden verläuft die Reaktion am schnellsten im Falle von ClCN , während im Falle von BrCN als Ausgangsverbindung eine Zeit von etwa vier Tagen benötigt wird. Die resultierenden Salze $[\text{CF}_3\text{NH}_3][\text{MF}_6]$ und $[\text{CF}_3\text{NH}_3][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ konnten nach der Zugabe stöchiometrischer Mengen an MF_5 ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) und anschließender Entfernung des HF-Lösungsmittels im Vakuum in quantitativen Ausbeuten erhalten werden [Gl. (5) und (6)].



Die zuvor unbekannten $[\text{CF}_3\text{NH}_3]^+$ -Salze wurden durch multinukleare NMR- und Schwingungsspektroskopie identifiziert und charakterisiert. Außerdem wurde die Kristallstruktur von $[\text{CF}_3\text{NH}_3][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ durch Einkristall-Röntgenbeugung bestimmt.

Der Rahmen der HF-Addition an $\text{C}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindungen wurde mit einer Auswahl von nichtfluorierten und fluorierten Nitrilen getestet. In den Reaktionen von CF_3CN und HCF_2CN mit HF wurden wie erwartet die vorher unbekannten, höheren fluorierten Ammoniumionen $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{NH}_3]^+$ und $[\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{NH}_3]^+$ gebildet, die nach Zugabe von AsF_5 in >90% Ausbeute als die entsprechenden $[\text{AsF}_6]^-$ -Salze isoliert wurden [Gl. (7) ($\text{xs} = \text{Überschuss}$) und (8)].



Das erste α -fluorierte Diammoniumsalz $[\text{NH}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{NH}_3][\text{AsF}_6]_2$ konnte als beinahe farbloser Feststoff in nahezu quan-

titativer Ausbeute durch die Reaktion von Dicyan, $(\text{CN})_2$, mit wasserfreiem HF unter anschließender Zugabe von AsF_5 erhalten werden [Gl. (9)]. Die hergestellten α -Fluoralkylammoniumsalze $[\text{HCF}_2\text{NH}_3][\text{MF}_6]$, $[\text{CF}_3\text{NH}_3][\text{MF}_6]$, $[\text{CF}_3\text{NH}_3][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$, $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{NH}_3][\text{MF}_6]$, $[\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{NH}_3][\text{MF}_6]$ und $[\text{H}_3\text{NCF}_2\text{CF}_2\text{NH}_3][\text{MF}_6]$ sind zwar feuchtigkeitsempfindlich, aber beständig bei Raumtemperatur und konnten in der trockenen Stickstoff-Atmosphäre einer Glove-box über einen Zeitraum von mehreren Monaten unzersetzt aufbewahrt werden.



Die Ammoniumionen $[\text{RF}_2\text{C}-\text{NH}_3]^+$ waren nicht die einzigen Reaktionsprodukte im Falle der nichtfluorierten Nitrile CH_3CN und $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ sowie der teilweise fluorierten Verbindung $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CN}$, wenn die Nitrile in wasserfreiem HF gelöst wurden und die Reaktion mit multinuklearer NMR-Spektroskopie verfolgt wurde. Selbst nach einer Zeit von mehreren Tagen bei Raumtemperatur wurden lediglich Gemische der entsprechenden Nitriliumkationen $[\text{RC}\equiv\text{NH}]^+$, Iminiumkationen $[\text{RFC}\equiv\text{NH}_2]^+$ und Ammoniumkationen erhalten (Abbildung 1). Dies lässt auf die Einstellung eines Gleichgewichts gemäß Schema 1 schließen.

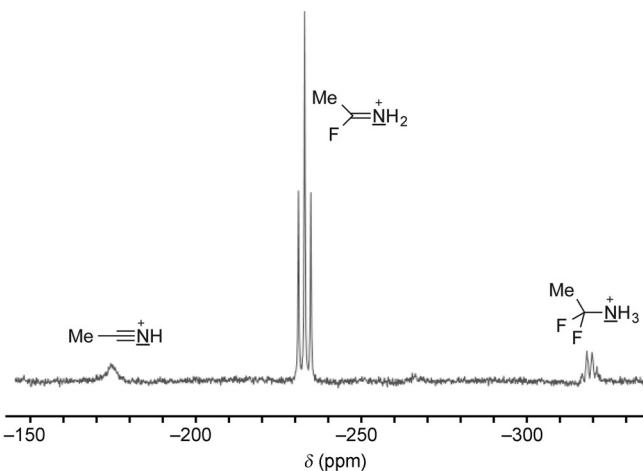
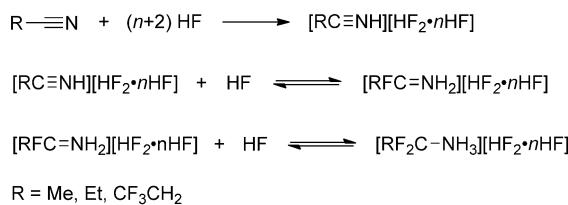


Abbildung 1. Das ^{14}N -NMR-Spektrum einer 0.2 Mol-% Lösung von CH_3CN in HF nach sieben Tagen bei Raumtemperatur.

Die Nitrile wurden durch wasserfreien Fluorwasserstoff umgehend protoniert, wobei die entsprechenden Nitriliumkationen gebildet wurden. In allen Fällen war es selbst bei niedrigen Temperaturen von bis zu -70°C nicht möglich, ein unprotoniertes Nitrit gelöst in HF zu beobachten. Die anschließende schrittweise HF-Addition verlief langsamer und resultierte in Gleichgewichten zwischen den entsprechenden Nitrilium-, Iminium- und Ammoniumkationen, die sich über einen Zeitraum von etwa sieben Tagen einstellten. Während die resultierenden Gleichgewichtskonzentrationen von der Natur des Nitrils abhingen (Tabelle 1), wurde im Falle von Acetonitrit und Propionitrit das entsprechende α -Difluorammoniumkation lediglich in 12–33% Ausbeute erhalten.



Schema 1. Schrittweise HF-Addition an die $\equiv N$ -Dreifachbindung von Nitrilen.

Tabelle 1: Produktverteilung für die Reaktion von Nitrilen mit wasserfreiem HF.^[a]

R	$[RCN]^+$	$[RCFNH_2]^+$	$[RCF_2NH_3]^+$
CH ₃	13%	75%	12%
C ₂ H ₅	n.b.	85%	15%
CF ₃ CH ₂	60%	7%	33%
CF ₃	n.b.	n.b.	100%
HCF ₂	n.b.	n.b.	100%
H	n.b.	n.b.	100%

[a] NMR-spektroskopisch bestimmt mit einer Lösung von 5% RCN in HF nach sieben Tagen bei Raumtemperatur; n.b.: nicht beobachtet.

Die Komponenten mit der höchsten Konzentration in den Gleichgewichten von Acetonitril und Propionitril waren die entsprechenden α -Fluoriminiumionen sowie das Nitriliomion im Falle von CF₃CH₂CN. Diese Reaktionen unterscheiden sich damit signifikant von den Reaktionen mit HCN, BrCN, ClCN, CF₃CN, HCF₂CN und (CN)₂ in wasserfreiem HF, für die das entsprechende α -Fluorammoniumion das einzige Reaktionsprodukt war. Nähere Details zur Aufnahme der Röntgenbeugungsdaten und der Strukturverfeinerungen von [HCF₂NH₃][AsF₆] und [CF₃NH₃][Sb₂F₁₁] sind in den Hintergrundinformationen enthalten.

[HCF₂NH₃][AsF₆] kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro asymmetrische Einheit ($Z=4$, $Z'=2$). Die Kristallstruktur besteht aus [HCF₂NH₃]⁺-Kationen und [AsF₆]⁻-Anionen (Abbildung 2), die über Wasserstoffbrücken zwischen den NH₃-Gruppen der Kationen und den F-Atomen der Anionen assoziiert sind. Die kürzesten N-H···F-Kontakte sind 2.787(2) Å lang. Das [HCF₂NH₃]⁺-Kation zeigt eine gestaffelte Konfiguration mit pseudo-tetraedrischen Ligandenanordnungen um die zentralen Kohlenstoff- und Stickstoffatome.

[CF₃NH₃][Sb₂F₁₁] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$ mit zwei symmetrieverwandten Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Festkörperstruktur besteht aus isolierten [CF₃NH₃]⁺-Kationen und [Sb₂F₁₁]⁻-Anionen (Abbildung 3), die durch Wasserstoffbrücken zwischen den H-Atomen der Kationen und den F-Atomen der Anionen assoziert sind. Die kleinsten N-H···F-Abstände betragen 2.754(5) Å. Wie erwartet – und ähnlich wie im Falle des [HCF₂NH₃]⁺-Kations – zeigt das [CF₃NH₃]⁺-Kation eine gestaffelte Konfiguration. Während der durchschnittliche C-F-Abstand im [CF₃NH₃]⁺-Kation signifikant kleiner (um 0.023 Å) als im [HCF₂NH₃]⁺-Kation ist, bleibt die C-N-Bindungslänge innerhalb einer Standardabweichung unverändert.

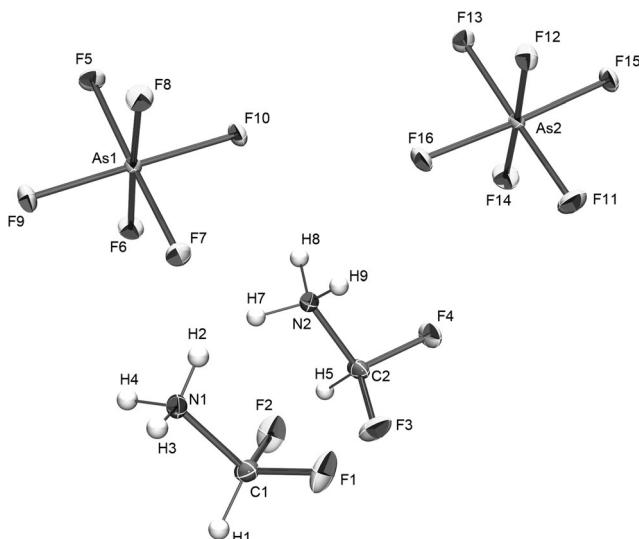


Abbildung 2. Die asymmetrische Einheit in der Kristallstruktur von [HCF₂NH₃][AsF₆]. Thermische Ellipsoide sind für 50% Wahrscheinlichkeit gezeichnet. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden mithilfe der Elektronendichteverteilung bestimmt und sind durch willkürlich große Kugeln dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1–F2 1.326(3), C1–F1 1.338(3), C1–N1 1.470(3), C2–F3 1.325(3), C2–F4 1.342(3), C2–N2 1.475(3); F2–C1–F1 108.4(2), F2–C1–N1 107.5(2), F1–C1–N1 106.9(2), F3–C2–F4 108.7(2), F3–C2–N2 107.7(2), F4–C2–N2 106.8(2).

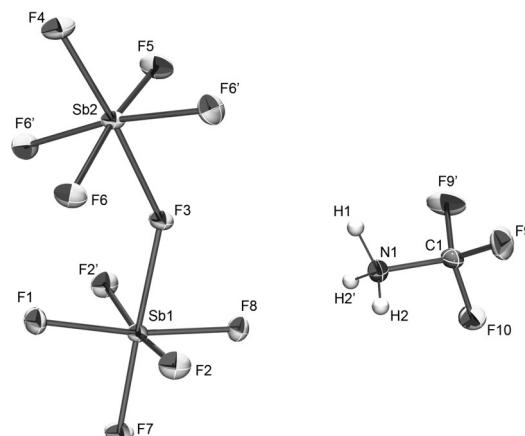


Abbildung 3. Die asymmetrische Einheit in der Kristallstruktur von [CF₃NH₃][Sb₂F₁₁]. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden mithilfe der Elektronendichteverteilung bestimmt und sind durch willkürlich große Kugeln dargestellt. Thermische Ellipsoide sind für 50% Wahrscheinlichkeit gezeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: F9–C1 1.307(3), F10–C1 1.312(5), N1–C1 1.469(6); F9–C1–F9 110.7(4), F9–C1–F10 110.1(3), F9–C1–N1 108.3(3), F10–C1–N1 109.5(4).

Die Addition von HF an die $\equiv N$ -Dreifachbindungen von Nitrilen ist eine vielfältige und praktische Methode für die Synthese von α -Fluoralkylammoniumsalzen. Die Cyanverbindungen werden umgehend durch wasserfreies HF protoniert, wobei ein entsprechendes Nitriliomion entsteht. Durch die anschließende, schrittweise HF-Addition an die $\equiv N$ -Dreifachbindung wird zunächst ein Fluoriminium- und anschließend das entsprechende α -Fluoralkylammoniumion

gebildet. Durch die Reaktionen von HCN, CF₃CN, HCF₂CN und (CN)₂ mit wasserfreiem Fluorwasserstoff konnten die entsprechenden α -Fluoralkylammoniumionen [HCF₂NH₃]⁺, [CF₃CF₂H₃]⁺, [HCF₂CF₂NH₃]⁺ bzw. [H₃NCF₂CF₂NH₃]²⁺ erhalten werden. Brom- und Chlorcyan, XCN (X = Br, Cl), reagierten unter HX-Eliminierung und Bildung von [CF₃NH₃]⁺, während mit den Nitrilen CH₃CN, CH₃CH₂CN und CF₃CH₂CN in wasserfreiem HF Gemische aus den entsprechenden Nitrilium-, Iminium- bzw. Ammoniumionen erhalten wurden. Raumtemperaturbeständige, aber feuchtigkeitsempfindliche α -Fluoralkylammoniumsalze konnten nach der Zugabe der Lewis-Säuren AsF₅ und SbF₅ beobachtet und isoliert werden. Alle Verbindungen wurden vollständig durch multinukleare NMR-Spektroskopie und, in den meisten Fällen, auch schwingungsspektroskopisch charakterisiert. Außerdem wurden die Kristallstrukturen von [HCF₂NH₃]⁺[AsF₆]⁻ und [CF₃NH₃]⁺[Sb₂F₁₁]⁻ bestimmt. Weiterführende Arbeiten zur Freisetzung der entsprechenden Amine aus den α -Fluoralkylammoniumionen sowie Untersuchungen zur Reaktionschemie werden momentan durchgeführt und sollen der Gegenstand zukünftiger Veröffentlichungen sein.

Experimentelles

Vorsicht! Wasserfreies HF verursacht schwere Verätzungen, und der Hautkontakt muss verhindert werden. HCN, BrCN, CICN, (CN)₂ und AsF₅ sind flüchtig und sehr giftig. Alle Arbeiten mit diesen Verbindungen sollten nur in einem gut ziehenden Abzug unter Einhaltung aller nötigen Vorsichtsmaßnahmen durchgeführt werden.

Materialien und Apparaturen: Alle Reaktion erfolgten in Teflon-FEP-Ampullen oder NMR-Röhrchen, die mit Ventilen aus Edelstahl verschlossen wurden. Flüchtige Verbindungen wurden an einer Vakuumapparatur aus rostfreiem Edelstahl und Teflon-FEP gehandhabt.^[12] Die Reaktionsgefäße und die Vakuumapparatur wurden vor jeder Verwendung mit ClF₃ passiviert.

Kristallstrukturbestimmung: Die Röntgenbeugungsdaten wurden an einem Bruker-SMART-APEX-DUO-Diffraktometer mit Mo-K α -Strahlung bestimmt. Die Strukturen wurden durch Direkte Methoden gelöst und mit dem Bruker-SHELXTL-Software-Paket und ShelXL gegen F^2 verfeinert.^[13] Die ORTEP-Plots wurden mit ORTEP-3 for Windows V2.02 erstellt.^[14] CCDC 1413581 ([CF₃NH₃]⁺[Sb₂F₁₁]⁻) und 1413581 ([HCF₂NH₃]⁺[AsF₆]⁻) enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre erhältlich.

Weitere experimentelle Beschreibungen und Details sind in den Hintergrundinformationen enthalten.

Danksagung

Diese Arbeit wurde vom Office of Naval Research (ONR) und der Defense Threat Reduction Agency (DTRA) gefördert. Die National Science Foundation (NSF) lieferte Unterstützung für das Röntgendiffraktometer (NSF CRIF 1048807). A.F.B. dankt der NSF für ein Graduate Research

Fellowship. Wir danken der Hydrocarbon Research Foundation für finanzielle Unterstützung und Prof. G. K. S. Prakash, Drs. W. Wilson, R. Wagner und G. B. Chabot sowie P. Deokar und T. Saal für Hilfe und Diskussionen.

Stichwörter: Cyanide · Fluor · Fluoralkylammonium · Fluorwasserstoff · Perfluorierung

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 14535–14538
Angew. Chem. **2015**, *127*, 14743–14746

- [1] a) G. Klöter, W. Lutz, K. Seppelt, W. Sundermeyer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 707–708; *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 754–754; b) G. Klöter, K. Seppelt, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 347–349; c) K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 322–323; *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 325–325; d) W. Lutz, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 2158–2166.
- [2] W. C. Smith, C. W. Tullock, R. D. Smith, V. A. Engelhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 551–555.
- [3] R. C. Kumar, J. M. Shreeve, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4958–4959.
- [4] W. Leidinger, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2892–2897.
- [5] a) M. M. Heaton, D. Mills, *Int. J. Quantum Chem.* **1985**, *28*, 163–180; b) H. Fukaya, T. Ono, T. Abe, *Chem. Commun.* **1995**, 1207–1208; c) J. M. Alía, H. G. M. Edwards, *Int. J. Quantum Chem.* **2007**, *107*, 1170–1180; d) Z. Sun, Y. Liu, R. Zhong, *J. Mol. Model.* **2011**, *17*, 669–680; e) M. Sana, G. Leroy, D. Peeters, C. Wilante, *J. Mol. Struct.-THEOCHEM* **1988**, *164*, 249–274; f) P. Burk, I. A. Koppel, I. Koppel, L. M. Yagupolskii, R. W. Taft, *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 30–41; g) J. S. Murray, P. Politzer, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *152*, 364–370; h) W. F. Schneider, B. I. Nance, T. J. Wallington, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 478–485; i) W. F. Schneider, T. J. Wallington, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 12783–12788; j) A. I. Alrawashdeh, R. A. Poirier, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 3615–3620; k) J. E. Bartmess, J. Liebmam, *Struct. Chem.* **2013**, *24*, 2035–2045; l) M. T. Nguyen, M. H. Matus, V. T. Ngan, R. Haiges, K. O. Christe, D. A. Dixon, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 1298–1312.
- [6] a) R. L. Asher, E. H. Appelman, J. L. Tilson, M. Litorja, J. Berkowitz, B. Ruscic, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 9111–9121; b) R. Minkwitz, D. Konikowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 2055–2060; c) L. T. Molina, M. J. Molina, *Geophys. Res. Lett.* **1996**, *23*, 563–565.
- [7] K. O. Christe, J. Hegge, B. Hoge, R. Haiges, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6155–6158; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6267–6270.
- [8] a) R. J. Gillespie, R. Hulme, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 1261–1267; b) H. Schachner, W. Sundermeyer, *J. Fluorine Chem.* **1981**, *18*, 259–268; c) K. H. Wiechert, H. H. Heilmann, P. Mohr, *Z. Chem.* **1963**, *3*, 308–309.
- [9] M. F. A. Dove, J. G. Hallett, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2781–2787.
- [10] G. A. Olah, T. E. Kiovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4666–4672.
- [11] F. S. Fawcett, R. D. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 1509–1510.
- [12] K. O. Christe, R. D. Wilson, C. J. Schack, D. D. Desmarais, *Inorganic Syntheses*, Wiley, New York, **1986**, S. 3–6.
- [13] a) G. M. S. C. B. Hübschle, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281–1284; b) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112–122; c) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2015**, *71*, 3–8; d) G. M. Sheldrick, *Vol. 2012–4*, Vol. 2012–4 ed., **2012**; eSHELXTL, *Vol. 2014/7*, Bruker AXS, Madison, WI, **2014**.
- [14] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565–565.

Eingegangen am 2. August 2015
 Online veröffentlicht am 12. Oktober 2015