

---

Polyvalente Iod(III)-, Iod(V)- und Xenon(II)verbindungen  
mit der elektronenziehenden 2,3,5,6-Tetrafluorpyridylgruppe

Dem Fachbereich Chemie  
der  
Universität Duisburg-Essen  
zur Erlangung des akademischen Grades eines  
**Doktors der Naturwissenschaften**  
eingereichte Dissertation  
von  
**Christoph Steinberg**  
aus  
München

Referent: Prof. Dr. Dr. (*h.c.*) H.-J. Frohn

Korreferent: Prof. Dr. Harder

---

Die experimentellen Arbeiten wurden in der Zeit von  
Januar 2004 bis Januar 2007  
unter Anleitung von Prof. Dr. Dr. (*h. c.*) Hermann-Josef Frohn  
im Fachgebiet Anorganische Chemie des Institutes für Chemie der Universität  
Duisburg-Essen (Standort Duisburg) durchgeführt.

**Erklärung:**

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst habe. Die verwendeten Quellen sowie die verwendeten Hilfsmittel sind vollständig angegeben.

Duisburg

Unterschrift

---

Meinen Großeltern gewidmet

---

## Danksagung

Besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Dr. (*h.c.*) H.-J. Frohn für die Gelegenheit, auf dem Gebiet der Edelgas- und Fluorchemie ein spannendes Thema erforschen zu dürfen. Ohne die beständige wohlwollende Unterstützung, viele fachliche Anregungen und Diskussionen wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Herrn Prof. Dr. Harder danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferates.

Bei Vural Bilir, Markus Hirschberg, Dietmar Jansen, Karsten Koppe und André Wenda bedanke ich mich für die kollegiale Zusammenarbeit und eine freundschaftliche Arbeitsatmosphäre.

Frau Beate Römer danke ich für das geduldige Messen von vielen, vielen Spektren.

Ich bedanke mich bei Herrn Dipl.-Ing. Burkhard Hansen für Rat und Tat bei technischen Problemen.

Meinen F-Praktikanten und meinem Bachelorstudenten Daniel Diener danke ich für die konstruktive und harmonische Zusammenarbeit.

Meinen Eltern danke ich für die Unterstützung und Geduld, die sie während der Doktorarbeit mit mir hatten.

---

## Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
1.1	Hypervalente Verbindungen	1
1.1.1	Iodtrifluorid und Organylioddifluoride	2
1.1.2	Iodpentafluorid und Organyliodtetrafluoride	3
1.1.3	Xenondifluorid	4
1.2	Fluor-Organyl-Substitution bei hypervalenten Verbindungen	6
1.2.1	Fluor-Organyl-Substitution mit Organodifluorboranen	7
1.2.2	Substitution mit Organometalloid- und Organometallverbindungen	8
1.3	Eigenschaften und Besonderheiten der 2,3,5,6-Tetrafluoropyridylgruppe	9
2.	Aufgabenstellung	11
3.	Diskussion der Ergebnisse	13
3.1	2,3,5,6-Tetrafluoropyridyliod(III und V)verbindungen	13
3.1.1	Darstellung von 2,3,5,6-Tetrafluoropyridylioddifluorid	13
3.1.2	Vergleich von Synthesemethoden für 2,3,5,6-Tetrafluoropyridyliod(V)tetrafluorid	13
3.1.3	Synthese kationischer Iod(III)- und Iod(V)verbindungen	15
3.2	Synthese von Tetrafluoropyridylxenon(II)verbindungen	24
3.2.1	Umsetzung von XeF <sub>2</sub> mit (4-C <sub>5</sub> F <sub>4</sub> N)BF <sub>2</sub>	24
3.2.2	Umsetzung von XeF <sub>2</sub> mit weniger sauren Tetrafluoropyridylübertragungsreagenzien	30
3.2.3	Synthese von Tetrafluoropyridylxenon(II)molekülen	36
3.3	Einflüsse auf die Fluor-(4-C <sub>5</sub> F <sub>4</sub> N)-Substitution in hypervalenten Elementfluorverbindungen	42
3.4	NMR-Spektroskopie polyvalenter 2,3,5,6-Tetrafluoropyridylverbindungen	51
4.	Experimenteller Teil	55
4.1	Allgemeine Vorbemerkungen	55
4.1.1	Arbeitsmethoden	55
4.1.2	NMR-Spektroskopie	56
4.1.3	Raman-Spektroskopie	58
4.1.4	Schmelzpunktbestimmung	58
4.1.5	Lösemittel und Ausgangsverbindungen	59

---

4.1.5.1	Lösemittel	59
4.1.5.2	Ausgangsverbindungen	59
4.1.6	Synthese wichtiger Ausgangsverbindungen	61
4.1.6.1	Synthese von 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin	61
4.1.6.2	Darstellung von Arsenpentafluorid	61
4.1.6.3	Synthese von Tetramethylammoniumfluorid	62
4.1.6.4	Darstellung von Tetrabutylammoniumfluoridhydrat	63
4.1.6.5	Darstellung von Tetrabutylammoniumorganyltrifluorboraten	64
4.1.6.6	Synthese von $[C_6F_5Xe][BF_4]$	67
4.1.6.7	Synthese von $C_6F_5XeF$	67
4.2	Darstellung von nukleophilen 2,3,5,6-Tetrafluorpyridyl- überträgerreagenzien	69
4.2.1	Darstellung von 2,3,5,6-Tetrafluorpyridyllithium	69
4.2.2	Synthese von $(4-C_5F_4N)SnMe_3$	69
4.2.3	Darstellung von $(4-C_5F_4N)B(OH)_2$	70
4.2.4	Darstellung von Tris(2,3,5,6-tetrafluorpyridyl)boroxin	71
4.2.4.1	Mit Sicapent als Entwässerungsmittel	71
4.2.4.2	Mit Trifluoressigsäureanhydrid als Entwässerungsmittel	72
4.2.5	Darstellung von 2,3,5,6-Tetrafluorpyridyldifluorboran	73
4.2.6	Adduktbildung von 2,3,5,6-Tetrafluorpyridyldifluorboran mit Dioxan	74
4.2.7	Adduktbildung von Fluorarylboranen mit 2-Fluorpyridin	76
4.2.8	Darstellung von Tris(2,3,5,6-tetrafluorpyridyl)bismutan	79
4.2.9	Pyrolyse von $((4-C_5F_4N)CO_2)_2Cd$ zu $(4-C_5F_4N)_2Cd$	79
4.2.10	Darstellung von 2,3,5,6-Tetrafluorpyridyltrimethylsilan	80
4.2.11	Umsetzung von 2,3,5,6-Tetrafluorpyridyltrimethylsilan mit $[NMe_4]F$	81
4.2.12	Darstellung von 2,3,5,6-Tetrafluorpyridyltriphenylsilan	81
4.2.13	Versuch der elektrophilen Phenylgruppenabspaltung bei 2,3,5,6- Tetrafluorpyridyltriphenylsilan mit aHF	82
4.2.14	Elektrophile Phenylgruppenabspaltung von 2,3,5,6- Tetrafluorpyridyltriphenylsilan mit $AlCl_3$	82
4.2.15	Umsetzung von 2,3,5,6-Tetrafluorpyridyltrichlorsilan mit $SbF_3$	83
4.3	Darstellung von Tetrafluorpyridyliod(I, III und V)verbindungen	83
4.3.1	Darstellung von $(4-C_5F_4N)I$	83
4.3.2	Darstellung von 2,3,5,6-Tetrafluorpyridylioddifluorid	84

---

4.3.3	Darstellung von 2,3,5,6-Tetrafluorpyridyliodtetrafluorid	85
4.4	Umsetzung von Aryliod(III,V)verbindungen mit Arylüberträgerreagenzien	88
4.4.1	Umsetzung von $C_6F_5IF_4$ mit $(4-C_5F_4N)BF_2$	88
4.4.2	Umsetzung von $(4-C_5F_4N)IF_4$ mit $C_6F_5BF_2$	89
4.4.3	Umsetzung von $[C_6F_5(4-C_5F_4N)][BF_4]$ mit $(4-C_5F_4N)BF_2$	90
4.4.4	Synthese von $[C_6F_5(4-C_5F_4N)I][BF_4]$ mit einem Überschuss $(4-C_5F_4N)BF_2$	92
4.4.5	Synthese von $[(4-C_5F_4N)_2I][BF_4]$	93
4.4.6	Umsetzung von $C_6F_5IF_2$ mit $(4-C_5F_4N)SnMe_3$	94
4.4.7	Versuchte Umsetzung von $C_6F_5IF_2$ mit $(4-C_5F_4N)SnMe_3$ in $CH_3CN$	96
4.5	Umsetzung von Xenondifluorid mit Tetrafluorpyridylüberträgerreagenzien	97
4.5.1	Umsetzung von $XeF_2$ mit $(4-C_5F_4N)BF_2$ in $CH_2Cl_2$	97
4.5.2	Umsetzung von $XeF_2$ -Lösungen mit $(4-C_5F_4N)BF_2$ -Lösungen	100
4.5.3	Umsetzung von $XeF_2$ mit $(4-C_5F_4N)BF_2$ in Pentafluorpropan (1)	102
4.5.4	Umsetzung von $XeF_2$ mit $(4-C_5F_4N)BF_2$ in Pentafluorpropan (2)	103
4.5.5	Umsetzung von $XeF_2$ mit $(4-C_5F_4N)BF_2$ in $CH_3CN$	104
4.5.6	Reaktion von $XeF_2$ mit $K[(4-C_5F_4N)BF_3]$ in aHF	105
4.5.7	Reaktion von $XeF_2$ mit $K[(4-C_5F_4N)BF_3]$ in aHF	106
4.5.8	Umsetzung von $XeF_2$ mit $[NBu_4][(4-C_5F_4N)BF_3]$ in Pentafluorbutan	108
4.5.9	Umsetzung von $XeF_2$ mit $[NBu_4][(4-C_5F_4N)BF_3]$ in $CH_2Cl_2$	109
4.5.10	Umsetzung von $XeF_2$ mit 2,3,5,6-Tetrafluorpyridyltrimethylsilan in Gegenwart von Tetramethylammoniumfluorid	110
4.6	Pentafluorphenyl-2,3,5,6-tetrafluorpyridylxenon(II)	112
4.6.1	Synthese von $C_6F_5Xe(4-C_5F_4N)$	112
4.6.2	Umsetzung von $C_6F_5Xe(4-C_5F_4N)$ mit $XeF_2$	113
4.6.3	Umsetzung von $C_6F_5Xe(4-C_5F_4N)$ mit $[NMe_4]F$	114
4.6.4	Umsetzung von $C_6F_5Xe(4-C_5F_4N)$ mit aHF	115
5.	Zusammenfassung	117
6.	Literatur	120
7.	Anhang	125
7.1	Abkürzungsverzeichnis	125
7.2	Tabellenverzeichnis	126
7.3	Lebenslauf	127
6.	Literatur	120

# 1. Einleitung

## 1.1 Hypervalente Verbindungen

Die Elemente der 13. bis 18. Gruppe sind ab der 3. Periode in ihren kovalenten Verbindungen grundsätzlich in der Lage, in der äußeren Schale mehr als acht Elektronen zu haben. Verbindungen mit Zentralatomen mit zehn und mehr Elektronen in ihren kovalenten Bindungen werden nach Musher<sup>[1]</sup> als hypervalente Verbindungen bezeichnet. In ihnen hat das Zentralatom mehr Valenzen als die Valenzregel (Zahl der maximalen Valenzen = 18 – Gruppennummer) vorhersagt.

Bevorzugt werden hypervalente Verbindungen mit stark elektronegativen Liganden wie Fluor oder Sauerstoff gebildet.

Die Bindungsverhältnisse in der hypervalenten Verbindung  $\text{XeF}_2$  wurden ausgiebig untersucht<sup>[2]</sup> und sollen hier als typisches Beispiel für Moleküle mit hypervalenten Bindungen dienen.

Nach dem Valence-Bond-Modell werden die Bindungsverhältnisse in  $\text{XeF}_2$  durch die beiden kanonischen Formen  $\text{F-Xe}^+ \text{F}^-$  und  $\text{F}^- \text{Xe}^+ \text{-F}$  dargestellt. Nur eine kovalente Bindung zwischen F und  $\text{Xe}^+$  mit einem Elektronenpaar wird dabei neben einer polaren Bindung diskutiert. Damit wird von beiden Bindungspartnern ein Elektronenoktett realisiert. Die kanonischen Formen ergeben eine Bindungsordnung von 0,5 für jede Xe-F-Bindung. Das VB-Modell sagt für  $\text{XeF}_2$  eine Ladungsverteilung von +1 auf Xenon und jeweils –0,5 auf Fluor voraus.

Das VSEPR-Konzept erlaubt die Vorhersage von Molekülgeometrien. Gillespie<sup>[3]</sup> konnte mit diesem Konzept die Geometrie von  $\text{XeF}_2$  und anderen damals unbekanntem Verbindungen richtig vorhersagen.

Bei der Anwendung des Molekülorbitalmodells auf hypervalente Verbindungen wurde anfangs kontrovers diskutiert, ob energetisch oberhalb der Valenzorbitale liegende Atomorbitale maßgeblich an der Bildung von Molekülorbitalen beteiligt sind.<sup>[4]</sup> Spätere Untersuchungen zeigten, dass diese Beteiligung sehr gering ist. So werden bei  $\text{XeF}_2$  fast ausschließlich die p-Orbitale von Xenon für die Bildung der Molekülorbitale verwendet.<sup>[5]</sup> Zusammen mit jeweils einem p-Orbital der beiden Fluoratome werden aus den drei Atomorbitalen drei drei-zentrierte  $\sigma_p$ -Molekülorbitale gebildet, ein bindendes, ein nicht-bindendes und ein antibindendes. Von dem Xenonatom werden zwei und von den Fluoratomen jeweils ein Elektron für die Population der MOs verwendet und damit das bindende und das nicht-bindende MO



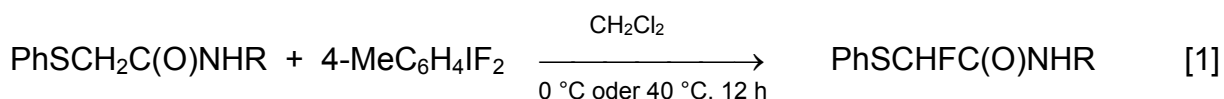
vollständig besetzt. Diese Form der Bindung wird als 3-Zentren-4-Elektronen-Bindung bezeichnet. Wie beim VB-Modell ergibt sich eine Bindungsordnung von 0,5 für jede F-Xe-Bindung. Die nicht-bindenden MOs sind hauptsächlich auf den Fluoratomen lokalisiert, die Ladungsverteilung wird folglich durch  $F^{-0,5}-Xe^{+1}F^{-0,5}$  gut beschrieben.

Dies wird durch die RHF-Rechnungen (UGBS Basissatz) bestätigt, die eine positive Mullikenladung von  $0,96 e^-$  für das Xenonatom und jeweils  $-0,48 e^-$  für die Fluoratome ergeben.

### 1.1.1 Iodtrifluorid und Organylioddifluoride

Die erstmalige Darstellung von  $IF_3$  gelang 1960 durch Tieftemperaturreaktion ( $-78\text{ °C}$ ) von  $I_2$  mit verdünntem  $F_2$ -Gas in Lösung. Das hypervalente  $IF_3$  disproportioniert oberhalb von  $-35\text{ °C}$  zu  $IF_5$  und  $IF$  und letzteres schließlich zu  $IF_5$  und  $I_2$ .<sup>[6]</sup>

Die Organoderivate  $RIF_2$  (R ist eine organische Gruppe) sind thermisch beständiger.  $4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$ <sup>[7]</sup> und  $\text{CF}_3\text{IF}_2$ <sup>[8]</sup> wurde schon vor der Synthese des Stammkörpers  $IF_3$  dargestellt. Arylioddifluoride sind als selektives Monofluorierungsmittel für die Synthese von großem Nutzen.<sup>[9]</sup> Ein Beispiel ist die Fluorierung von (Phenylthio)acetamiden in  $\alpha$ -Position [1].<sup>[10]</sup>



(Ph =  $\text{C}_6\text{H}_5$ , R =  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{Me})_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHPh}$ )

Arylioddifluoride können auch als Kupplungsreagenz verwendet werden. Ein Beispiel ist die Kupplung von Porphyrinen mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{IF}_2$  zu einem Diporphyrin.<sup>[11]</sup>

Für die Synthese von Arylioddifluoriden wurden verschiedene Synthesekonzepte entwickelt, wobei wegen der thermischen Instabilität von  $IF_3$  die direkte Fluor-Aryl-Substitution an  $IF_3$  nur von geringer Bedeutung ist. Stattdessen wird als Startverbindung das entsprechende Aryliodid verwendet, welches mit  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{F}_2$  oder elektrolytisch in Gegenwart von  $\text{AgF}$  oxidiert wird.<sup>[9]</sup>

Ein weiteres Synthesekonzept geht von Aryliod(III)verbindungen aus, wobei die angestrebten I-F-Bindungen durch Substitution erreicht werden. So kann das

entsprechende Aryliodoxid in Essigsäure mit HF (46 %) zu Arylioddifluorid umgesetzt werden [2].<sup>[12]</sup>



Günstiger ist die Umsetzung von Aryliodosverbindungen mit wässriger HF in Gegenwart von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , da so die Konkurrenz zwischen nukleophilen Acetat- und Fluoridanionen vermieden werden kann [3].<sup>[13]</sup>



Alternativ kann eine Chlor-Fluor-Substitution an Arylioddichloriden mit wässriger HF in Gegenwart eines Chloridfängers, z. B. Quecksilberoxid, durchgeführt werden.<sup>[14]</sup>

Als Fluoridquelle für die Sauerstoff-Fluor-Substitution an Aryliod(III)oxoverbindungen wurde auch  $\text{SF}_4$  mit Erfolg eingesetzt.<sup>[15]</sup>

Arylioddifluoride besitzen wie  $\text{XeF}_2$  ein Elektronendefizit und weisen eine pseudotrigonal-bipyramidale  $\Psi$ -Geometrie auf. Die Arylgruppe mit geringerer Elektronegativität als Fluor ist durch eine kovalente  $\sigma$ -Bindung (2-Zentren-2-Elektronen) an Iod gebunden, die elektronegativeren F-Atome bilden mit dem Zentralatom eine hypervalente 3-Zentren-4-Elektronenbindung.

### 1.1.2 Iodpentafluorid und Organyliodtetrafluoride

Iodpentafluorid wurde erstmals 1862 durch Erhitzen von  $\text{I}_2$  mit  $\text{AgF}$  erhalten<sup>[16]</sup> und 1891 von Moissan aus den Elementen hergestellt.<sup>[17]</sup> Es besitzt einen Siedepunkt von  $98 \text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[18]</sup> und ist thermodynamisch wesentlich stabiler als  $\text{IF}_3$ .  $\text{IF}_5$  wird kommerziell hergestellt und als Fluorierungsmittel genutzt.

Die Reaktion von Iod(V)oxid und Alkali- oder Erdalkaliiodaten mit  $\text{SF}_4$  oder  $\text{COF}_2$  wurde ebenfalls zur Synthese von  $\text{IF}_5$  eingesetzt.<sup>[19,20]</sup>

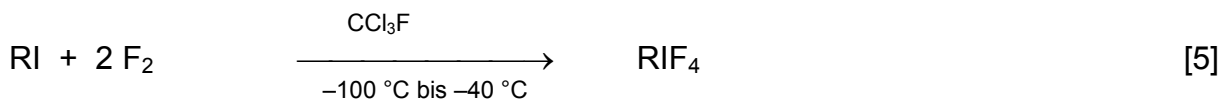
Ein neues Synthesekonzept kommt ohne den Einsatz von  $\text{F}_2$  oder von anderen teuren Fluorierungsmitteln aus.<sup>[13]</sup> In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  suspendiertes Iod(V)oxid oder ein Iodat, beispielsweise  $\text{Na}[\text{IO}_3]$ , wird mit wasserfreier HF ( $\text{aHF}$ ) umgesetzt [4]. Mit  $\text{aHF}$

wurden Ausbeuten bis 93 % erreicht. Da die O-F-Substitution reversibel ist, werden mit wasserhaltiger HF geringere Ausbeuten erzielt.



IF<sub>5</sub> besitzt eine leicht verzerrte tetragonal-pyramidale Geometrie. Die Kristallstruktur zeigt, dass die vier F<sub>äq</sub>-I-Bindungen etwas länger (186,9 pm)<sup>[21]</sup> als die F<sub>ax</sub>-I-Bindung (184,4 pm) sind. Dies stimmt mit der formalen Beschreibung der Bindungsverhältnisse überein: Die vier äquatorialen Fluoratome bilden mit dem zentralen Iodatom eine hypervalente 5Z-8E-Bindung (bzw. zwei orthogonale 3Z-4E-Bindungen), das apikale Fluoratom dagegen einer stärkere 2Z-2E-Bindung.

Für die Synthese von Organyliodtetrafluoriden bietet sich, ähnlich wie für die Synthese von Organylioddifluoriden, die Oxidation der entsprechenden Organoiodide oder Organylioddifluoride an. Die erste Synthese dieser Art war die Fluorierung von Aryliodiden mit F<sub>2</sub> [5].<sup>[22]</sup>



Auch die Oxidation mit einem Überschuss der Fluorierungsmittel XeF<sub>2</sub>, ClF<sub>3</sub>, BrF<sub>3</sub>, BrF<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>BrF<sub>2</sub> und C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>BrF<sub>4</sub> kann zu Aryliodtetrafluoriden führen.<sup>[23]</sup>

Ausgehend von IF<sub>5</sub> kann durch Fluor-Organyl-Substitution mit geeigneten Überträgern Organyliodtetrafluorid synthetisiert werden (siehe Kap. 1.2.2)

### 1.1.3 Xenondifluorid

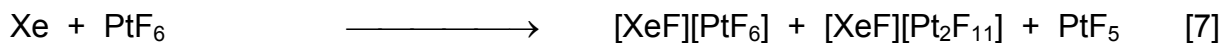
Die erste Synthese von XeF<sub>2</sub> wurde 1962 von zwei Forschungsgruppen unabhängig publiziert.<sup>[24,25]</sup> Die Synthese erfolgt aus den Elementen [6], wobei die Gasmischung durch Energiezufuhr wie Wärme, UV-Licht (intensives Sonnenlicht reicht), elektrische Entladung oder γ-Strahlen zur Reaktion gebracht werden muss.<sup>[2]</sup>



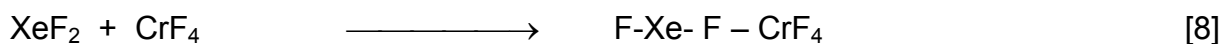
XeF<sub>2</sub> ist ein farbloser Feststoff mit einer Schmelztemperatur von 129 °C, dessen lineare Geometrie (D<sub>∞h</sub>-Symmetrie) durch Schwingungsspektroskopie<sup>[26]</sup> und Röntgenstrukturanalyse<sup>[27]</sup> nachgewiesen wurde. Die relativ große Sublimationsenthalpie von 55,71 kJ/mol<sup>[28]</sup> könnte auf starke intermolekulare Wechselwirkungen hin deuten. Die Festkörperstruktur zeigt aber keine signifikanten Kontakte mit Abständen deutlich unter der Summe der van-der-Waals-Radien.<sup>[27]</sup>

XeF<sub>2</sub> ist ein stärkerer Fluoriddonor als XeF<sub>4</sub>, aber schwächer als XeF<sub>6</sub>. Mit starken Lewis-Säuren wie den Pentafluoriden AsF<sub>5</sub> und SbF<sub>5</sub>, erfolgt Abstraktion eines Fluorids unter Bildung der Salze [FXe][AsF<sub>6</sub>] und [FXe][SbF<sub>6</sub>], wobei eine signifikante Wechselwirkung zwischen dem elektrophilen Kation und einem Fluoratom des Anions charakteristisch für solche Salze ist. Bei einem Überschuss an Lewis-Säure bildet sich neben [FXe]<sup>+</sup> auch das zweikernige Kation [FXeFXeF]<sup>+</sup>, das ein verbrückendes Fluoratom zwischen zwei Fluoroxenoniumkationen aufweist.<sup>[2]</sup>

Ein Überschuss der Lewis-Säure führt zur Bildung mehrkerniger Anionen. Die erste Xenon(II)verbindung, von Bartlett<sup>[29]</sup> 1962 synthetisiert [7], stellte sich als eine Mischung von Fluoroxenoniumsalzen mit ein- und mehrkernigen Anionen heraus.<sup>[30]</sup>



Schwächere Lewis-Säuren bilden mit XeF<sub>2</sub> Addukte mit einer kürzeren und einer längeren Xe-F-Bindung, z. B. CrF<sub>4</sub> [8].<sup>[31,32]</sup>



Es sind eine Reihe von Molekülkomplexen bekannt, in denen die Bindungen praktisch gleich denen von reinem XeF<sub>2</sub> sind. Ein Beispiel ist XeF<sub>2</sub>·IF<sub>5</sub>.<sup>[33]</sup>

Die 1991 synthetisierte Verbindung [Ag(XeF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][AsF<sub>6</sub>]<sup>[34]</sup> war die erste, bei der XeF<sub>2</sub> als Ligand für ein Metallkation fungierte. Mittlerweile sind XeF<sub>2</sub>-Komplexe mit Li<sup>+</sup>, den meisten Erdalkalimetallen und vielen zweiwertigen Nebengruppenmetallen bekannt.<sup>[2]</sup>

XeF<sub>2</sub> findet insbesondere Verwendung als Fluorierungsmittel, u. a. zur Monofluorierung von Pharmaka, da es eine niedrige Bindungsenergie<sup>[2]</sup> (133,9

kJ/mol) aufweist, ein leicht zu handhabender Feststoff ist und nur das inerte Reduktionsprodukt  $\text{Xe}^0$  auftritt. Anorganische Fluoride wurden in hohen Oxidationsstufen mit  $\text{XeF}_2$  insbesondere in aHF als Lösemittel synthetisiert.<sup>[35]</sup> Der Zusatz einer Lewis-Säure verstärkt die Oxidationswirkung von  $\text{XeF}_2$  durch die Bildung von  $\text{XeF}^+$  und  $\text{Xe}_2\text{F}_3^+$  und ermöglicht so beispielsweise die Oxidation von Wolfram(V) in  $\text{K}[\text{WF}_6]$  zu  $\text{WF}_6$  [9].<sup>[35]</sup>



Für die Einführung von Fluor in organische Verbindungen wird  $\text{XeF}_2$  als elektrophiles Fluorierungsmittel mit Erfolg eingesetzt.<sup>[36,37]</sup>

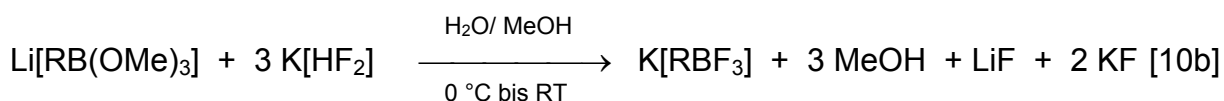
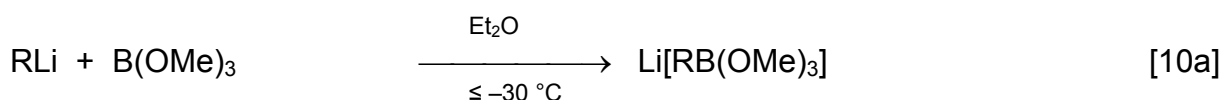
## 1.2 Fluor-Organyl-Substitution bei hypervalenten Verbindungen

Die häufig vorhandene Oxidationseigenschaft von hypervalenten Verbindungen, wie die von Iod(III), Iod(V) und Xenon(II), erfordert eine ausreichende Oxidationsstabilität der einzuführenden Organogruppe. Ist das organische Reagenz mit C-H-Bindungen nicht ausreichend beständig, so kann durch Einführung elektronenziehender Substituenten, insbesondere Fluor, eine erhöhte Oxidationsstabilität erreicht werden. Darüber hinaus sind angepasste Syntheseverfahren für die Einführung einer organischen Gruppe nötig. Die in der organischen Chemie zur nukleophilen Einführung von Organylgruppen häufig eingesetzten Magnesiumverbindungen nach Grignard oder Lithiumorganyle scheiden aus, da auf dem an Mg oder Li gebundenen *ipso*-C-Atom der zu übertragenden Organogruppe zu hohe negative Partialladung liegt, wodurch diese „Krypto-Carbanionen“ leicht oxidiert werden können. Auch die für Magnesium- und Lithiumorganyle als Lösemittel häufig genutzten Ether werden von  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{IF}_5$  und ähnlichen hypervalenten Oxidationsmitteln angegriffen.

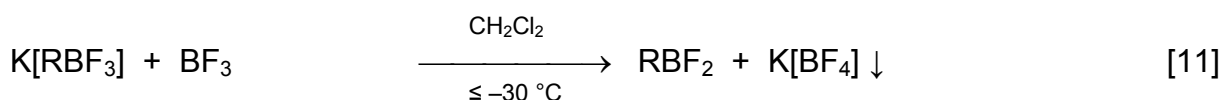
Die Einführung einer organischen Gruppe in diese Verbindungen erfolgt daher überwiegend mit mittelstarken Lewis-aciden Organodifluorboranen und schwächer Lewis-aciden Organometallverbindungen.

### 1.2.1 Fluor-Organyl-Substitution mit Organodifluorboranen

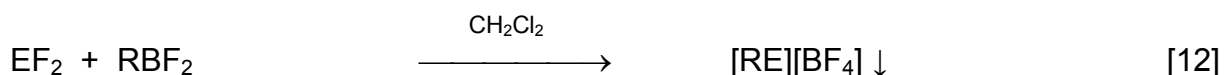
Ein in der Arbeitsgruppe Frohn entwickelter Syntheseweg<sup>[38]</sup> zur Substitution von hypervalent gebundenem Fluor durch Fluororganylgruppen geht von Fluororganotrifluoroboratsalzen aus. Diese können mit einer Vielzahl von organischen Gruppen R mit Grinard- oder Organolithiumverbindungen synthetisiert werden [10a,b].



Die meisten der Kaliumorganotrifluoroborate sind hydrolyseunempfindlich und können unproblematisch auch lange gelagert werden. Im nachfolgenden Schritt werden diese mit der Lewis-Säure  $\text{BF}_3$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zu dem entsprechenden Organodifluorboran umgesetzt [11].



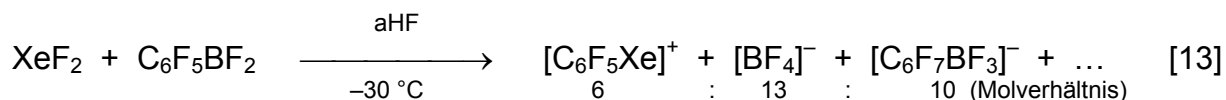
Die  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung kann direkt zur Fluor-Organ-Substitution an hypervalenten Elementdifluoridfragmenten  $\text{EF}_2$  von  $\text{R}'\text{IF}_2$  ( $\text{R}' = \text{C}_6\text{F}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{5-n}\text{F}_n$ ,  $n = 1$  bis  $3$ ),<sup>[39]</sup>  $\text{R}'\text{IF}_4$ ,<sup>[40]</sup>  $\text{BrF}_3$ ,<sup>[41]</sup>  $\text{XeF}_2$ ,<sup>[42]</sup> und  $\text{XeF}_4$ ,<sup>[43]</sup> eingesetzt werden [12].



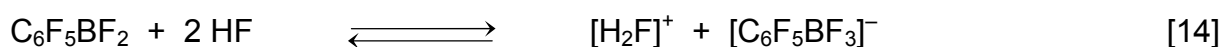
Im ersten Schritt der Reaktion wird ein Fluoratom der F-E-F-Bindungstriade gegen die Organogruppe substituiert, sodass  $\text{REF}$  (z. B.  $\text{RR}'\text{IF}$  im Falle des Startmaterials  $\text{R}'\text{IF}_2$ ) neben  $\text{BF}_3$  vorliegt. Typisch für diese Umsetzung mit Organodifluorboranen ist, dass nach diesem Schritt auch das Fluoridion von  $\text{REF}$  durch  $\text{BF}_3$  abstrahiert wird, sodass ein Salz der Form  $[\text{RE}][\text{BF}_4]$  entsteht.

Anstelle von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden auch die ebenfalls schwach koordinierenden Lösemittel 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan und 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan eingesetzt.<sup>[44]</sup> In wenigen

Fällen war die Reaktion [12] auch im koordinierenden Lösemittel  $\text{CH}_3\text{CN}$  erfolgreich,<sup>[45]</sup> in aHF wurde bei der Umsetzung von  $\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2$  mit  $\text{XeF}_2$  auch die Knüpfung einer Xe-C-Bindung beobachtet [13].<sup>[46]</sup>



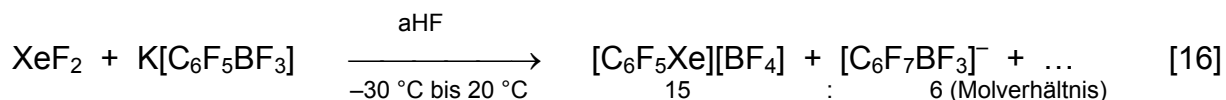
Bei dieser Reaktion sollte ein Gleichgewicht von Boran mit dem entsprechenden Boratanion  $[\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]^-$  berücksichtigt werden, da HF als Fluoriddonor für  $\text{BF}_3$  und seine Derivate  $\text{RBF}_2$  fungieren kann [14].



Die aHF-Lösung wird durch  $\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2$  also acidifiziert, so dass  $\text{XeF}_2$  schließlich stark polarisiert wird, in [15] vereinfacht als Übergang zum Fluorxenoniumkation dargestellt.  $[\text{FXe}]^+$  ermöglicht in Reaktion [13] mit steigender Acidität die Oxidation. Bevorzugt ist der  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Rest im  $[\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]^-$ -Anion davon betroffen.



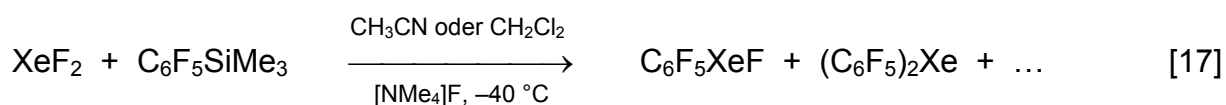
Wird  $\text{XeF}_2$  in aHF mit  $\text{K}[\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]$  („basische HF“) umgesetzt, so wird der  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Rest in deutlich geringerem Maße fluoriert [16]. In basischer HF liegt im Gleichgewicht eine kleine Konzentration  $\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2$  vor, die die Fluor-Aryl-Substitution ermöglicht.<sup>[46]</sup>



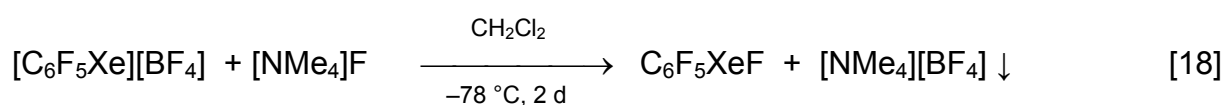
### 1.2.2 Substitution mit Organometalloid- und Organometallverbindungen

Organotrimethylstannan,  $\text{RSnMe}_3$ , und die analoge Metalloidverbindung  $\text{RSiMe}_3$  (Organotrimethylsilan) werden häufig Fluorid-katalysiert, also unter Lewis-basischen Bedingungen, mit hypervalenten Elementfluoriden umgesetzt.<sup>[47, 48]</sup> Bei dieser Variante der Fluor-Organyl-Substitution bleibt eine E-F-Bindung der F-E-F-Triade erhalten, und als Produkte resultieren daher hypervalente Neutralverbindungen.

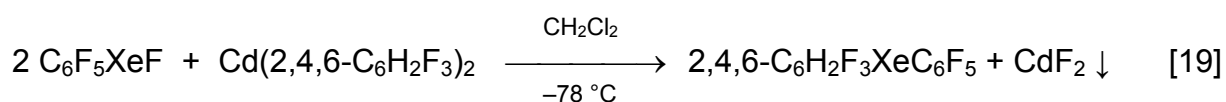
Ein Beispiel ist die Umsetzung von  $C_6F_5SiMe_3$  mit  $XeF_2$ .<sup>[48]</sup> Je nach Stöchiometrie variiert das Gemisch aus  $C_6F_5XeF$  und  $(C_6F_5)_2Xe$  [17].



Auf Grund der schwachen und polaren Xe-F-Bindung ist  $C_6F_5XeF$  eine Schlüsselsubstanz für den Zugang zu weiteren Xe-C-Verbindungen.<sup>[49]</sup> Die Reindarstellung erfolgt durch die Umsetzung von  $[C_6F_5Xe][BF_4]$  mit  $[NMe_4]F$  [18].

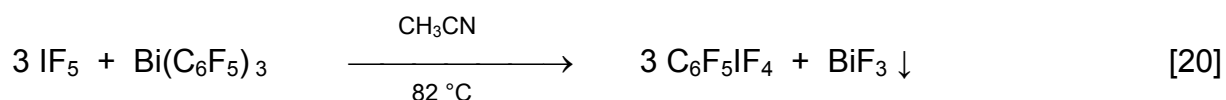


Verbindungen mit einer unsymmetrischen hypervalenten Bindungstriade wie  $C_6F_5XeF$  können mit schwach Lewis-aciden Organometallverbindungen Fluor-Organ-Substitutionen eingehen. Diese Reaktivität wurde für die gezielte Synthese symmetrischer<sup>[49]</sup> und unsymmetrischer<sup>[50]</sup> Xenondiaryle [19] und  $C_6F_5XeCN$ <sup>[49]</sup> ausgenutzt.



Neben Diorganoverbindungen von Cadmium wurden auch Organoverbindungen von Quecksilber und Bismut verwendet.<sup>[50]</sup>

Ein verwandtes Beispiel ist die Umsetzung von  $IF_5$  mit  $Bi(C_6F_5)_3$  im Basischen zu  $(C_6F_5)IF_4$  [20].<sup>[40]</sup>



### 1.3 Eigenschaften und Besonderheiten der 2,3,5,6-Tetrafluoropyridylgruppe

Die 2,3,5,6-Tetrafluoropyridylgruppe ist isolobal zu der Pentafluorphenylgruppe und besitzt ähnliche sterische Ansprüche.<sup>[51]</sup> Die formale Substitution einer C-F-Einheit



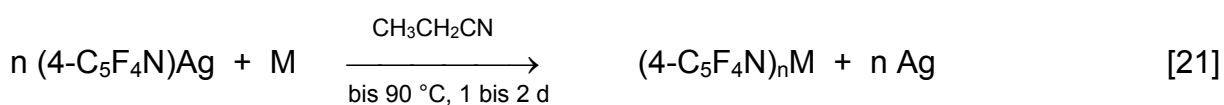
durch ein Stickstoffatom hat eine höhere Gruppenelektronegativität zur Folge, insbesondere im  $\pi$ -Gerüst wirkt die (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)-Gruppe elektronenziehender als die C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Gruppe.

Die 2,3,5,6-Tetrafluoropyridylgruppe wurde von Banks<sup>[52]</sup> 1967 eingeführt. Einige Derivate wurden systematisch untersucht. Im Gegensatz zu den zahlreichen Verbindungen, die die Pentafluorphenylgruppe enthalten, wurden bis 2002 nur wenige elementorganische Verbindungen mit dieser Gruppe publiziert. Seitdem ist ein kontinuierlicher Anstieg an Publikationen auf diesem Gebiet zu beobachten.

Untersucht wurde unter anderem der Einsatz der (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)-Gruppe in Komplexliganden, beispielsweise im Liganden [N,N'-bis(tetrafluoropyridyl)diaza-18-krone-6].<sup>[53]</sup> Die (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)-Gruppe wurde auch direkt an Rhodium(I) und Rhodium(III) gebunden.<sup>[54]</sup>

Die besonderen Eigenschaften machen die 2,3,5,6-Tetrafluoropyridylgruppe auch für die pharmazeutische Forschung interessant. Die Arylierung von Polynucleotiden mit Pentafluorpyridin ergibt Ether, die die (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)-Einheit enthalten. Da in der (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)-Gruppe die nukleophile Substitution von Fluoratomen möglich ist, können auf diesem Wege Analoge zu den Oligonucleotiden aufgebaut werden.<sup>[55]</sup>

Neue Synthesen von Tetrafluoropyridylverbindungen (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)<sub>n</sub>M der Elemente der Gruppen 12 bis 15 (M = Zn, Cd, Hg; Ga, In; Sn; As, Sb, Bi) wurden 2006 publiziert.<sup>[51,56]</sup> Die oxidative Addition der (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)-Gruppe an die genannten Elemente erfolgte mit dem starken Oxidationsmittel (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)Ag [21].



## 2. Aufgabenstellung

Ein Schwerpunktthema in der Arbeitsgruppe Frohn ist die Einführung von fluorierten Organogruppen in Nichtmetallverbindungen mit Zentren hoher Oxidationsstufe, wie Xenon(II), Iod(III), Iod(V), Br(III) und Br(V).

Im Falle der neutralen Zielmoleküle mit Iod- und Bromzentren,  $RHalF_{n-1}$ ,  $n = 3, 5$ , können diese formal auf zwei unterschiedlichen Synthesewegen erhalten werden: Entweder durch Oxidation (Fluorierung) der entsprechenden niedervalenten Stammverbindung,  $RHal$ , oder durch Fluor-Organyl-Substitution von  $HalF_n$  mit Hilfe eines geeigneten Organogruppenüberträgers. Aufgrund des hohen Oxidationspotentials der Nichtmetallzentren sind an die zu übertragende Organylgruppe und im zweiten Fall an das Überträgerreagenz besondere Anforderungen zu stellen, die im Rahmen der Diskussion der Versuchsergebnisse im Detail erläutert werden.

Neben der Oxidationsstabilität muss auch eine ausreichende Nukleophilie des *ipso*-Kohlenstoffatoms für die erfolgreiche Fluor-Organyl-Substitution gegeben sein. In allen bislang erfolgreich übertragenen Gruppen war das *ipso*-Kohlenstoffatom Bestandteil eines  $\pi$ -Systems, wie auch im Untersuchungsgegenstand dieser Arbeit.

Bis heute konnte eine Vielzahl von Aryl-, cyclischen und acyclischen Alkenyl- sowie Alkynylgruppen erfolgreich eingeführt werden.<sup>[57,58,59]</sup> Bisher liegen aber noch keine Beispiele vor, die zu den entsprechenden Heteroarylverbindungen führen.

Ziel der vorliegenden Arbeit war deshalb, 2,3,5,6-Tetrafluorpyridylverbindungen von Xenon(II), Iod(III) und Iod(V) zu realisieren und so im Falle von Xenon(II) und Iod(V) erste Beispiele einer Heteroarylverbindung vorzustellen.

Im Falle der Iod(III)- und Iod(V)-Zielverbindung bot es sich an, ausgehend von der bekannten Iodverbindung 4-Iodtetrafluorpyridin,<sup>[52]</sup> die Produkte  $(4-C_5F_4N)IF_2$  und  $(4-C_5F_4N)IF_4$  durch oxidative Fluoraddition zu erreichen. Bei der oxidativen Fluorierung musste ein Fluorierungsmittel geeigneter Stärke gesucht werden, um die Oxidationsstufen III und V spezifisch zu erhalten. Darüber hinaus musste die Fluoraddition an die Heteroarylgruppe vermieden werden.

Die Fluoraddition an das Nichtmetall geht einher mit der Erhöhung von dessen Oxidationsstufe um jeweils +II. Ein analoger Weg scheidet im Falle des Edelgases

Xenon aus. Hier bleibt nur der Weg über die Substitution, ausgehend von der thermodynamisch stabilen Stammverbindung  $\text{XeF}_2$ . Der Ersatz der beiden Fluoratome erforderte im Falle der bekannten Substitution von Fluor durch Aryl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppen für beide Stufen jeweils spezifische, in ihrer Acidität angepasste Reagenzien.<sup>[57]</sup>

Da nur sehr wenige Perfluorpyridylverbindungen bekannt waren, die ein Potential zur nukleophilen Übertragung der Pyridylgruppe besitzen, mussten Synthesewege für mögliche Kandidaten mit unterschiedlicher Lewisacidität entwickelt werden.

Erst im nachfolgenden Schritt konnte dann die Umsetzung dieser Heteroarylüberträger mit den hypervalenten Substraten Xenondifluorid oder Arylxenonfluorid untersucht werden. Im letzteren Fall bestand das Ziel, die Synthese einer hypervalenten neutralen Heteroorganylxenonverbindung  $\text{RXeR}'$  durch Fluorid-Heteroaryl-Substitution zu erreichen.

Ausgehend von  $\text{XeF}_2$  sollten ionische Xenoniumverbindungen  $[(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{Xe}]\text{Y}$  angestrebt werden, so wie sie analog bei der Umsetzung von  $\text{XeF}_2$  mit  $\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2$  erhalten werden.

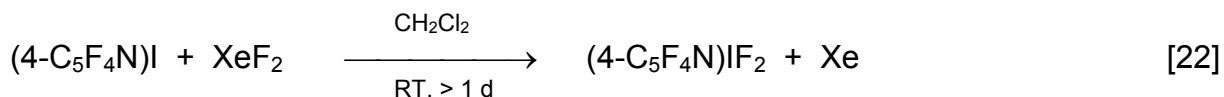
In Analogie zu der Umsetzung mit  $\text{XeF}_2$  sollten saure Heteroarylüberträger auch mit hypervalenten  $\text{IF}_2$ -Gruppen enthaltenden Organoiod(III und V)-Ausgangsmaterialien umgesetzt werden, um Iod(III und V)-Oniumsalze zu erhalten, bei denen eine Tetrafluorpyridylgruppe am Iodzentrum gebunden ist. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die  $\text{IF}_2$ -Triade eine  $\text{XeF}_2$  vergleichbare Bindung aufweist, jedoch mit höherem polaren Bindungsanteil.

### 3. Diskussion der Ergebnisse

#### 3.1 2,3,5,6-Tetrafluorpyridyliod(III und V)verbindungen

##### 3.1.1 Darstellung von 2,3,5,6-Tetrafluorpyridylioddifluorid

Die Darstellung von  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{IF}_2$  aus  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{I}$  wurde mit  $\text{XeF}_2$  als oxidative Addition durchgeführt [22]:



Die Fluorierung mit  $\text{XeF}_2$  lieferte das reine Zielprodukt. Weder weitere Fluoraddition an Iod(III) zu  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{IF}_4$  noch weitere Fluoraddition an der  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})$ -Gruppe fand statt. Die Ausbeute an  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{IF}_2$  belief sich auf 84 %.

Fluoraddition an freien Elektronenpaaren von Nichtmetallen können auch mit elementarem Fluor durchgeführt werden. So lieferte die Tieftemperaturfluorierung von  $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$  in  $\text{CCl}_3\text{F}$  mit 3 bis 10 %igen  $\text{F}_2\text{-N}_2$ -Gemischen  $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ , welches als unlösliches Produkt ausfiel und sich der weiteren Fluoraddition entzog.<sup>[60]</sup>

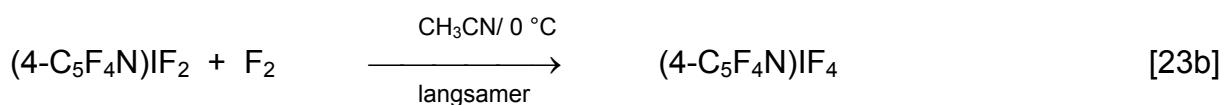
##### 3.1.2 Vergleich von Synthesemethoden für 2,3,5,6-Tetrafluorpyridyliod(V)tetrafluorid

Die Synthese von  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{IF}_4$  wurde auf zwei methodisch unterschiedlichen Wegen durchgeführt:

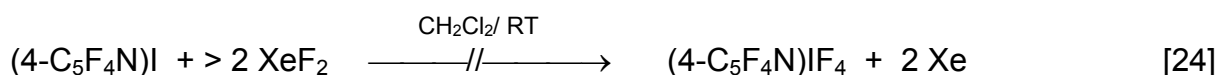
durch Fluoraddition an  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{I}$  oder  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{IF}_2$  mit  $\text{XeF}_2$  oder  $\text{F}_2$  und durch Übertragung einer  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})$ -Gruppe auf  $\text{IF}_5$  (Fluor-Heteroarylsubstitution).

Die besten Ausbeuten und das reinste  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{IF}_4$ -Produkt wurden bei der Fluorierung mit  $\text{F}_2$  erhalten. Bei dieser Reaktion war es nicht wesentlich, ob  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{I}$  (Oxidationsstufe von Iod +I, [23a]) oder  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{IF}_2$  (Oxidationsstufe von Iod +III, [23b]) verwendet wurde. Nach Einleiten eines Überschusses an  $\text{F}_2$  in ein Gemisch von  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{I}$  und  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{IF}_2$  wurde  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{I}$  zuerst umgesetzt. Die Oxidation zu  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{IF}_4$  lief also stufenweise ab.





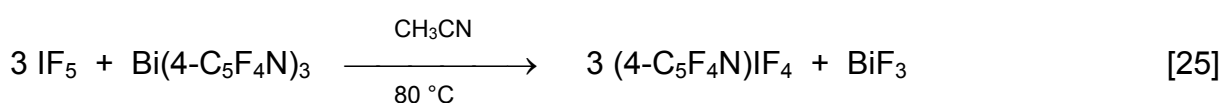
Die Fluorierung von (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)I mit 2 Äquivalenten XeF<sub>2</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [24] war für die Synthese von (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF<sub>4</sub> ungeeignet.



Durch die stark elektronenziehende Perfluorpyridylgruppe ist das Iodatome in (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)I elektronenarm. Deutlich wird dies bei der langsamen Reaktion mit XeF<sub>2</sub> zu (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF<sub>2</sub> (vgl. [22]). Iod(III) in (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF<sub>2</sub> ist trotz seiner beiden freien Elektronenpaare nur schlecht für die Fluoraddition zugänglich. Selbst bei Überschuss von XeF<sub>2</sub> findet keine Fluoraddition zu Iod(V) statt. Wird XeF<sub>2</sub> durch Zugabe einer Lewis-Säure wie BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O oder BF<sub>3</sub> aktiviert, so kann die Bildung von (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF<sub>4</sub> beobachtet werden. In CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei RT wurde XeF<sub>2</sub> jedoch überwiegend für Chlor-Fluor- und Wasserstoff-Fluor-Substitution an CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zu CHCl<sub>2</sub>F und CH<sub>2</sub>ClF verbraucht, die Zielverbindung konnte in der Mutterlauge nur mit 9 mol-% nachgewiesen werden. Der feste Reaktionsanteil war (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF<sub>2</sub>, (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF<sub>4</sub> und das teilhydrolysierte Produkt (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IOF<sub>2</sub> waren insgesamt nur in Spuren enthalten.

Auch der Wechsel zu dem gegenüber Oxidation und Substitution stabileren Lösemittel 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan (PFP) führte nicht zu befriedigenden Ausbeuten an Iod(V)verbindung. Bei der Umsetzung von (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)I mit XeF<sub>2</sub> und BF<sub>3</sub> fand neben der Bildung von (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF<sub>4</sub> zusätzlich Angriff auf die (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)-Gruppe statt. <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopisch wurden eine Vielzahl von Signalen beobachtet, die keinen Einzelverbindungen zugeordnet werden konnten.

Der alternative Weg, nämlich die Substitution von Fluor durch die (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)-Gruppe, wurde mit Bi(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)<sub>3</sub> durchgeführt [25]:



Diese Reaktion hatte eine geringere Ausbeute an  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{IF}_4$  verglichen mit der Fluorierung mit  $\text{F}_2$ . Auch die Reinheit des Produktes war schlechter. Analog der Umsetzung von  $\text{IF}_5$  mit  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  zu  $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_4$  wurden relativ hohe Temperaturen für eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit benötigt. Nach einem Tag bei Raumtemperatur war  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{IF}_4$  nur in Spuren gebildet worden. Dagegen waren nach 6,5 h bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$   $\text{IF}_5$  und  $\text{Bi}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})_3$  annähernd vollständig verbraucht worden.  $\text{BiF}_3$  fiel aus und konnte leicht abgetrennt werden. In der Mutterlauge wurden  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch folgende Verbindungen nachgewiesen:

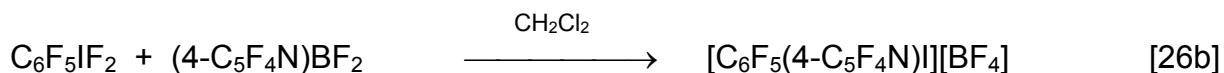
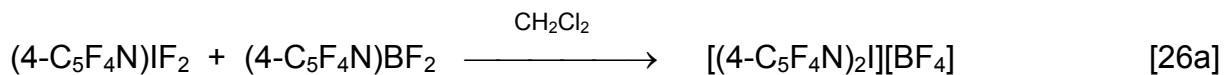
$(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{I}$  25,6 %;  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{IF}_2$  1,3 %;  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{IF}_4$  23,7 %;  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{IOF}_2$  18,9 %;  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{H}$  20,1 %;  $\text{Bi}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})_3$  8,4 %;  $\text{IF}_5$  2,1 %.

Die Bildung von  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{I}$  wie auch die von  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{IF}_2$  zeigte, dass  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{IF}_4$  bei diesen Reaktionsbedingungen reduziert wurde. Die Oxidation des Lösemittels  $\text{CH}_3\text{CN}$  lag nahe. Die Bildung von  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{H}$  weist auf einen anderen Reaktionskanal hin. Nimmt man weitere Fluor-Aryl-Substitution an  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{IF}_4$  an, so kann  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})_3\text{IF}_2$   $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})$ -Radikale eliminieren, wodurch sich die Bildung von  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{H}$  und  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{IF}_2$  erklären lassen. Aus der folgenden Polysubstitution an  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{IF}_2$  resultiert nach Eliminierung  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{I}$  und  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{H}$ . Für die Entstehung von  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{IOF}_2$  (ca. 0,21 mmol) scheint Wasser, welches durch die Wand des Reaktionsgefäßes eingedrungen sein kann, verantwortlich zu sein.

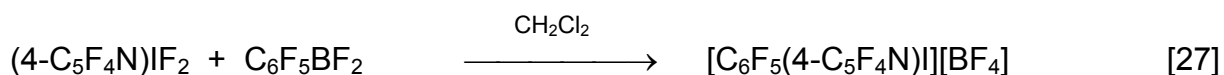
### 3.1.3 Synthese kationischer Iod(III)- und Iod(V)verbindungen

In der Arbeitsgruppe Frohn wurden Organodifluorborane mit Aryl, Alkenyl- und Alkynylgruppen erfolgreich bei der Fluor-Organyl-Substitution an hypervalenten Fluorelementverbindungen, bevorzugt bei  $\text{Xe}(\text{II})$ , eingesetzt.<sup>[57]</sup> Bisher wurden jedoch keine Polyfluorheteroaryldifluorborane verwendet. Lediglich Heteroarylelementverbindungen von Iod(III) sind bekannt<sup>[61]</sup> und wurden jüngst in der Arbeitsgruppe Frohn untersucht.<sup>[62,63]</sup>

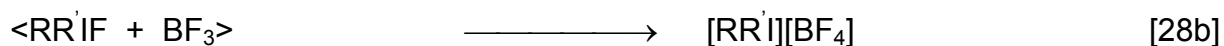
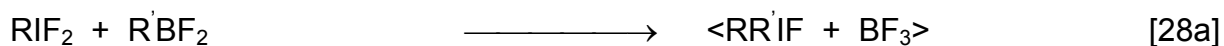
Als Substrat mit hypervalenter Bindung boten sich für die Synthese kationischer Iod(III)verbindungen mit Heteroarylgruppe die Verbindungen  $C_6F_5IF_2$  und  $(4-C_5F_4N)IF_2$  an [26a,b]:



Bei beiden Umsetzungen wurde die Perfluorpyridylgruppe wie gewünscht vollständig übertragen. Die Iodoniumsalze  $[(4-C_5F_4N)_2I][BF_4]$  beziehungsweise  $[C_6F_5(4-C_5F_4N)I][BF_4]$  fielen als in  $CH_2Cl_2$  unlösliche Produkte an. Das gemischte Aryl-heteroarylodoniumsalz ließ sich ebenfalls auf dem komplementären Weg [27] mit nahezu quantitativen Ausbeuten aus  $(4-C_5F_4N)IF_2$  und  $C_6F_5BF_2$  erhalten.



Der Reaktionsweg entspricht prinzipiell dem für  $XeF_2$  publizierten Ablauf.<sup>[57]</sup> Lewis-saures  $(4-C_5F_4N)BF_2$  geht mit einem stark negativierten Fluoratom der F-I-F-Triade eine Säure-Base-Wechselwirkung ein, wobei die Iodverbindung Iodonium- und das  $(4-C_5F_4N)BF_2$  Boratcharakter annehmen. Die Organogruppe wird nukleophiler und Iod(III) elektrophiler. Nach Übertragung der Organylgruppe [28a] abstrahiert das Koprodukt  $BF_3$  ein Fluoridion aus dem intermediären Molekül  $RR'IF$  wodurch das Iodoniumtetrafluoroboratsalz entsteht [28b].



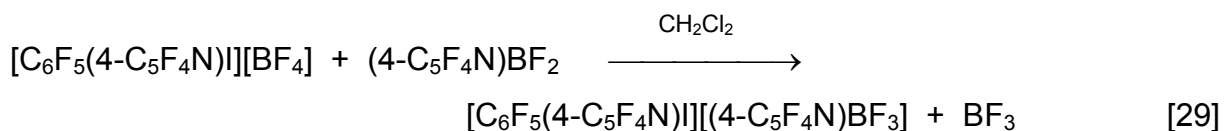
Bei den bislang bekannten Organylübertragungsreaktionen mit Organyldifluorboran auf Organylioddifluorid war als Gegenion vorwiegend das Tetrafluoroboratanion gebildet worden.<sup>[39]</sup> Bei der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Reaktion mit  $(4-C_5F_4N)BF_2$  als Übertragungsreagenz wurde eine erwähnenswerte Nebenreaktion beobachtet, die weitere Informationen für den Reaktionsablauf liefern kann.

Bei [26b] mussten die Reaktionspartner in verdünnten Lösung vorliegen und eine lokale Überkonzentration an (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>2</sub> vermieden werden, andernfalls wurde als Nebenprodukt [C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)I][(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>3</sub>] gebildet. Dieses Salz wurde ebenfalls beobachtet, wenn Reaktion [26b] mit einem Überschuss an (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>2</sub> durchgeführt wurde. Im Gegensatz dazu wurde bei Reaktion [27] kein [C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>BF<sub>3</sub>]<sup>-</sup> nachgewiesen.

Die beobachteten Unterschiede lassen sich mit der höheren Lewis-Acidität von (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>2</sub> im Verhältnis zu BF<sub>3</sub> und C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>BF<sub>2</sub> erklären. Demnach abstrahierte nicht ausschließlich BF<sub>3</sub>, das in unmittelbarer Nachbarschaft von C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF gebildet wurde, das iodgebundene Fluoratom sondern konkurrierend damit die stärkere Lewis-Säure (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>2</sub>. Wegen der höheren Acidität von (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>2</sub> war zu klären, ob die Bildung des Tetrafluoropyridyltrifluoroboratanions nur während der Reaktion oder auch in einer nachgelagerten Reaktion mit dem BF<sub>4</sub><sup>-</sup>-Ion entstehen konnte.

Im ersten Falle würde die postulierte Zwischenstufe C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF (vgl. [28a]) in Nachbarschaft von gerade gebildeten BF<sub>3</sub> genügend lange gegenüber Fluoridabstraktion stabil sein, sodass ein weiteres Molekül (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>2</sub> herandiffundieren kann und zu BF<sub>3</sub> die Fluoridabstraktion durchführen könnte. Auf diesem Wege wäre C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF als Zwischenstufe ausgewiesen.

Zur Untersuchung des zweiten Falles wurde anionenreines [C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)I][BF<sub>4</sub>] in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Suspension mit einer CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung von (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>2</sub> versetzt. Das Experiment zeigte, dass unter Freisetzung von BF<sub>3</sub> das Perfluorpyridyltrifluoroboratanion gebildet wurde [29].



[C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)I][BF<sub>4</sub>] ist in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> unlöslich, während bei Reaktion [29] das Iodoniumsalz in Spuren gelöst beobachtet werden konnte. Lösungsvermittelnd kann ein Pyridylborat-Pyridylboran-Addukt [(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>2</sub>]<sub>n</sub>·F<sup>-</sup>, das im Laufe der Reaktion mehr Pyridylboratcharakter (n nähert sich 1) annimmt, gewirkt haben. Dadurch sank bei fortschreitender Reaktion zu [C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)I][(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>3</sub>] die Löslichkeit. Nach einer Reaktionszeit von 18 h waren nur noch ca. 0,01 mmol [C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)I] [(4-



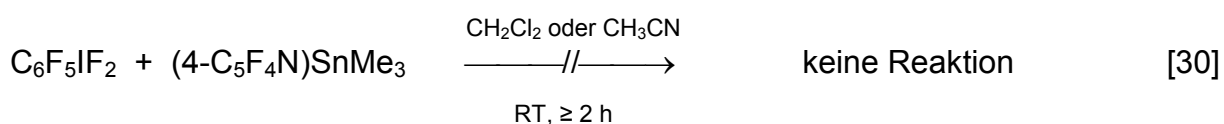
$C_5F_4N)BF_2]_n \cdot F$  in 23 ml  $CH_2Cl_2$  gelöst. Im Feststoff wurde ein Gemisch von  $[C_6F_5(4-C_5F_4N)I][BF_4]$  und  $[C_6F_5(4-C_5F_4N)I][(4-C_5F_4N)BF_3]$  im Verhältnis 3:2 nachgewiesen. Adduktbildung kann also bei der Metathese von  $[C_6F_5(4-C_5F_4N)I][BF_4]$  eine Rolle gespielt haben. Im nachfolgenden Schritt erfolgt eine Abstraktion von Fluorid aus dem  $[BF_4]$ -Anion. Während  $BF_3$  entweicht, fällt  $[C_6F_5(4-C_5F_4N)I][(4-C_5F_4N)BF_3]$  aus. Triebkraft dieser Reaktion ist die höhere Lewisacidität von  $(4-C_5F_4N)BF_2$  im Vergleich zu  $BF_3$ .

Damit konnte nachgewiesen werden, dass die zum  $[(4-C_5F_4N)BF_3]$ -Anion führende Nebenreaktion bei [26a] und [26b] als nachgelagerte Reaktion stattfinden kann. Ob  $C_6F_5(4-C_5F_4N)IF$ , bzw. allgemein  $RR'IF$  [28a], eine echte Zwischenstufe ist oder als Übergangszustand von  $RIF_2$  zu  $RR'IF + BF_3$  vorliegt, ist damit nicht geklärt. Bei optimierter Reaktionsführung (ständig leichter Unterschuss an  $(4-C_5F_4N)BF_2$ , verdünnte Lösungen) ist die Geschwindigkeit der Folgereaktion [28b] groß genug gegenüber der konkurrierenden Fluoridabstraktion durch  $(4-C_5F_4N)BF_2$ .

Die Umsetzung von Arylioddifluoriden mit Arydifluorboranen ergibt, wie diskutiert, die entsprechenden Iodoniumverbindungen. Am Beispiel von  $(4-C_5F_4N)SnMe_3$  sollte getestet werden, ob ein entsprechendes metallorganisches Reagenz, das eine geringere Lewisacidität aufweist als  $(4-C_5F_4N)BF_2$  (vgl. Tab. 3]), auch in der Lage ist, eine Perfluorpyridylgruppe auf  $Iod(III)$  zu übertragen.

Organyltrimethylstannane werden z. B. in der organischen Chemie bei der häufig verwendeten Stille-Kupplung eingesetzt, die palladiumkatalysiert eine Halogenid-Organyl-Substitution ermöglicht. Als Substrat können auch Iodoniumionen (Elektrophile ohne hypervalente Bindungen) verwendet werden.<sup>[64]</sup> Umsetzungen von Polyfluoraryltrimethylstannanen mit hypervalenten Verbindungen von Iod, Brom oder Xenon sind bisher nicht publiziert.

Die Umsetzung von  $(4-C_5F_4N)SnMe_3$  mit  $C_6F_5IF_2$  wurde in  $CH_2Cl_2$  und in  $CH_3CN$  durchgeführt. In beiden Lösemitteln war in Abwesenheit eines Katalysators bis auf die geringfügige Bildung von  $(4-C_5F_4N)H$  und  $C_6F_5I$  keine Reaktion bei RT festzustellen [30].



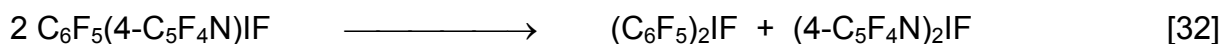
Die CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung wurde bei –78 °C mit 0,3 Äquivalenten [NMe<sub>4</sub>]F versetzt. Dabei verfärbte sich die Lösung leicht gelb. Die NMR-spektroskopische Untersuchung nach 1 h bei –80 °C zeigte eine beginnende Umsetzung (17 % Umsatz) zu C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF. Bereits bei dieser Temperatur hatte sich in einer Folgereaktion (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>IF gebildet. Nach 3,5 h bei –40 °C und 1 d bei RT wurde erneut <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopisch untersucht und die vollständige Umsetzung von (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF<sub>2</sub> und (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)SnMe<sub>3</sub> festgestellt [31]. Die Fluoridkatalysierte Fluor-(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)-Substitution an hypervalenten Iod(III)verbindungen ist folglich auch mit der schwachen Lewis-Säure (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)SnMe<sub>3</sub> möglich. Im Unterschied zu der Substitution mit (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>2</sub> fand keine nachfolgende Fluoridabstraktion zum entsprechenden Iodoniumion mit dem prinzipiell bekannten Anion [Me<sub>3</sub>SnF<sub>2</sub>]<sup>–</sup> als Gegenion statt. Aufgrund der im Vergleich zu BF<sub>3</sub> deutlich geringeren Lewisacidität und der Schwerlöslichkeit von Me<sub>3</sub>SnF wurde die neutrale Iod(III)verbindung gebildet.



Der Nachweis der Konstitution von C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF erfolgte <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopisch (siehe Kapitel 3.4). In den <sup>19</sup>F-Spektren konnte das Signal von iodgebundenem Fluor jedoch nicht beobachtet werden. Fluor in asymmetrischen hypervalenten Bindungen wie in C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>XeF, (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>IF u. ä. wird häufig NMR-spektroskopisch nicht detektiert oder als sehr breites Signal mit zu geringem Integral beobachtet.<sup>[49,65]</sup> Grund dafür ist die geringe Lebensdauer dieser Bindung (labile Bindung), insbesondere in Anwesenheit von Lewis-Säuren.

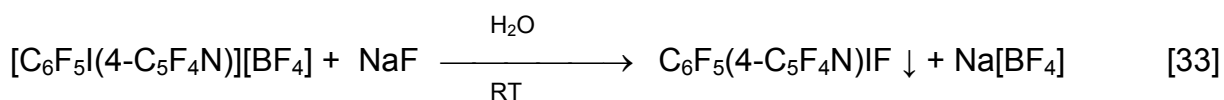
Anhand der Produktverteilung von (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>IF (25,3 %), C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF (17,5 %), (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>IF (3,1 %) sowie (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)I (25,0 %), (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)H (20,9 %), C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>I (7,0%) und C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>H (1,2 %) fanden nach Reaktion [31] Folgereaktionen statt.

Primär gebildetes C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF kann zu den beiden symmetrischen Iod(III)verbindungen (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>IF und (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>IF dismutierten [32].

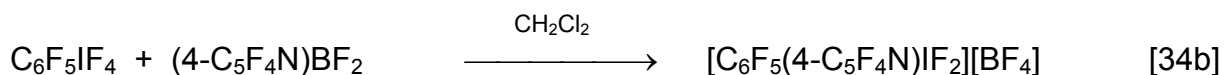
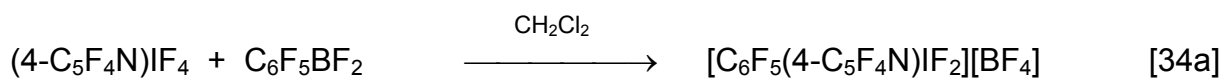


Das Produktbild spricht zusätzlich dafür, dass sich die drei Diaryliodfluoride zersetzen, wobei die Zersetzungsgeschwindigkeit in der Reihenfolge  $(C_6F_5)_2IF < C_6F_5(4-C_5F_4N)IF < (4-C_5F_4N)_2IF$  zunahm. Dies wird aus dem Verhältnis der Iod(III)fluoride abgeleitet und den Stoffmengen an  $(4-C_5F_4N)I$  und  $(4-C_5F_4N)H$  im Verhältnis zu  $C_6F_5I$  und  $C_6F_5H$ . Offensichtlich ist die hypervalente  $(4-C_5F_4N)-I$ -Bindung weniger stabil als die  $C_6F_5-I$ -Bindung. Diese Beobachtung ist vergleichbar mit den Bindungsverhältnissen bei  $C_6F_5Xe(4-C_5F_4N)$ . Hier erwies sich die hypervalente  $Xe-(4-C_5F_4N)$ -Bindung als die schwächere der beiden  $C-Xe$ -Bindungen (siehe Kap. 3.2.3).

Die Dismutierung und Zersetzung von  $C_6F_5(4-C_5F_4N)IF$  wurden in unabhängigen Reaktionen bestätigt. Dabei erfolgte die Synthese ausgehend von  $[C_6F_5I-(4-C_5F_4N)][BF_4]$  [33]. Diese Untersuchungen wurden im Rahmen einer Bachelorarbeit<sup>[66]</sup> sowie einer Diplomarbeit<sup>[67]</sup> vorgenommen.



Als Beispiel einer kationischen Iod(V)verbindung sollte  $[C_6F_5(4-C_5F_4N)IF_2][BF_4]$  synthetisiert werden. Dieses bot sich wegen der formalen Ähnlichkeit mit dem bekannten<sup>[65]</sup> Salz  $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$  an. Ausgehend von Organyliodtetrafluorid und Organyldifluorboran wurden zwei mögliche Reaktionswege zum gleichen Produkt untersucht [34a,b].



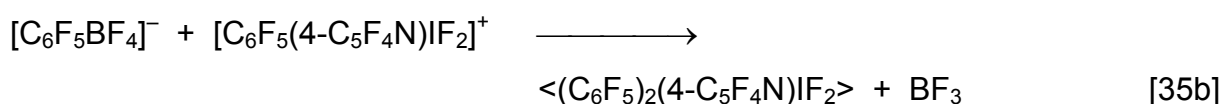
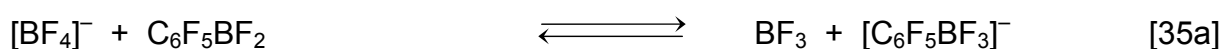
Die Umsetzung von  $C_6F_5IF_4$  mit  $(4-C_5F_4N)BF_2$  erfolgte als Suspension in  $CH_2Cl_2$  bei  $-78$  °C. Innerhalb von 10 min bildete sich ein grünlicher Feststoff. Nach schrittweisem Erwärmen bis auf  $-20$  °C wurde diese Temperatur 3 h konstant gehalten. Bis zu dieser Temperatur wurde in der Mutterlauge  $^{19}F$ -spektroskopisch keine Umsetzung beobachtet. In der Mutterlauge überwog  $C_6F_5IF_4$ , der Feststoff bestand hauptsächlich aus  $(4-C_5F_4N)BF_2$ . Das Verhältnis  $C_6F_5IF_4 : (4-C_5F_4N)BF_2$  im

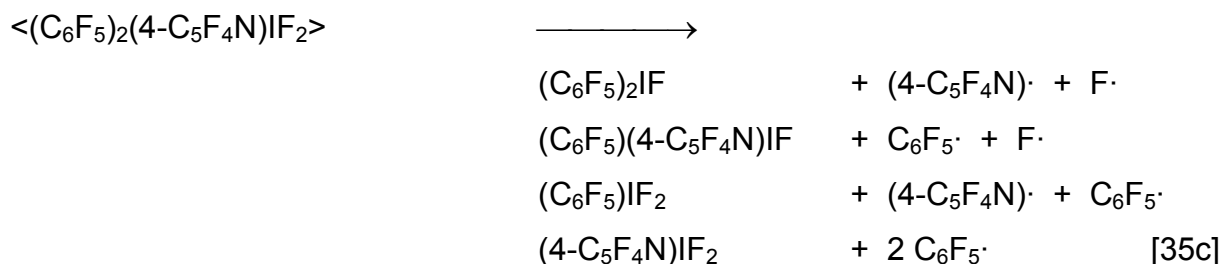
Feststoff war ungefähr 4 : 1. Außer dem Überschreiten der Löslichkeit für beide Verbindungen könnte sich zusätzlich auch ein Addukt der Form  $((4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_2)_n \cdot \text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_4$  neben  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_2$  gebildet haben. Eine ähnliche Adduktbildung, nämlich  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_2 \cdot \text{XeF}_2$ , wurde in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösungen von  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_2$  und  $\text{XeF}_2$  beobachtet (siehe Kapitel 3.2.1).

Die grünliche Farbe des primären Feststoffs könnte mit einer radikalischen Nebenreaktion unter Bildung eines Pyridylradikalkations zu erklären sein. In der Mutterlauge wurden geringe Mengen  $\text{CH}_2\text{ClF}$  nachgewiesen, die zeigen, dass eine Chlor-Fluor-Substitution des Lösemittels erfolgt. Eine ähnliche Färbung konnte auch bei Umsetzungen von  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_2$  mit  $\text{XeF}_2$  im  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  beobachtet werden.

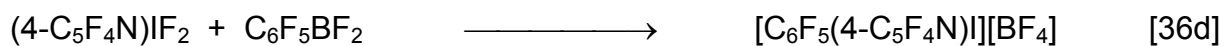
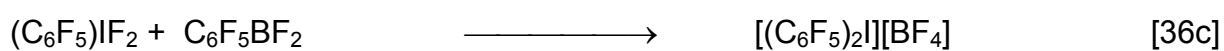
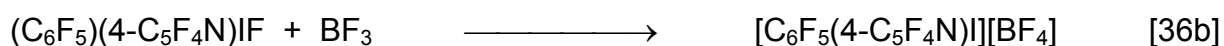
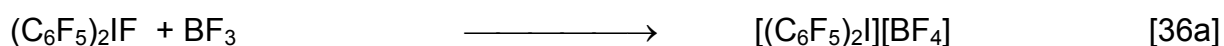
Auch bei Reaktion [34a] war der Umsatz von  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{IF}_4$  und  $\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2$  nach 3 d bei Raumtemperatur noch sehr gering. Im Gegensatz zu [34b] war jedoch eine geringe Menge  $[\text{C}_6\text{F}_5(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{IF}_2]^+$  in der Mutterlauge gelöst. Die  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Gruppe wurde also in einer langsamen Reaktion auf  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{IF}_4$  übertragen. Während der 3 d hatten sich im Ansatz Kristalle gebildet. Es handelte sich bei dem Feststoff um die Salze  $[\text{C}_6\text{F}_5(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{I}][\text{BF}_4]$  und  $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}][\text{BF}_4]$  im Verhältnis 5 : 1. Eine Reduktion von Iod(V)kationen wurde auch bei der Umsetzung von Aryliodtetrafluoriden mit  $\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2$  gefunden.<sup>[68]</sup> Gestützt auf  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch beobachtete Koprodukte wurde ein plausibler Reaktionsweg<sup>[68]</sup> vorgeschlagen, der sich auf die vorliegende Reduktion zu  $[\text{C}_6\text{F}_5(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{I}][\text{BF}_4]$  und  $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}][\text{BF}_4]$  übertragen lässt:

Für die Reduktion ist wichtig, dass noch vorhandenes  $\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2$  unter Fluorid-Aufnahme  $[\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]^-$  bildet [35a]. Dieses kann seine  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Gruppe nuklophil auf  $[\text{C}_6\text{F}_5(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{IF}_2]^+$  übertragen [35b]. Die dabei entstehende Iod(V)verbindung ist instabil bezüglich radikalischer Eliminierung von  $\text{C}_6\text{F}_5\cdot$ ,  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\cdot$  und  $\text{F}\cdot$  [35c], welche mit dem Lösemittel abreagieren können. Die zu erwartenden Reaktionsprodukte  $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ ,  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$ ,  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{H}$  und  $\text{CH}_2\text{ClF}$  wurden in der Mutterlauge nachgewiesen.



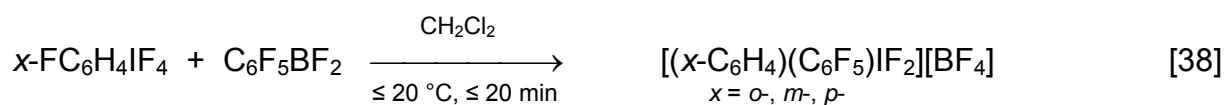
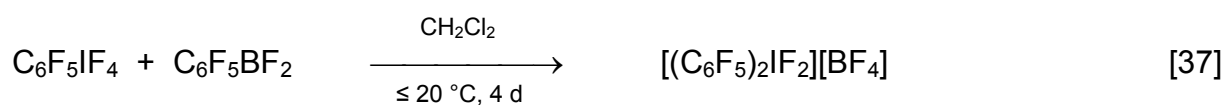


Die bei der Eliminierung [35c] entstehenden ersten beiden neutralen Iod(III)-verbindungen sind gute Fluoridendonatoren für  $\text{BF}_3$  [36a,b]. Die beiden letzten Produkte reagieren unter Fluor- $\text{C}_6\text{F}_5$ -Substitution [36c,d]. Thermodynamisch bevorzugt und daher Endpunkt der Reaktion sind die in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  unlöslichen Iodoniumsalze.



Der vorgestellte Reaktionsverlauf erklärt gut die beobachteten Produkte. Er kann jedoch nicht die einzige Ursache für die Reduktion von  $[\text{C}_6\text{F}_5(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{IF}_2][\text{BF}_4]$  sein. Sowohl bei einer statistisch gleich wahrscheinlichen Eliminierung von  $\text{C}_6\text{F}_5\cdot$ ,  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\cdot$  und  $\text{F}\cdot$ , als auch bei einer ausschließlichen Eliminierung von  $\text{C}_6\text{F}_5\cdot$  und  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\cdot$  müsste das Verhältnis von  $[\text{C}_6\text{F}_5(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{I}][\text{BF}_4]$  zu  $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}][\text{BF}_4]$  kleiner sein als das gefundene Verhältnis von 5 : 1. Die deutlich schnellere Abspaltung von  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\cdot$  relativ zur Abspaltung eines  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Radikals ist unwahrscheinlich. Im Falle von  $(\text{C}_6\text{F}_5)(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{IF}$  (siehe oben) und  $(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Xe}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})$  (siehe Kap. 3.2.3) wurde die hypervalente  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})$ -Element-Bindung bevorzugt gespalten.

Die geringe Reaktionsgeschwindigkeit bei Reaktion [34a] relativ zu [34b] zeigt eine Analogie zu dem Trend<sup>[68]</sup> für die Reaktionsgeschwindigkeit von per- und teilfluorierten Aryliodtetrafluoriden mit  $\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2$  [37, 38].

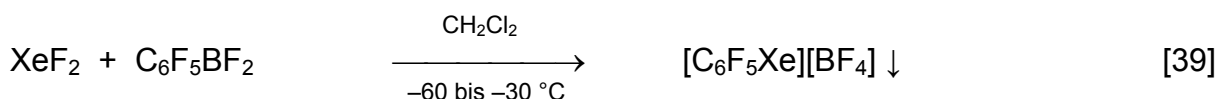


Mit steigender Gruppenelektro negativität der Arylgruppe in Atyliodtetrafluorid wird das zentrale Iodat om elektronenärmer. Dadurch werden die Iod-Fluor-Bindungen polarer und stärker. Eine aktivierende Wechselwirkung zwischen dem Lewis-sauren Boratom und einem Fluoratom der Iodverbindung wird erschwert. Diese elektrostatisch gesteuerte Wechselwirkung ist für die Polarisierung der F-I-F-Triade einerseits und für die Polarisierung der C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-B-Bindung andererseits notwendig, damit die C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Gruppe nukleophil auf das Iodzentrum übertragen werden kann.

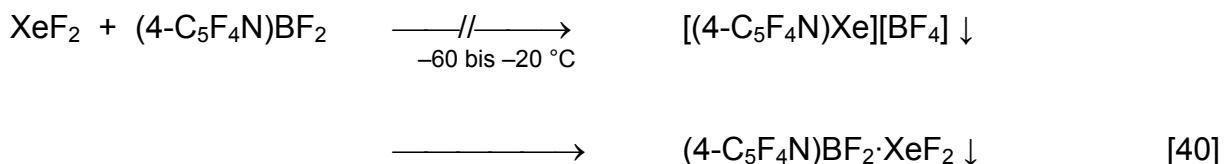
## 3.2 Synthese von Tetrafluorpyridylxenon(II)verbindungen

### 3.2.1 Umsetzung von XeF<sub>2</sub> mit (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>2</sub>

Für die Synthese kationischer Organylxenon(II)verbindungen wurde in der Arbeitsgruppe Frohn ein allgemeines Konzept entwickelt,<sup>[57]</sup> mit dem eine Vielzahl von Aryl-, Alk-1-enyl- und Alk-1-inyloxenon(II)salzen in Substanz erhalten werden konnte. Als Organylüberträger wurde das entsprechende Organyldifluorboran verwendet [39]. Die Fluor-Organyl-Substitution an XeF<sub>2</sub> fand meist bei Temperaturen zwischen -60 °C und -30 °C in schwach koordinierenden Lösemitteln wie CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder PFP statt.



Mit (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>2</sub> als Organylüberträger lief die analoge Reaktion bis -20 °C nicht ab [40]. Stattdessen wurde sowohl in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als auch in PFP die Bildung eines unlöslichen Adduktes zwischen der Lewis-Säure (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>2</sub> und der Lewisbase XeF<sub>2</sub> erhalten.



Unter Lewis-aciden Bedingungen (XeF<sub>2</sub> wurde als Feststoff zu einer Lösung von (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>2</sub> gegeben) wurde in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ein grünblauer Niederschlag erhalten. In der Mutterlauge konnten die Produkte des Lösemittelangriffs, nämlich CH<sub>2</sub>ClF, CHCl<sub>2</sub>F und CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, nachgewiesen werden. In PFP bildete sich ein mintgrüner Niederschlag. Im Unterschied dazu wurden unter lokalen Lewis-basischen Bedingungen (ein leichter Überschuss an XeF<sub>2</sub> wurde in Lösung vorgelegt, eine verdünnte (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>2</sub>-Lösung wurde zugegeben) farblose Feststoffe erhalten und keine Attacke auf das Lösemittel festgestellt. Unter sauren Bedingungen stieg das Oxidationsvermögen von XeF<sub>2</sub> durch Polarisation der Xe-F-Bindung in Anwesenheit der Lewis-Säure (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>2</sub>. Damit konnten oxidative Nebenreaktionen mit dem Tetrafluoropyridylring leichter erfolgen. Anscheinend wurden dabei geringe Mengen

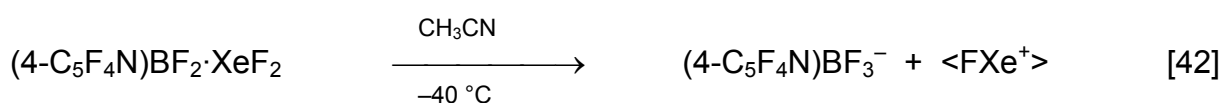
radikalischer Farbzentren produziert, die für die grünblaue Färbung verantwortlich waren. Als tiefblau wurde das Pentafluorpyridinradikalkation beschrieben,<sup>[69]</sup> das bei der Oxidation von  $C_5F_5N$  mit dem Dioxygenylkation entstand [41]



Während Tetrafluoropyridyldifluorboran unter Lewis-basischen Bedingungen vollständig ausfiel, waren Reste von  $XeF_2$  weiterhin gelöst. Die Menge an verbrauchten  $XeF_2$  zeigte eine äquimolare Umsetzung der beiden Reagenzien an. Nach schonendem Trocknen (HV bei  $-50\text{ }^\circ\text{C}$ ) des festen Produktes wurde in diesen Fällen ein weißer Feststoff erhalten. Dieser stellte sich, selbst bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$ , als sehr schockempfindlich heraus.

Das Addukt konnte nicht direkt mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert werden, da es in schwach koordinierenden Lösemitteln ( $CH_2Cl_2$ , PFP) unlöslich war und sich in koordinierenden Lösemitteln ( $aHF$ ,  $CH_3CH_2CN$ ) auch bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  zersetzte. In diesen Lösemitteln entstand übereinstimmend eine schwach braune Lösung, in der  $[(4-C_5F_4N)BF_3]^-$  die Hauptkomponente darstellte. Neben  $[BF_4]^-$  und  $(4-C_5F_4N)H$  bildeten sich eine Vielzahl unbekannter Verbindungen, die jedoch nicht zugeordnet werden konnten. Diese scheinen aus oxidativen Zersetzungsreaktionen der  $(4-C_5F_4N)$ -Gruppe zu stammen.

Die Abreaktion des Adduktes nach Zugabe des koordinierenden Lösemittels  $CH_3CN$  bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  lässt sich wie folgt erklären: Das verbrückende Fluoratom des Adduktes  $(4-C_5F_4N)BF_2 \cdot XeF_2$  wird vollständig auf das Boratom übertragen. Dabei bildete sich das entsprechende Fluorboratanion und das  $FXe^+$ -Kation [42]. Letzteres ist wegen seines deutlich höheren Oxidationspotentials im Vergleich zu  $XeF_2$  in  $CH_3CN$  nicht beständig. Es kann als elektrophiles Fluorierungsmittel und Einelektronenoxidans mit dem Heteroaromaten und mit dem Lösemittel abreagieren.





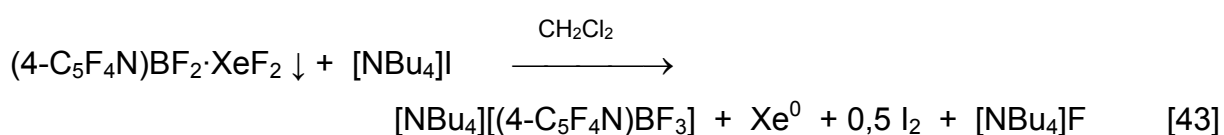
Da  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_2\cdot\text{XeF}_2$  nicht unzersetzt gelöst werden konnte, erfolgte eine Charakterisierung durch Tieftemperatur-Raman-Messungen und weitere chemische Derivatisierung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Suspension.

Die Raman-Messungen zeigten eine intensive Bande bei  $517\text{ cm}^{-1}$ , die dem  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_2$ -Teil zugeordnet wurde und mit der Bande in reinem  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_2$  identisch war. Die charakteristische symmetrische Valenzschwingung von unkoordiniertem, festem  $\text{XeF}_2$  bei  $496\text{ cm}^{-1}$  war nicht vorhanden. Stattdessen wurden zwei Schwingungen ( $536$  und  $548\text{ cm}^{-1}$ ) gefunden, die von an  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_2$  koordiniertem  $\text{XeF}_2$  stammen können. An  $\text{Ca}^{2+}$  oder  $\text{Cd}^{2+}$  koordinierendes  $\text{XeF}_2$  in Salzen der Form  $[\text{M}(\text{XeF}_2)_5][\text{PF}_6]$  zeigt mit  $522\text{ cm}^{-1}$  und  $545\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Ca}^{2+}$ , schwach) ähnliche Schwingungsfrequenzen.

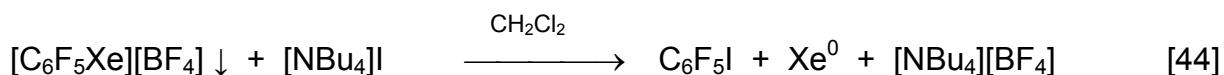
Raman-spektroskopisch konnte gezeigt werden, dass keine Xe-C-Bindung vorhanden war. Diese zeigt in  $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ -Salzen im Bereich von  $198$  bis  $205\text{ cm}^{-1}$  eine charakteristische, sehr intensive Bande. Ebenso können die in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  unbeständigen Kationen  $[\text{XeF}]^+$  und  $[\text{Xe}_2\text{F}_3]^+$  mit dem Fehlen von Banden zwischen  $596$  bis  $619\text{ cm}^{-1}$  ( $[\text{XeF}]^+$ ) und bei  $160\text{ cm}^{-1}$  (Xe-F-Xe-Deformationsschwingung in  $[\text{Xe}_2\text{F}_3]^+$ ) ausgeschlossen werden.

Die bei tiefen Temperaturen vorhandene Schockempfindlichkeit von  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_2\cdot\text{XeF}_2$  erschwerte die Raman-Messungen. Es kam wiederholt zu spontaner Zersetzung beim Handhaben der Proben in gekühlten FEP-Inlinern oder bei der Justierung der Probe selbst bei Temperaturen unterhalb von  $-60\text{ °C}$  im Probenraum des Raman-Spektrometers.

Für einen chemischen Nachweis des Komplexes wurde mit kaltem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschener Feststoff bei  $-78\text{ °C}$  mit einer Lösung von  $[\text{NBu}_4]\text{I}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  versetzt. Innerhalb von  $30\text{ min}$  entstand eine gelbe Lösung. Bei Erwärmen auf RT stiegen Gasblasen (mutmaßlich Xenon) auf. Bei dieser Umsetzung zeigte das Produktbild ( $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_3^-$   $89,2\%$ ,  $\text{BF}_4^-$   $8,6\%$ ,  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{H}$   $2,2\%$ ). Durch die Zugabe von Iodid war  $\text{Xe(II)}$  zu  $\text{Xe}^0$  reduziert worden und ein Fluoridion von  $\text{XeF}_2$  auf  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_2$  übertragen worden [43].

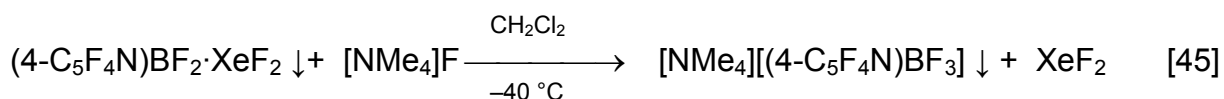


Es wurde bei [43] kein (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)I gebildet. Dieses wäre zu erwarten gewesen, wenn im Feststoff [(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)Xe][BF<sub>4</sub>] vorhanden gewesen wäre. Der Vergleich mit der Umsetzung von [C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Xe][BF<sub>4</sub>] mit Iodid zeigt, dass die Xenon-gebundene Organylgruppe während der Redoxreaktion [44] übertragen wird.<sup>[70]</sup>



Die Umsetzung mit [NBu<sub>4</sub>]I zeigte, dass im Feststoff ein Bor-gebundener (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)-Rest und eine Xenon(II)verbindung vorlag.

In einem anderen chemischen nachweis sollte XeF<sub>2</sub> als Lewis-basischer Teil des Adduktes durch die sehr starke Lewisbase [NMe<sub>4</sub>]F substituiert werden. Die Reaktion erfolgte in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei -40 °C [45].



Wie die <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopische Untersuchung der Mutterlauge 10 min nach Start der Reaktion zeigt, wurden signifikante, aber bezogen auf [45] unterstöchiometrische Mengen XeF<sub>2</sub> gebildet. Im weiteren Verlauf der heterogenen Reaktion sank die relative Menge an gelösten XeF<sub>2</sub> durch die Bildung weiterer CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-löslicher Verbindungen ab. Eine Probe des Ansatzes wurde 20 h lang bei -40 °C gehalten, eine weitere wurde 18 h auf RT erwärmt. In beiden wurde BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, [F(HF)<sub>n</sub>]<sup>-</sup>, XeF<sub>2</sub> und (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)H nachgewiesen. Neben zwei unbekanntem, nicht (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)-haltigen Verbindungen (benannt F und G) wurde eine neue (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)-Verbindung F<sup>\*</sup> mit 18,5 mol-% bzw. 23,1 mol-% gebildet. Diese wurde auch nach Abziehen des Lösemittels und anschließendem Lösen in CH<sub>3</sub>CN (siehe unten) beobachtet.

Die unbekanntem Verbindung F entstand anscheinend in einer Nebenreaktion und war entweder leichtflüchtig oder thermisch unbeständig. Die unbekanntem Verbindung G scheint aus dem Lösemittel entstanden zu sein, sie konnte in geringen Mengen auch bei anderen Experimenten mit Elementfluoriden unter Lewis-aciden Bedingungen nachgewiesen werden.

Bei obigem Experiment lag auch nach 2 d bei -40 °C eine Suspension vor. Die Suspension wurde geteilt und der Feststoff getrocknet. Ein Teil des Feststoffs wurde

in  $\text{CH}_3\text{CN}$  bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  gelöst. Die farblose Lösung enthielt als Hauptkomponente das  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_3\text{-Anion}$ , während  $\text{XeF}_2$  nur in Spuren ( $<1\text{ }%$ ) nachgewiesen wurde. Des Weiteren wurden HF und vier gleich intensive Multiplets bei  $-95,5$ ;  $-102,4$ ;  $-135,4$  und  $-139,0$  ppm im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum beobachtet. Hierbei handelte es sich wahrscheinlich um zwei Verbindungen, die bei der Zersetzung aus der  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})$ -Gruppe gebildet wurden. In nur geringen Mengen ( $3,4\text{ mol-}\%$ ) wurde eine  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})$ -Verbindung nachgewiesen, deren  $^{19}\text{F}$ -Verschiebungswerte mit  $-85,6$  (m, 2F,  $\text{F}^{2,6}$ );  $-124,5$  (m, 2F,  $\text{F}^{3,5}$ ) denen entsprechen, die man für die ursprüngliche Zielverbindung  $[(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{Xe}][\text{BF}_4]$  erwarten würde. Bei den vorliegenden Konzentrationen konnte mit  $^{129}\text{Xe}$ -NMR-Spektroskopie das Vorliegen einer Xenon(II)-verbindung jedoch nicht bestätigt werden. Diese Verbindung wurde als  $\text{F}^*$  gekennzeichnet, da ihre Natur nicht bewiesen werden konnte.

Der zweite Teil des Feststoffs wurde in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit  $[\text{NBu}_4]\text{I}$  umgesetzt. Aus der gelben Suspension wurde dabei bei  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  sofort eine orangefarbene Lösung. Bei dieser Reduktion der Xe(II)-verbindung wurde  $\text{I}_2$  gebildet. Elementares Xe blieb bei dieser Temperatur physikalisch gelöst und entwich erst bei Erwärmung auf RT. Die NMR-spektroskopisch nachgewiesenen Verbindungen unterscheiden sich an entscheidenden Punkten von denen, die bei der direkten Umsetzung von  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_2\cdot\text{XeF}_2$  mit  $[\text{NBu}_4]\text{I}$  aufgefunden wurden:  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_3^-$  ( $43,9\text{ }%$ ),  $\text{F}^-$  ( $26,8\text{ }%$ ),  $\text{BF}_4^-$  ( $20,1\text{ }%$ ) und  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{H}$  ( $4,3\text{ }%$ ) konnten auch bei der direkten Umsetzung nachgewiesen werden. Neu hinzugekommen ist  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{I}$  ( $4,8\text{ }%$ ). Die Bildung dieser Verbindung ist ein weiterer deutlicher Hinweis, dass es sich bei  $\text{F}^*$  um  $[(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{Xe}][\text{BF}_4]$  gehandelt haben könnte (vgl. [43] und [44]). Da bei der Reaktion mit  $[\text{NMe}_4]\text{F}$  die Menge an  $\text{F}^*$  nur gering war, ist auch die geringe Menge von  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{I}$  plausibel. Die Bildung eines anderen Aryloniumions, das die Arylgruppe übertragen könnte, konnte jedoch nicht ausgeschlossen werden.  $\text{F}^*$  wurde bei diesem und ähnlichen Experimenten in Konkurrenz zu dem überwiegend entstandenen  $[(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_3]^-$  gebildet.

Da bei den Experimenten analog zu [45] außer  $[(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_3]^-$  und  $\text{XeF}_2$  sich auch deutliche Mengen an Nebenprodukten bildeten, wurde eine ähnliche Umsetzung des Adduktes mit einem Äquivalent CsF in PFP durchgeführt. Nach 3 d bei  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  lagen laut  $^{19}\text{F}$ -Spektroskopie keine fluorhaltigen Verbindungen in Lösung vor. Offensichtlich fand keine Reaktion statt, da sowohl CsF als auch  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_2\cdot\text{XeF}_2$  unlöslich

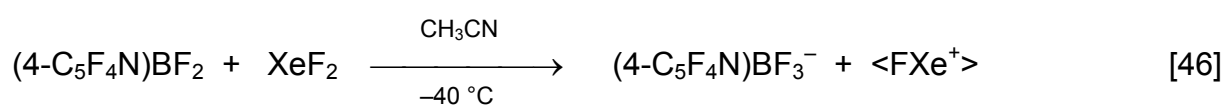
waren. Nach Zugabe von ca. 6 Äquivalenten  $\text{CH}_3\text{CN}$  zum „Anlösen“ der Feststoffe wurde nach 3 h bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$   $\text{XeF}_2$  in Lösung nachgewiesen.  $\text{CsF}$  konnte folglich mit dem aciden Teil des Adduktes reagieren. Unter Bildung von  $[(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_3]^-$  wurde die schwächere Lewisbase  $\text{XeF}_2$  freigesetzt. Das  $[(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_3]^-$ -Anion wurde nachgewiesen, als mit weiterem  $\text{CH}_3\text{CN}$  in Form eines PFP/ $\text{CH}_3\text{CN}$ -Gemisches von 2 : 1 die Löslichkeit erhöht wurde. Bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  lag weiterhin eine Suspension vor.  $\text{XeF}_2$  und  $[(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_3]^-$  wurden im Verhältnis 2 : 1 spektroskopisch nachgewiesen. Dieses Verhältnis zeigt jedoch nicht das tatsächliche Verhältnis, da  $\text{XeF}_2$  im verwendeten Lösemittelgemisch besser löslich ist als  $\text{Cs}[(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_3]$ . Trotz der thermisch schonenden Versuchsdurchführung wurden merkliche Mengen HF gebildet. Dies weist auf oxidative Angriffe auf C-H-Bindungen der Lösemittel hin.

Bislang wurde das Reaktionsprodukt von  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_2$  und  $\text{XeF}_2$  als  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_2 \cdot \text{XeF}_2$  formuliert, ohne die Bindungsverhältnisse im Detail zu diskutieren. Es sind Addukte zwischen  $\text{FXe}^+$  und N-kordinierten Lewisbasen mittlerer und geringer Lewisacidität bekannt.<sup>[71,72]</sup> Wichtig für die Synthese solcher Komplexe waren Basen, die der hohen Elektronenaffinität von  $\text{FXe}^+$  widerstehen konnten.

Die Elektronenaffinität von  $\text{FXe}^+$  beträgt  $10,9\text{ eV}$ .<sup>[72]</sup> Prinzipiell sollten Verbindungen mit einem gleich großen oder höheren ersten adiabatischen Ionisationspotential gegen  $\text{FXe}^+$  beständig sein. Entsprechend konnten Addukte mit  $\text{CH}_3\text{CN}$  (IP 12,19) und  $\text{C}_5\text{F}_5\text{N}$  (IP 10,08) in aHF erhalten werden.<sup>[72]</sup> Diese Addukte waren jedoch nur bei stöchiometrischer Umsetzung in aHF relativ stabil. Durch Säure-Base-Wechselwirkung mit HF wurden die Stickstoffbasen beständiger gegen Oxidation. Theoretisch ist auch  $[(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_3]^-$  in der Lage, über das schwach basische Stickstoffatom an  $\text{FXe}^+$  zu koordinieren. Durch die negative Ladung des  $\text{BF}_3$ -Substituenten sollte das Stickstoffatom basischer sein als das von  $\text{C}_5\text{F}_5\text{N}$ . Im aktuellen Fall lag jedoch eine Koordination über eine  $\text{B} \cdots \text{F} \cdots \text{Xe}$ -Brücke vor, da die Fluoratome der Trifluoroboratgruppe deutlich Lewis-basischer waren.

Eine Arbeitshypothese besagte, dass die Reaktion von  $\text{XeF}_2$  mit  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_2$  deshalb zu einem Addukt führte, weil das Boran deutlich Lewis-acider als z. B.  $\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2$  ist. Ein stärker koordinierendes Lösemittel sollte die wirksame Acidität von  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_2$  verringern. Da die Reaktion zu  $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$  auch in  $\text{CH}_3\text{CN}$  abläuft,

wurde [40] in diesem Lösemittel durchgeführt. Es wurde bei  $-40\text{ °C}$  eine  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_2$ -Lösung zu einer  $\text{XeF}_2$ -Lösung gegeben. Die NMR-spektroskopische Untersuchung mit dem quantitativen Standard Benzotrifluorid zeigte nach 30 min, dass  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_2$  vollständig zu  $[(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_3]^-$  unter Verbrauch eines Äquivalentes  $\text{XeF}_2$  umgesetzt worden war.  $\text{HF}$ ,  $\text{BF}_4^-$  und verschiedene nicht identifizierbare Fluorverbindungen waren gebildet worden, die aus der Oxidation der  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})$ -Gruppe stammten. Ähnlich der Reaktion von  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_2 \cdot \text{XeF}_2$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  fand folglich eine Fluoridübertragung von  $\text{XeF}_2$  auf  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_2$  statt, verbunden mit einer Reduktion zu  $\text{Xe}^0$  [46].



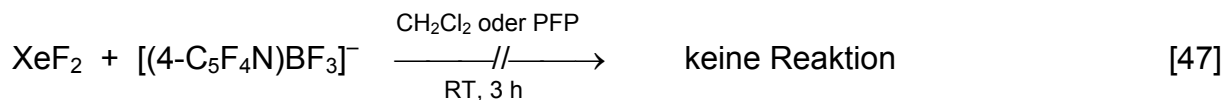
### 3.2.2 Umsetzung von $\text{XeF}_2$ mit weniger sauren Tetrafluoropyridylübertragungsreagenzien

Bei der Umsetzung von  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_2$  mit  $\text{XeF}_2$  ist ein Grund für die Adduktbildung anstelle der Übertragung der  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})$ -Gruppe die geringe Ladungsdichte auf  $\text{C}^4$  (vgl. Kap. 3.3). Deshalb sollten neben acidem  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_2$  auch schwächer Lewis-acide Tetrafluoropyridylverbindungen mit  $\text{XeF}_2$  umgesetzt werden. Klassische Organoüberträger wie  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{Li}$  oder  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{MgCl}$  konnten nicht verwendet werden, weil diese von  $\text{XeF}_2$  oxidiert werden und in koordinierenden Lösemitteln wie Diethylether synthetisiert werden müssen, die ebenfalls mit  $\text{XeF}_2$  abreagieren.

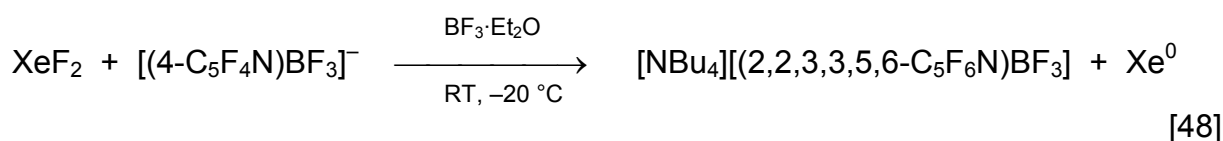
Es wurde untersucht, ob Salze des  $[(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_3]^-$ -Anions die  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})$ -Gruppe auf  $\text{Xe(II)}$  übertragen können. Aufgrund der negativen Gesamtladung ist die Ladungsdichte auf  $\text{C}^4$  im Anion hoch.

Das in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und PFP sehr gut lösliche Salz  $[\text{NBu}_4][[(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_3]^-]$  wurde in diesen Lösemitteln jeweils zu Lösungen von  $\text{XeF}_2$  gegeben [47]. In diesem Lewis-basischen Milieu fand in beiden Lösemitteln selbst nach 3 h bei RT keine Reaktion statt.  $[(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_3]^-$  war trotz seiner anionischen Natur genügend oxidationsstabil gegenüber  $\text{XeF}_2$ . Es fand jedoch trotz der hohen Ladungsdichte auf  $\text{C}^4$  keine Übertragung der  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})$ -Gruppe auf das Elektrophil  $\text{Xe(II)}$  statt [47]. Die Übertragung könnte ausgeblieben sein, weil das elektrophile Xenonzentrum durch drei freie

Elektronenpaare und zwei basische Fluoratome vor dem nukleophilen Angriff von  $[(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_3]^-$  geschützt wird.



Nach Zugabe von 1/6 Äquivalent  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  bei  $-20^\circ\text{C}$  wurde Xe-Gas freigesetzt. Die NMR-spektroskopische Untersuchung zeigte, dass  $\text{XeF}_2$  vollständig verbraucht worden war [48]. Ein Äquivalent  $\text{F}_2$  wurde selektiv an die Doppelbindung in 2-Position des (4- $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ )-Rings addiert.



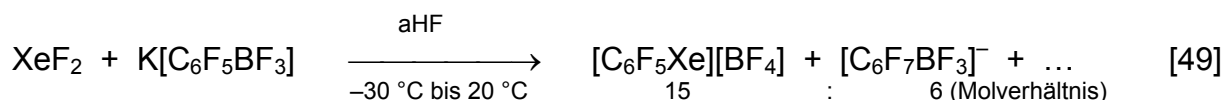
Die Zugabe der relativ schwachen Lewis-Säure  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  kann zweierlei bewirkt haben:

- die Abstraktion eines Fluoridions von  $[(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_3]^-$  oder
- die Polarisierung einer der beiden Xe-F-Bindungen.

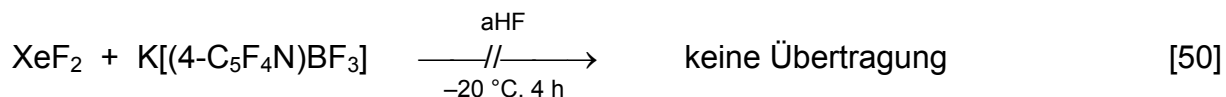
Aufgrund der hohen Acidität von (4- $\text{C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_2$  ist Aspekt a) weniger wahrscheinlich. Aspekt b) bedeutet eine Steigerung der Oxidationswirkung, was insbesondere Auswirkungen auf das Anion  $[(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_3]^-$  hat.

Die Konstitution des Produktes  $[\text{NBu}_4][(\text{2,2,3,3,5,6-C}_5\text{F}_6\text{N})\text{BF}_3]$  konnte NMR-spektroskopisch bewiesen werden. Die Analyse der  $^{19}\text{F}$ -NMR-Resonanzsignale mit ihren Kopplungsmustern zeigt, dass beide Fluoratome an der gleichen Seite des (4- $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ )-Ringes, also in 2- und 3-Position addiert wurden.

Auch aHF stellt eine Lewis-Säure dar und kann daher  $\text{XeF}_2$  für einen nukleophilen Angriff aktivieren. In aHF muss berücksichtigt werden, dass durch teilweise Protonierung des Organotrifluoroborations dieses Boran-Charakter erlangt, so dass auch auf diesem Weg eine Übertragung der Organogruppe ermöglicht werden kann. Im Falle der Synthese von  $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$  in aHF ist das Boration basischer als  $[(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_3]^-$  und macht die Arylgruppenübertragung plausibel [49].<sup>[46]</sup>



Das analoge Experiment [50] mit  $\text{K}[(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_3]$  zeigte, dass die Pyridylgruppe in aHF nicht auf Xenon(II) übertragen wird.



Auch nach 4 h bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  war der überwiegende Teil an  $\text{XeF}_2$  und  $\text{K}[(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_3]$  in noch der aHF-Lösung vorhanden. Gebildet wurden  $[\text{BF}_4]^-$  (10,8 Mol-%) und eine unbekannte Verbindung (bezeichnet als  $\text{I}^*\text{-BF}_3^-$ , 9,5 Mol-%), deren  $^{19}\text{F}$ -spektroskopische Verschiebungswerte ( $-111,5$  (m, 2F,  $\text{F}^{2,6}$ );  $-129,0$  (m, 2F,  $\text{F}^{3,5}$ );  $-135,2$  (s, 3F, BF)) sehr ähnlich denen von  $[(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_3]^-$  in aHF sind. Während die Verschiebungswerte für  $\text{F}^{3,4}$  und die  $\text{BF}_3$ -Gruppe um weniger als 0,5 ppm abweichen, waren die Fluoratome 2 und 5 um 8 ppm zu niedrigeren Frequenzen verschoben (abgeschirmt). Nahe liegend ist, dass ein kationisches Teilchen gebildet wurde, das sich an dem sehr schwach basischen Stickstoffatom von  $[(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_3]^-$  anlagerte. Ferner wurde in einer langsamen Reaktion  $\text{XeF}_2$  für die Oxidation des  $[(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_3]^-$ -Anions verbraucht. Dabei entstand eine Vielzahl von Fluorverbindungen, die nicht zugeordnet werden konnten.

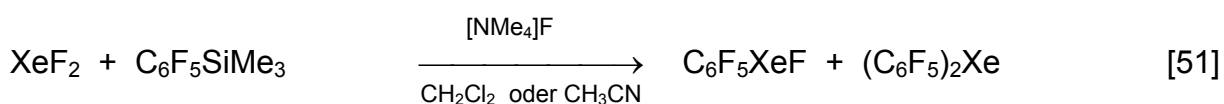
Nach 3 h bei Raumtemperatur war  $\text{XeF}_2$  nicht mehr in der aHF-Lösung detektierbar, entsprechend war verstärkt  $\text{BF}_4^-$  (30,7 %) und  $\text{I}^*\text{-BF}_3^-$  (24,7 %) auf Kosten von  $\text{K}[(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_3]$  (37,4 %) gebildet worden. Um weitere Informationen über  $\text{I}^*\text{-BF}_3^-$  zu erhalten, wurde bei  $-45\text{ }^\circ\text{C}$  NaI zugegeben. Die sofortige Bildung von in aHF unlöslichem  $\text{I}_2$  zeigte die Anwesenheit von Oxidationsmitteln an. Die Menge und die Verschiebungswerte von  $\text{I}^*\text{-BF}_3^-$  blieben auch nach Erwärmung auf  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  unverändert. Damit ist ein  $\text{FXe}^+\cdots[(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_3]^-$ -Addukt und weitere hoch oxidativ wirkende Verbindungen auszuschließen.

Nach Abdestillation von aHF und Waschen mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zeigte der  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Extrakt das gleiche molare Verhältnis von  $\text{K}[(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_3]$  zur unbekanntem Verbindung wie in aHF, jedoch mit geänderten Verschiebungswerten.  $\text{F}^{2,6}$  von  $\text{K}[(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_3]$  war in  $\text{CH}_3\text{CN}$  gegenüber aHF um 10 ppm zu höheren Frequenzen verschoben, die unbekannte Verbindung um 20 ppm zu tieferen Frequenzen verschoben. In aHF-gesättigtem  $\text{CH}_3\text{CN}$  war  $\Delta\delta$  mit 16 ppm weniger stark ausgeprägt. Diese deutlichen Unterschiede in den Verschiebungswerten ließen keine eindeutigen Schlüsse zu, ob in  $\text{CH}_3\text{CN}$  die gleiche Verbindung vorlag wie in aHF. Dafür sprach, dass  $\text{I}^*\text{-BF}_3^-$  nicht

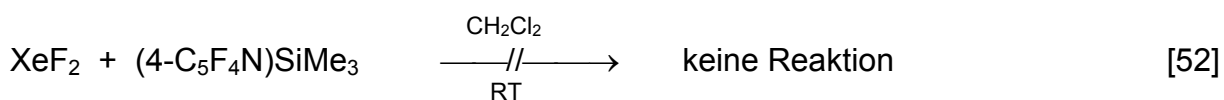
mit NaI reagierte; außerdem lag ein konsistenter Trend vor: Die  $F^{2,6}$ -Atome waren um so stärker entschirmt, je basischer das Lösemittel war.

Die Experimente haben gezeigt, dass die Pyridylgruppenübertragung mit [(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>3</sub>]-Salzen nicht erfolgreich waren.

Im Rahmen der Untersuchung der Übertragungseigenschaften weiterer, schwach saurer (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)-Verbindungen wurde XeF<sub>2</sub> mit (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)SiMe<sub>3</sub> umgesetzt. Das Silan (Fluoridaffinität 43,7 kcal/mol) besitzt eine deutlich geringere Lewisacidität als (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>2</sub> (Fluoridaffinität 90,8 kcal/mol). C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>SiMe<sub>3</sub> konnte Fluorid-katalysiert erfolgreich zur Synthese von C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>XeF und (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Xe [51] eingesetzt werden, wobei das Verhältnis der Xenon(II)verbindungen von der Stöchiometrie der Edukte abhängig war.<sup>[48]</sup>

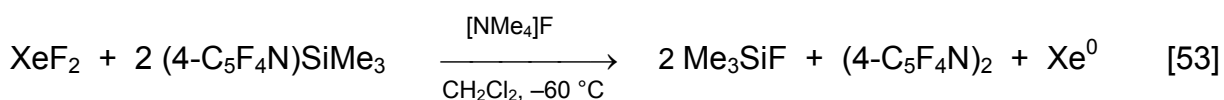


Ohne Fluorid-Katalyse kam es nicht zu einer Übertragung der C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Gruppe auf XeF<sub>2</sub>. In Abwesenheit von Fluorid als Katalysator reagierte auch (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)SiMe<sub>3</sub> nicht mit XeF<sub>2</sub> [52].



Dagegen setzte bereits bei -60 °C eine Reaktion ein, wenn [NMe<sub>4</sub>]F zugegeben wurde. Dies war an der Schwarzfärbung der Suspension erkennbar.

In dem hier besprochenen Experiment wurden (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)SiMe<sub>3</sub>, XeF<sub>2</sub> und [NMe<sub>4</sub>]F im Verhältnis von 1,5 : 1 : 0,25 eingesetzt. Die NMR-spektroskopische Untersuchung nach 10 min bei -60 °C zeigte den vollständigen Umsatz von (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)SiMe<sub>3</sub> zu (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiF. Es wurden jedoch keine Xenonverbindungen gebildet, stattdessen wurde hauptsächlich Octafluorbipyridyl spektroskopisch nachgewiesen [53].





Ein ähnliches Verhalten wurde bei der Reaktion von Silanen mit  $\text{XeF}_2$  festgestellt,<sup>[73]</sup> die Umsetzungen erfolgten jedoch bei wesentlich höherer Temperatur in  $\text{CH}_3\text{CN}$  [54].

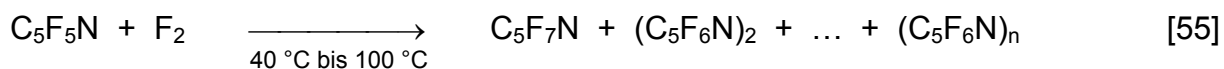


In diesen Untersuchungen wurde das Perfluoroarylradikal als entscheidendes Zwischenprodukt identifiziert.

Gleichung [53] zeigt, dass  $\text{C}^4$  der (4- $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ )-Gruppe von  $-I$  nach 0 oxidiert wurde. Da (4- $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ ) $\text{SiMe}_3$  und  $\text{XeF}_2$  im Verhältnis 1,5 : 1 vorgelegt wurden, aber im Verhältnis 2 : 1 reagierten, lag nach der Reaktion noch  $\text{XeF}_2$  vor. Dieses reagierte auch nach 20 h bei  $-40^\circ\text{C}$  nicht mit den in der Reaktionssuspension vorhandenen Verbindungen. Trotz des geringen Anteils von in Summe 8 % an sonstigen  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesenen Reaktionsprodukten, nämlich (4- $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ )H,  $\text{C}_5\text{F}_5\text{N}$  und einigen nicht identifizierbaren (4- $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ )-haltigen Verbindungen, stellte [53] nicht die einzige nach Zugabe von  $[\text{NMe}_4]\text{F}$  ablaufende Reaktion dar. Deutlich wurde dies durch den Verbrauch von  $[\text{NMe}_4]\text{F}$ , das bei Reaktion [53] katalytisch wirken sollte, und die sofortige Bildung der schwarzen Suspension. In einem Kontrollexperiment wurde (4- $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ ) $\text{SiMe}_3$  mit  $[\text{NMe}_4]\text{F}$  bei  $-50^\circ\text{C}$  umgesetzt. Auch hier trat sofort nach Mischen der beiden  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösungen Schwarzfärbung ein. Die NMR-spektroskopische Untersuchung verdeutlichte, dass in diesem Falle kein Octafluorbipyridyl gebildet worden war. Dominant waren hier neben  $\text{Me}_3\text{SiF}$  zwei breite Peaks (bei  $-89,6$  und  $-141,2$  ppm), die wahrscheinlich von einem Polymer stammen. Anscheinend wurde Fluorid-katalysiert die Silan-Pyridyl-Bindung heterolytisch gespalten. Freigesetztes (4- $\text{C}_5\text{F}_4\text{N})^-$  reagierte in einer Polymerisierungsreaktion ab.

Literaturbekannt sind einige Fälle, in denen Pentafluorpyridin unter oxidativen Bedingungen di- und oligomerisiert. Beispielsweise wurden bei der Fluorierung mit  $\text{F}_2$  [55] neben unverändertem Pentafluorpyridin (14 %) die beiden möglichen Azacyclohexadiene (28 %), verschiedene Dimere (7 %) und ein "glasartiges oligomeres Material" (46 %) mit einer durchschnittlichen Molekülmasse von 812 g/mol  $\pm$  15 nachgewiesen.<sup>[74]</sup> Die empirische Formel  $\text{C}_5\text{F}_{6,6}\text{N}$  zeigte, dass der

Fluorierungsgrad etwas höher war als bei einem reinen Poly(azacyclohexadien),  $(C_5F_6N)_n$ .



Aufgrund von chemischen Hinweisen gehen die Autoren von einem bevorzugten radikalischen Angriff auf das  $C^2$ -Atom von  $C_5F_5N$  aus, wobei die errechnete Verteilung der Spindichten des entstehenden Hexadienylradikals eine bevorzugte Weiterreaktion an  $C^4$  impliziert.

Für die Bildung von  $(4-C_5F_4N)_2$  in Gegenwart von  $XeF_2$  bieten sich zwei Wege an: Nach dem ersten Modell wird Fluorid-katalysiert  $(4-C_5F_4N)_2Xe$  gebildet. Dieses ist unter den Reaktionsbedingungen instabil und zerfällt in  $Xe^0$  und Oktafluorbipyridyl. Die geringen Mengen  $C_5F_5N$  könnten aus dem Zerfall von  $(4-C_5F_4N)XeF$  stammen, welches analog zu [51] neben  $(4-C_5F_4N)_2Xe$  zu erwarten wäre. Bei  $C_6F_5Xe(4-C_5F_4N)$  (vgl. Kap. 3.2.3) fand eine ähnliche Reaktion statt, bei der hauptsächlich  $C_6F_5-(4-C_5F_4N)$  resultierte. Wenn  $C_6F_5Xe(4-C_5F_4N)$  in  $CH_2Cl_2$  mit einem Überschuss an  $[NMe_4]F$  umgesetzt wurde, waren nach 30 min bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  nach ca. 50 % der eingesetzten Xenon(II)verbindung und nach weiteren 50 min bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  13 % vorhanden. Dass bei [53] nach 15 min kein  $(4-C_5F_4N)_2Xe$  gefunden wurde, lässt sich, abgesehen von der höheren Temperatur, mit einer größeren Instabilität von  $(4-C_5F_4N)_2Xe$  erklären. Beobachtungen zur Stabilität von  $C_6F_5Xe(4-C_5F_4N)$  geben deutliche Hinweise auf eine abnehmende Stabilität in der Reihenfolge  $(C_6F_5)_2Xe > C_6F_5Xe(4-C_5F_4N) > (4-C_5F_4N)_2Xe$  (vgl. Kap. 3.2.3).

Der zweite Weg kommt ohne  $(4-C_5F_4N)_2Xe$  als Zwischenstufe aus. Wie das Kontrollexperiment, die Reaktion von  $(4-C_5F_4N)SiMe_3$  mit  $[NMe_4]F$  zeigte, konnte die silangebundene Pyridylgruppe durch Fluorid substituiert werden. Im darauf folgenden Schritt würde  $XeF_2$  zwei  $(4-C_5F_4N)^-$ -Gruppen oxidieren. Die Oxidation erfolgt räumlich vordefiniert am Xenon-Zentrum, daher können die beiden Pentafluoropyridylradikale dort bevorzugt dimerisieren.

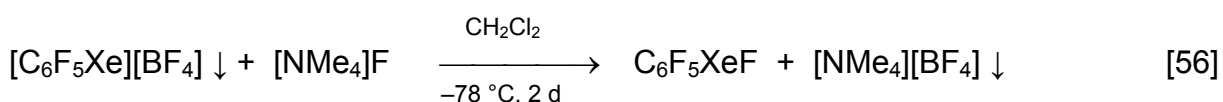
### 3.2.3 Synthese von Tetrafluorpyridylxenon(II)molekülen

Die Experimente zur Übertragung der Tetrafluorpyridylgruppe auf  $\text{RIF}_2$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ , (4- $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ )),  $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_4$  und  $\text{XeF}_2$  mit aciden wie basischen Überträgern machten deutlich, dass eine erfolgreiche Fluor-(4- $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ )-Substitution stark von dem gewählten hypervalenten Substrat abhängt. Ebenfalls hängt die Art des Produktes von der Acidität des Überträgers ab. Im stark sauren Bereich ( $\text{RBF}_2$ ) resultieren kationische Produkte, im schwach sauren bis basischen neutrale Produkte.

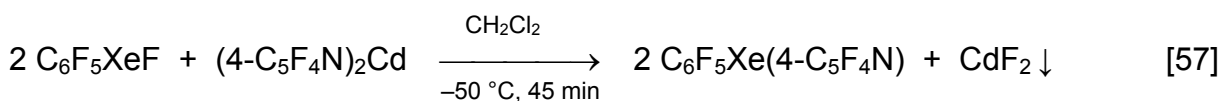
Die Substitution bei  $\text{XeF}_2$  fand unter anderem wegen des fehlenden permanenten Dipolmomentes nicht statt. Wurde durch Adduktbildung mit einer Lewis-Säure ein Dipolmoment aufgebaut, stieg das Oxidationsvermögen ( $\text{FXe}^+$ ) stark an.

Das  $\text{XeF}_2$ -Derivat  $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$  besitzt eine polarere Xe-F-Bindung als  $\text{XeF}_2$  und wurde deshalb als Xenon(II)verbindung mit hypervalenten Bindungen für die Fluor-(4- $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ )-Substitution ausgewählt. In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  ist  $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$  stabil, bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  findet eine vollständige Zersetzung innerhalb von 9 h statt.<sup>[49]</sup>  $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$  zeichnet sich durch ein im Vergleich zu  $\text{FXe}^+$  niedrigeres Oxidationsvermögen aus.

Die Synthese von  $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$  [56] fand nach der publizierten Methode<sup>[49]</sup> statt.

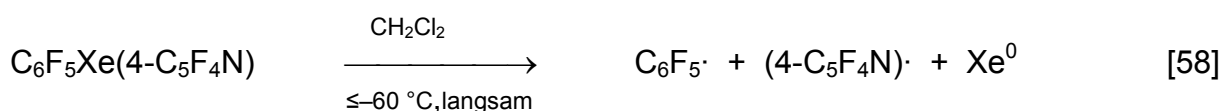


In Analogie zur Synthese von  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Xe}$  aus  $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$  und  $\text{Cd}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  wurde in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöstes  $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$  bei  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  mit  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})_2\text{Cd}$  umgesetzt [57].



Mittels  $^{19}\text{F}$ - und  $^{129}\text{Xe}$ -NMR-Spektroskopie konnte die neue Verbindung  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})$  zweifelsfrei nachgewiesen werden. Die Verschiebungswerte des  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Teils waren denen von  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Xe}$  bei gleichem Lösemittel und gleicher Temperatur sehr ähnlich. Die größte Abweichung zeigt das *p*-Fluoratom, das gegenüber  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Xe}$  1 ppm entschirmt war. Die Werte der  $\text{F}^{3,5}$ -Signale des (4- $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ )-Teils glichen den über eine Korrelation von  $\text{C}_6\text{F}_5$ - und (4- $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ )-Verbindungen vorhergesagten Werten (vgl. Kap. 3.4). Die Resonanz des Xenonatoms war mit  $\delta = -4099,8$  ppm gegenüber  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Xe}$  ( $-4152$  ppm) entschirmt.

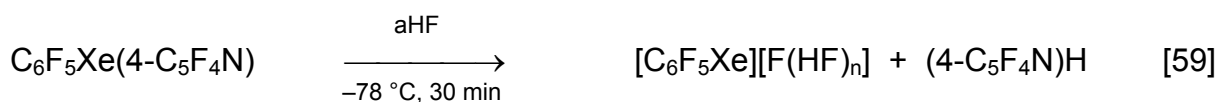
Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionsmutterlauge zeigte das Vorliegen eines Gemisches aus  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})$  (43,0 %),  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})_2\text{Cd}$ , HF und zu insgesamt 52,8 % von Reaktionsprodukten, die aus den Radikalen  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\cdot$  und  $\text{C}_6\text{F}_5\cdot$  stammten:  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{H}$ ,  $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ ,  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{Cl}$ ,  $\text{C}_6\text{F}_5(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})$ ,  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ ,  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ . Da diese Verbindungen Zersetzungsprodukte von  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})$  sind und nachgebildet werden, ließen sich diese Nebenprodukte durch Waschen mit kaltem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder Pentan nicht endgültig entfernen.  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})$  eliminierte leicht Arylradikale, was mit der Reduktion von Xe(II) zu Xe(0) einherging [58].



Die bei der Reaktion gebildeten Radikale reagierten mit dem Lösemittel ab (RH, RCl) oder dimerisierten ( $\text{R}_2$ ) ( $\text{R} = (4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N}), \text{C}_6\text{F}_5$ ).

Durch thermisch kontrolliertes Trocknen ( $\leq -50\text{ }^\circ\text{C}$ ) ließ sich  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})$  in Ausbeuten bis zu 36 % als weißer Feststoff erhalten. Dieser weist selbst bei Temperaturen um  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  eine ausgeprägte Stoßempfindlichkeit auf, weshalb auf weitere Charakterisierungsmethoden (z. B. Raman-Spektroskopie) verzichtet wurde.

Um nähere chemische Informationen über die Aryl-Xenon-Bindungen zu erhalten wurde  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})$  in kalter aHF gelöst [59].



Das analoge Experiment bei  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Xe}$  führte zur Bildung von  $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$  und  $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ . Die NMR-spektroskopische Untersuchung von  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})$  in aHF zeigte nach 30 min die vollständige Reaktion zu  $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$  und  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{H}$ . Interessanterweise wurde ausschließlich die  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{-Xe}$ -Bindung gespalten, nicht jedoch die  $\text{C}_6\text{F}_5\text{-Xe}$ -Bindung, die zu den Reaktionsprodukten  $[(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{Xe}]^+$  und  $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$  geführt hätte. Damit erwies sich die  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{-Xe}$ -Bindung als die polarere oder schwächere der beiden hypervalenten Bindungen. Auch bei der Zersetzung von  $\text{C}_6\text{F}_5(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{IF}$  (vgl. Kap. 3.1.3) wurde die  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{-I}$ -Bindung bevorzugt gespalten, dies scheint ein allgemeines Charakteristikum darzustellen.

RHF-Berechnungen (LANL2DZ-Basissatz) ergaben Bindungslängen und Mullikenladungen bei  $C_6F_5Xe(4-C_5F_4N)$ , die den experimentellen Befund in aHF unterstützen. Aufgrund des stark elektronegativen N-Atoms besitzt die (4- $C_5F_4N$ )-Gruppe in  $C_6F_5Xe(4-C_5F_4N)$  eine stärker negative Mullikenladung ( $-0,53 e^-$ ) als die  $C_6F_5$ -Gruppe ( $-0,45 e^-$ ) und damit auch einen stärker anionischen Charakter (Abb. 1)

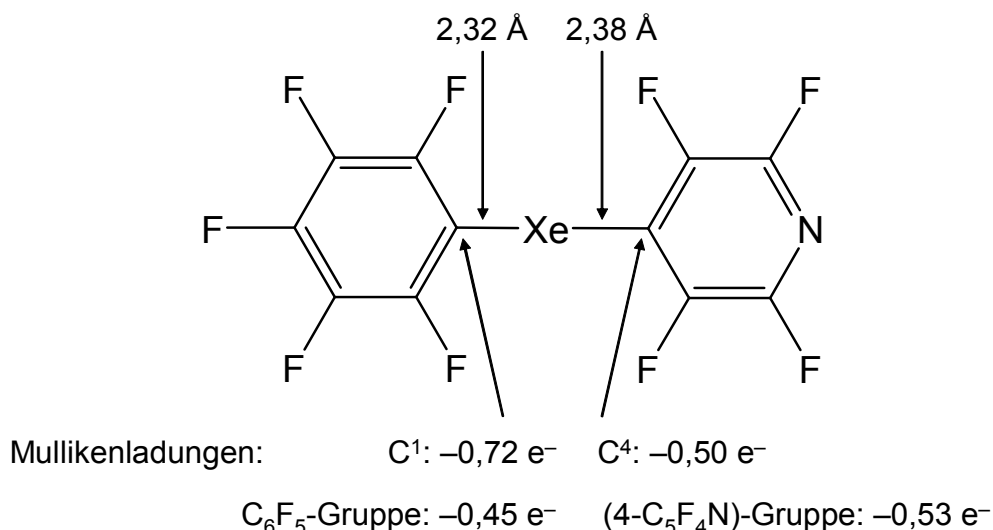


Abb. 1: Ausgewählte Bindungslängen und Mullikenladungen in  $C_6F_5Xe(4-C_5F_4N)$

Wie für hypervalente Verbindungen üblich, liegt eine deutliche Ladungstrennung zwischen dem zentralen Xe-Atom ( $+1,0$  Mullikenladungen) und den beiden elektronegativen Organylgruppen vor. Dabei zeigt sich ein deutlicher Unterschied zwischen den *ipso*-C-Atomen der  $C_6F_5$ - und der (4- $C_5F_4N$ )-Gruppe. Während ersteres stark negativiert ist ( $-0,72 e^-$  Mullikenladungen), besitzt das *ipso*-C-Atom der (4- $C_5F_4N$ )-Gruppe mit  $-0,50 e^-$  Mullikenladungen eine geringere Partialladung.

Die entgegengesetzt laufenden Effekte einer negativeren Gesamtladung im (4- $C_5F_4N$ )-Rest mit einer geringeren negativen Ladung auf dem *ipso*-C-Atom der (4- $C_5F_4N$ )-Gruppe im Vergleich zur  $C_6F_5$ -Gruppe ist eine direkte Folge der Substitution der CF-Einheit gegen N. Beide Arylgruppen besitzen Fluor-Atome, die einen elektronenziehenden I-Effekt und einen leicht elektronendonierenden M-Effekt besitzen. Das  $\sigma$ -Gerüst wird elektronisch verarmt, während über p-p-Rückbindung  $\pi$ -Elektronendichte in den aromatischen Ring übertragen werden kann. Das Modell mesomerer Resonanzformeln, das für Aryl-Xe-Bindungen nicht zutrifft, hat gezeigt,

dass *o*- und *p*-Fluoratome  $\pi$ -Elektronendichte auf das *ipso*-C-Atom und darüber hinaus auf Xe übertragen können. Die Situation beim Stickstoffatom im Pyridylrest ist anders. Das *p*-Orbital des freien Elektronenpaares des N-Atoms liegt in der Ringebene, und kann keine Elektronendichte in das  $\pi$ -System donieren. Im Gegensatz zum C-Atom besitzt das N-Atom einen elektronenziehenden Effekt und verarmt das  $\sigma$ -Gerüst der C-Atome.

Die Stärke einer hypervalenten C-Xe-Bindung hängt nicht nur von der Stärke ihrer  $\sigma$ -Bindung ab, zusätzlich sind polare Anziehungskräfte, die aus den Partialladungen auf *ipso*-C und Xe resultieren, bei dieser Art Bindung wichtig. Letztere sind bei der Xe-(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)-Bindung schwächer. Als direkte Folge ist der C-Xe-Abstand zu der Tetrafluorpyridylgruppe geringfügig länger (2,38 Å) als der zur Pentafluorphenylgruppe (2,32 Å).

In Summe ist die C-Xe-C-Triade als unsymmetrische hypervalente 3-Zentren-4-Elektronen-Bindung zu bezeichnen (Abb. 2). Die (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)-Gruppe besitzt einen partiell anionischen Charakter. Die Bindung von C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Xe(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N) liegt also zwischen einer symmetrischen 3-Z-4-E-Bindung wie im Falle von (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Xe<sup>[49]</sup> und Verbindungen wie [C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Xe][C(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>[75]</sup> die keine hypervalente Bindung, sondern eine kovalente 2-Z-2-E-Bindung im Kation und eine elektrostatische Kationen-Anionen-Wechselwirkung besitzen.

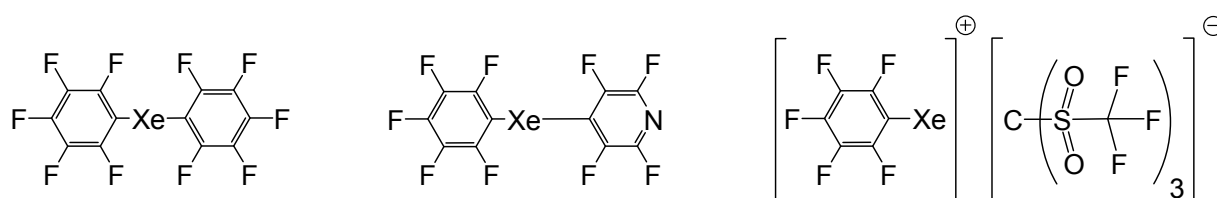


Abb. 2: Beispiele für drei verschiedene Möglichkeiten einer C-Xe-C-Bindungssituation

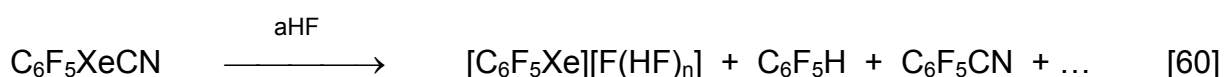
Bei der Reaktion von C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Xe(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N) mit HF [59] fand demnach kein elektrophiler Angriff eines Protons auf das stärker negativ geladene *ipso*-C-Atom statt, sondern auf die partiell negativere Arylgruppe.

Seit der im Jahre 2000 publizierten<sup>[49]</sup> Synthese von C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>XeF und (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Xe konnten zwei weitere Xe(II)verbindungen mit zwei unterschiedlichen Arylsubstituenten in

Substanz isoliert werden. Sowohl  $(2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{F}_3)\text{XeC}_6\text{F}_5$ <sup>[50]</sup> als auch  $(2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{F}_2)\text{-XeC}_6\text{F}_5$ <sup>[76]</sup> wurden als hypervalente Moleküle mit einer (stark) polarisierten 3-Z-4-E-Bindung beschrieben.

Die unterschiedlich starke Bindung der Arylgruppen in  $(2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{F}_2)\text{XeC}_6\text{F}_5$  wurde nicht aus unterschiedlichen Reaktivitäten, sondern aus unterschiedlich großen  $^1J_{\text{XeC}}$ -Kopplungen abgeleitet. In Summe entsprachen die Kopplungskonstanten den Summen der  $^1J_{\text{XeC}}$ -Kopplungen der symmetrischen Verbindungen  $(2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_2\text{Xe}$  und  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Xe}$ . Deutlich unterschiedlich waren die Einzelwerte mit  $^1J_{\text{XeC}} = 105$  Hz für die  $(2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{F}_2)$ -Gruppe und  $^1J_{\text{XeC}} = 530$  Hz für die  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Gruppe.<sup>[76]</sup>

Ein zu [59] analoges Experiment wurde mit  $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeCN}$  durchgeführt [60].<sup>[49]</sup> Als Produkte wurden  $^{19}\text{F}$ -spektroskopisch  $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ ,  $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$  und  $\text{C}_6\text{F}_5\text{CN}$  im Verhältnis 4:1:3 nachgewiesen.



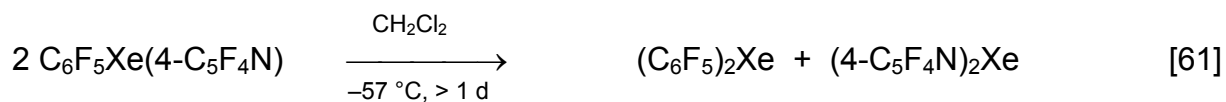
Die bevorzugte Bildung von  $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$  gegenüber  $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$  deutet darauf hin, dass ähnlich wie in  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})$  die  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Gruppe den elektropositiveren Teil des Moleküls darstellt.

Als Nebenprodukt bei der Synthese von  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})$  wurden die symmetrischen Biaryle  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  und  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})_2$  gefunden. Diese Produkte erinnerten an die Dismutierung von  $\text{C}_6\text{F}_5(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{IF}$  zu  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}$  und  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})_2\text{IF}$  (Kap. 3.1.3).

Zu prüfen war deshalb, ob  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})$  einer ähnlichen Dismutierung unterliegt oder in Gegenwart von  $\text{XeF}_2$  eine Aryl-Fluor-Substitution möglich ist.

In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöstes  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})$  wurde mit  $\text{XeF}_2$  versetzt und bei unterschiedlichen Temperaturen NMR-spektroskopisch untersucht.

Nach 20 h bei  $-57$  °C hatte sich  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})$  zu 90 % zersetzt, nach einem weiteren Tag zu 94 %. Die Hauptprodukte entsprachen denen, die bei einer radikalischen Zersetzungsreaktion erwartet werden konnten (vgl. [58]). Zusätzlich wurden die Dismutierungsprodukte  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Xe}$  und sehr wahrscheinlich  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})_2\text{Xe}$   $^{19}\text{F}$ -spektroskopisch nachgewiesen [61].



Gefunden wurde ein Multiplett bei  $-91,1$  ppm ( $0,9$  ppm tieffrequent gegenüber  $\text{F}^{3,5}$  von  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})$ ) und eines bei  $-134,9$  ppm (überlappend mit  $\text{F}^{2,6}$  von  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})$ ).

Sowohl die dem  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})$ -Teil von  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})$  sehr ähnlichen  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten als auch die Bildung von  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Xe}$  als Koprodukt in Reaktion [61] sind Indizien für die Bildung von  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})_2\text{Xe}$ . Bei den gewählten Reaktionsbedingungen waren die Reaktionsgeschwindigkeiten des Zerfalls [58] und der Dismutierung [61] ähnlich groß, so dass die neue Verbindung  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})_2\text{Xe}$  in sehr geringen Mengen vorlag. Die Zuordnung erfolgte ausschließlich über  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie. Die Bildung von  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})_2\text{Xe}$  kann daher nicht als zweifelsfrei abgesichert gelten.

Es wurden keine Hinweise auf Aryl-Fluor-Substitutionreaktionen mit  $\text{XeF}_2$  gefunden, weder  $\text{RXeF}$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5, (4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})$ ) noch  $\text{RF}$  als wahrscheinliches Folgeprodukt wurden beobachtet. Da auch kein Verbrauch von  $\text{XeF}_2$  festgestellt wurde, war ein Einfluss von  $\text{XeF}_2$  auf die oben beschriebenen Reaktionen unwahrscheinlich.

Zusätzlich zur Umsetzung von  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})$  mit  $\text{HF}$  (Brönstedsäure) und  $\text{XeF}_2$  (schwache Fluorbase) erfolgte eine Umsetzung mit der starken Lewisbase  $[\text{NMe}_4]\text{F}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Nach 50 min bei  $-60$  °C war  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})$  zu ca. 80 % zersetzt, nach weiteren 20 h bei  $-55$  °C wurde kein  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})$  mehr nachgewiesen. Die  $\text{Xe(II)}$ verbindung war also in Abwesenheit von  $[\text{NMe}_4]\text{F}$  deutlich stabiler. Wie oben diskutiert, wurde bei gleichen Temperaturbedingungen nach 2 Tagen noch  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})$  spektroskopisch nachgewiesen.

Bei dieser Umsetzung wurden keine weiteren  $\text{Xe(II)}$ verbindungen nachgewiesen. Die Zersetzungsreaktion war schneller als die Dismutierungsreaktion, die wie oben beschrieben zu  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Xe}$  oder  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})_2\text{Xe}$  führt. Auch die möglichen Aryl-Fluor-Substitutionsprodukte  $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$  (das in Gegenwart von  $[\text{NMe}_4]\text{F}$  stabil ist) oder die unbekannte Verbindung  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{XeF}$  wurden nicht detektiert. Der im Reaktionsverlauf zunehmende Anteil an  $\text{C}_5\text{F}_5\text{N}$  kann auf die intermediäre Bildung von  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{XeF}$  und anschließende Redoxreaktion zu  $\text{C}_5\text{F}_5\text{N}$  und  $\text{Xe}^0$  gedeutet werden.



Die Verteilung der Reaktionsprodukte zeigte, dass der  $C_6F_5$ -Teil von  $C_6F_5Xe$ - $(4-C_5F_4N)$  fast ausschließlich zu  $C_6F_5H$  abreagierte. Die geringen Mengen an  $C_6F_5$ - $(4-C_5F_4N)$  und  $(C_6F_5)_2$  blieben annähernd zeitlich konstant,  $C_6F_6$  wurde nicht nachgewiesen.

Während der Thermolyse wurde  $(4-C_5F_4N)H$  nicht neu gebildet. Neben  $C_5F_5N$  (8,7 %) lagen 5 weitere, unbekannte  $(4-C_5F_4N)$ -Verbindungen vor. Deren teilweise überlagerten  $^{19}F$ -NMR-Signale befanden sich im Bereich von  $-89,3$  bis  $93,7$  ppm (m, 2F,  $F^{2,6}$ ) und  $-144,5$  bis  $-147,1$  ppm (m, 2F,  $F^{3,5}$ ).

### 3.3 Einflüsse auf die Fluor-(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)-Substitution in hypervalenten Elementfluorverbindungen

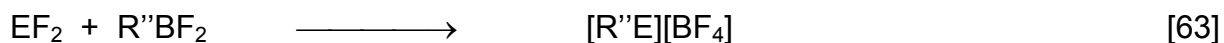
Als Atom der 17. Periode benötigt Iod ein Elektron, um die stabile Edelgaskonfiguration von Xenon zu erlangen. Während der Kovalenzradius und die Elektronegativität beim Vergleich von Iod und Xenon nur geringe Unterschiede aufweisen, ist das erste Ionisierungspotential von Xenon (12,13 eV)<sup>[77]</sup> größer als das von Iod (10,45 eV)<sup>[77]</sup>. Eine chemische Ähnlichkeit kann man ausmachen, wenn man Xenon und die monovalente Iodverbindung  $C_6F_5I$  ( $C_6F_5$  ist eine elektronenziehende Arylgruppe) vergleicht.

Beispiele für die Ähnlichkeit findet man in der Reaktion mit Fluor, bei der sowohl  $C_6F_5I$  als auch Xe um zwei bzw. vier Oxidationsstufen unter Bildung einer 3-Zentren-4-Elektronen-Bindung bzw. einer 5-Z-8-E-Bindung (vereinfacht zwei orthogonale 3-Z-4-E-Bindungen) [62a,b] oxidiert werden.

Xenon wie  $C_6F_5I$  lassen sich nicht direkt mit  $Cl_2$  oxidieren. Die Oxide und Dioxide sind nicht stabil.<sup>[78]</sup>



In der Arbeitsgruppe Frohn wurden  $\text{XeF}_2$  und  $\text{R}'\text{IF}_2$  mit einer Vielzahl von Organyldifluorboranen umgesetzt, wobei sich Iodoniumionen und Xenoniumionen mit einer kovalent gebunden Organylgruppe bildeten [63].



Auch Umsetzungen von  $\text{XeF}_4$ <sup>[43]</sup> und  $\text{R}'\text{IF}_4$ <sup>[39]</sup> ( $\text{R}' = \text{C}_6\text{F}_5, \text{C}_6\text{H}_{5-n}\text{F}_n, n = 1 \text{ bis } 3$ ) mit ausgewählten Aryldifluorboranen waren erfolgreich [64].



Bei der Umsetzung von  $\text{EF}_2$  mit weniger aciden Organyltrimethylsilanen wurden Neutralverbindungen erhalten [65].



Reaktion [63] mit  $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$  oder  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{IF}_2$  als Ausgangsverbindung führte bei der Verwendung von  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_2$  als Überträgerreagenz mit fast quantitativer Ausbeute zur Bildung des entsprechenden Iodoniumsalzes [26a,b]. Bei Verwendung von  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{IF}_4$  als Substrat wurde analog zu [34a] das  $[\text{C}_6\text{F}_5(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{IF}_2]$ -Kation gebildet, allerdings mit einer sehr geringen Reaktionsgeschwindigkeit und begleitet von Nebenprodukten. Bei der Verwendung von  $\text{XeF}_2$  [40] fand keine Übertragung statt.

Die Reaktionsunterschiede lassen sich mit unterschiedlichen Dipolmomenten in  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$  (bzw.  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{IF}_2$ ) und  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{IF}_4$  erklären.

Trotz der polarer Bindungen besitzt das Molekül  $\text{XeF}_2$  aufgrund der  $\text{D}_{\infty\text{h}}$ -Symmetrie kein permanentes Dipolmoment. Zusätzlich wird das elektrophile Xe-Atom von drei freien Elektronenpaaren vor dem Angriff von Nukleophilen abgeschirmt.  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{IF}_4$  besitzt annähernd oktaedrische  $\Psi$ -Geometrie und ist gegenüber nukleophilen Angriffen wenig reaktiv. Die höhere Ladung auf Iod(V) und das permanente Dipolmoment fördern dagegen einen Angriff von Nukleophilen trotz der geringeren F-Donoreigenschaft.  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{IF}_2$  und  $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$  zeichnen sich durch trigonalbipyramidale  $\Psi$ -Geometrie am Iod-Atom aus. Hier ist also das Iodzentrum weniger

gut abgeschirmt als in der Iod(V)-Verbindung. Die RHF-Rechnungen (Tab. 1) ergaben eine größere positive Ladung für das Zentralatom in  $C_6F_5IF_2$  verglichen mit  $XeF_2$ .

Tab. 1: Mullikenladungen in  $XeF_2$  und  $C_6F_5IF_2$ , RHF-Rechnungen mit dem UGBS- und LANL2DZ-Basissatz

Verbindung	Zentralatom		Fluor	
	UGBS		LANL2DZ	
$XeF_2$	0.95	-0.48	1.31	-0.65
$C_6F_5IF_2$	1.61	-0.49	1.54	-0.67

Diese Argumente haben natürlich auch Einfluss auf die nukleophile Einführung der (4- $C_5F_4N$ )-Gruppe in  $XeF_2$ ,  $C_6F_5IF_2$  und  $C_6F_5IF_4$ . Ein Grund für das negative Ergebnis bei der Übertragung der (4- $C_5F_4N$ )-Gruppe auf  $XeF_2$  muss in der Natur von (4- $C_5F_4N$ ) $BF_2$  liegen. Geometrische (sterische) Gründe sind unwahrscheinlich, da die (4- $C_5F_4N$ )-Gruppe ein ähnliches van-der-Waals-Volumen und eine ähnliche Geometrie wie die  $C_6F_5$ -Gruppe besitzt. Letztere konnte in Form von  $C_6F_5BF_2$  in glatter Reaktion auf  $XeF_2$  übertragen werden.

Experimentell wurde eine höhere Lewisacidität für (4- $C_5F_4N$ ) $BF_2$  gegenüber  $C_6F_5BF_2$  festgestellt. Auch Berechnungen der Fluoridaffinitäten (Tabelle 2), die von der isodesmischen Reaktion [66] und der experimentell bestimmten Fluoridaffinität von  $COF_2 = 49,9 \text{ kcal/mol}^{[79]}$  ausgingen, unterstützen die höhere Acidität von (4- $C_5F_4N$ ) $BF_2$ .



Tab. 2: Fluoridaffinitäten von Organodifluorboranen, berechnet mit der B3LYP-Methode unter Verwendung des 6-31+G\* Basissatzes

Boran R''AF <sub>n-1</sub>	Fluoridaffinität [kcal/mol]
BF <sub>3</sub>	78,8
(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CBF <sub>2</sub>	99,8
CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> BF <sub>2</sub>	96,7
(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CFBF <sub>2</sub>	96,1
CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> BF <sub>2</sub>	95,8
CF <sub>3</sub> BF <sub>2</sub>	94,0
<b>(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>2</sub></b>	<b>90,8</b>
<i>cis</i> -CF <sub>3</sub> CF=CFBF <sub>2</sub>	90,0
<i>trans</i> -CF <sub>3</sub> CF=CFBF <sub>2</sub>	89,0
CF <sub>3</sub> C≡CBF <sub>2</sub>	89,0
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> BF <sub>2</sub>	85,1
CF <sub>2</sub> =CFBF <sub>2</sub>	80,3
(4-C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N)BF <sub>2</sub>	76,2
FC≡CBF <sub>2</sub>	75,3
HC≡CBF <sub>2</sub>	74,3
<i>m</i> -FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> BF <sub>2</sub>	72,5
<i>o</i> -FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> BF <sub>2</sub>	71,6
<i>p</i> -FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> BF <sub>2</sub>	71,0
CH <sub>3</sub> C≡CBF <sub>2</sub>	68,9
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CBF <sub>2</sub>	68,7
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> BF <sub>2</sub>	67,7
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHBF <sub>2</sub>	67,1
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> BF <sub>2</sub>	65,9
CH <sub>2</sub> =CHBF <sub>2</sub>	65,5
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> BF <sub>2</sub>	65,3
CH <sub>3</sub> BF <sub>2</sub>	64,6
<i>cis</i> -CH <sub>3</sub> CH=CHBF <sub>2</sub>	63,5
<i>trans</i> -CH <sub>3</sub> CH=CHBF <sub>2</sub>	62,6

Wie Tabelle 2 zeigt, hat (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>2</sub> die größte Fluoridaffinität aller untersuchten Organodifluorborane, deren *ipso*-C-Atom Bestandteil eines  $\pi$ -Systems ist. Die weniger aciden Aryl-, Alkenyl- und Alkinyldifluorborane konnten ihre Organylgruppe auf XeF<sub>2</sub> übertragen.

Die Arbeitshypothese, dass eine zu große Lewisacidität von (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>2</sub> Hinderungsgrund für die Übertragung der (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)-Gruppe auf XeF<sub>2</sub> war, wurde untersucht, indem die Acidität verringert wurde. (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>2</sub> sollte in CH<sub>3</sub>CN-Lösung durch N-Basenkoordination einer Erhöhung der Elektronendichte erfahren,

wodurch auch die Elektronendichte im (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)-Teil des Borans erhöht werden sollte. Umsetzungen solcher Lösungen mit XeF<sub>2</sub> (vgl. [46]) zeigten jedoch, dass auch in CH<sub>3</sub>CN die Acidität des Boranes noch so groß war, dass aus XeF<sub>2</sub> Fluorid abstrahiert wurde. Das resultierende Fluoroxenoniumkation ist in CH<sub>3</sub>CN nicht stabil und wirkt als Oxidationsmittel für C-H-Bindungen. Das Koprodukt der Oxidation, HF, addiert sich an das Boran, so dass das Fluoroboratanion gebildet wird.

Senkt man die Acidität auf Null ab und setzt Lösungen von [(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>3</sub>]<sup>-</sup> und XeF<sub>2</sub> um, so erfolgt keine Reaktion. Der Zusatz der schwachen Lewis-Säure BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O (vgl. [48]) führte zur Oxidation des Boratanions. Es wurde keine Übertragung des Pyridylrestes erreicht.

Dass die Lewisacidität alleine kein Kriterium für die erfolgreiche Organylübertragung darstellt, zeigt sich u. a. darin, dass bis jetzt kein Beispiel einer Alkyl-Xenon-Bindung synthetisiert werden konnte, unabhängig von der Acidität des Alkyldifluorborans.

Die beiden isomeren Perfluorprop-1-enyldifluorborane cis- und trans-CF<sub>2</sub>CF=CFBF<sub>2</sub> und CF<sub>3</sub>C≡CFBF<sub>2</sub> sind in ihrer Fluoridaffinität (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>2</sub> sehr ähnlich. Es scheint folglich nicht die Lewisacidität über den Erfolg der Fluor-Organyl-Substitution zu entscheiden, sondern die Nukleophilie des *ipso*-C-Atoms, gegebenenfalls die Größe der π-Elektronenladung, die dem *ipso*-C-Atom zur Verfügung steht. Die Lewisacidität stellt bei ähnlichen Verbindungen einen Indikator dar, in welchem Maße Elektronendichte vom aciden Borzentrum abgezogen wird. Beim Übergang zum Anion bleibt entsprechend negative Ladung im Organylrest und charakterisiert damit dessen Nukleofugie. Durch einen elektronegativeren Substituenten an der BF<sub>2</sub>-Gruppe steigt die Acidität während die negative Ladung des *ipso*-C-Atoms geringer wird. Der Zusammenhang zwischen Elektronegativität der Organogruppe und negativer Ladung des *ipso*-C-Atoms wird weiter unten am Beispiel der Xenondiaryle erklärt.

Da sich (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>2</sub> als ungeeignet erwies, wurden weitere acide (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)-Verbindungen auf ihre Eignung zur Fluor-(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)-Substitution untersucht. (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)PF<sub>4</sub> erwies sich in RHF-Rechnungen (Tab. 3) als sehr acide, weshalb kein Synthesever such unternommen wurde. Für die neue Verbindung (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)SiF<sub>3</sub> wurde ein Syntheseweg erarbeitet (siehe Kap. 4.2), in Umsetzungen mit XeF<sub>2</sub> lieferte (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)SiF<sub>3</sub> wegen geringer Reinheit jedoch kein eindeutiges Ergebnis.

Tab. 3: Fluoridaffinitäten von Lewis-sauren (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)-Übertragungsreagenzien, berechnet mit der B3LYP-Methode und dem Basissatz 6-31+G\* bzw. LANL2DZ. Die Fluoridaffinität wird auf den experimentellen Wert für die Fluoridaffinität von COF<sub>2</sub> bezogen [66].

(4-C <sub>5</sub> F <sub>4</sub> N)- Verbindung	Fluoridaffinität [kcal/mol]
(4-C <sub>5</sub> F <sub>4</sub> N)PF <sub>4</sub>	95,8
(4-C <sub>5</sub> F <sub>4</sub> N)BF <sub>2</sub>	90,8
(4-C <sub>5</sub> F <sub>4</sub> N)SiF <sub>3</sub>	79,8
(4-C <sub>5</sub> F <sub>4</sub> N)SnMe <sub>3</sub> <sup>(*)</sup>	45,4
(4-C <sub>5</sub> F <sub>4</sub> N)SiMe <sub>3</sub>	30,1

Aryltrimethylsilane mit per- oder teilfluorierten Arylen erwiesen sich als zu wenig acide, um XeF<sub>2</sub> für eine Substitution zu aktivieren. Umsetzungen erfolgten daher mit einer Fluoridkatalyse des Silans.<sup>[48]</sup> Auch das stärker saure (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)SiMe<sub>3</sub> reagierte unkatalysiert nicht mit XeF<sub>2</sub> [52]. Unter Fluoridkatalyse wurde in einer Redoxreaktion Bipyridyl (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)<sub>2</sub> gebildet [53]. Wie vorher dargelegt, konnte aber nicht entschieden werden, ob intermediär (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>Xe gebildet worden war oder XeF<sub>2</sub> nur als Oxidationsmittel diente.

Nach den Erfahrungen mit (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)SiMe<sub>3</sub> und XeF<sub>2</sub> wurde geprüft, ob die geringfügig stärkere Lewis-Säure (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)SnMe<sub>3</sub> mit dem reaktiveren Substrat C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>IF<sub>2</sub> auch ohne Fluoridkatalyse reagieren würde. Nach mehr als 2 h bei RT in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder CH<sub>3</sub>CN war kein Umsatz festzustellen [30]. Dagegen fand eine Fluor-(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)-Substitution Fluorid-katalysiert schon bei -78 °C statt, dabei bildete sich C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF [31].

Organylübertragungsreagenzien lassen sich folglich in zwei Klassen einteilen: Reagenzien mit einer Fluoridaffinität von 68 bis 90 kcal/mol aktivieren das Substrat EF<sub>2</sub> (E = Xe, XeF<sub>2</sub>, R'I, R'IF<sub>2</sub>) ausreichend, so dass es prinzipiell zu einer Fluor-Organyl-Substitution unter Bildung eines Oniumions kommen kann.

Geringer Lewis-acide Verbindungen wie Organotrimethylsilane oder -stannane können EF<sub>2</sub> nicht ausreichend aktivieren, eine potentielle Übertragungsreaktion kann

daher nur Fluorid-katalysiert stattfinden, wobei die Fluor-Organyl-Substitution zur Neutralverbindungen erfolgt.

Im Gegensatz zu  $\text{XeF}_2$  besitzen Pentafluorphenylxenonhalogenide ein permanentes Dipolmoment. Laut RHF-Berechnungen<sup>[50]</sup> ist die positive Ladung auf Xe weniger stark ausgeprägt (Tab. 4) als in  $\text{XeF}_2$ , da die  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Gruppe stärker Elektronendichte auf Xe(II) übertragen kann als das F-Atom. Wie Tabelle 4 zeigt, nimmt die Ladung des (Pseudo-)Halogens von Cl über CN nach F ab, wodurch im Falle von  $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$  der ionische Bindungsanteil zwischen Xenon und Fluor den in  $\text{XeF}_2$  übersteigt. Entsprechend steigt in der  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Xenon-Bindung der kovalente Charakter an und die Bindungsordnung erhöht sich von 0,5 auf ca. 1. Dies wird auch an der kurzen Bindungslänge von 220 pm ersichtlich. Diese ist jedoch noch größer als  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Xe-Bindungslängen aus Kristallstrukturen formal ionischer Xe(II)salze wie  $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{AsF}_6]$  (208 pm).<sup>[80]</sup>

Tab. 4: Bindungslängen und Mullikenladungen von Pentafluorphenylxenon(pseudo)halogeniden, RHF-Berechnungen (LANL2DZ-Basissatz)

Verbindung	d( $\text{C}_6\text{F}_5$ -Xe) [pm]	Mullikenladung		
		$\Sigma\text{C}_6\text{F}_5$	Xe	Hal
$\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$	220	-0,42	1,15	-0,73
$\text{C}_6\text{F}_5\text{XeCN}$	225	-0,40	0,97	-0,56
$\text{C}_6\text{F}_5\text{XeCl}$	223	-0,34	0,88	-0,55

Aufgrund der hohen Polarität der Xe-F-Bindung in  $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$  konnten unter sehr milden Bedingungen Fluor-Aryl-Substitutionen oder Fluor-Halogenid-Substitutionen durchgeführt werden, als Überträgerreagenzien reichten schon die sehr schwach aciden Cadmiumdiaryle<sup>[49]</sup> oder Silanverbindungen<sup>[49]</sup> aus. Auch die (4- $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ )-Gruppe konnte so mit (4- $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ )<sub>2</sub>Cd bei -60 °C auf Xe(II) übertragen werden [57].

Die Beschreibung der Bindungsverhältnisse der hypervalenten Bindung R-Xe-R geht von einer 3-Zentren-4-Elektronenbindung aus. Die Substituenten besitzen eine Bindungsordnung (BO) von 0,5. Damit besteht eine Ladungstrennung, formal

besitzen beide Substituenten eine Ladung von  $-0,5$  und das Zentralatom eine Ladung von  $+1$ .

Die Ergebnisse der RHF-Berechnungen (LANL2DZ-Basisatz) für  $C_6F_5Xe(4-C_5F_4N)$  und weiterer symmetrischer und unsymmetrischer Diarylxenon(II)verbindungen  $R_2Xe$  ( $R = C_6F_5, 2,4,6-C_6H_2F_3$ )<sup>[50]</sup> sind in Tab. 5 zusammengestellt.

Tab. 5: Bindungslängen und Mullikenladungen von ausgewählten Xenondiarylen  $R-Xe-R'$

R-Xe-R'	R-Xe [pm]	Xe-R' [pm]	Mullikenladung		
			$\Sigma R$	Xe	$\Sigma R'$
$(2,4,6-C_6H_2F_3)_2Xe$	234	234	$-0,48$	0,95	$-0,48$
$(2,4,6-C_6H_2F_3)XeC_6F_5$	227	243	$-0,37$	0,96	$-0,59$
$(C_6F_5)_2Xe$	234	234	$-0,49$	0,98	$-0,49$
$C_6F_5Xe(4-C_5F_4N)$	232	238	$-0,45$	0,98	$-0,53$

Alle Verbindungen weisen eine Mullikenladung von ca.  $+1$  für das zentrale Xe(II)atom auf, entsprechend weisen die Substituenten der symmetrischen Moleküle jeweils eine Ladung von ca.  $-0,5$  auf. Die Ladungen beider Arylgruppen der unsymmetrischen Verbindungen  $(2,4,6-C_6H_2F_3)XeC_6F_5$  und  $C_6F_5Xe(4-C_5F_4N)$  sind in Summe ca.  $-1$ . Entsprechend der Gruppenelektro negativität, die in der Reihe  $2,4,6-C_6H_2F_3 < C_6F_5 < 4-C_5F_4N$  zunimmt, übernimmt die elektronegrativere Gruppe  $R'$  mehr negative Ladung. Damit wird der kovalente Anteil der R-Xe-Bindung stärker ( $BO > 0,5$ ), während zwischen Xe und  $R'$  der ionische Bindungscharakter zunimmt ( $BO < 0,5$ ). Folge davon ist, dass die R-Xe-Bindung kürzer und die Xe- $R'$ -Bindung länger wird. Laut RHF-Berechnung ist dieser Effekt in  $(2,4,6-C_6H_2F_3)XeC_6F_5$  (227 zu 243 pm) stärker ausgeprägt als in  $C_6F_5Xe(4-C_5F_4N)$  (232 zu 238 pm), was auf einen größeren Elektronegativitätsunterschied bei den Gruppen  $2,4,6-C_6H_2F_3$  und  $C_6F_5$  im Vergleich zu  $C_6F_5$  und  $4-C_5F_4N$  hindeutet.



Die berechneten Mullikenladungen für die *ipso*-C-Atome der Xenon(II)diaryle R-Xe-R' (Tab. 6) werden durch die Polarisierung des positiven Xe(II)-Atoms deutlich negativ. Sie zeigen einen gegenläufigen Trend zur Reihe der Gruppenelektronegativitäten und der Gesamtladung der Arylgruppen. Das  $\pi$ -System der 2,4,6-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>F<sub>3</sub>-Gruppe ist leichter durch Xe(II) polarisierbar als in der C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>- und (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)-Gruppe.

Tab. 6. Mullikenladungen der *ipso*-C-Atome in Xenon(II)diarylen R-Xe-R'

Verbindung	Mullikenladung auf <i>ipso</i> -C	
	R	R'
(2,4,6-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Xe	-0,76	-0,76
(2,4,6-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> F <sub>3</sub> )XeC <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	-0,83	-0,59
(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Xe	-0,69	-0,69
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> Xe(4-C <sub>5</sub> F <sub>4</sub> N)	-0,72	-0,50

### 3.4 NMR-Spektroskopie polyvalenter 2,3,5,6-Tetrafluoropyridylverbindungen

Bei allen 2,3,5,6-Tetrafluoropyridylverbindungen sind die Fluor- bzw. Kohlenstoffatome in den Positionen 2 und 6 sowie 3 und 5 chemisch äquivalent. Kopplungen der Fluoratome untereinander sind höherer Ordnung und dem AA'BB'-Spintyp angehörig.

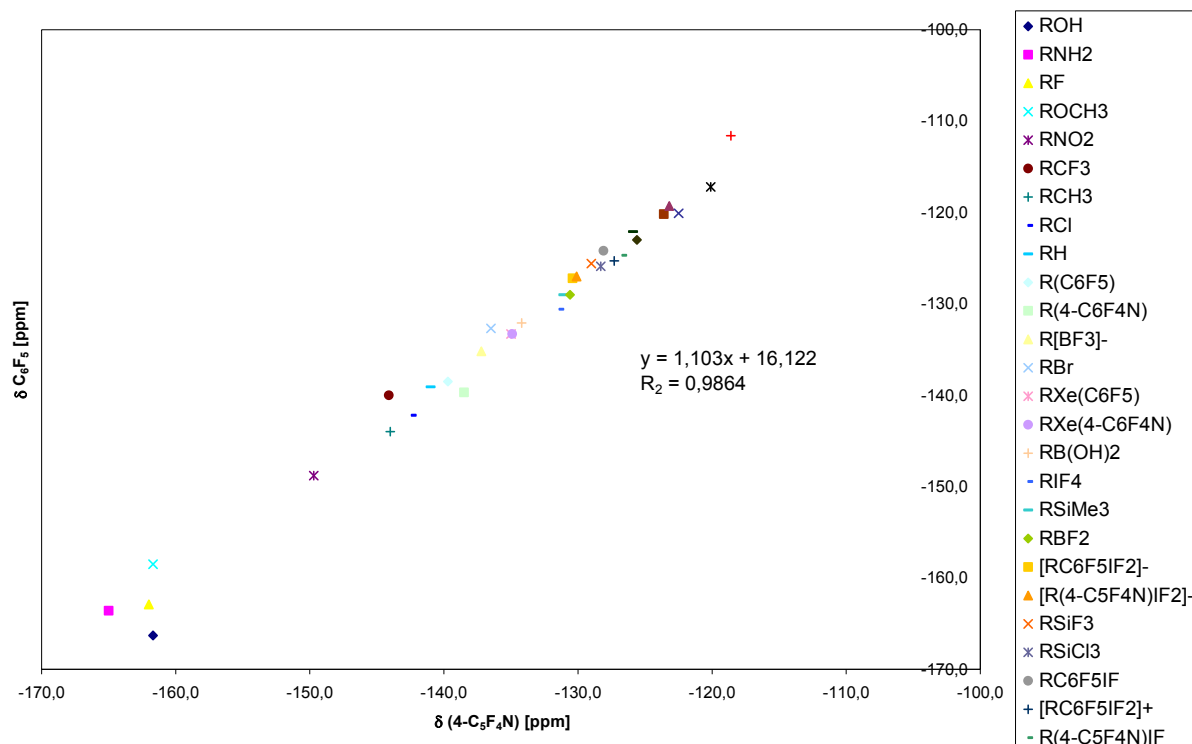
Die  $^{19}\text{F}$ -Verschiebungswerte der  $\text{F}^{3,5}$ -Atome literaturbekannter und der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten neuen (4- $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ )-Verbindungen erscheinen in einen relativ weiten Bereich von  $-113,6$  ppm ((4- $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ )Li in Diethylether) bis  $-162,0$  ppm ( $\text{C}_5\text{F}_5\text{N}$ ) (Tab. 7). Auffällig ist die gute lineare Korrelation zu den  $\text{F}^{2,6}$ -Verschiebungswerten der entsprechenden  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Verbindung (Diag. 1). Dadurch konnten Verschiebungswerte unbekannter (4- $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ )-Verbindungen anhand der Daten der entsprechenden  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Verbindung abgeschätzt werden.

Tab. 7:  $^{19}\text{F}$ -NMR Verschiebungswerte von (4- $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ )-und  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Verbindungen

Verbindung	Tetrafluorpyridin		Pentafluorbenzen		
	$\text{F}^{2,6}$	$\text{F}^{3,5}$	$\text{F}^{2,6}$ ( <i>o</i> -F)	$\text{F}^{3,5}$ ( <i>m</i> -F)	$\text{F}^4$ ( <i>p</i> -F)
ROH	-95,5	-161,7	-166,3	-167,8	-173,1
RNH <sub>2</sub>	-95,0	-165,0	-163,6	-165,7	-174,1
RF	-87,6	-162,0	-162,9	-162,9	-162,9
ROCH <sub>3</sub>	-92,9	-161,7	-158,5	-164,9	-164,0
RNO <sub>2</sub>	-85,7	-149,7	-148,8	-161,1	-150,1
RCF <sub>3</sub>	-90,4	-144,1	-140,0	-160,6	-147,9
RCH <sub>3</sub>	-92,5	-144,0	-144,0	-164,3	-159,3
RCI	-89,2	-142,4	-142,2	-162,8	-157,5
RH	-92,3	-141,0	-139,1	-162,6	-154,0
R( $\text{C}_6\text{F}_5$ )	-92,8	-139,7	-138,5	-161,7	-151,2
R(4- $\text{C}_6\text{F}_4\text{N}$ )	-87,6	-138,5	-139,7	-160,6	-148,8
R[BF <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	-97,3	-137,2	-135,2	-165,3	-160,5
RBr	-88,0	-136,5	-132,7	-160,9	-154,9
RIF <sub>2</sub> O	-86,9	-135,6	-135,5	-157,3	-143,3
RXe( $\text{C}_6\text{F}_5$ )	-92,2	-135,0	-133,3	-159,0	-154,1
RXe(4- $\text{C}_6\text{F}_4\text{N}$ )	-91,1	-134,9	-133,3	-159,6	-153,1
RB(OH) <sub>2</sub>	-92,3	-134,2	-132,1	-162,7	-153,2
RIF <sub>4</sub>	-86,5	-131,4	-130,6	-157,8	-142,5
RSiMe <sub>3</sub>	-94,5	-131,1	-129,0	-163,0	-153,8

RBF <sub>2</sub>	-89,9	-130,6	-129,0	-161,2	-143,8
[RC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> IF <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	-91,6	-130,4	-127,2	-160,8	-153,2
[R(4-C <sub>5</sub> F <sub>4</sub> N)IF <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	-91,1	-130,1	-127,0	-160,4	-152,5
RSiF <sub>3</sub>	-89,9	-129,0	-125,6	-159,2	-143,0
RSiCl <sub>3</sub>	-89,2	-128,3	-125,9	-159,9	-145,0
RC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> IF	-88,0	-128,1	-124,2	-158,2	-147,6
[RC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> IF <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	-81,7	-127,3	-125,3	-153,7	-136,3
R(4-C <sub>5</sub> F <sub>4</sub> N)IF	-85,9	-126,7	-124,7	-157,8	-145,9
RSnMe <sub>3</sub>	-93,7	-125,9	-122,1	-159,7	-150,7
RIF <sub>2</sub>	-86,0	-125,6	-123,0	-157,1	-144,6
[R(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )] <sup>+</sup>	-84,7	-123,6	-120,2	-155,2	-141,1
RI	-89,6	-123,2	-119,3	-159,9	-152,8
[R(4-C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> N)] <sup>+</sup>	-83,9	-122,5	-120,1	-155,4	-141,0
BiR <sub>3</sub>	-92,5	-120,1	-117,2	-160,2	-152,3
MgBr	-93,2	-119,8	-113,5	-158,4	-158,6
R <sub>2</sub> Cd	-96,8	-118,6	-111,6	-161,6	-157,3
RLi	-100,4	-113,6	-106,8	-161,6	-163,1

Diag. 1: Korrelation der <sup>19</sup>F-NMR Verschiebungswerte von F<sup>3,5</sup> in (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)-Verbindungen mit F<sup>2,6</sup> der entsprechenden C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Verbindungen



Abschirmend auf die F<sup>3,5</sup>-Atome im (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)-Rest wirken besonders Substituenten, die mesomer Elektronendichte donieren können wie bei 4-Hydroxytetrafluorpyridin oder Pentafluorpyridin (Tab. 7). Der Gang der F<sup>3,5</sup>-Verschiebung der 4-Halogen-tetrafluorpyridine (C<sub>5</sub>F<sub>5</sub>N: -162,0 ppm bis (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)I: -123,2 ppm) zeigte deutlich, dass mit zunehmender Größe des Halogenatoms und damit schlechterer Überlappung der p(π)-Orbitale die Abschirmung geringer wird. Die am stärksten entschirmten F<sup>3,5</sup>-Atome waren bei den Organometallverbindungen (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)MgBr, (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>Cd und (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)Li zu finden, die eine relativ hohe Elektronendichte auf dem *ipso*-C-Atom besitzen.

Die <sup>19</sup>F-Verschiebungswerte der Fluoratome in den Positionen 2 und 6 der (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)-Gruppe lagen im Bereich von -81,7 ppm bis -100,4 ppm. Sie wiesen keine Korrelation zu den NMR-Daten der entsprechenden C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Verbindungen auf, sondern spiegelten den induktiven Effekt der in 4-Position gebunden Gruppen wieder. Entsprechend waren die Resonanzen anionischer (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)-Verbindungen wie [(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (-97,3 ppm) und metallorganischer Verbindungen in den Positionen 2 und 6 deutlich abgeschirmt. Gegenüber (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)H (-92,3 ppm) leicht entschirmt waren anionische Iod(III)verbindungen wie [C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (-91,6 ppm) und die neutrale Xenon(II)verbindung C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Xe(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N) (-92,2 ppm). Stärker entschirmt erschienen die Tetrafluoropyridylhalogene und Octafluorbipyridyl (-87,6 ppm) sowie (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)-Verbindungen wie Difluorboran und Trifluorsilan (jeweils -89,9 ppm). Neutrale Iod(III)- und Iod(V)verbindungen wiesen Verschiebungswerte der F<sup>2,6</sup>-Atome zwischen -88,0 ppm (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF) und -85,9 ppm ((4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>IF) auf. Die stärkste Entschirmung der bekannten (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)-Verbindungen wiesen kationische Iodverbindungen auf: [C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)]<sup>+</sup>, [(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>I]<sup>+</sup> und [C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (-84,7, -83,9 und -81,7 ppm).

Die in Kap. 3.3 diskutierten Trends bei den Bindungsverhältnissen und Mullikenladungen von C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Xe(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N) und anderen Xenondiarylen stehen im Einklang mit den Ergebnissen der NMR-Spektroskopie. Mit zunehmender Elektronegativität der an Xe(II) gebundenen Aryle wurde eine zunehmende positive Ladung des Zentralatoms errechnet. Dieses wirkte sich <sup>129</sup>Xe-NMR-spektroskopisch auf eine zunehmende Entschirmung, und damit in einer Verschiebung zu höheren Frequenzen von Xe(II) aus (Tab. 8).

Tab. 8: NMR-Verschiebungswerte von Xenon(II)diarylen

Verbindung	$\delta(^{129}\text{Xe})$ ppm	$\delta(^{19}\text{F}), p\text{-F}, \text{C}_6\text{F}_5$ ppm
$(2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{F}_3)_2\text{Xe}$	-4209	-
$(2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{F}_3)\text{XeC}_6\text{F}_5$	-4176	-155,8
$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Xe}$	-4152	-154,1
$\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})$	-4100	-153,1

Auch die Verschiebungswerte der in drei der vier Verbindungen vorkommende  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Gruppe stehen im Einklang mit dem Trend der Mullikenladungen. Besonders ausgeprägt war die stärkere Entschirmung bei größerer Elektronegativität der zweiten Arylgruppe bei dem *p*-Fluoratom. In  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})$  war das *p*-Fluoratom 1 ppm zu höherer Frequenz verglichen mit  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Xe}$  verschoben. Entsprechend äußert sich die Zunahme des anionischen Charakters von  $\text{C}_6\text{F}_5$  beim Übergang von  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Xe}$  nach  $(2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{F}_3)\text{XeC}_6\text{F}_5$  in einer Abschirmung um 1,7 ppm.

## 4. Experimenteller Teil

### 4.1 Allgemeine Vorbemerkungen

#### 4.1.1 Arbeitsmethoden

Die Experimente wurden, soweit nicht anders beschrieben, unter Argonschutzgasatmosphäre (Ar 4.8 mit einem Wassergehalt  $\leq 4$  Vol. ppm, nachgetrocknet über  $P_4O_{10}$ ) durchgeführt. Hydrolyseempfindliche Feststoffe wurden in einer Glovebox (Firma Braun, Gasreinigung MB 100 G) unter Argon ( $H_2O < 1$  Vol-ppm) gehandhabt.

Arbeiten im Hochvakuum (HV) erfolgten bei ca.  $2,5 \times 10^{-3}$  hPa

Arbeiten im Membranpumpenvakuum (MV) erfolgten bei ca. 20 hPa.

Bei Reaktionen in perfluorierten Kunststoffgefäßen wurden FEP-Fallen in drei verschiedenen Größen ( $\varnothing_a = 4,10$  mm,  $\varnothing_i = 3,50$  mm ("Inliner");  $\varnothing_a = 9,0$  mm,  $\varnothing_i = 8,0$  mm;  $\varnothing_a = 25,4$  mm,  $\varnothing_i = 23,0$  mm) verwendet. Lösungen und Suspensionen wurden mittels einer „Überdrucktechnik“ von Falle zu Falle überführt. Dazu wurden die Ausgangs- und Zielfalle jeweils mit doppelt durchbohrten Teflonstopfen über einen Teflonschlauch ( $\varnothing_a = 1,5$  mm;  $\varnothing_i = 0,7$  mm oder  $\varnothing_a = 2,0$  mm;  $\varnothing_i = 1,5$  mm oder  $\varnothing_a = 3,0$  mm;  $\varnothing_i = 2,0$  mm) verbunden. An der zweiten Bohrung der Ausgangsfalle wurde Argonüberdruck ( $\ll 500$  hPa) aufgebaut. Durch Absenken des Teflon-Transferschlauches in die Lösung/Suspension der Ausgangsfalle erfolgte der Transfer in die Zielfalle. Die Zielfalle wurde durch einen schwachen Argonstrom über ein T-Stück an der zweiten Bohrung vor dem Eindringen von Feuchtigkeit geschützt.

Das Einleiten von leicht hydrolysierbarem  $BF_3$ -Gas in Reaktionsansätze (FEP-Falle,  $\varnothing_i = 8,0$  mm, mit doppelt durchbohrtem Teflonstopfen) erfolgte mit Hilfe eines Teflonschlauches ( $\varnothing_i = 0,7$  mm). Um Spuren HF zu entfernen wurde der Gasstrom vorher durch eine gerührte Suspension von NaF in  $CH_2Cl_2$  (ca.  $-40$  °C; FEP-Falle,  $\varnothing_i = 8,0$  mm, mit doppelt durchbohrtem Teflonstopfen) geleitet. Die Reaktionsfalle wurde wie bei der „Überdrucktechnik“ vor dem Eindringen von Feuchtigkeit geschützt.

Kältebäder unter 0 °C wurden aus Ethanol mit flüssigem Stickstoff und Trockeneis hergestellt.

Die verwendeten Reaktionsgefäße und Komponenten aus perfluorierten Kunststoffen bestanden aus FEP, einem Tetrafluorethylenhexafluorpropylen-Blockcopolymer:  $[-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-(\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3))_m]_x$ ; Smp.: ca. 270 °C; max. Arbeitstemperatur: 205 °C oder aus PTFE, Poly(tetrafluorethylen),  $(-\text{CF}_2\text{CF}_2)_n$ , max. Arbeitstemperatur: 260 °C. Wurden FEP-Fallen ( $\varnothing_a = 25,4$  mm) im Vakuum bei Temperaturen  $> 80$  °C eingesetzt, so müssen diese durch ein außen eng anliegendes Glasrohr oder eine VA-Feder ( $W = 1$  mm) vor Deformation geschützt werden.

#### 4.1.2 NMR-Spektroskopie

##### $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie

BRUKER AVANCE 300 Messfrequenz: BF1 = 300,13 MHz

Die Resonanzen wurden auf das  $^1\text{H}$ -Signal des verwendeten Lösemittels bezogen:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : 5,33 ppm;  $\text{CH}_3\text{CN}$ : 1,98 ppm.

##### $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie:

Bruker AVANCE 300 Messfrequenz: BF1 = 96,29 MHz

Die Verschiebungen wurden auf den SR-Wert einer  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2 / \text{CD}_2\text{Cl}_2$ -Lösung (15 % V/V) bei 24 °C ( $\delta = 0$  ppm) bezogen.

##### $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie

Bruker AVANCE 300 Messfrequenz: BF1 = 125,76 MHz

Die Resonanzen wurden auf das  $^{13}\text{C}$ -Signal des verwendeten Lösemittels bezogen:  $\text{CD}_3\text{CN}$ : 118,10 ppm;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ : 53,50 ppm.

##### $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie:

BRUKER AVANCE 300 Messfrequenz: BF1 = 282,40 MHz

Als Standardsubstanz wurde  $\text{C}_6\text{F}_6$  ( $\delta = -162,90$  ppm) bzw.  $\text{CCl}_3\text{F}$  ( $\delta = 0$  ppm) intern verwendet oder es wurde mittels SR-Wert auf eine Vergleichsprobe (5  $\mu\text{l}$   $\text{C}_6\text{F}_6$  in 500  $\mu\text{l}$  gleichem Lösemittel bei der gleichen Temperatur) referenziert.

<sup>129</sup>Xe-NMR-Spektroskopie:

BRUKER AVANCE 300 Messfrequenz: BF1 = 83,02 MHz

Verschiebungswerte sind auf XeOF<sub>4</sub>, unverdünnt bei 24 °C ( $\delta = 0$  ppm) bezogen. Der SR-Wert von XeOF<sub>4</sub> wurde über eine Konzentrationsmessreihe am Sekundärstandard XeF<sub>2</sub> in CD<sub>3</sub>CN bei 24 °C ermittelt. Ausgehend vom Literaturwert von XeF<sub>2</sub> in CD<sub>3</sub>CN bei 24 °C bezogen auf XeOF<sub>4</sub> (-1813,28 ppm) wurde nach Extrapolation der Konzentration gegen Null der SR-Wert für XeOF<sub>4</sub> durch lineare Regression bestimmt.

NMR-Verschiebungswerte tieffrequent vom Standard sind mit einem negativen Vorzeichen versehen. Die Multiplizität der NMR-Signale wird wie folgt beschrieben: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, qui = Quintett, sep = Septett, dez = Dezett, m = Multipllett, br = breites, nicht aufgespaltenes Signal,  $\tau_{1/2}$  = Halbwertsbreite, ü = überlagertes Signal;  $J$  = Kopplungskonstante, Betrag in Hz.

Die Kopplungskonstanten wurden bei Spektren erster oder annähernd erster Ordnung direkt aus den Peakmaxima bestimmt. Bei komplexen, symmetrischen Signalen wurde der Verschiebungswert des Signalzentrums angegeben.

<sup>19</sup>F-NMR-Verschiebungswerte von literaturbekannten Verbindungen, die häufig in Gemischen auftraten, wurden nicht jedes Mal explizit als Datensatz aufgeführt, sondern sind im entsprechenden Lösemittel im Anhang aufgelistet.

Haupt- und Nebenprodukte, die mit Hilfe von Literaturwerten anhand ihrer Verschiebungswerte nicht zugeordnet werden konnten, wurden jeweils mit Großbuchstaben von A bis Z bezeichnet. Unbekannte 2,3,5,6-Tetrafluorpyridylverbindungen wurden mit A\* bis Z\* bezeichnet. Dabei charakterisieren gleiche Buchstaben in unterschiedlichen Experimenten gleiche Substanzen (festgemacht an ihrem NMR-Datensatz). Zuordnungsvorschläge, die plausibel, aber nicht zweifelsfrei sind, wurden mit (?) ausgezeichnet.

Die Zusammensetzung von Produktgemischen wurde aus den NMR-Spektren bestimmt. Dazu wurden für jede Komponente alle Signalintegrale addiert und durch die Anzahl der NMR-aktiven Kerne dividiert. Die Mengenangaben erfolgen entweder



in Molprozent (Bestimmung des prozentualen molaren Anteils jeder Komponente bezogen auf die molare Summe aller Komponenten), in relativen molaren Mengen (Bezug aller Komponenten auf eine Komponente, die auf eins normiert wurde) oder bei zusätzlicher Verwendung definierter Mengen eines internen quantitativen Standards, wie z. B.  $C_6H_5CF_3$ , in Stoffmengen. Bei nicht identifizierten Komponenten, deren Anzahl NMR-aktiver Kerne unbekannt ist, wird die Anzahl äquivalenter Kerne auf eins gesetzt. Überlagerte Signale von untergeordneten Nebenprodukten (Verschiebungswerte und Kopplungskonstanten nicht eindeutig bestimmbar) wurden nicht angegeben. Wenn nicht ausdrücklich anders erwähnt, waren die Kation-Anion-Verhältnisse innerhalb der Fehlergrenzen stöchiometrisch korrekt.

#### 4.1.3 Raman-Spektroskopie

Raman-Messungen wurden mit dem FT-Spektrometer Bruker RFS 100/S bei einer Auflösung von  $4\text{ cm}^{-1}$  (Anregung: Nd:YAG Laser, 1064 nm Linie, optische Ausgangsleistung  $\leq 500\text{ mW}$ , Software Opus 2.2) durchgeführt. Falls nicht anders angegeben, wurden feste Proben in Glaskapillaren abgeschmolzen und bei Raumtemperatur vermessen. Im Falle von Tieftemperaturmessungen wurden feste oder flüssige Proben in FEP-Inlinern oder Glas-NMR-Röhrchen in einem Glasdewar in den Strahlengang eingebracht und durch kaltes Stickstoffgas gekühlt. Die Messtemperatur wurde nach Erreichen eines konstanten Wertes durch einen Temperaturfühler vor und nach der Messung bestimmt. Die Angabe der Peakmaxima erfolgt in Wellenzahlen  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ). Die Bandenintensitäten werden relativ zur intensivsten Bande angegeben.

#### 4.1.4 Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunkte bis ca.  $250\text{ }^\circ\text{C}$  wurden mit dem Schmelzpunktbestimmungsgerät Typ B 510 K der Fa. Büchi Laboratoriums-Technik AG gemessen. Dabei wurden die Substanzen in abgeschmolzenen Glasröhrchen oder verschlossenen FEP-Kapillaren im Silikonbad mit einer Aufheizrate von ca.  $1\text{ }^\circ\text{C}$  pro Minute erhitzt. Die Kalibrierung der Thermometer war mit Benzoesäure (m. p. =  $121\text{ }^\circ\text{C}$ ) erfolgt.

## 4.1.5 Lösemittel und Ausgangsverbindungen

### 4.1.5.1 Lösemittel

Die verwendeten Lösemittel wurden nach Standardmethoden gereinigt, getrocknet und gegebenenfalls über Molsieb (3 Å) aufbewahrt<sup>[81]</sup> (Ausnahme: Diethylether: Aufbewahrung über Natrium).

CH<sub>3</sub>CN: Kochen unter Rückfluss mit KMnO<sub>4</sub> (5 g/L CH<sub>3</sub>CN); Destillation; mehrfaches Kochen unter Rückfluss mit P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (ca. 15 g/L); Destillation mit Vigreuxkolonne; Aufbewahrung über Molsieb 3 Å.

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: Ausschütteln mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5-mal ca. 20ml/l CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (5 %) und H<sub>2</sub>O; Destillation über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>, Aufbewahrung über Molsieb 3 Å.

1,1,1,3,3-C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>F<sub>5</sub>: Destillation, Trocknung über Molsieb 3 Å

1,1,1,3,3-C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>F<sub>5</sub>: Destillation, Trocknung über Molsieb 3 Å

### 4.1.5.2 Ausgangsverbindungen

a) aus dem Laborbestand:

AsF<sub>3</sub>

(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)CO<sub>2</sub>H

Cd(OH)<sub>2</sub>

aHF

HCl<sub>aq</sub>, 10 %

IF<sub>5</sub>

Kaliumiodidlösung

KF

K[C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>BF<sub>3</sub>]

K[3-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>FBF<sub>3</sub>]

K[4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>FBF<sub>3</sub>]

K[2,6-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>BF<sub>3</sub>]

K[C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>BF<sub>3</sub>]

XeF<sub>2</sub>

Zn

b) aus kommerziellen Quellen:

Ar	Messer Griesheim, Ar 4.8: Wassergehalt $\leq 5$ Vol. ppm
B(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Merck Schuchhardt, > 99 %
BF <sub>3</sub>	Air Liquide, 99,7 %
BiCl <sub>3</sub>	Merck
BuLi	Acros Organics, 2,5 M in Hexanen
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> Br	Institute of Organic Chemistry, Novosibirsk, 99 %
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> I	Aldrich
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> N	Institute of Organic Chemistry, Novosibirsk, 99 %
C <sub>6</sub> F <sub>6</sub>	Bristol Organics Ltd.
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CF <sub>3</sub>	Fluorochem Ltd.
CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Deutero GmbH, 99,6 Atom % D
CD <sub>3</sub> CN	Deutero GmbH, 99,6 Atom % D
(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O	Fluka, $\geq 99$ %
CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	Solvay Fluor und Derivate GmbH
F <sub>2</sub>	Messer Griesheim
HF <sub>aq</sub>	Merck, 40 %
ICI	Aldrich, 98 %
KI	Merck
K[HF <sub>2</sub> ]	Riedel-de-Haën, reinst; Fluka, > 99 %
Mg	Merck, Späne, mit CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> entfettet
MgSO <sub>4</sub>	Riedel-de-Haën, z.A.
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Riedel-de-Haën, z.A.
[NMe <sub>4</sub> ]OH <sub>aq</sub>	Riedel-de-Haën, 25 %
[NBu <sub>4</sub> ]OH <sub>aq</sub>	Riedel-de-Haën, 25 %
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> SiCl	Merck
Me <sub>3</sub> SiCl	Janssen Chimica, 98 %
Me <sub>3</sub> SnCl	Fluka AG, 98 %

## 4.1.6 Synthese wichtiger Ausgangsverbindungen

### 4.1.6.1 Synthese von 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin

Die Darstellung erfolgt analog der Literaturmethode.<sup>[82]</sup>

In einem 250 ml Kolben wurden Pentafluorpyridin (10,85 g, 64 mmol) und Zinkpulver (15 g, 229 mmol) in wässriger Ammoniaklösung (75 ml, 25 %ig) suspendiert. Nach Rühren (6 h) unter Eiskühlung wurde unter Nutzung eines Wasserabscheiders destilliert. (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)H wurde so von der Wasserphase separiert und über Molsieb (3 Å) getrocknet.

Auswaage an (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)H: 7,04 g (46,6 mmol)

Ausbeute: 72,8 %

<sup>19</sup>F-NMR (282,40 MHz, Et<sub>2</sub>O, 24 °C) δ/ppm

(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)H -91,5 (m, 2F, F<sup>2,6</sup>); -140,5 (m, 2F, F<sup>3,5</sup>)

### 4.1.6.2 Darstellung von Arsenpentafluorid

Aus einer Stahlvorratsflasche wurde AsF<sub>3</sub> (23,78 g, 180 mmol) in eine Glasfalle kondensiert (HV, -196 °C) und anschließend mittels Ar-Überdrucktechnik in einen Kupferreaktor überführt. Über eine Kupferkapillare wurde unverdünntes F<sub>2</sub>-Gas eingeleitet (20 ml/h, 3 h, 150 mmol). Dabei erhitzte sich AsF<sub>3</sub> auf Rückflusstemperatur und wurde durch einen Edelstahlrückflusskühlers (0 °C) zurückgeführt. AsF<sub>5</sub> (gelbe Flüssigkeit) kondensierte neben AsF<sub>3</sub> (weißer Feststoff) in einer Quarzfalle (-78 °C) aus. Hinter der Produktfalle war eine Quarzschutzfalle (-78 °C) und ein NaF-Trockenrohr geschaltet.

Die Reinigung erfolgte durch atmosphärische Kondensation ausgehend von -50 °C in eine Quarzproduktfalle (-78 °C, 1 h). So gereinigtes AsF<sub>5</sub> wurde innerhalb von 20 min in eine evakuierte Monelvorratsflasche kondensiert (von -50 °C nach -78 °C bei ≤ 0,4 bar).

Ausbeute: 27 g (159 mmol, 88,3 %)

<sup>19</sup>F-NMR (282,40 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -60 °C) δ/ppm

AsF<sub>5</sub> -55,04 (s, 5F)

#### 4.1.6.3 Synthese von Tetramethylammoniumfluorid

Die Darstellung erfolgte ausgehend von der Literaturmethode<sup>[83]</sup>

In einem PP-Becherglas wurde eine wässrige Lösung von  $[\text{NMe}_4]\text{OH}$  (25 %, 200 ml, 0,6 mol) mit Flusssäure (48 %, 20 ml, 23,18 g, 0,6 mol) versetzt. Ein pH-Wert von 13 bis 14 wurde gemessen. Mit weiteren 3 ml Flusssäure (48 %, 2,54 g, 76 mmol) wurde ein pH-Wert von 6 bis 7 eingestellt. Die Lösung wurde in einen 600 ml Teflonrundkolben überführt und in einer Teflondestillationsapparatur bei einer Badtemperatur von 100 °C im MV eingeeengt. Nach 1 h bei einer Kopftemperatur von 43 °C wurden 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$  (pH 5) aufgefangen, nach weiteren 2,5 h weitere 50 ml. Die Lösung wurde bei 0,4 hPa weiter eingeeengt bei einer Badtemperatur von 70 °C (1 h), 90 °C (1,5 h) und 95 °C (1,5 h). Das Destillat (10 ml) wurde in einer FEP U-Falle bei -196 °C aufgefangen. Die U-Falle wurde entfernt. Es wurde weiter bei 0,4 hPa destilliert. Nach 2 h bei 100 °C, 2 h bei 105 °C sowie 2 h bei 115 °C Badtemperatur wurde weißer Feststoff (65,56 g) erhalten. Da nur 55,89 g (0,6 mol)  $[\text{NMe}_4]\text{F}$  resultieren sollten, mussten noch 9,67 g  $\text{H}_2\text{O}$  (0,54 mol) im Feststoff enthalten sein. Festes  $[\text{NMe}_4]\text{F}\cdot\text{H}_2\text{O}$  wurde in *iso*-Propanol (220 ml, getrocknet über Natrium) gelöst. In einer Teflondestillationsapparatur wurden bei einer Badtemperatur von 110 °C bis 120 °C 150 ml Lösemittel abdestilliert. Weiteres Lösemittel wurde im MV (1 h, 120 °C Badtemperatur) entfernt. Der weiße feste Rückstand wurde nachfolgend in *iso*-Propanol (50 ml) suspendiert. Da bei 120 °C Badtemperatur und Normaldruck keine Destillation beobachtet wurde, wurde das Lösemittel im MV (120 °C) entfernt. Es blieben 70,9 g Feststoff zurück. Dieser wurde im HV bei 100 °C (1h), 110 °C (2 h) und 120 °C (3 h) getrocknet. Das weiße Pulver wurde in der Glovebox gelagert und gehandhabt.

Ausbeute: 42,61 g (0,457 mmol, 76 %)

$^{19}\text{F}$ -NMR (282,40 MHz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , -40 °C)  $\delta$ /ppm

$\text{F}^-$	-97,6 (s, 1F)
$[\text{HF}_2]^-$	-149,5 (d, $^1J_{\text{FH}} = 121$ Hz, 2F))

$^1\text{H}$ -NMR (300,13 MHz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , -40 °C)  $\delta$ /ppm

$[\text{NMe}_4]^+$	3,4 (s)
--------------------	---------

Molverhältnis:  $[\text{NMe}_4]\text{F}$  96,9 %,  $[\text{NMe}_4][\text{HF}_2]$  3,1 %

#### 4.1.6.4 Darstellung von Tetrabutylammoniumfluoridhydrat

In einem 250 ml PP-Becherglas wurde zu einer wässrigen  $[\text{NBu}_4]\text{OH}$  Lösung (40 %, 150 ml, 0,227 mol) bei RT unter Rühren Flusssäure (48 %, 8,2 ml, 0,227 mol) gegeben. Nach 10 min wurde ein pH-Wert von 9 gemessen. Durch weitere Zugabe von 6 ml verdünnter Flusssäure (1 ml 48 %ige HF + 20 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) wurde der pH-Wert auf 8,5 eingestellt. Nach 30 min Rühren wurde die Lösung auf 0 °C gekühlt. Nach 1 h waren farblose Kristalle (lange Nadeln) sichtbar. Diese wurden abfiltriert. Die Mutterlauge wurde über 16 h bei RT gelagert. Aus der Mutterlauge kristallisierten am nächsten Tag nach Zugabe von Impfkristallen bei RT weitere farblose Kristalle. Diese wurden nach 1 h abfiltriert und mit 2-3 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen. Die erste und zweite Charge wurden vereinigt, gemörsert und getrocknet (40 °C, HV, 1 h). Dabei schmolzen die Kristalle. Nach 1 h hatte sich das Volumen um ca. 2/3 reduziert und die Lösung wurde bei 50 °C umgefüllt. Die Lösung wurde zum Auskristallisieren über Nacht stehen gelassen. Die erhaltenen Kristalle wurden abfiltriert, gewogen und NMR-spektroskopisch mit Trifluorethanol als quantitativem Standard untersucht.

Auswaage von  $[\text{NBu}_4]\text{F}_{\text{aq}}$ : 28,628 g

Konzentration  $[\text{NBu}_4]\text{F}$ : 0,41 mol/l

$^{19}\text{F}$ -NMR (282,40 MHz,  $\text{H}_2\text{O}$ , 24 °C)  $\delta/\text{ppm}$

$\text{F}^-$  -120,6 (s)

$^1\text{H}$ -NMR (300,13 MHz,  $\text{H}_2\text{O}$ , 24 °C)  $\delta/\text{ppm}$

$[\text{NBu}_4]^+$  2,4 (m, 2H,  $\text{H}^1$ ); 0,8 (m, 2H,  $\text{H}^2$ ); 0,5 (m, 2H,  $\text{H}^3$ ); 0,1 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$ , 3H,  $\text{H}^4$ )

#### 4.1.6.5 Darstellung von Tetrabutylammoniumorganyltrifluoroboraten

Das entsprechende Kaliumsalz  $K[RBF_3]$  wurde vollständig in einem Gemisch aus Wasser und Methanol (2:1) gelöst und mit der äquivalenten Menge einer  $[NBu_4]F$ -Lösung (0,41 M in  $H_2O$ ) versetzt (Tab. 9). Nach 15 min Rühren bei RT wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert und mit 1-3 ml  $H_2O$  gewaschen. Die Mutterlauge wurde eingeeengt (MV, 50 - 100 °C), der resultierende Feststoff abfiltriert und mit  $H_2O$  gewaschen. Anschließend wurde der erhaltene Feststoff im HV getrocknet (40 - 50 °C, 1 - 2 h).

Tab. 9: Eingesetzte Kaliumorganyltrifluoroborate

Eintrag	Kaliumsalz	$K[RBF_3]$ [mmol]	$H_2O/CH_3OH$ [ml]	Ausbeute [%]
1	$K[(4-C_5F_4N)BF_3]$	7,2	140	97
2	$K[C_6H_5BF_3]$	27,2	260	56
3	$K[3-C_6H_4FBF_3]$	11,8	130	51
4	$K[2,6-C_6H_3F_2BF_3]$	7,7	180	66
5	$K[CH_3BF_3]$	2,3	23	86
6	$K[4-C_6FH_4BF_3]$	2,5	15	51
7	$K[C_6F_{13}C_2H_4BF_3]$	0,9	28	5

NMR-Daten:

##### 1. Tetrabutylammoniumtetrafluorpyridyltrifluoroborat

$^{19}F$ -NMR (282,40 MHz,  $CH_2Cl_2$ , 24 °C)  $\delta/ppm$

$[(4-C_5F_4N)BF_3]^-$        $-98,3$  (m, 2F,  $F^{2,6}$ );  $-136,8$  (q(1:1:1:1)t,  $^1J_{FB} = 42$  Hz,  $^4J_{FF} = 11$  Hz, 3F, BF);  $-138,3$  (m, 2F,  $F^{3,5}$ )

$^{11}B$ -NMR (96,29 Hz,  $CH_2Cl_2$ , 24 °C)  $\delta/ppm$

$[(4-C_5F_4N)BF_3]^-$        $0,4$  (q,  $^1J_{BF} = 42$  Hz)

$^1\text{H-NMR}$  (300,13 MHz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 24 °C)  $\delta/\text{ppm}$

**$[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]^+$**  3,1 (m, 2H,  $\text{H}^1$ ); 1,6 (m, 2H,  $\text{H}^2$ ); 1,4 (m, 2H,  $\text{H}^3$ ); 1,0 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$ , 3H,  $\text{H}^4$ )

2. Tetrabutylammoniumphenyltrifluoroborat

$^{19}\text{F-NMR}$  (282,40 MHz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 24 °C)  $\delta/\text{ppm}$

**$[\text{C}_6\text{H}_5\text{BF}_3]^-$**  -141,2 (q(1:1:1:1),  $^1J_{\text{FB}} = 54 \text{ Hz}$ )

$^{11}\text{B-NMR}$  (96,29 Hz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 24 °C)  $\delta/\text{ppm}$

**$[\text{C}_6\text{H}_5\text{BF}_3]^-$**  0,4 (q,  $^1J_{\text{BF}} = 54 \text{ Hz}$ )

$^1\text{H-NMR}$  (300,13 MHz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 24 °C)  $\delta/\text{ppm}$

**$[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]^+$**  3,0 (m, 2H,  $\text{H}^1$ ); 1,6 (m, 2H,  $\text{H}^2$ ); 1,3 (m, 2H,  $\text{H}^3$ ); 0,9 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$ , 3H,  $\text{H}^4$ )

**$[\text{C}_6\text{H}_5\text{BF}_3]^-$**  7,1 – 7,2 (ü, m, 4H,  $\text{H}^{2,3,5,6}$ ), 6,8 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 9 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{H}^4$ )

3. Tetrabutylammonium-3-fluorphenyltrifluoroborat

$^{19}\text{F-NMR}$  (282,40 MHz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 24 °C)  $\delta/\text{ppm}$

**$[\text{3-C}_6\text{H}_4\text{FBF}_3]^-$**  -117,4 (m, 1F,  $\text{F}^3$ ); -141,8 (q(1:1:1:1),  $^1J_{\text{FB}} = 52 \text{ Hz}$ )

$^{11}\text{B-NMR}$  (96,29 Hz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 24 °C)  $\delta/\text{ppm}$

**$[\text{3-C}_6\text{H}_4\text{FBF}_3]^-$**  2,0 (q,  $^1J_{\text{BF}} = 53 \text{ Hz}$ )

4. Tetrabutylammonium-2,6-difluorphenyltrifluoroborat

$^{19}\text{F-NMR}$  (282,40 MHz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 24 °C)  $\delta/\text{ppm}$

**$[\text{2,6-C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{BF}_3]^-$**  -104,8 (m, 2F,  $\text{F}^{2,6}$ ); -134,5 (q(1:1:1:1),  $^1J_{\text{FB}} = 47 \text{ Hz}$ , 3F, BF)

$^{11}\text{B-NMR}$  (96,29 Hz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 24 °C)  $\delta/\text{ppm}$

**$[\text{2,6-C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{BF}_3]^-$**  1,3 (q(1:1:1:1),  $^1J_{\text{BF}} = 47 \text{ Hz}$ )

5. Tetrabutylammoniummethyltrifluoroborat

$^{19}\text{F-NMR}$  (282,40 MHz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 24 °C)  $\delta/\text{ppm}$

**$[\text{CH}_3\text{BF}_3]^-$**  -133,5 (q(1:1:1:1)q,  $^1J_{\text{FB}} = 61 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{FH}} = 7 \text{ Hz}$ , 3F)



**[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>** -150,9 (s, 4F)

Molprozent: **[CH<sub>3</sub>BF<sub>3</sub>]<sup>-</sup>** 96,6 %; **[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>** 3,3%

<sup>11</sup>B-NMR (96,29 Hz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 24 °C) δ/ppm

**[CH<sub>3</sub>BF<sub>3</sub>]<sup>-</sup>** 4,8 (q, <sup>1</sup>J<sub>BF</sub> = 61 Hz, 1B)

**[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>** -1,3 (br, 1B)

Molprozent: **[CH<sub>3</sub>BF<sub>3</sub>]<sup>-</sup>** 98,5 %; **[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>** 1,5%

<sup>1</sup>H-NMR (300,13 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 24 °C) δ/ppm

**[N(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>** 3,1 (m, 2H, H<sup>1</sup>); 1,6 (m, 2H, H<sup>2</sup>); 1,4 (m, 2H, H<sup>3</sup>); 1,0 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7 Hz, 3H, H<sup>4</sup>)

**[CH<sub>3</sub>BF<sub>3</sub>]<sup>-</sup>** 3,1 (m, 3H, CH<sub>3</sub>)

#### 6. Tetrabutylammonium-4-fluorphenyltrifluoroborat

<sup>19</sup>F-NMR (282,40 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 24 °C) δ/ppm

**[4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>FBF<sub>3</sub>]<sup>-</sup>** -119,6 (s, 1F, F<sup>4</sup>); -141,8 (m, 3F, BF)

<sup>11</sup>B-NMR (96,29 Hz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 24 °C) δ/ppm

**[4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>FBF<sub>3</sub>]<sup>-</sup>** 2,6 (q, <sup>1</sup>J<sub>BF</sub> = 53 Hz)

<sup>1</sup>H-NMR (300,13 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 24 °C) δ/ppm

**[N(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>** 3,0 (m, 2H, H<sup>1</sup>); 1,5 (m, 2H, H<sup>2</sup>); 1,4 (m, 2H, H<sup>3</sup>); 1,0 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7 Hz, 3H, H<sup>4</sup>)

**[4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>FBF<sub>3</sub>]<sup>-</sup>** 7,4 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9 Hz, 2H, H<sup>3,5</sup>); 6,9 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7 Hz, 2H, H<sup>2,6</sup>)

#### 7. Tetrabutylammonium-1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltrifluoroborat

<sup>19</sup>F-NMR (282,40 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 24 °C) δ/ppm

**[C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>BF<sub>3</sub>]<sup>-</sup>** -81,4 (tt, <sup>4</sup>J<sub>FF</sub> = 10 Hz, <sup>5</sup>J<sub>FF</sub> = 3 Hz, 3F, CF<sub>3</sub>); -115,9 (m, 2F, F<sup>3</sup>); -122,4 (m, 2F, F<sup>5</sup>); -123,4 (m, 2F, F<sup>6</sup>); -123,9 (m, 2F, F<sup>4</sup>); -126,6 (m, 2F, F<sup>7</sup>); -142,2 (m, 3F, BF)

<sup>11</sup>B-NMR (96,29 Hz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 24 °C) δ/ppm

**[C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>BF<sub>3</sub>]<sup>-</sup>** 3,8 (br, τ<sub>1/2</sub> = 173 Hz)

$^1\text{H-NMR}$  (300,13 MHz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 24 °C)  $\delta/\text{ppm}$

**$[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]^+$**  3,1 (m, 2H,  $\text{H}^1$ ); 1,6 (m, 2H,  $\text{H}^2$ ); 1,4 (m, 2H,  $\text{H}^3$ ); 1,0 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$ , 3H,  $\text{H}^4$ )

**$[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{BF}_3]^-$**  2,0 (m, 2H,  $\text{H}^1$ ); 0,3 (m, 2H,  $\text{H}^2$ )

#### 4.1.6.6 Synthese von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$

Die Darstellung erfolgt analog der Literaturmethode.<sup>[84]</sup>

Zu einer Lösung von  $\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2$  (740 mg, 3,43 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (26 ml) wurde bei  $-78 \text{ °C}$  festes  $\text{XeF}_2$  (0,629 g, 3,77 mmol) gegeben. Bei  $-50 \text{ °C}$  bildete sich innerhalb von 90 min ein gelber Feststoff. Nach Zentrifugieren ( $-78 \text{ °C}$ ) wurde die Mutterlauge abgetrennt und der Feststoff mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4 ml,  $-78 \text{ °C}$ ) gewaschen. Der Feststoff wurde getrocknet (HV,  $-45 \text{ °C}$  bis RT, 2 h; RT, 7 h). Er stellte sich farblich uneinheitlich dar: weiß (Gefäßboden) und gelblich (Gefäßwandung). Dieses Gemisch wurde in Pentan (3 ml,  $-78 \text{ °C}$ ) suspendiert. Pentan wurde abdestilliert und der Rückstand getrocknet (HV,  $-78 \text{ °C}$  bis RT, 2,5 h). Der einheitlich weiße Feststoff wurde in der Trockenbox gelagert und gehandhabt.

Ausbeute: 850 mg (2,21 mmol, 64,3 %)

$^{19}\text{F-NMR}$  (282,40 MHz, 24 °C,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )  $\delta/\text{ppm}$

**$[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$**   $-125,0$  (m, 2F,  $\text{F}^{2,6}$ );  $-142,2$  (tt,  $^3J_{\text{FF}} = 20 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{FF}} = 5 \text{ Hz}$ , 1F,  $\text{F}^4$ );  $-148,3$  (s, 4F, BF);  $-155,0$  (m, 2F,  $\text{F}^{3,5}$ )

$^{129}\text{Xe-NMR}$  (83,47 MHz, 24 °C,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )  $\delta/\text{ppm}$

**$[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$**   $-3805,3$  (t,  $^3J_{\text{XeF}} = 67 \text{ Hz}$ )

#### 4.1.6.7 Synthese von $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$

Die Darstellung erfolgt analog der Literaturmethode.<sup>[49]</sup>

In einer 8 mm FEP-Falle mit Rührkern wurde  $[\text{NMe}_4]\text{F}$  (50 mg, 0,536 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 ml,  $-78 \text{ °C}$ ) gelöst. Festes  $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$  (202 mg, 0,524 mmol) wurde zugegeben und die entstehende Suspension 2 d bei  $-78 \text{ °C}$  gerührt. Nach dem Trocknen (HV, 45 min, von  $-57 \text{ °C}$  auf  $-40 \text{ °C}$  erwärmt) wurde der weiße Feststoff 4-mal mit je 1,5

ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan-Gemisch (4:1) bei -78 °C extrahiert. Die 3. Extraktionslösung wurde bei -80 °C NMR-spektroskopisch untersucht. Das Lösemittel wurde entfernt (HV, 2 h, von -70 °C auf -40 °C erwärmt) und der Rückstand mit Pentan (3-mal 1 ml, -78 °C) gewaschen. Der Feststoff wurde getrocknet (HV, 1 h, -50 °C).

Ausbeute: 125 mg (0,39 mmol, 70,5 %)

<sup>19</sup>F-NMR (282,40 MHz, -80 °C, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan) δ/ppm

**C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>XeF**            -128,3 (m, 2F, F<sup>2,6</sup>); -145,3 (t, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 21 Hz, 1F, F<sup>4</sup>); -155,7 (m, 2F, F<sup>3,5</sup>)

**C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>H**                -139,7 (m, 2F, F<sup>2,6</sup>); -154,9 (t, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 21 Hz, 1F, F<sup>4</sup>); -163,1 (m, 2F, F<sup>3,5</sup>)

Molverhältnis:

C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>XeF 69,2 %, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>H 30,8 %

## 4.2 Darstellung von nukleophilen 2,3,5,6-Tetrafluorpyridyl-überträgerreagenzien

### 4.2.1 Darstellung von 2,3,5,6-Tetrafluorpyridyllithium

Zu der farblosen Lösung von 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin (6,565 g, 43,46 mmol,  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) in Diethylether (60 ml) wurde unter Rühren innerhalb von 30 min eine leicht gelbe *n*-BuLi-Lösung (2,5 M, 50,0 mmol in 20 ml Hexan) in 20 ml Ether zugegeben. Es entstand eine lachsfarbene Lösung. Nach 1,5 h Rühren bei  $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde eine NMR-Probe entnommen, die bis zur Messung bei  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert wurde.

$^{19}\text{F}$ -NMR (282,40 MHz,  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ )  $\delta/\text{ppm}$

**Li(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)**  $-100,4$  (m, 2F, F<sup>2,6</sup>);  $-113,6$  (m, 2F, F<sup>3,5</sup>)

### 4.2.2 Synthese von (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)SnMe<sub>3</sub>

Eine farblose Lösung von Li(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N) (13,9 mmol) in Diethylether (40 ml) und Hexan (6 ml) wurde bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit festem Me<sub>3</sub>SnCl (2,97 g, 14,89 mmol) versetzt. Nach 1 h bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde auf RT erwärmt und die weiße Suspension 2 h gerührt. Die Mutterlauge wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Nach 12 h RT wurde mit einer gesättigten NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (in 50 ml H<sub>2</sub>O) hydrolysiert. Die Wasserphase wurde abgetrennt und 3-mal mit insgesamt 50 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherphasen wurden mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und eingeeengt (HV, RT, 1 h). Anschließend wurde durch fraktionierte Vakuumdestillation 3,01 g (9,57 mmol) reines (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)SnMe<sub>3</sub> (farblose Flüssigkeit) erhalten.

Ausbeute: 3,01 g (9,57 mmol, 69 %)

$^{19}\text{F}$ -NMR (282,40 MHz, unverdünnt,  $24\text{ }^{\circ}\text{C}$ )  $\delta/\text{ppm}$

**(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)SnMe<sub>3</sub>**  $-93,7$  (m, 2F, F<sup>2,6</sup>);  $-125,9$  (m, 2F, F<sup>3,5</sup>)

$^1\text{H}$ -NMR (300,13 MHz, unverdünnt,  $24\text{ }^{\circ}\text{C}$ )  $\delta/\text{ppm}$

**(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)SnMe<sub>3</sub>** 0,01 (s,  $^1J_{\text{HC}} = 131\text{ Hz}$ ,  $^2J(^1\text{H}^{129}\text{Sn}) = 59\text{ Hz}$ )

### 4.2.3 Darstellung von (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)B(OH)<sub>2</sub>

Zu einer farblosen Lösung von (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)H (9,31 g, 31,63 mmol) in Diethylether (100 ml) wurde unter Rühren innerhalb von 50 Minuten eine leicht gelbe n-BuLi-Lösung (2,7 M in Heptan, 16,81 g, 63,94 mmol) in Diethylether (35 ml) zugegeben. Die hellgelbe Lösung wurde 2 Stunden bei -74 °C gerührt. Die (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)Li-Lösung (-74 °C) wurde innerhalb von 60 Minuten zu einer kalten (-78 °C) Lösung von B(OMe)<sub>3</sub> (9,06 g, 87,19 mmol) in Diethylether (20 ml) gegeben. Die Temperatur wurde stets unter -70 °C gehalten. Sofort bildete sich eine hellgelbe Suspension. Es wurde 2 Stunden gerührt, danach wurde die Suspension innerhalb von 2 Minuten in eine gerührte kalte Lösung (-40 °C) aus wässriger HCl (50 ml, 10 %) und Methanol (50 ml) überführt. Hierbei bildete sich eine bräunliche Etherphase (I) über einer farblosen wässrigen Phase. Letztere wurde viermal mit Diethylether (je 25 ml) extrahiert (Etherphase II).

Ein großer Teil der Etherphasen I und II wurde bei 30 °C am Rotationsverdampfer im Mittelvakuum eingengt, der Rest im Feinvakuum bei RT (langsam von -60 °C auf RT erwärmt) eingengt. Beide Fraktionen wurden aus heißem Toluol (10 ml) umkristallisiert. Es bildeten sich feine, weiße Nadeln.

Ausbeute:

Aus (I): 1,56 g (Reinheit 89 mol-%, 1,50 g (7,7 mmol) (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)B(OH)<sub>2</sub>)

Aus (II): 2,03 g (rein, 10,4 mmol)

Insgesamt: 3,59 g, 18,1 mmol (57 %)

Aus (I):

<sup>19</sup>F-NMR (282,40 MHz, Et<sub>2</sub>O, RT) δ/ppm

(C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)B(OH)<sub>2</sub>      -94,1 (m, 2F, F<sup>2,6</sup>); -135,4 (m, 2F, F<sup>3,5</sup>)

<sup>11</sup>B-NMR (96,29 MHz, Et<sub>2</sub>O, RT) δ/ppm

B(OH)<sub>3</sub>                      19,2 (s, 1B)

(C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)B(OH)<sub>2</sub>            26,1 (s, 1B)

Molprozent:                (C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)B(OH)<sub>2</sub> 89 %, B(OH)<sub>3</sub> 11 %

Aus (II):

$^{19}\text{F}$ -NMR (282,40 MHz,  $\text{Et}_2\text{O}$ , RT)  $\delta/\text{ppm}$

**(C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)B(OH)<sub>2</sub>**      -94,1 (m, 2F, F<sup>2,6</sup>); -135,4 (m, 2F, F<sup>3,5</sup>)

$^{11}\text{B}$ -NMR (96,29 MHz,  $\text{Et}_2\text{O}$ , RT)  $\delta/\text{ppm}$

**(C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)B(OH)<sub>2</sub>**      26,1 (s, 1B)

Elementaranalyse

berechnet:    C 30,82; H 1,03; N 7,18

gefunden:    C 30,95; H 1,04; N 7,18

Schmelzpunkt (Kapillare):      120 °C

Schmelzpunkt (DSC):            117,8 °C (Onset, endotherm)

Weitere Phasenübergänge (DSC): 138,4 °C (Onset, endotherm)

151,6 °C (Onset, endotherm)

171,5 °C (Maximum, exotherm)

Lösungseigenschaften von (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)B(OH)<sub>2</sub>

Die 2,3,5,6-Tetrafluorpyridylboronsäure ist sehr gut in Acetonitril und gut in Diethylether und heißem Toluol löslich. Schlechter löslich ist sie hingegen in Dichlormethan, hier wurde mit Hilfe von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CF<sub>3</sub> als quantitativem NMR-Standard die Löslichkeit zu 8,65 g/L bestimmt.

#### 4.2.4 Darstellung von Tris(2,3,5,6-tetrafluorpyridyl)boroxin

##### 4.2.4.1 Mit Sicapent als Entwässerungsmittel

(1) In einer 23 mm FEP-Falle wurde (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)B(OH)<sub>2</sub> (0,175 g, 0,898 mmol) eingewogen. Diese wurde in eine 29 mm Glasfalle mit Sicapent gestellt und i GV erhitzt (8,5 h bei 75 °C, 6,5 h bei 60 °C, 1,5 h bei 75 °C). Der weiße Feststoff wurde in CH<sub>3</sub>CN gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{11}\text{B}$ -NMR (96,29 MHz, CH<sub>3</sub>CN, RT)  $\delta/\text{ppm}$

**[(C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BO]<sub>3</sub>**            17,57 (s, br, 3B)

**(C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)B(OH)<sub>2</sub>**        26,15 (s, br, 1B)

Molverhältnis:  $[(C_5F_4N)BO]_3$  67 %,  $(C_5F_4N)B(OH)_2$  33 %

$^{19}F$ -NMR (282,40 MHz,  $CH_3CN$ , RT)  $\delta/ppm$

**A\***  $-93,34$  (m, 2F,  $F^{2,6}$ );  $-134,49$  (m, 2F,  $F^{3,5}$ )  
**(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)B(OH)<sub>2</sub>**  $-93,55$  (s, 2F,  $F^{2,6}$ );  $-134,49$  (s, 2F,  $F^{3,5}$ )  
**[(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BO]<sub>3</sub>**  $-93,85$  (s, 6F,  $F^{2,6}$ );  $-134,89$  (s, 6F,  $F^{3,5}$ )  
**B\***  $-94,83$  (m, 2F,  $F^{2,6}$ );  $-136,85$  (m, 2F,  $F^{3,5}$ )

Molverhältnis:  $[(4-C_5F_4N)BO]_3$  56 %,  $(4-C_5F_4N)B(OH)_2$  31 %, A\* 8 %, B\* 4 %

(2) In einer 23 mm FEP-Falle wurde  $(4-C_5F_4N)B(OH)_2$  (0,202 g, 1,04 mmol) in Toluol (12 ml) gelöst. Diese wurde in eine 29 mm Glasfalle mit Sicapent gestellt und unter GV erhitzt (7 h bei 76 °C, 3 h bei 92 °C). Lösemittelreste wurden im MV (3 h bei 70 °C) entfernt. Der weiße Feststoff wurde in  $CH_3CN$  gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{11}B$ -NMR (96,29 MHz,  $CH_3CN$ , RT)  $\delta/ppm$

**[(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BO]<sub>3</sub>** 17,5 (s, br, 3B)

$^{19}F$ -NMR (282,40 MHz,  $CH_3CN$ , RT)  $\delta/ppm$

**[(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BO]<sub>3</sub>**  $-93,8$  (s, 6F,  $F^{2,6}$ );  $-134,8$  (s, 6F,  $F^{3,5}$ )

Es sind ferner mehrere überlagernde Peaks in den Bereichen  $-93,2$  bis  $-95,1$  und  $-133,2$  bis  $-137,8$  vorhanden, Integralverhältnis  $[(4-C_5F_4N)BO]_3$  :  $\Sigma_{unbek. (4-C_5F_4N)}$ -Verbindungen = 100 : 41

#### 4.2.4.2 Mit Trifluoressigsäureanhydrid als Entwässerungsmittel

Zu  $(4-C_5F_4N)B(OH)_2$  (0,2 g, 1,026 mmol) wurde bei  $-78$  °C frisch destilliertes Trifluoressigsäureanhydrid (5 ml, 35,9 mmol) gegeben. Nach 2 h Rühren bei  $-78$  °C wurde langsam auf RT erwärmt und die Suspension für weitere 2 Stunden gerührt.

Danach wurde das Lösungsmittel im Mittelvakuum abgezogen und der Feststoff sublimiert (DV; 113 °C).

Rückstand:

$^{19}\text{F}$ -NMR (282,40 MHz,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , RT)  $\delta/\text{ppm}$

**[(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BO]<sub>3</sub>**      -93,8 (m, 6F, F<sup>2,6</sup>); 134,8 (m, 6F, F<sup>3,5</sup>)

$^{11}\text{B}$ -NMR (96,29 MHz,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , RT)  $\delta/\text{ppm}$

**[(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BO]<sub>3</sub>**      17,5 (s, br)

Sublimat:

$^{19}\text{F}$ -NMR (282,40 MHz,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , RT)  $\delta/\text{ppm}$

**[(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BO]<sub>3</sub>**      -93,8 (m, 6F, F<sup>2,6</sup>); -134,97 (m, 6F, F<sup>3,5</sup>)

**(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)B(OH)<sub>2</sub>**      -93,6 (m, 2F, F<sup>2,6</sup>); -134,5 (m, 2F, F<sup>3,5</sup>)

Molverhältnis:      [(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BO]<sub>3</sub> 52 %, (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)B(OH)<sub>2</sub> 48 %

$^{11}\text{B}$ -NMR (96,29 MHz,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , RT)  $\delta/\text{ppm}$

**[(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BO]<sub>3</sub>**      17,5 (s, br, 3B)

**(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)B(OH)<sub>2</sub>**      26,1 (s, br, 1B)

Molverhältnis:      [(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BO]<sub>3</sub> 42 %, (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)B(OH)<sub>2</sub> 58 %

#### 4.2.5 Darstellung von 2,3,5,6-Tetrafluorpyridyldifluorboran

Zu der Suspension von  $\text{K}[(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_3]$  (1,009 g, 3,89 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 ml, -78 °C) wurde gelbliches  $\text{AsF}_5$  (800 mg, 4,71 mmol) kondensiert. Es wurde 2 h bei -78 °C gerührt. Nachfolgend wurde zweimal im statischen Vakuum (-78 °C) sowie einmal im dynamischen Vakuum (-78 °C, 10 min) entgast.

Der Ansatz wurde auf RT erwärmt und die Mutterlauge nach Zugabe von weiterem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 ml) in eine weitere 23 mm FEP-Falle (-78 °C) überführt. Ausfallender weißer Feststoff wurde nach Sedimentation von der Mutterlauge getrennt, diese wurde wieder in die Ausgangsfalle zurückgegeben. Diese Extraktion wurde sechsmal



durchgeführt. Der Feststoff wurde getrocknet (HV, 30 min bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 2 min bei RT). Es wurden 0,455 g (2,29 mmol, 77 %) Boran extrahiert. Der Rückstand wurde weitere sechsmal extrahiert und der extrahierte Feststoff getrocknet (HV, 30 min,  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 2 min bei RT).

Gesamtausbeute: 0,643 g (3,23 mmol, 83 %)

$^{19}\text{F}$ -NMR (282,40 MHz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $24\text{ }^{\circ}\text{C}$ )  $\delta/\text{ppm}$

**(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>2</sub>**                     $-69,7$  (s, 2F, BF);  $-89,9$  (m, 2F, F<sup>2,6</sup>);  $-130,6$  (m, 2F, F<sup>3,5</sup>)

$^{11}\text{B}$ -NMR (96,29 MHz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $24\text{ }^{\circ}\text{C}$ )  $\delta/\text{ppm}$

**(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>2</sub>**                     $21,7$  (s)

#### 4.2.6 Adduktbildung von 2,3,5,6-Tetrafluorpyridyldifluorboran mit Dioxan

Unter Rühren wurden bei RT vier Lösungen von 2,3,5,6-Tetrafluorpyridyldifluorboran in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1 bis 2 ml,  $c = 0,048\text{ mmol/ml}$ ) mit unterschiedlichen Mengen Dioxan versetzt (Tab. 10). Von den farblosen Lösungen wurde nach 5-10 min eine NMR-Probe genommen. Eine Dioxan-Vergleichsprobe (1 Tropfen in  $500\text{ }\mu\text{l CH}_2\text{Cl}_2$ ) wurde  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch vermessen.

Dioxan:

$^1\text{H}$ -NMR (300,13 MHz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $24\text{ }^{\circ}\text{C}$ )  $\delta/\text{ppm}$

**C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>**                                 $3,6$  (s, 8H, CH<sub>2</sub>)

Tab. 10: Adduktbildung von 2,3,5,6-Tetrafluorpyrid-4-ylidifluorboran mit Dioxan

Eintrag	(4-C <sub>5</sub> F <sub>4</sub> N)BF <sub>2</sub>	Dioxan	Verhältnis
	[mmol]	[mmol]	(4-C <sub>5</sub> F <sub>4</sub> N)BF <sub>2</sub> / Dioxan
1	0,191	0,42	0,45 : 1
2	0,048	0,06	0,8 : 1
3	0,191	0,15	1,25 : 1
4	0,048	0,022	2,2 : 1

Tab. 11: NMR-Spektroskopische Daten von 2,3,5,6-Tetrafluorpyrid-4-ylidifluorboran und dessen Addukte mit Dioxan

Eintrag	<sup>19</sup> F-NMR δ/ppm			<sup>11</sup> B-NMR δ/ppm	<sup>1</sup> H-NMR δ/ppm
	(4-C <sub>5</sub> F <sub>4</sub> N)BF <sub>2</sub>				
	BF	F <sup>2,6</sup>	F <sup>3,5</sup>	(4-C <sub>5</sub> F <sub>4</sub> N)BF <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
1	-142,7	-94,3	-137,1	3,5	3,7
2	-142,5	-94,3	-137,2	n. b.	3,8
3	-142,6	-94,3	-137,2	3,5	3,9
4	-138,8	-94,4	-137,3	4,3	4,1
ohne Dioxan	-69,7	-89,9	-130,6	21,7	-

### 4.2.7 Adduktbildung von Fluorarylboranen mit 2-Fluorpyridin

Die CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung von RBF<sub>2</sub> (Tab. 12) wurde unter Rühren mit der äquivalenten Menge an 2-Fluorpyridin versetzt. Nach 5 bis 10 min. wurde jede Lösung NMR-spektroskopisch untersucht.

Tab. 12: Versuchsparameter der Umsetzung von Fluorarylboranen, RBF<sub>2</sub>, mit 2-Fluorpyridin

Eintrag	Boran		2-C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> FN		CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ml	T °C
	RBF <sub>2</sub>	mmol	μl	mmol		
1	(4-C <sub>5</sub> F <sub>4</sub> N)BF <sub>2</sub>	0,12	10,5	0,12	4,0	-78
2	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> BF <sub>2</sub>	0,93	79	0,92	12,1	-78
3	(2,6-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> F <sub>2</sub> )BF <sub>2</sub>	0,58	50	0,58	4,9	RT
4	(3-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F)BF <sub>2</sub>	0,58	50	0,58	3,7	RT
5	(4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F)BF <sub>2</sub>	0,23	20	0,23	2	RT

Eintrag 1: 2,3,5,6-Tetrafluorpyridyldifluorboran + 2-Fluorpyridin

<sup>19</sup>F-NMR (282,40 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 24 °C) δ/ppm

**C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>NBF<sub>2</sub>·2-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>FN** -75,0 (s, 1F, F<sup>2</sup>, 2-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>FN); -95,3 (br, 2F, F<sup>2,6</sup>); -138,9 (s, 2F, F<sup>3,5</sup>); -146,8 (br, 2F, BF)

<sup>11</sup>B-NMR (96,29 Hz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 24 °C) δ/ppm

**C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>NBF<sub>2</sub>·2-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>FN** 2,3 (br, τ<sub>1/2</sub> = 122 Hz)

<sup>1</sup>H-NMR (300,13 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 24 °C) δ/ppm

**C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>NBF<sub>2</sub>·2-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>FN** 8,7 (br, 1H, H<sup>6</sup>); 8,4 ("d", <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6 Hz, 1H, H<sup>3</sup>); 7,7 ("t", <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7 Hz, 1H, H<sup>5</sup>); 7,4 (br, 1H, H<sup>4</sup>)

Eintrag 2: Pentafluorphenyldifluorboran + 2-Fluorpyridin

<sup>19</sup>F-NMR (282,40 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 24 °C) δ/ppm

**C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>BF<sub>2</sub>·2-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>FN** -69,7 (br, 1F, F<sup>2</sup>, 2-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>FN); -136,9 (s, 2F, F<sup>2,6</sup>); -144,9 (br, 2F, BF); -156,9 (br, 1F, F<sup>4</sup>); -164,6 (s, 2F, F<sup>3,5</sup>)

**C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>H**                      -139,4 (m, 2F, F<sup>2,6</sup>); -154,7 (m, 1F, F<sup>4</sup>); -162,9 (m, 2F, F<sup>3,5</sup>)

Molprozent: C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>BF<sub>2</sub> 58 %; 2-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>FN 38 %; C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>H 3%

<sup>11</sup>B-NMR (96,29 Hz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 24 °C) δ/ppm

**C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>BF<sub>2</sub>·2-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>FN**    2,9 (br)

<sup>1</sup>H-NMR (300,13 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 24 °C) δ/ppm

**C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>BF<sub>2</sub>·2-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>FN**    8,4 (br, 1H, H<sup>6</sup>); 8,0 (br, 1H, H<sup>3</sup>); 7,4 (br, 1H, H<sup>5</sup>); 7,1  
(br, 1H, H<sup>4</sup>)

Eintrag 3: 2,6-Difluorphenyldifluorboran + 2-Fluorpyridin

<sup>19</sup>F-NMR (282,40 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 24 °C) δ/ppm

**(2,6-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>)BF<sub>2</sub>·2-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>FN** -75,2 (s, 1F, F<sup>2</sup>, 2-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>FN), -106,5 (m, 2F, F<sup>2,6</sup>);  
-142,9 (br, 2F, BF)

**BF<sub>3</sub>·2-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>FN**                -75,5 (s, 1F, F<sup>2</sup>), -147,6 (s, 3F, BF)

Molprozent: (2,6-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>)BF<sub>2</sub>·2-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>FN 81 %; BF<sub>3</sub>·2-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>FN 19 %

<sup>11</sup>B-NMR (96,29 Hz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 24 °C) δ/ppm

**(2,6-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>)BF<sub>2</sub>·2-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>FN** 4,1 (br, 1B)

**BF<sub>3</sub>·2-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>FN**                -0,5 (br, 1B)

Molprozent: (2,6-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>)BF<sub>2</sub>·2-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>FN 81 %; BF<sub>3</sub>·2-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>FN 19%

<sup>1</sup>H-NMR (300,13 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 24 °C) δ/ppm

**2-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>FN**                      8,7 (br, 1H, H<sup>6</sup>); 8,3 (br, 1H, H<sup>3</sup>); 7,6 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7 Hz, 1H, H<sup>5</sup>);  
6,7 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8 Hz, 1H, H<sup>4</sup>)

**2,6-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>BF<sub>2</sub>**                6,9 (m, 2H, H<sup>3,5</sup>); 6,7 (m, ü, 1H, H<sup>4</sup>)

Eintrag 4: 3-Fluorphenyldifluorboran + 2-Fluorpyridin

<sup>19</sup>F-NMR (282,40 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 24 °C) δ/ppm

**3-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>FBF<sub>2</sub>·2-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>FN**    -72,7 (s, 1F, F<sup>2</sup>, 2-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>FN); -115,8 (m, 1F, F<sup>3</sup>);  
-149,8 (br, 2F, BF)



#### 4.2.8 Darstellung von Tris(2,3,5,6-tetrafluorpyridyl)bismutan

Zu einer weißen Suspension von Bismuttrichlorid (1,06 g, 3,36 mmol) in Diethylether (20 ml) wurde bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  eine Lösung von Li(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N) (10,14 mmol) in Hexan (4,3 ml) und Diethylether (40 ml) gegeben. Die Suspension wurde bei 1 h  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt und innerhalb von 3 h auf RT erwärmt. Nach Auftrennung der Suspension wurde der weiße Feststoff mit Diethylether (2-mal 30 ml) gewaschen. Die vereinigten Etherphasen wurden zu einem gelben Pulver eingeeengt (HV, 1h, RT).

Ausbeute: 4,61 g (7,0 mmol, 69 %)

<sup>19</sup>F-NMR (282,40 MHz, 24 °C, Et<sub>2</sub>O) δ/ppm

**Bi(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)<sub>3</sub>**                      -90,8 (m, 2F, F<sup>2,6</sup>); -121,3 (m, 2F, F<sup>3,5</sup>)

#### 4.2.9 Pyrolyse von ((4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cd zu (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>Cd

Die Darstellung erfolgte in Analogie zu der Literaturmethode für (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cd.<sup>[85]</sup>

In einer Glas-Sublimationsapparatur wurde ((4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cd (1,034 g, 2,1 mmol) pyrolysiert (HV, 5 h, 250 °C). Es bildeten sich weiße Nadeln am Kühlfinger, grauer Feststoff blieb zurück. Die Nadeln hafteten schlecht am Kühlfinger, deswegen konnten nur 100 mg (0,24 mmol) in der Trockenbox isoliert werden. Ein Teil des Gemisches aus grauen Feststoff und weißen Nadeln wurde mit CH<sub>3</sub>CN versetzt, hierbei lösten sich nur die Nadeln und es bildete sich eine schwarze Suspension. Diese wurde NMR-spektroskopisch untersucht. In CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> lösten sich die Nadeln des Gemisches nicht. <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopisch wurde kein Signal erhalten.

Die Durchführung des Versuches und die Lagerung von (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>Cd erfolgten unter Schutz vor Licht (Abdeckung mit Aluminiumfolie).

<sup>19</sup>F-NMR (282,40 MHz, 24 °C, CH<sub>3</sub>CN) δ/ppm

**(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>Cd**                      -96,8 (m, 4F, F<sup>2,6</sup>); -118,6 (m, 4F, F<sup>3,5</sup>)

#### 4.2.10 Darstellung von 2,3,5,6-Tetrafluorpyridyltrimethylsilan

Zu der gelben Suspension von Li(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N) (49,2 mmol) in Hexan (22 ml) und Diethylether (40 ml) wurde bei –78° C ein Lösung von Chlortrimethylsilan (5,880 g, 54,1 mmol) in 20 ml Diethylether gegeben. Es wurde 3 h gerührt (–78 °C), wobei sich eine weiße Suspension bildete. Der Ansatz wurde innerhalb von 10 min auf –35 °C erwärmt und unter Rühren in eine Lösung aus NH<sub>4</sub>Cl (2 g) und 10 % HCl<sub>aq</sub> in 45 ml Wasser gegeben. Dabei löste sich der Feststoff auf.

Die Wasserphase wurde nach Trennung mit Diethylether (2-mal 20 ml) ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherphasen wurden mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und Diethylether bei Normaldruck abdestilliert. Der Rückstand wurde im Membranvakuum fraktioniert destilliert. Von Fraktion 1 (7,114 g, Siedetemperatur 67 °C) und Fraktion 2 (2,57 g) wurden je 3 Tropfen in 0,5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht.

Fraktion 1

<sup>19</sup>F-NMR (282,40 MHz, RT) δ/ppm

**(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>** –94,5 (m, 2F, F<sup>2,6</sup>); –131,1 (m, 2F, F<sup>3,5</sup>)

<sup>1</sup>H-NMR (300,13 MHz, RT) δ/ppm

**(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>** 0,4

Ausbeute 1: 7,114 g (31,9 mmol, 64,8 %)

Fraktion 2

(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 95,9 %, (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)H 4,1 %

Ausbeute 2: 2,50 g (11,19 mmol, 22,7 %)

Gesamtausbeute: 9,614 g (43,1 mmol, 87,5 %)

#### 4.2.11 Umsetzung von 2,3,5,6-Tetrafluorpyridyltrimethylsilan mit [NMe<sub>4</sub>]F

Eine Lösung von (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (360 mg, 1,61 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1,3 ml, -50 °C) wurde zu einer Lösung von [NMe<sub>4</sub>]F (30 mg, 0,32 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0,7 ml, -50 °C) gegeben. Es trat eine sofortige Schwarzfärbung ein. Nach 15 min wurde eine NMR-spektroskopische Untersuchung durchgeführt.

<sup>19</sup>F-NMR (282,40 MHz, -40 °C) δ/ppm

**(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)H** -92,5 (m, 2F, F<sup>2,6</sup>); -140,5 (m, 2F, F<sup>3,5</sup>)

**Me<sub>3</sub>SiF** -157,8 (br, 1F)

**A** -89,8 (br)

**B** -142,6 (br)

Wegen Überlagerung der Signale konnten keine Integralverhältnisse ermittelt werden.

#### 4.2.12 Darstellung von 2,3,5,6-Tetrafluorpyridyltriphenylsilan

Zu Chlortriphenylsilan (12,675 g, 45,31 mmol), suspendiert in Diethylether (100 ml, -65 °C), wurde innerhalb von 20 min eine Lösung von Li(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N) (43,16 mmol) in Diethylether (30 ml, -78 °C) und Hexan (18,1 ml) gegeben. Es wurde 2 Stunden bei -65 °C gerührt. Der Ansatz wurde innerhalb von 30 min auf RT erwärmt und mit HCl<sub>aq</sub> (100 ml, 5 %ig) und gesättigter NaCl-Lösung (100 ml) versetzt. Die Etherphase wurde abgetrennt, die wässrige Phase mit Diethylether (200 ml) ausgeschüttelt. Die vereinten Etherphasen wurden eingeeengt und dieser Diethylether für erneutes Ausschütteln der wässrigen Phase verwendet. Dieser Extraktionsprozess wurde dreimal wiederholt.

Schließlich blieb nach Abdestillation des Ethers eine hellbraune, viskose Masse zurück. Diese konnte im HV (1 h, RT bis 50 °C) nicht verfestigt werden. Das Rohprodukt wurde aus siedendem Hexan (100 ml) nachfolgend aus Diethylether (80 ml) umkristallisiert. Die farblosen Kristalle wurden getrocknet (HV, RT, 3 h).

Ausbeute: 8,361 g (29,9 mmol, 69,3 %):

<sup>19</sup>F-NMR (282,40 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT) δ/ppm

**(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)Si(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>** -92,2 (m, 2F, F<sup>2,6</sup>); -124,7 (m, 2F, F<sup>3,5</sup>)



#### 4.2.13 Versuch der elektrophilen Phenylgruppenabspaltung bei 2,3,5,6-Tetrafluorpyridyltriphenylsilan mit aHF

Ein größerer Kristall (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)Si(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> wurde in Dichlormethan (0,4 ml) gelöst. Bei -78 °C wurde aHF (0,4 ml) zugegeben, es bildete sich eine schwach gelbe aHF-Phase und eine farblose CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Phase aus.

Die Probe wurde nach 4 d bei -40 °C NMR-spektroskopisch untersucht.

<sup>19</sup>F-NMR (282,40 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/aHF, -40 °C) δ/ppm

(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)Si(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>      -92,2 (m, 2F, F<sup>2,6</sup>); -124,7 (m, 2F, F<sup>3,5</sup>)

#### 4.2.14 Elektrophile Phenylgruppenabspaltung von 2,3,5,6-Tetrafluorpyridyltriphenylsilan mit AlCl<sub>3</sub>

Zu der Lösung von (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)Si(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (8,36 g, 29,9 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 ml, -26 °C) wurde festes AlCl<sub>3</sub> (4,02 g, 30,15 mmol) gegeben. Die entstehende Suspension färbte sich bei Erwärmung auf 0 °C innerhalb von 1 h orange. Es wurde 16 h bei 0 °C sowie 5 h bei RT gerührt. Dabei bildete sich eine rote Lösung. Diese wurde mit weiteren 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> verdünnt. Nach 1 d bei RT wurde die zu einer viskosen Flüssigkeit eingengt (HV, RT bis 50 °C, 1 h). Der Rückstand wurde mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (6 und 4 ml) versetzt und die CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Phasen jeweils erneut vakuumdestilliert (HV, 50 °C, 0,5 h). Die farblosen Destillate wurden bei -78 °C aufgefangen. Sie wurden durch eine weitere Destillation in eine CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-reiche Fraktion 1 und eine CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-arme Fraktion 2 getrennt. Der rote Rückstand dieser Fraktion wurde mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 ml) extrahiert. Der (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)SiCl<sub>3</sub>-Gehalt von Fraktion 1 und 2 wurde mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CF<sub>3</sub> als quantitativem NMR-Standard bestimmt.

Ausbeute:                      Fraktion 1: 38 mg (0,133 mmol)  
   Fraktion 2: 1,18 g (4,139 mmol)  
   Gesamt: 1,218 g (4,272 mmol, 14,3 %)

<sup>19</sup>F-NMR (282,40 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT) δ/ppm

(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)SiCl<sub>3</sub>                -89,2 (m, 2F, F<sup>2,6</sup>); -128,3 (m, 2F, F<sup>3,5</sup>)

C\*                                 -91,3 (m, 2F, F<sup>2,6</sup>); -130,3 (m, 2F, F<sup>3,5</sup>)

Molverhältnis: (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)SiCl<sub>3</sub> 97,8 %, C\* 2,2 %

#### 4.2.15 Umsetzung von 2,3,5,6-Tetrafluorpyridyltrichlorsilan mit SbF<sub>3</sub>

(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)SiCl<sub>3</sub> (1,18 g, 4,15 mmol), verunreinigt mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> sowie weiteren Arylverbindungen, wurde bei 0 °C mit festem SbF<sub>3</sub> (0,74 g, 4,14 mmol) versetzt. Es entwickelte sich ein acides Gas. Nach 1 h bei 0 °C war die Gasbildung beendet. Innerhalb von 16 h wurde auf 8 °C erwärmt. Die Suspension wurde eingeeengt (HV, RT bis 46 °C). Das Destillat wurde bei –80 °C aufgefangen.

<sup>19</sup>F-NMR (282,40 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT) δ/ppm

(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)SiF<sub>3</sub>                      –89,9 (m, 2F, F<sup>2,6</sup>); –129,0 (m, 2F, F<sup>3,5</sup>); –134,9 (t, 3F,  
<sup>1</sup>J<sub>FSi</sub> = 251 Hz, <sup>4</sup>J<sub>FF</sub> = 10 Hz, SiF)  
 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SiF<sub>3</sub>                                      –142,5 (s, 3F, <sup>1</sup>J<sub>FSi</sub> = 268 Hz)

Molverhältnis: (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)SiF<sub>3</sub> 82,7 %, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SiF<sub>3</sub> 17,3 %

### 4.3 Darstellung von Tetrafluorpyridyliod(I, III und V)verbindungen

#### 4.3.1 Darstellung von (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)I

Zu einer farblosen Lösung von 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin (11,532 g, 76,34 mmol, –78 °C) in Diethylether (40 ml) wurde unter Rühren innerhalb von 2,5 h eine gelbliche *n*-BuLi-Lösung (80,15 mmol in 32 ml Hexan) zugegeben. Es entstand eine gelbe Suspension. Nach weiterem Rühren (1 h, –78 °C) wurde eine Lösung von ICl (13,01 g, 80,15 mmol) in Diethylether (40 ml) in 30 min zugegeben. Die nun dunkelrote Lösung wurde in 2 h auf –40 °C erwärmt und anschließend in Salzsäure (10 %, 50 ml) gegeben. Die dunkelrote Etherphase wurde von der klaren Wasserphase getrennt und mit einer gesättigten wässrigen Lösung von Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (50 ml) bis zur Entfärbung geschüttelt. Die Wasserphasen wurden jeweils 2-mal mit je 25 ml Diethylether geschüttelt. Nach Trocken der vereinigten Etherphasen mit MgSO<sub>4</sub> wurde Ether bei 40 °C abdestilliert. Die zurückgebliebene rötliche Lösung wurde weiter eingeeengt (HV, 0 °C, 30 min) bis ein brauner Feststoff ausfiel und schließlich getrocknet (HV, RT, 10 min). Danach wurde der braune Feststoff wieder in Diethylether (10 ml) gelöst und das Lösemittel abdestilliert (HV, RT, 10 min). Dieser Reinigungsschritt wurde noch einmal wiederholt. Es wurde eine Mischung weißer

Kristalle mit braunem Feststoff erhalten. Das Gemisch wurde sublimiert (HV, Badtemperatur max. 48 °C). Farblose quadratische Prismen wurden erhalten.

$^{19}\text{F}$ -NMR (282,40 MHz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 24 °C)  $\delta$ /ppm

**(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)I** -91,3 (m, 2F, F<sup>2,6</sup>,  $^1J_{\text{FC}} \approx 248$  Hz (ü)); -123,6 (m, 2F, F<sup>3,5</sup>,  $^1J_{\text{FC}} = 253$  Hz)

$^{13}\text{C}$ [ $^1\text{H}$ ]-NMR (75,47 MHz, 24 °C,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )  $\delta$ /ppm

**(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)I** 144,8 (dm, 2C,  $^1J_{\text{CF}} = 253$  Hz, C<sup>3,5</sup>); 143,5 (dm, 2C,  $^1J_{\text{CF}} = 245$  Hz, C<sup>2,6</sup>);  
114,2 (tt, 1C,  $^2J_{\text{CF}} = 26$  Hz,  $^3J_{\text{CF}} = 24$  Hz, C<sup>4</sup>)

### 4.3.2 Darstellung von 2,3,5,6-Tetrafluorpyridylioddifluorid

(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)I (1,885 g, 6,81 mmol) wurde in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 ml, -78 °C) suspendiert.  $\text{XeF}_2$  (1,208 g, 7,13 mmol) wurde zugegeben bevor schnell auf 24 °C erwärmt wurde. Innerhalb von 20 h bildeten sich farblose Kristalle. Die Mutterlauge wurde abgenommen und NMR-spektroskopisch untersucht, ein Teil der Kristalle wurden in  $\text{CH}_3\text{CN}$  gelöst und ebenfalls NMR-spektroskopisch untersucht.

Mutterlauge:

$^{19}\text{F}$ -NMR (282,40 MHz, 24 °C,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$ /ppm

**(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF<sub>2</sub>** -84,9 (m, 2F, F<sup>2,6</sup>); -125,3 (m, 2F, F<sup>3,5</sup>); -160,5 („t“, 2F, IF)

**(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)I** -90,9 (m, 2F, F<sup>2,6</sup>); -123,7 (m, 2F, F<sup>3,5</sup>)

**XeF<sub>2</sub>** -175,0 (s, 2F,  $^1J_{\text{FXe}} = 5605$  Hz)

Molverhältnis: (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF<sub>2</sub> 69,2 %, (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)I 20,7 %, XeF<sub>2</sub> 10,1 %

Feststoff:

$^{19}\text{F}$ -NMR (282,40 MHz, 24 °C,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )  $\delta$ /ppm

**(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF<sub>2</sub>** -86,1 (m, 2F, F<sup>2,6</sup>); -125,8 (m, 2F, F<sup>3,5</sup>); -162,5 (s, 2F, IF)

$^{13}\text{C}$ [ $^1\text{H}$ ]-NMR (75,47 MHz, 24 °C,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )  $\delta$ /ppm

**(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF<sub>2</sub>** 144,0 (dm, 2C,  $^1J_{\text{CF}} = 235$  Hz, C<sup>2,6</sup>); 140,8 (dm, 2C,  $^1J_{\text{CF}} = 264$  Hz, C<sup>3,5</sup>); 118,9 (t, 1C,  $^2J_{\text{CF}} = 24$  Hz, C<sup>4</sup>)

Ausbeute: 1,802 g (5,72 mmol, 84,0 %)

### 4.3.3 Darstellung von 2,3,5,6-Tetrafluorpyridyliodtetrafluorid

A) aus (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF<sub>2</sub> und XeF<sub>2</sub>

Die Suspension von (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF<sub>2</sub> (ca. 1,885 g, 6,81 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 ml) wurde mit XeF<sub>2</sub> (1,378 g, 8,14 mmol) versetzt und 1 d gerührt. Es wurden 2-mal je 3 ml BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O zugegeben, danach wurde Gasentwicklung beobachtet. Die Mutterlauge wurde vom Feststoff getrennt und NMR-spektroskopisch untersucht. Der Feststoff wurde getrocknet (HV, 1 h, 24 °C) und in CH<sub>3</sub>CN gelöst.

<sup>19</sup>F-NMR (282,40 MHz, 24 °C, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ/ppm

<b>(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF<sub>2</sub></b>	−84,9 (m, 2F, F <sup>2,6</sup> ); −125,2 (m, 2F, F <sup>3,5</sup> ); −160,9 (s, 2F, IF)
<b>(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF<sub>4</sub></b>	−90,9 (m, 2F, F <sup>2,6</sup> ); −123,7 (m, 2F, F <sup>3,5</sup> ); −9,4 (t, 4F, <sup>2</sup> J <sub>FF</sub> = 24 Hz, IF)
<b>XeF<sub>2</sub></b>	−175,4 (s, 2F, <sup>1</sup> J <sub>FXe</sub> = 5650 Hz)
<b>CHCl<sub>2</sub>F</b>	−81,1 (d, <sup>2</sup> J <sub>FH</sub> = 54 Hz)
<b>CH<sub>2</sub>CIF</b>	−169,9 (t, <sup>2</sup> J <sub>FH</sub> = 48 Hz)
<b>IF<sub>5</sub></b>	8,8 (d, 4F, <sup>2</sup> J <sub>FF</sub> = 87 Hz); 50,1 (qui, 1F, <sup>2</sup> J <sub>FF</sub> = 87 Hz)

Molverhältnis:

(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF<sub>2</sub> 44,9 %, (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF<sub>4</sub> 9,1 %, XeF<sub>2</sub> 3,7 %, CHCl<sub>2</sub>F 19,1 %, CH<sub>2</sub>CIF 21,8 %, IF<sub>5</sub> 1,5 %

<sup>19</sup>F-NMR (282,40 MHz, 24 °C, CH<sub>3</sub>CN) δ/ppm

<b>(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF<sub>2</sub></b>	−84,9 (m, 2F, F <sup>2,6</sup> ); −125,2 (m, 2F, F <sup>3,5</sup> ); −160,9 (s, 2F, IF)
<b>(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF<sub>4</sub></b>	−85,3 (m, 2F, F <sup>2,6</sup> ); −133,5 (m, 2F, F <sup>3,5</sup> ); −11,7 (t, 4F, <sup>4</sup> J <sub>FF</sub> = 24 HZ, IF)
<b>(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IOF<sub>2</sub></b>	−87,0 (m, 2F, F <sup>2,6</sup> ); −127,1 (m, 2F, F <sup>3,5</sup> ); −13,1 (t, 2F, <sup>4</sup> J <sub>FF</sub> = 13 Hz, IF)

Molverhältnis:

(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF<sub>2</sub> 98,0 %, (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF<sub>4</sub> 1,0 %, (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IOF<sub>2</sub> 1,0 %

B) aus  $\text{IF}_5$  und  $\text{Bi}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})_3$

### 1. Reaktion bei 80 °C

Zu einer leicht braunen Suspension von  $\text{Bi}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})_3$  (0,284 g, 0,43 mmol) in 5 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  wurde von  $\text{I}_2$  gereinigtes  $\text{IF}_5$  (0,278 g, 1,25 mmol) gegeben und bei 80 °C in einer geschlossenen 23 mm FEP-Falle 6,5 h gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden weitere 15 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  zugegeben und die Mutterlauge abgenommen. Der gelbe Feststoff wurde mit 5 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  gewaschen. Die vereinigten  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösungen wurden NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{19}\text{F}$ -NMR (282,40 MHz, 24 °C,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )  $\delta/\text{ppm}$

<b>(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)I</b>	−91,3 (m, 2F, F <sup>2,6</sup> ); −123,5 (m, 2F, F <sup>3,5</sup> )
<b>(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF<sub>4</sub></b>	−86,8 (ü, m, 2F, F <sup>2,6</sup> ); −131,6 (m, 2F, F <sup>3,5</sup> ); −11,7 (4F, IF)
<b>(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)H</b>	−92,4 (ü, m, 2F, F <sup>2,6</sup> ); −140,1 (m, 2F, F <sup>3,5</sup> )
<b>(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IOF<sub>2</sub></b>	−86,8 (ü, m, 2F, F <sup>2,6</sup> ); −136,1 (m, 2F, F <sup>3,5</sup> ); −13,4 (2F, IF)
<b>Bi(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)<sub>3</sub></b>	−92,4 (ü, m, 6F, F <sup>2,6</sup> ); −120,0 (m, 6F, F <sup>3,5</sup> )
<b>IF<sub>5</sub></b>	4,9 (d, 4F, <sup>2</sup> J <sub>FF</sub> = 87 Hz); F <sub>ax</sub> außerhalb des Messbereiches
<b>(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF<sub>2</sub></b>	−86,0 (m, 2F, F <sup>2,6</sup> ); −124,5 (m, 2F, F <sup>3,5</sup> ); −162,4 (t, 2F, IF)

Molverhältnis: (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)I 25,6 %; (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF<sub>4</sub> 23,7 %; (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)H 20,1 %;  
 (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IOF<sub>2</sub> 18,9 %; Bi(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)<sub>3</sub> 8,4 %; IF<sub>5</sub> 2,1 %;  
 (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF<sub>2</sub> 1,3 %

### 2. Reaktion bei 20 °C

Zu einer leicht braunen Suspension von  $\text{Bi}(\text{4-C}_5\text{F}_4\text{N})_3$  (0,401 g, 0,608 mmol) in 2 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  wurde von  $\text{I}_2$  gereinigtes  $\text{IF}_5$  (0,412 g, 1,857 mmol) gegeben und bei RT in einer geschlossenen 8 mm FEP-Falle gerührt. Die Falle wurde in einer mit Argon und  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  versehenen Umfalle vor eindringender Feuchtigkeit geschützt. Nach 4 d (sehr geringer Umsatz) und nach 15 d wurde die Suspension NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{19}\text{F}$ -NMR (282,40 MHz, 24 °C,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )  $\delta/\text{ppm}$

<b>(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF<sub>4</sub></b>	−86,8 (ü, m, 2F, F <sup>2,6</sup> ); −131,7 (m, 2F, F <sup>3,5</sup> ); −11,6 (4F, IF)
<b>(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IOF<sub>2</sub></b>	−86,8 (ü, m, 2F, F <sup>2,6</sup> ); −135,7 (m, 2F, F <sup>3,5</sup> ); −13,4 (2F, IF)
<b>Bi(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)<sub>3</sub></b>	−92,5 (ü, m, 6F, F <sup>2,6</sup> ); −120,2 (m, 6F, F <sup>3,5</sup> )

Molverhältnis: (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF<sub>4</sub> 53,6 %; (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IOF<sub>2</sub> 19,5 %; Bi(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)<sub>3</sub> 26,9 %

### C) Durch Fluorierung von (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF<sub>2</sub>

In einer 8 mm FEP-Falle wurde (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF<sub>2</sub> (2,55 g, 8,10 mmol) in CH<sub>3</sub>CN (3 ml) gelöst. Bei 0 °C wurde F<sub>2</sub> (5 % in N<sub>2</sub>, 10,91 mmol, 6 h) eingeleitet. Dabei fiel nach 10 min weißer Feststoff aus, der sich später wieder löste. Die gelbe Lösung wurde zu einer gelben Paste eingengt (HV, -21 °C, 30 min), welche in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 ml) suspendiert wurde. Die Mutterlauge wurde abgenommen, NMR-spektroskopisch untersucht und wieder mit dem Feststoff vereint. Im HV (-40 °C, 40 min) wurde CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> abdestilliert. Die entstandene gelbe Masse wurde in CH<sub>3</sub>CN (2 ml) gelöst. Bei 0 °C wurde weiter F<sub>2</sub> eingeleitet (5 % in N<sub>2</sub>, 2,49 mmol, 3 h), dabei hellte sich die orange Lösung auf. Die Lösung wurde eingengt (HV, -40 °C bis -15 °C, 30 min), und die gelbe Paste mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1 ml) versetzt und anschließend vom Lösemittel befreit (HV, -40 °C bis 24 °C, 30 min). Nach Zusatz von Hexan (1 ml) wurde geschüttelt und zentrifugiert, dabei bildete sich eine farblose Hexanphase über einer gelben flüssigen Phase und einem schwach gelben Feststoff. Beide flüssigen Phasen wurden abgetrennt. Die Pentanphase wurde verworfen, die gelbe CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Phase NMR-spektroskopisch untersucht: (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF<sub>4</sub> (82 mol-%) (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF<sub>2</sub> (18 mol-%) waren enthalten). Der Feststoff wurde getrocknet (HV, RT, 30 min), noch ein weiteres mal mit Hexan (1 ml) gewaschen und getrocknet (HV, RT, 30 min). Es resultierten farblose Kristalle. Ein Teil der Kristalle wurde für eine NMR-spektroskopische Untersuchung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst.

Ausbeute 0,678 g (1,92 mmol, 24 %)

Nach 6 h Fluorierung:

<sup>19</sup>F-NMR (282,40 MHz, 24 °C, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ/ppm

**(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF<sub>2</sub>** -85,8 (m, 2F, F<sup>2,6</sup>); -125,3 (m, 2F, F<sup>3,5</sup>); -161,9 (t, 2F, IF)

**(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF<sub>4</sub>** -86,5 (m, 2F, F<sup>2,6</sup>); -131,4 (m, 2F, F<sup>3,5</sup>); -11,2 (4F, IF)

**(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)H** -92,4 (m, 2F, F<sup>2,6</sup>); -140,0 (m, 2F, F<sup>3,5</sup>)

Molprozent: (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF<sub>2</sub> 51,1 %; (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF<sub>4</sub> 44,5 %; (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)H 2,8 %

Nach 9 h Fluorierung:

$^{19}\text{F}$ -NMR (282,40 MHz, 24 °C,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta/\text{ppm}$

**(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF<sub>4</sub>**      -84,8 (m, 2F, F<sup>2,6</sup>); -130,8 (m, 2F, F<sup>3,5</sup>); -8,3 (t, <sup>4</sup>J<sub>FF</sub> = 24 Hz, 4F, IF)

**(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF<sub>2</sub>**      -84,4 (m, 2F, F<sup>2,6</sup>); -124,7 (m, 2F, F<sup>3,5</sup>); -159,7 (t, 2F, IF)

Molprozent: (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF<sub>4</sub> 93,9 %; (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF<sub>2</sub> 6,1 %

D) Durch Fluorierung von (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF<sub>2</sub> mit F<sub>2</sub> in Gegenwart von NaF

Ein Gemisch aus (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)I (18,7 mg, 0,068 mmol) und (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF<sub>2</sub> (94,3 mg, 0,30 mmol) wurde in 1 ml CH<sub>3</sub>CN suspendiert. Nach Zugabe von NaF (ca. 20 mg, nicht speziell getrocknet) wurde bei 0 °C F<sub>2</sub> (1,27 mmol, 0,6 %ig in N<sub>2</sub>) 7 h lang eingeleitet. Die Mutterlauge wurde abgetrennt und der Feststoff mit CH<sub>3</sub>CN (2-mal 1 ml) extrahiert. Die vereinigten CH<sub>3</sub>CN-Lösungen wurden NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{19}\text{F}$ -NMR (282,40 MHz, 24 °C, CH<sub>3</sub>CN)  $\delta/\text{ppm}$

**(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF<sub>4</sub>**      -86,8 (ü, m, 2F, F<sup>2,6</sup>); -131,6 (m, 2F, F<sup>3,5</sup>); -11,8 (t, 4F, <sup>4</sup>J<sub>F,F</sub> = 24 Hz, IF)

**(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IOF<sub>2</sub>**      -86,8 (ü, m, 2F, F<sup>2,6</sup>); -136,1 (m, 2F, F<sup>3,5</sup>); -13,5 (t, 2F, <sup>4</sup>J<sub>FF</sub> ≈ 12 Hz, IF)

Molprozent: (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF<sub>4</sub> 55,3 %; (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IOF<sub>2</sub> 44,6 %

## 4.4 Umsetzung von Aryliod(III,V)verbindungen mit Arylüberträgerreagenzien

### 4.4.1 Umsetzung von C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>IF<sub>4</sub> mit (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>2</sub>

Zu einer farblosen Suspension von (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>2</sub> (48 mg, 0,235 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (-78 °C, 1 ml) wurde festes C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>IF<sub>4</sub> (96 mg, 0,259 mmol) gegeben. Innerhalb von 10 min bildete sich ein grünlicher Feststoff. Die Mutterlauge wurde NMR-spektroskopisch nach 30 min bei -60 °C (Messtemperatur -60 °C), nach weiteren 30 min bei -40 °C (Messtemperatur -40 °C, Verfärbung zu gelblich-grün) und weiteren 3 h bei -20 °C (Messtemperatur -30 °C) untersucht. Das molare Verhältnis der Edukte

blieb konstant. Die Mutterlauge wurde abgetrennt und der Rückstand mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (0,5 ml,  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ) gewaschen. Der grünliche Feststoff wurde in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (0,5 ml,  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ ) vollständig gelöst und bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{19}\text{F}$ -NMR (282,40 MHz,  $24\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta/\text{ppm}$

<b><math>\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_4</math></b>	$-12,7$ (br, 4F, 1F); $-130,6$ (s, 2F, $\text{F}^{2,6}$ ); $-142,5$ (s, 1F, $\text{F}^4$ ); $-157,8$ (s, 2F, $\text{F}^{3,5}$ )
<b><math>(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_2</math></b>	$-91,4$ (m, 2F, $\text{F}^{2,6}$ ); $-132,1$ (m, 2F, $\text{F}^{3,5}$ )

Molprozent:  $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_4$  91,7 %;  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_2$  3,5 %;  $\text{CH}_2\text{ClF}$  4,6 %

$^{19}\text{F}$ -NMR (282,40 MHz,  $24\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )  $\delta/\text{ppm}$

<b>D</b>	$-38,3$ (d, $J = 126,2$ Hz)
<b><math>(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}</math></b>	$-91,3$ (m, 2F, $\text{F}^{2,6}$ ); $-133,8$ (m, 2F, $\text{F}^{3,5}$ ); $-141,0$ (br, 2F, $\text{BF}_2$ )
<b><math>[\text{AsF}_6]^-</math>*</b>	$-64,2$ (q(1:1:1:1), 6F, $^1J_{\text{FAs}} = 932$ Hz)
<b><math>\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_4</math></b>	$-9,6$ (br, 4F, 1F); $-127,1$ (s, 2F, $\text{F}^{2,6}$ ); $-141,0$ (s, 1F, $\text{F}^4$ ); $-154,6$ (s, 2F, $\text{F}^{3,5}$ )
<b>E</b>	$-38,3$ (ü)

\* Verunreinigung aus der Darstellung von  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_2$

Molprozent: D 44,1 %;  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  32,2 %;  $[\text{AsF}_6]^-$  10,2 %;  
 $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_4$  8,5 %; E 4,8 %

#### 4.4.2 Umsetzung von $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{IF}_4$ mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2$

Eine gelbe Lösung von  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{IF}_4$  (36 mg, 12,7 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (0,3 ml) wurde bei  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  zu einer Lösung von  $\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2$  (0,13 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (0,9 ml) gegeben. Innerhalb von 20 h wurde auf  $-12\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt, wobei ein gelber Feststoff ausfiel. Danach erfolgte eine NMR-spektroskopische Untersuchung. Diese wurde nach weiteren 1 bzw. 2 Tagen bei RT wiederholt. Der Feststoff enthielt Kristalle, die in  $\text{CH}_3\text{CN}$  gelöst und untersucht wurden.



Mutterlauge nach 3 d:

$^{19}\text{F}$ -NMR (282,40 MHz, 24 °C,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta/\text{ppm}$

$\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2$	-79,6 (br, 2F, BF); -129,5 (m, 2F, $\text{F}^{2,6}$ ); -145,0 (m, 1F, $\text{F}^4$ ); -161,1 (m, 2F, $\text{F}^{3,5}$ )
$(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{IF}_4$	-86,8 (ü, m, 2F, $\text{F}^{2,6}$ ); -131,6 (m, 2F, $\text{F}^{3,5}$ ); -11,8 (s, 4F, IF)
$\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$	-138,9 (s, 2F, $\text{F}^{2,6}$ ); -154,3 (s, 1F, $\text{F}^4$ ); -162,5 (s, 2F, $\text{F}^{3,5}$ )
$[\text{C}_6\text{F}_5(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{IF}_2]^+$	-54,4 (s, 2F, IF), -81,7 (m, 2F, $\text{F}^{2,6}$ , 4-C <sub>5</sub> F <sub>4</sub> N); -127,3 (m, 2F, $\text{F}^{3,5}$ , 4-C <sub>5</sub> F <sub>4</sub> N), -124,5 (m, 2F, $\text{F}^{2,6}$ , C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ); -136,2 (t, $^3J_{\text{FF}} = 20$ Hz, 1F, $\text{F}^4$ , C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ); -153,0 (m, 2F, $\text{F}^{3,5}$ , C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )
$[\text{BF}_4]^-$	-147,8 (s, 4F)

Molverhältnis:  $\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2$  42,8 %;  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{IF}_4$  35,9 %;  $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$  15,0 %;  
 $[\text{C}_6\text{F}_5(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{IF}_2]^+$  3,1 %,  $\text{BF}_4^-$  3,1 %

Kristalle:

$^{19}\text{F}$ -NMR (282,40 MHz, 24 °C,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )  $\delta/\text{ppm}$

$[\text{C}_6\text{F}_5(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{I}]^+$	-84,7 (m, 2F, $\text{F}^{2,6}$ , 4-C <sub>5</sub> F <sub>4</sub> N); -123,6 (m, 2F, $\text{F}^{3,5}$ , 4-C <sub>5</sub> F <sub>4</sub> N) -120,1 (m, 2F, $\text{F}^{2,6}$ , C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ); -141,0 (t, $^3J_{\text{FF}} = 20$ Hz, 1F, $\text{F}^4$ , C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ); -155,4 (m, 2F, $\text{F}^{3,5}$ , C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )
$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^+$	-120,1 (m, 2F, $\text{F}^{2,6}$ , C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ); -141,5 (t, $^3J_{\text{FF}} = 20$ Hz, 1F, $\text{F}^4$ , C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ); -155,7 (m, 2F, $\text{F}^{3,5}$ , C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )
$[\text{BF}_4]^-$	-149,9 (s, 4F)

Molverhältnis:  $[\text{C}_6\text{F}_5(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{I}]^+$  39,8 %,  $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^+$  8,8 %,  $\text{BF}_4^-$  51,4 %

#### 4.4.3 Umsetzung von $[\text{C}_6\text{F}_5(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{I}][\text{BF}_4]$ mit $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_2$

Zu einer Suspension von  $[\text{C}_6\text{F}_5(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{I}][\text{BF}_4]$  (216 mg, 0,42 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1 ml) wurde bei 0 °C eine Lösung von  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_2$  (67 mg, 34 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 ml) gegeben. Nach 5 min wurde auf RT erwärmt und 1,5 h gerührt. Von der farblosen Mutterlauge wurden 0,4 ml abgenommen für eine NMR-spektroskopische Untersuchung, dabei entwich  $\text{BF}_3$ . Eine weitere Untersuchung erfolgte nach insgesamt 18 h. Dabei wurde wieder das Entweichen von  $\text{BF}_3$ -Gas beobachtet. Danach wurde die Mutterlauge abgetrennt, der weiße Feststoff mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 ml)

gewaschen und die vereinigten  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Phasen mit Benzotrifluorid (5  $\mu\text{l}$ ) versetzt und NMR-spektroskopisch untersucht.

Der Feststoff wurde getrocknet (RT, HV, 45 min). Zurück blieb ein weißes Pulver (235 mg), welches in 0,7 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  vollständig gelöst wurde. Die schwach gelbe Lösung wurde NMR-spektroskopisch untersucht.

Nach 1,5 h:

$^{19}\text{F}$ -NMR (282,40 MHz, 24 °C,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta/\text{ppm}$

**$[\text{C}_6\text{F}_5(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{I}]^+$**  –81,7 (m, 2F,  $\text{F}^{2,6}$ , 4- $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ ); –122,1 (m, 2F,  $\text{F}^{3,5}$ , 4- $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ );  
–118,1 (m, 2F,  $\text{F}^{2,6}$ ,  $\text{C}_6\text{F}_5$ ); –136,2 (t,  $^3J_{\text{FF}} = 20$  Hz, 1F,  $\text{F}^4$ ,  $\text{C}_6\text{F}_5$ ); –153,0 (m, 2F,  $\text{F}^{3,5}$ ,  $\text{C}_6\text{F}_5$ )

**$[(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_2]_n \cdot \text{F}^-$  (n ca. 2,6)** –92,6 (br, 2F,  $\text{F}^{2,6}$ ); –134,6 (br, 2F,  $\text{F}^{3,5}$ );  
–96,3 (br, BF)

Nach 18 h:

$^{19}\text{F}$ -NMR (282,40 MHz, 24 °C,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta/\text{ppm}$

**$[\text{C}_6\text{F}_5(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{I}]^+$**  –81,4 (m, 2F,  $\text{F}^{2,6}$ , 4- $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ ); –121,7 (m, 2F,  $\text{F}^{3,5}$ , 4- $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ );  
–117,8 (m, 2F,  $\text{F}^{2,6}$ ,  $\text{C}_6\text{F}_5$ ); –136,0 („t“, 1F,  $\text{F}^4$ ,  $\text{C}_6\text{F}_5$ ); –153,0  
(m, 2F,  $\text{F}^{3,5}$ ,  $\text{C}_6\text{F}_5$ )

**$[(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_2]_n \cdot \text{F}^-$**  –95,5 (br, 2F,  $\text{F}^{2,6}$ ); –139,4 (br, 2F,  $\text{F}^{3,5}$ ); –122,9 (br, BF)

Molmengen:  $[\text{C}_6\text{F}_5(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{I}]^+ = 0,01$  mmol

$[(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_3]^- = 0,01$  mmol (für n = 1)

Feststoff:

$^{19}\text{F}$ -NMR (282,40 MHz, 0 °C,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )  $\delta/\text{ppm}$

**$[\text{C}_6\text{F}_5(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{I}]^+$**  –85,1 (m, 2F,  $\text{F}^{2,6}$ , 4- $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ ); –123,7 (m, 2F,  $\text{F}^{3,5}$ , 4- $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ );  
–120,4 (m, 2F,  $\text{F}^{2,6}$ ,  $\text{C}_6\text{F}_5$ ); –141,2 („t“, 1F,  $\text{F}^4$ ,  $\text{C}_6\text{F}_5$ ); –155,7  
(m, 2F,  $\text{F}^{3,5}$ ,  $\text{C}_6\text{F}_5$ )

**$[\text{BF}_4]^-$**  –149,2 (s, 4F)

**$[(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_3]^-$**  –97,3 (m, 2F,  $\text{F}^{2,6}$ ); –137,7 (m, 2F,  $\text{F}^{3,5}$ ); –134,1 (br, 3F, BF)

Molverhältnis:	$[\text{C}_6\text{F}_5(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{I}]^+ : [\text{BF}_4]^- : [(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_3]^- = 1 : 0,63 : 0,41$
Molmengen:	$[\text{C}_6\text{F}_5(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{I}][\text{BF}_4]$ : 129 mg (0,243 mmol, 57,9 %)
	$[\text{C}_6\text{F}_5(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{I}][(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_3]$ : 105 mg (0,159 mmol, 37,9 %)

#### 4.4.4 Synthese von $[\text{C}_6\text{F}_5(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{I}][\text{BF}_4]$ mit einem Überschuss $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_2$

Zu der Lösung von  $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$  (89 mg, 0,268 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (0,7 ml, 0 °C) wurde in einer Portion die Lösung von  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_2$  (67 mg, 0,337 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (6 ml) gegeben. Dabei bildete sich sofort eine gelbe Suspension. Nach 30 min bei 0 °C wurde auf RT erwärmt, dabei wurde die Suspension weiß. Nach 20 h wurde die Mutterlauge abgetrennt. Der Feststoff wurde mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 ml) gewaschen und getrocknet (HV, RT, 20 min). Die vereinigten  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Phasen wurden mit Benzotrifluorid (5  $\mu\text{l}$ ) versetzt und NMR-spektroskopisch untersucht. Der weiße Feststoff wurde in  $\text{CH}_3\text{CN}$  vollständig gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{19}\text{F}$ -NMR (282,40 MHz, 0 °C,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta/\text{ppm}$

$[\text{C}_6\text{F}_5(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{I}]^+$	$-82,8$ (m, 2F, $\text{F}^{2,6}$ , 4- $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ ); $-123,2$ (m, 2F, $\text{F}^{3,5}$ , 4- $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ ); $-121,0$ (m, 2F, $\text{F}^{2,6}$ , $\text{C}_6\text{F}_5$ ); $-155,3$ (m, 1F, $\text{F}^{3,5}$ , $\text{C}_6\text{F}_5$ ); <i>p</i> -F *
$[(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_3]^-$	$-97,0$ (br, 2F, $\text{F}^{2,6}$ ); $-137,3$ (br, 2F, $\text{F}^{3,5}$ ); $\text{BF}_3$ *
$\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$	$-119,2$ (m, 2F, $\text{F}^{2,6}$ , $\text{C}_6\text{F}_5$ ); $-161,1$ (m, 1F, $\text{F}^{3,5}$ , $\text{C}_6\text{F}_5$ ); <i>p</i> -F *

\* konnte aufgrund des schlechten S/N-Verhältnisses nicht beobachtet werden.

Molmengen:	$[\text{C}_6\text{F}_5(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{I}]^+$	0,008 mmol (3,0 %)
	$[(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_3]^-$	0,008 mmol (3,0 %)
	$\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$	0,007 mmol (2,6 %)

$^{19}\text{F}$ -NMR (282,40 MHz, 0 °C,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )  $\delta/\text{ppm}$

<b><math>[\text{C}_6\text{F}_5(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{I}]^+</math></b>	–84,7 (m, 2F, $F^{2,6}$ , 4- $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ ); –123,5 (m, 2F, $F^{3,5}$ , 4- $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ ); –120,1 (m, 2F, $F^{2,6}$ , $\text{C}_6\text{F}_5$ ); –141,0 (tt, $^3J_{\text{FF}} = 20$ Hz, $^4J_{\text{FF}} = 7$ Hz, $F^4$ , $\text{C}_6\text{F}_5$ ); –155,3 (m, 1F, $F^{3,5}$ , $\text{C}_6\text{F}_5$ )
<b><math>\text{BF}_4^-</math></b>	–148,85; –148,91 (s, 4F, $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ )
<b><math>[(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_3]^-</math></b>	–97,4 (m, 2F, $F^{2,6}$ ); –134,1 (br, 3F, BF), –137,7 (m, 2F, $F^{3,5}$ )
<b><math>\text{BF}_3\text{X}</math></b>	–147,36; –147,42 (s, 3F, $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ )
<b><math>\text{BF}_3\text{Y}</math></b>	–148,26; –148,33 (s, 3F, $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ )

Molverhältnis:  $[\text{C}_6\text{F}_5(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{I}]^+$  49,4 %,  $[\text{BF}_4]^-$  47,8 %,  $[(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_3]^-$  0,9 %,  $\text{BF}_3\text{X}$  0,7 %,  $\text{BF}_3\text{Y}$  1,3 %

#### 4.4.5 Synthese von $[(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})_2\text{I}][\text{BF}_4]$

Zu der Lösung von  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{IF}_2$  (244 mg, 0,78 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 ml, 0 °C) wurde in 5 Portionen innerhalb von 30 min die Lösung von  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_2$  (105,8 mg, 0,53 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (15 ml) gegeben. Dabei bildete sich nach 10 min eine weiße Trübung. Nach 90 min bei 0 °C wurde der Ansatz 75 min bei RT gerührt und die Mutterlauge NMR-spektroskopisch untersucht (Sie enthielt  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{IF}_2$  (59,0 mg, 0,19 mmol) und  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{I}$  (0,016 mg, 0,057 mmol) sowie dem quantitativen Standard Benzotrifluorid). Nach insgesamt 3 h bei RT wurde der Ansatz zentrifugiert, die Mutterlauge abgenommen und der Feststoff mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3, 2 und 1 ml) gewaschen und getrocknet (HV, RT, 45 min). Ein Teil des Feststoff wurde in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (0,4 ml) vollständig gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht.

Ausbeute: 240 mg (0,47 mmol, 88 %)

$^{19}\text{F}$ -NMR (282,40 MHz, 24 °C,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )  $\delta/\text{ppm}$

<b><math>[(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})_2\text{I}]^+</math></b>	–83,9 (m, 4F, $F^{2,6}$ , 4- $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ ); –122,5 (m, 4F, $F^{3,5}$ , 4- $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ )
<b><math>\text{BF}_4^-</math></b>	–148,8 (s, 4F)
<b><math>\text{AsF}_6^{*-}</math></b>	–64,2 (q, 6F, $^1J_{\text{FAs}} = 932$ Hz)
<b><math>(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{I}</math></b>	–91,3 (m, 2F, $F^{2,6}$ ); –123,5 (m, 2F, $F^{3,5}$ )

**(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF<sub>2</sub>**                    -85,8 (m, 2F, F<sup>2,6</sup>); -125,3 (m, 2F, F<sup>3,5</sup>); -161,9 (t, 2F, IF)

Molverhältnis: [(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>I]<sup>+</sup> 48,9 %, BF<sub>4</sub><sup>-</sup> 47,5 %, AsF<sub>6</sub><sup>-\*</sup> 1,7 %, (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)I 1,1 %, (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF<sub>2</sub> 0,8 %

\* Verunreinigung aus der Darstellung von (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>2</sub>

<sup>13</sup>C[<sup>1</sup>H]-NMR (75,47 MHz, 24 °C, CH<sub>3</sub>CN) δ/ppm

**[(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>I]<sup>+</sup>**                    144,3 (dm, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 250 Hz, 4C, C<sup>2,6</sup>); 142,7 (dm, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 267 Hz, 4C, C<sup>3,5</sup>); 106,8 (t, <sup>2</sup>J<sub>FC</sub> = 24,5 Hz, 2C, C<sup>4</sup>)

<sup>13</sup>C[<sup>19</sup>F]-NMR (75,47 MHz, 24 °C, CH<sub>3</sub>CN) δ/ppm

**[(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>I]<sup>+</sup>**                    144,3 (s, C<sup>2,6</sup>); 142,7 (s, C<sup>3,5</sup>); 106,8 (s, C<sup>4</sup>)

#### 4.4.6 Umsetzung von C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>IF<sub>2</sub> mit (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)SnMe<sub>3</sub>

Zu einer Lösung von (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)SnMe<sub>3</sub> (0,174 g, 0,55 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (-78 °C, 2 ml) wurde eine Lösung von C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>IF<sub>2</sub> (0,184 g, 0,54 mmol) gegeben. Eine leichte Trübung wurde während des Rührens (-78 °C, 30 min) festgestellt. Beim Erwärmen auf RT (30 min) bildeten sich Flocken. NMR-spektroskopische Untersuchungen der Mutterlauge nach 30 min, 3 h und 20 h zeigten:

(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)SnMe<sub>3</sub> 46,6 %, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>IF<sub>2</sub> 48,3 %, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>I, 4,5 %, (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)H, 0,6 %. Die Mutterlauge wurde zentrifugiert und abgetrennt, der Feststoff in CH<sub>3</sub>CN gelöst und untersucht:

C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>I 51,7 %, (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)SnMe<sub>3</sub> 27,8 %, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>IF<sub>2</sub> 20,7 %.

Die Mutterlauge wurde bei -78 °C mit einer Lösung von [NMe<sub>4</sub>]F (15 mg, 0,16 mmol) in 1 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> versetzt. Eine leichte Gelbfärbung trat ein. Nach 1 h wurde bei -80 °C NMR-spektroskopisch untersucht. Es wurde 3,5 h bei -40 °C gerührt, danach wurde auf RT erwärmt. Dabei bildete sich weißer Niederschlag, der sich nach Zentrifugieren und Dekantieren als unlöslich in CH<sub>3</sub>CN erwies. Die Mutterlauge wurde nach 1 d bei RT erneut spektroskopisch untersucht.

Nach 1 h bei -78 °C:

<sup>19</sup>F-NMR (282,40 MHz, -80 °C, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

<b>(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)SnMe<sub>3</sub></b>	-95,4 (m, 2F, F <sup>2,6</sup> ); -127,8 (m, 2F, F <sup>3,5</sup> )
<b>C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>IF<sub>2</sub></b>	-123,1 (m, 2F, F <sup>2,6</sup> ); -145,1 (t, 1F, <sup>3</sup> J <sub>FF</sub> = 19 Hz, F <sup>4</sup> ); -157,5 (ü, 2F, F <sup>3,5</sup> ), -162,1 („t“, 2F, IF)
<b>C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>I</b>	-120,4 (m, 2F, F <sup>2,6</sup> ); -152,7 (t, 1F, <sup>3</sup> J <sub>FF</sub> = 19 Hz, F <sup>4</sup> ); -159,9 (m, 2F, F <sup>3,5</sup> )
<b>(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)H</b>	-92,3 (m, 2F, F <sup>2,6</sup> ); -140,2 (m, 2F, F <sup>3,5</sup> )
<b>C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF</b>	-88,1 (m, 2F, F <sup>2,6</sup> , 4-C <sub>5</sub> F <sub>4</sub> N); -128,8 (m, 2F, F <sup>3,5</sup> , 4-C <sub>5</sub> F <sub>4</sub> N); -123,8 (m, 2F, F <sup>2,6</sup> , C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ); -150,1 („t“, F <sup>4</sup> , C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ); -157,5 (ü, 1F, F <sup>3,5</sup> , C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ), IF nicht beobachtet
<b>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>IF</b>	-123,8 (m, 2F, F <sup>2,6</sup> , C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ); -150,2 („t“, 1F, F <sup>4</sup> , C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ); -158,3 (m, 2F, F <sup>3,5</sup> , C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ), IF nicht beobachtet

Molverhältnis: (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)SnMe<sub>3</sub> 44,2 %, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>IF<sub>2</sub> 42,9 %, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF 6,6 %, (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>IF 2,2 %, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>I 2,2 %, (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)H 1,9 %

Nach 1 d bei RT:

<sup>19</sup>F-NMR (282,40 MHz, 24 °C, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

<b>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>IF</b>	-123,2 (m, 4F, F <sup>2,6</sup> , C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ); -146,7 (t, 1F, <sup>3</sup> J <sub>FF</sub> = 21 Hz, F <sup>4</sup> , C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ); -157,5 (m, 4F, F <sup>3,5</sup> , C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )
<b>(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)I</b>	-90,3 (m, 2F, F <sup>2,6</sup> ); -140,2 (m, 2F, F <sup>3,5</sup> )
<b>(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)H</b>	-92,3 (m, 2F, F <sup>2,6</sup> ); -140,2 (m, 2F, F <sup>3,5</sup> )
<b>C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF</b>	-87,1 (m, 2F, F <sup>2,6</sup> , 4-C <sub>5</sub> F <sub>4</sub> N); -127,0 (m, 2F, F <sup>3,5</sup> , 4-C <sub>5</sub> F <sub>4</sub> N); -123,6 (m, 2F, F <sup>2,6</sup> , C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ); -146,2 (tt, F <sup>4</sup> , <sup>3</sup> J <sub>FF</sub> = 20 Hz, <sup>4</sup> J <sub>FF</sub> = 4 Hz, C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ); -157,2 (m, 1F, F <sup>3,5</sup> , C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )
<b>C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>I</b>	-120,4 (m, 2F, F <sup>2,6</sup> ); -152,7 (t, 1F, <sup>3</sup> J <sub>FF</sub> = 19 Hz, F <sup>4</sup> ); -159,9 (m, 2F, F <sup>3,5</sup> )
<b>(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>IF</b>	-86,7 (m, 4F, F <sup>2,6</sup> , 4-C <sub>5</sub> F <sub>4</sub> N); -126,8 (m, 4F, F <sup>3,5</sup> , 4-C <sub>5</sub> F <sub>4</sub> N);
<b>C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>H</b>	-138,9 (m, 2F, F <sup>2,6</sup> ); -154,0 („t“, 1F, F <sup>4</sup> ); -162,5 (m, 2F, F <sup>3,5</sup> )

Molverhältnis: (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>IF 25,3 %, (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)I 25,0 %, (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)H 20,9 %, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF 17,5 %, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>I 7,0 %, (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>IF 3,1 %, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>H 1,2 %

#### 4.4.7 Versuchte Umsetzung von $C_6F_5IF_2$ mit $(4-C_5F_4N)SnMe_3$ in $CH_3CN$

Zu einer Lösung von  $(4-C_5F_4N)SnMe_3$  (0,013 g, 0,039 mmol) in  $CH_3CN$  (0,4 ml) wurde bei 0 °C eine Lösung von  $C_6F_5IF_2$  (0,014 g, 0,042 mmol) gegeben. Es wurde auf 24 °C erwärmt und nach 2 h NMR-spektroskopisch untersucht. Danach wurde bei –50 °C CsF (0,040 g, 0,26 mmol) zugegeben und innerhalb von 30 min auf 24 °C erwärmt. Die weiße Suspension verfärbte sich in 16 h bräunlich. Eine weitere NMR-spektroskopische Untersuchung erfolgte nach diesen 16 h.

Vor Zugabe von CsF:

$^{19}F$ -NMR (282,40 MHz, 24 °C,  $CH_3CN$ )

$(4-C_5F_4N)Sn(CH_3)_3$  49,5 %,  $C_6F_5IF_2$  35,8 %,  $C_6F_5I$  6,2 %,  $(4-C_5F_4N)H$  3,1 %

Nach 16 h RT:

$^{19}F$ -NMR (282,40 MHz, 24 °C,  $CH_3CN$ )

**$C_6F_5I$**  –120,1 (m, 2F,  $F^{2,6}$ ); –153,4 (t, 1F,  $^3J_{FF} = 19$  Hz,  $F^4$ ); –160,1 (m, 2F,  $F^{3,5}$ )

**$(4-C_5F_4N)SnMe_3$**  –92,5 (m, 2F,  $F^{2,6}$ ); –123,7 (m, 2F,  $F^{3,5}$ )

**$C_6F_5H$**  –139,1 (m, 2F,  $F^{2,6}$ ,  $C_6F_5$ ); –154,7 (t,  $^3J_{FF} = 20$  Hz, 1F,  $F^4$ ,  $C_6F_5$ ); –162,6 (m, 2F,  $F^{3,5}$ ,  $C_6F_5$ )

**$(4-C_5F_4N)H$**  –92,3 (m, 2F,  $F^{2,6}$ ); –140,2 (m, 2F,  $F^{3,5}$ )

**$G^*$**  –92,5 (m, 2F,  $F^{2,6}$ ); –125,0 (m, 2F,  $F^{3,5}$ )

**HF** –172,3 (s, 1F)

Molverhältnis:  $C_6F_5I$  36,7 %,  $(4-C_5F_4N)H$  20,0 %,  $(4-C_5F_4N)SnMe_3$  17,7 %,  $C_6F_5H$  14,7 %,  $G^*$  4,5 %, HF 3,3 %

## 4.5 Umsetzung von Xenondifluorid mit Tetrafluorpyridyl-überträgerreagenzien

### 4.5.1 Umsetzung von $\text{XeF}_2$ mit $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_2$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Zu einer farblosen Suspension von  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_2$  (48 mg, 0,235 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $-36\text{ }^\circ\text{C}$ , 3,5 ml) wurde eine Lösung von  $\text{XeF}_2$  (40 mg, 0,236 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $-36\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 ml) gegeben. Innerhalb von 10 min bildete sich ein blau-grüner Feststoff. In der farblosen Mutterlauge wurden  $^{19}\text{F}$ -NMR spektroskopisch (gemessen bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ ) ausschließlich  $\text{CH}_2\text{ClF}$ ,  $\text{CHCl}_2\text{F}$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$  nachgewiesen. Nach 1 h bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  wurde die Suspension geteilt. Beide Teile wurden zentrifugiert ( $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ), die Mutterlauge abgetrennt und der Rückstand mit 1 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $-50\text{ }^\circ\text{C}$ ) gewaschen. Die Rückstände wurden zu weißen Feststoffen getrocknet (HV, 40 min,  $-50\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Feststoffteil A wurde nach 2 d Lagern bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $-50\text{ }^\circ\text{C}$ , 0,5 ml) versetzt, dabei bildete sich wieder eine blaue Suspension. Eine Lösung von  $\text{NBu}_4\text{I}$  (43 mg, 0,117 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $-50\text{ }^\circ\text{C}$ , 0,77 ml) wurde zugegeben. Dabei bildete sich sofort nach Zugabe eine hell-orange Lösung. Nach 10 min bei  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  wurde auf Raumtemperatur erwärmt, dabei stiegen Gasblasen auf. Weitere Zugabe von  $\text{NBu}_4\text{I}$  war nicht mit erneuter Gasbildung verbunden. Der Ansatz wurde NMR-spektroskopisch vermessen (A).

Feststoffteil B wurde in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $-48\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 ml) suspendiert. Die blaue Suspension wurde mit einer Lösung von  $[\text{NMe}_4]\text{F}$  (43 mg, 0,117 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1 ml) versetzt. Nach 10 min wurde eine NMR-Probe bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  vermessen. Diese Probe wurde langsam aufgewärmt und nach 18 h bei  $24\text{ }^\circ\text{C}$  spektroskopisch untersucht. Der Hauptansatz wurde weiter gerührt und nach 20 h und 48 h wurden Proben der Mutterlauge genommen (B). Der Feststoff färbte sich langsam (16 h bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ ) gelb. Nach 2 d bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  wurde die Suspension geteilt (Teile C und D). Beide Teile wurden zu je einem gelben Feststoff getrocknet (HV, 30 min,  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Feststoffteil C wurde bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  mit  $\text{CH}_3\text{CN}$  ( $-40\text{ }^\circ\text{C}$ , 0,6 ml) versetzt. Nach Erwärmen auf  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  bildete sich eine farblose Lösung. Die spektroskopische Untersuchung erfolgte bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  (C).

Feststoffteil D wurde mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $-40\text{ }^\circ\text{C}$ , 0,5 ml) versetzt, dabei bildete sich wieder eine gelbe Suspension. Eine Lösung von  $\text{NBu}_4\text{I}$  (21 mg, 0,059 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (0,38 ml,  $-50\text{ }^\circ\text{C}$ ) wurde zugegeben. Dabei bildete sich sofort nach Zugabe eine



orangefarbende Lösung. Nach 10 min bei  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde auf Raumtemperatur erwärmt, dabei stiegen Gasblasen auf. Weitere Zugabe von  $\text{NBu}_4\text{I}$  war nicht mit erneuter Gasbildung verbunden. Der Ansatz wurde NMR-spektroskopisch vermessen (D).

A)

$^{19}\text{F}$ -NMR (282,40 MHz,  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

$(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_3^-$  89,2 %,  $\text{BF}_4^-$  8,6 %,  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{H}$  2,2 %

B) nach 10 min:

$^{19}\text{F}$ -NMR (282,40 MHz,  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta/\text{ppm}$

$[\text{F}(\text{HF})_n]^-$   $-109,3$  ( $\tau_{1/2} = 23\text{ Hz}$ )

$\text{XeF}_2$   $-176,3$  ( $\tau_{1/2} = 36\text{ Hz}$ )

Molverhältnis:  $[\text{F}(\text{HF})_n]^-$  42,1 %,  $\text{XeF}_2$  57,9 %

Nach 20 h:

**F**  $-26,3$

**F\***  $-84,9$  (m, 2F,  $\text{F}^{2,6}$ );  $-125,2$  (m, 2F,  $\text{F}^{3,5}$ )

**(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)H**  $-93,3$  (m, 2F,  $\text{F}^{2,6}$ );  $-141,4$  (m, 2F,  $\text{F}^{3,5}$ )

**G**  $-101,7$  (sept,  $J \approx 4\text{ Hz}$ )

$[\text{F}(\text{HF})_n]^-$   $-108,8$  ( $\tau_{1/2} = 22\text{ Hz}$ )

**$\text{BF}_4^-$ (?)**  $-145,1$

**$\text{XeF}_2$**   $-176,5$  (s, 2F,  $^1J_{\text{FXe}} = 5591\text{ Hz}$ )

Molprozent: F 18,6 %,  $\text{F}^*$  18,5 %,  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{H}$  2,6 %, G 20,9 %,  $[\text{F}(\text{HF})_n]^-$  17,2 %,  $\text{BF}_4^-$  19,3 %,  $\text{XeF}_2$  3,0 %

Nach Erwärmung auf RT:

$^{19}\text{F}$ -NMR (282,40 MHz,  $24\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta/\text{ppm}$

**F**  $-23,7$

**F\***  $-83,3$  (m, 2F,  $\text{F}^{2,6}$ );  $-123,9$  (m, 2F,  $\text{F}^{3,5}$ )

**(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)H**  $-93,3$  (m, 2F,  $\text{F}^{2,6}$ );  $-140,4$  (m, 2F,  $\text{F}^{3,5}$ )

**G**  $-100,3$  (sept,  $J \approx 4\text{ Hz}$ )

<b>[F(HF)<sub>n</sub>]<sup>-</sup></b>	-108,8 ( $\tau_{1/2} = 22$ Hz)
<b>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>(?)</b>	-143,5
<b>XeF<sub>2</sub></b>	-174,7 (s, 2F, $^1J_{\text{FXe}} = 5591$ Hz)

Molprozent: F 0,2 %, F<sup>\*</sup> 23,1 %, (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)H 4,6 %, G 22,6 %, [F(HF)<sub>n</sub>]<sup>-</sup> 11,3 %, BF<sub>4</sub><sup>-</sup> 26,8 %, XeF<sub>2</sub> 11,3 %

Nach 2 d:

<sup>19</sup>F-NMR (282,40 MHz, 24 °C, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ/ppm

<b>F</b>	-26,3
<b>F<sup>*</sup></b>	-84,8 (m, 2F, F <sup>2,6</sup> ); -125,0 (m, 2F, F <sup>3,5</sup> )
<b>(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)H</b>	-93,3 (m, 2F, F <sup>2,6</sup> ); -139,6 (m, 2F, F <sup>3,5</sup> )
<b>G</b>	-101,7 (sept, $J \approx 4$ Hz)
<b>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>(?)</b>	-144,8
<b>XeF<sub>2</sub></b>	-176,5 (s, 2F, $^1J_{\text{FXe}} = 5591$ Hz)

Molprozent: F 26,1 %, F<sup>\*</sup> 23,1 %, (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)H 5,3 %, G 23,8 %, BF<sub>4</sub><sup>-</sup> 20,1 %, XeF<sub>2</sub> 1,7 %

C)

<sup>19</sup>F-NMR (282,40 MHz, -40 °C, CH<sub>3</sub>CN) δ/ppm

<b>F<sup>*</sup></b>	-85,6 (m, 2F, F <sup>2,6</sup> ); -124,5 (m, 2F, F <sup>3,5</sup> )
<b>(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	-97,4 (m, 2F, F <sup>2,6</sup> ); -134,7 (q(1:1:1:1)t, $^1J_{\text{FB}} = 42$ Hz, $^4J_{\text{FF}} = 10$ Hz); -137,6 (m, 2F, F <sup>3,5</sup> )
<b>H</b>	-95,5 (m)
<b>I</b>	-102,4 (m)
<b>J</b>	-102,8 (m)
<b>K</b>	-135,4 (br)
<b>L</b>	-139,0 (br)
<b>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> (1)</b>	-148,6 (s, 4F)
<b>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> (2)</b>	-149,5 (s, 4F)
<b>XeF<sub>2</sub></b>	-179,4 (s, 2F, $^1J_{\text{FXe}} = 5605$ Hz)
<b>HF (?)</b>	-180 (br)

Molprozent: (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>3</sub><sup>-</sup> 27,7 %, K 12,3 %, L 12,3 %, I 11,9 %, HF 11,6 %, H 11,8 %, BF<sub>4</sub><sup>-</sup> (1) 4,7 %, F<sup>\*</sup> 3,4 %, J 2,5 %, BF<sub>4</sub><sup>-</sup> (2) 1,7 %, XeF<sub>2</sub> <1 %

D) <sup>19</sup>F-NMR (282,40 MHz, 24 °C, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ/ppm

**(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>3</sub><sup>-</sup>** -98,3 (m, 2F, F<sup>2,6</sup>); -136,8 (q(1:1:1:1)t, <sup>1</sup>J<sub>FB</sub> = 42 Hz, <sup>4</sup>J<sub>FF</sub> = 10 Hz); -138,2 (m, 2F, F<sup>3,5</sup>)

**F<sup>-</sup> (?)** -115,4 (s, 1F)

**BF<sub>4</sub><sup>-</sup>** -151,8 (s, 4F)

**(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)I** -92,0 (ü, m, 2F, F<sup>2,6</sup>); -125,4 (m, 2F, F<sup>3,5</sup>)

**(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)H** -92,2 (ü, m, 2F, F<sup>2,6</sup>); -140,4 (m, 2F, F<sup>3,5</sup>)

Molprozent: (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>3</sub><sup>-</sup> 43,9 %, F<sup>-</sup> 26,8 %, BF<sub>4</sub><sup>-</sup> 20,1 %, (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)I 4,8 %, (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)H 4,3 %

#### 4.5.2 Umsetzung von XeF<sub>2</sub>-Lösungen mit (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>2</sub>-Lösungen

Eine farblose Lösung von (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>2</sub> (31,6 mg, 0,159 mmol, filtriert mit einer 100 µm Teflon-Fritte) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (-30 °C, 13,3 ml) wurde innerhalb von 45 min in 5 Portionen zu einer Lösung von XeF<sub>2</sub> (33,5 mg, 0,198 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (-45 °C, 5 ml) gegeben. Innerhalb von 20 min bildete sich ein grauer Feststoff. Der Ansatz wurde 75 min bei -40 °C gerührt. Nach Sedimentieren wurde die Mutterlauge separiert und der Feststoff mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2-mal 3 ml) gewaschen. Die vereinigten CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Phasen wurden mit Benzotrifluorid als quantitativen Standard versetzt und <sup>19</sup>F-spektroskopisch untersucht (-40 °C) Es wurde XeF<sub>2</sub> (18,6 mg, 0,11 mmol, 55 %) nachgewiesen. Nach Trocknen (HV, 2 h, -40 °C) resultierte ein weißer Feststoff.

Nach der Zugabe von CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1,8 ml, -78 °C) wurde die Suspension in 3 Inliner A, B, C aufgeteilt (Verhältnis der Feststoffe ca. 1:2:3)

A) Die Suspension wurde jeweils 30 min auf -30 °C, -20 °C, 0 °C und 20 °C erwärmt und bei -40 °C <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopisch untersucht. Es wurden Spuren eines Signals bei -124,8 ppm detektiert.

B) Die Mutterlauge von B wurde bei -45 °C zu [NBu<sub>4</sub>]I (30 mg, 0,081 mmol) und die entstandene Lösung bei -78 °C zu dem Feststoff gegeben. Der Feststoff löste sich unter Rotfärbung auf, innerhalb von 30 min bei -78 °C entstand eine

gelbe Lösung. Diese wurde bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  NMR-spektroskopisch untersucht. Weitere Untersuchungen erfolgten nach Erwärmen auf  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  (30 min, gemessen bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) und  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  (in 14 h, gemessen bei  $24\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Die Spektren unterscheiden sich kaum.

C) Die Mutterlauge von C wurde bei  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu  $[\text{NMe}_4]\text{F}$  (13 mg, 0,14 mmol) gegeben und die entstehende Lösung bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu dem Feststoff gegeben. Nach ca. 1 min beginnt eine hellbraune Verfärbung. Nach 30 min unter leichtem Schütteln bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde  $^{19}\text{F}$ -NMR bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  gemessen. Nach 30 min bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde die Messung bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  wiederholt. Es hatte sich eine braune Suspension über einer fast farblosen Mutterlauge gebildet, die auch nach langsamem (in 14 h) Erwärmen auf  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  blieb. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung erfolgte bei  $24\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

B)  $^{19}\text{F}$ -NMR (282,40 MHz,  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta/\text{ppm}$

relatives Molverhältnis, wobei Integrale der unbekanntenen Verbindungen auf einen Fluorkern bezogen werden.

$(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_3^-$  (100);  $\text{BF}_4^-$  (10,7);  $-79,0$  (11,9);  $-93,3$  (7,0);  $-94,3$  (20,7);  $-95,8$  (14,9);  $-112,3$  (20,4);  $-122,3$  (15,1);  $-126,9$  (11,0);  $-137,7$  (89,4)

C)  $^{19}\text{F}$ -NMR (282,40 MHz,  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Suspension)  $\delta/\text{ppm}$

$\text{F}^-$  (4954);  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_3^-$  (100);  $[\text{HF}_2]^-$  (141,9);  $\text{BF}_4^-$  (1,9)

Nach Erwärmen auf RT:

$^{19}\text{F}$ -NMR (282,40 MHz,  $24\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta/\text{ppm}$

$(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_3^-$  (100);  $\text{BF}_4^-$  (15,8);  $-77,7$  (7,5);  $-92,5$  (7,8);  $-93,6$  (21,4);  $-94,2$  (17,8);  $-111,0$  (20,4);  $-121,7$  (13,7);  $-125,9$  (10,77);  $-137,4$  (70,0);  $-149,1$  (26,2)

### 4.5.3 Umsetzung von $\text{XeF}_2$ mit $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_2$ in Pentafluorpropan (1)

Zu einer farblosen Lösung von  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_2$  (53,9 mg, 0,271 mmol) in 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan (PFP) ( $-40\text{ }^\circ\text{C}$ , 6,2 ml) wurde eine Suspension von  $\text{XeF}_2$  (59,0 mg, 0,349 mmol) in PFP ( $-40\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 ml) gegeben. Innerhalb von 10 min bildete sich ein blauer Feststoff. Nach 4 h bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  wurde in der blauen Mutterlauge  $^{19}\text{F}$ -NMR spektroskopisch Spuren  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_2$ , jedoch kein  $\text{XeF}_2$  nachgewiesen. Danach wurde das Lösemittel abdestilliert und der blaue Feststoff getrocknet (HV, 3 h,  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ). Nach 1 d bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  wurde in PFP ( $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ) suspendiert und der Ansatz geteilt. Beide Suspensionen wurden getrocknet (HV, 2 h,  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ). Die Feststoffe wurden in aHF (1 ml,  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ) beziehungsweise Propionitril (1 ml,  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ) gelöst. In beiden Fällen endstanden schwach braune Lösungen, die bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  NMR-spektroskopisch untersucht wurden.

$^{19}\text{F}$ -NMR (282,40 MHz,  $-80\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ )  $\delta/\text{ppm}$

<b><math>[(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_3]^-</math></b>	$-95,1$ (m, 2F, $\text{F}^{2,6}$ ); $-139,6$ (br, ü, 3F); $-141,7$ (m, 2F, $\text{F}^{3,5}$ )
<b>PFP</b>	$-62,0$ (m, 3F); $-117,3$ (m, 2F)
<b><math>(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{H}</math></b>	$-92,2$ (m, 2F, $\text{F}^{2,6}$ ); $-141,6$ (m, 2F, $\text{F}^{3,5}$ )
<b><math>\text{BF}_4^-</math></b>	$-149,0$ (s, 4F)

Molverhältnis:

$[(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_3]^-$  63,8 %, PFP 29,8 %,  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{H}$  4,5 %,  $\text{BF}_4^-$  1,9 %

Unbekannte Verbindungen, relatives Molverhältnis bezogen auf

$[(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_3]^- = 100$ :

$-42,1$  (d, 54,5);  $-46,6$  (m, 24,4);  $-52,1$  (d, 84,5);  $-74,5$  (m, 17,8);  $-81,0$  (m, 27,4);  $-140,0$  (br, 75,7)

$^{19}\text{F}$ -NMR (282,40 MHz,  $-80\text{ }^\circ\text{C}$ , aHF)  $\delta/\text{ppm}$

<b><math>[(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_3]^-</math></b>	$-103,1$ (m, 2F, $\text{F}^{2,6}$ ); $-129,9$ (m, 2F, $\text{F}^{3,5}$ ); $-135,3$ (br, 3F)
<b>PFP</b>	$-62,9$ (m, 3F); $-115,2$ (m, 2F)
<b><math>(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{H}</math></b>	$-92,2$ (m, 2F, $\text{F}^{2,6}$ ); $-141,6$ (m, 2F, $\text{F}^{3,5}$ )
<b><math>\text{BF}_4^-</math></b>	$-148,4$ (s, 4F)

Molverhältnis:

$[(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_3]^-$  85,5 %, PFP 12,4 %,  $\text{BF}_4^-$  2,1 %

Unbekannte Verbindungen, relatives Molverhältnis bezogen auf  $[(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_3]^- = 100$ :

−54,8 (qui,  $J = 6$  Hz, 13); −89,7 (s, 0,9); −98,8 (qui,  $J = 7$  Hz, 1,8); −99,5 (s, 4,8);  
−112,0 (s, 5,0); −120,1 (s, 2,6); −132,2 (s, 2,6)

#### 4.5.4 Umsetzung von $\text{XeF}_2$ mit $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_2$ in Pentafluorpropan (2)

Zu einem Gemisch (−60 °C) von  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_2$  (93 mg, 0,468 mmol) und  $\text{XeF}_2$  (79,17 mg, 0,468 mmol) wurde PFP (−60 °C, 1,5 ml) gegeben. Bei −40 °C wurde 3 h gerührt. Die Mutterlauge wurde abgetrennt und der Feststoff getrocknet (HV, 30 min, −50 °C). Es wurden 140 mg schwach mintgrüne Substanz isoliert. Nach Zugabe von PFP (2 ml) wurde ein Teil des Feststoff als Suspension in einen Inliner überführt und getrocknet (HV, 15 min, −50 °C). Der Feststoff zersetzte sich während einer Raman-Messung (ca. −60 °C). Der Hauptteil (117 mg, 0,32 mmol  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_2 \cdot \text{XeF}_2$ ) wurde mit CsF (47 mg, 0,34 mmol) 3 d bei −70 °C umgesetzt. Eine  $^{19}\text{F}$ -Messung der farblosen Mutterlauge zeigte nur die Signale von PFP.  $\text{CH}_3\text{CN}$  (83,7 mg, 2,0 mmol) wurde bei −78 °C zugegeben und nach 3 h Rühren bei −78 °C wurde die Suspension  $^{19}\text{F}$ -spektroskopisch untersucht. Neben den Signalen von PFP wurde ausschließlich  $\text{XeF}_2$  nachgewiesen. Weiteres  $\text{CH}_3\text{CN}$  (1 ml) wurde zu der Suspension (−78 °C) gegeben, ausgefrorenes  $\text{CH}_3\text{CN}$  wurde durch Erwärmen auf −60 °C gelöst. Die weiße Suspension wurde 4 h bei −60 °C bis −70 °C gerührt, anschließend erfolgte eine NMR-spektroskopische Untersuchung.

$^{19}\text{F}$ -NMR (282,40 MHz, −60 °C, PFP/ $\text{CH}_3\text{CN}$ )  $\delta/\text{ppm}$

<b>HF</b>	−182,1 (s, 1F)
<b><math>\text{XeF}_2</math></b>	−179,4 (s, 2F, $^1J_{\text{FXe}} = 5591$ Hz)
<b><math>(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_3^- / (4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}</math></b>	−97,1 (m, 2F, $F^{2,6}$ ); −133,3 (br, ü); −137,4 (m, 2F, $F^{3,5}$ )
<b>M</b>	−134,3 (br)
<b>N</b>	−85,2 (d(?); $J = 27,2$ Hz)

Molverhältnis: HF 46,7 %, XeF<sub>2</sub> 21,5 %, N 21,2 %, (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>3</sub><sup>-</sup> / (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>CN 11,7 %, M 4,5 %

#### 4.5.5 Umsetzung von XeF<sub>2</sub> mit (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>2</sub> in CH<sub>3</sub>CN

Zu einer Lösung von XeF<sub>2</sub> (51,8 mg, 0,31 mmol) in CH<sub>3</sub>CN (2 ml, -40 °C) wurde die Hälfte einer schwach braunen Lösung von (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>2</sub> (123,5 mg, 0,62 mmol), K[AsF<sub>6</sub>] (19,3 mg, 0,085 mmol) und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CF<sub>3</sub> (12,0 mg, 0,082 mmol) in CH<sub>3</sub>CN (1 ml, -40 °C) gegeben. Nach 30 min erfolgte die <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopische Untersuchung. Anschließend wurde die zweite Hälfte Boranlösung zugegeben und nach 40 min bei -40 °C und nach Erwärmen auf RT NMR-spektroskopisch untersucht. Beim Erwärmen auf RT entwich Gas aus der gelben Lösung.

Nach Zugabe von 1 Äquivalent (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>2</sub>:

<sup>19</sup>F-NMR (282,40 MHz, -40 °C, CH<sub>3</sub>CN) δ/ppm; Stoffmengen

<b>(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	0,266 mmol
<b>AsF<sub>6</sub><sup>-</sup> (*)</b>	-64,2 (q, 6F, <sup>1</sup> J <sub>FAs</sub> = 932 Hz); 0,039 mmol
<b>XeF<sub>2</sub></b>	0,070 mmol
<b>HF</b>	0,034 mmol
<b>BF<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	0,030 mmol
<b>G*</b>	-93,4 (m, 2F, F <sup>2,6</sup> ); -162,3 (m, 2F, F <sup>3,5</sup> ); 0,007 mmol

Nach Zugabe von 2 Äquivalenten (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>2</sub>:

<sup>19</sup>F-NMR (282,40 MHz, -40 °C, CH<sub>3</sub>CN) δ/ppm

<b>((4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>F<sup>-</sup>, n ≈ 2</b>	-97,0 (m, 2F, F <sup>2,6</sup> ); -134,4 (br, ü, BF); -137,3 (m, 2F, F <sup>3,5</sup> ); 0,47 mmol
<b>AsF<sub>6</sub><sup>-</sup> (*)</b>	-64,2 (q, 6F, <sup>1</sup> J <sub>FAs</sub> = 932 Hz); 0,107 mmol
<b>BF<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	0,030 mmol
<b>G*</b>	-93,4 (m, 2F, F <sup>2,6</sup> ); -162,3 (m, 2F, F <sup>3,5</sup> ); 0,007 mmol

Summe weiterer (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)-Verbindungen zwischen -95,5 und -96,5 sowie -135,6 und -142,8 ppm: 0,16 mmol

Nach Erwärmung auf RT:

$^{19}\text{F}$ -NMR (282,40 MHz, 24 °C,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )  $\delta/\text{ppm}$

**$((4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_2)_n\text{F}^-$ ,  $n \approx 2$**      $-96,6$  (m, 2F,  $\text{F}^{2,6}$ );  $-136,1$  (br, BF);  $-137,3$  (m, 2F,  $\text{F}^{3,5}$ );  
0,572 mmol

**$\text{AsF}_6^-$  (\*)**     $-64,2$  (q, 6F,  $^1J_{\text{FAs}} = 932$  Hz); 0,124 mmol

**$\text{G}^*$**      $-93,1$  (m, 2F,  $\text{F}^{2,6}$ );  $-162,3$  (m, 2F,  $\text{F}^{3,5}$ ); 0,013 mmol

(\*) Verunreinigung aus der Darstellung von  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_2$

#### 4.5.6 Reaktion von $\text{XeF}_2$ mit $\text{K}[(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_3]$ in aHF

$\text{XeF}_2$  (10 mg, 59,1 mmol) wurde in aHF (0,5 ml,  $-35$  °C) gelöst und bei  $-78$  °C zu festem  $\text{K}[(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_3]$  (12 mg, 46,7 mmol) gegeben. Borat löste sich vollständig nach 15 min bei  $-30$  °C ( $^{19}\text{F}$ -NMR bei  $-80$  °C). Nach 2 h bei  $0$  °C wurde der Ansatz wieder spektroskopisch untersucht.

$^{19}\text{F}$ -NMR (282,40 MHz,  $-80$  °C, aHF)  $\delta/\text{ppm}$

**$\text{XeF}_2$**      $-195,2$  (s,  $^1J_{\text{FXe}} = 5656$  Hz)

**$[(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_3]^-$**      $-106,1$  (m, 2F,  $\text{F}^{2,6}$ );  $-130,4$  (m, 2F,  $\text{F}^{3,5}$ );  $-134,6$  (br, 3F, BF)

**$\text{BF}_4^-$**      $-147,6$  („s“, 4F)

**$\text{I}^*\text{-BF}_3^-$**      $-110,4$  (m, 2F,  $\text{F}^{2,6}$ );  $-128,5$  (m, 2F,  $\text{F}^{3,5}$ );  $-134,6$  (ü, 3F, BF)

Molprozent:     $\text{XeF}_2$  56,8 %,  $[(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_3]^-$  39,7 %,  $\text{BF}_4^-$  2,9 %,  $\text{I}^*\text{-BF}_3^-$  <1%

Nach 2 h  $0$  °C:

$^{19}\text{F}$ -NMR (282,40 MHz,  $-40$  °C, aHF)  $\delta/\text{ppm}$

**$\text{XeF}_2$**      $-195,2$  (s,  $^1J_{\text{FXe}} = 5656$  Hz)

**$[(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_3]^-$**      $-102,6$  (m, 2F,  $\text{F}^{2,6}$ );  $-128,4$  (m, 2F,  $\text{F}^{3,5}$ );  $-134,6$  (br, 3F, BF)

**$\text{BF}_4^-$**      $-148,0$  („s“, 4F)

**$\text{I}^*\text{-BF}_3^-$**      $-110,6$  (m, 2F,  $\text{F}^{2,6}$ );  $-128,0$  (m, 2F,  $\text{F}^{3,5}$ );  $-134,3$  (ü, 3F, BF)

Molprozent:     $\text{XeF}_2$  2,2 %,  $[(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_3]^-$  35,6 %,  $\text{BF}_4^-$  37,6 %,  $\text{I}^*\text{-BF}_3^-$  24,4 %



#### 4.5.7 Reaktion von XeF<sub>2</sub> mit K[(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>3</sub>] in aHF

Eine Lösung von K[(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>3</sub>] (50 mg, 0,195 mmol) in aHF (0,6 ml, -60 °C) wurde zu festem XeF<sub>2</sub> (41 mg, 0,242 mmol) gegeben. Nach 4 h bei -20 °C bis -30 °C erfolgte eine NMR-spektroskopische Untersuchung bei -40 °C. Weitere NMR-spektroskopische Untersuchungen erfolgten nach weiteren 16 h bei ca. -26 °C und 3 h bei RT. Anschließend wurde die Lösung bei -45 °C zu NaI (53 mg, 0,35 mmol) gegeben. Sofort wurde das Aufsteigen von Gas und die Bildung von intensiv rotem Feststoff beobachtet. Nach einer NMR-spektroskopischen Untersuchung bei -20 °C wurde das Lösemittel abdestilliert (RT, MV, 1 h). Der Feststoff wurde mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2-mal 0,3 ml) gewaschen, dabei färbte sich die Waschlösung rosa. Nach Extraktion mit CH<sub>3</sub>CN (2-mal 0,3 ml) blieb ein weißer Feststoff zurück, der in Wasser vollständig gelöst und <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopisch untersucht wurde. Der CH<sub>3</sub>CN-Extrakt wurde vor und nach Rühren mit NaF NMR-spektroskopisch untersucht.

Nach 4 h bis -20 °C:

<sup>19</sup>F-NMR (282,40 MHz, -40 °C, aHF) δ/ppm

<b>XeF<sub>2</sub></b>	-196,2 (s, <sup>1</sup> J <sub>FXe</sub> = 5656 Hz)
<b>[(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>3</sub>]<sup>-</sup></b>	-103,5 (m, 2F, F <sup>2,6</sup> ); -129,5 (m, 2F, F <sup>3,5</sup> ); -135,5 (br, 3F, BF)
<b>BF<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	-148,8 („s“, 4F)
<b>I<sup>*</sup>-BF<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	-111,5 (m, 2F, F <sup>2,6</sup> ); -129,0 (m, 2F, F <sup>3,5</sup> ); -135,2 (s, 3F, BF)
<b>X-BF<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	-139,6 (br, 3F, BF)

Molprozent: XeF<sub>2</sub> 39,3 %, [(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>3</sub>]<sup>-</sup> 36,3 %, BF<sub>4</sub><sup>-</sup> 10,8 %,  
I<sup>\*</sup>-BF<sub>3</sub><sup>-</sup> 9,5 %, X-BF<sub>3</sub><sup>-</sup> 4,0 %

Zusätzlich eine Vielzahl von Peaks geringen Integrals.

Nach 3 h RT:

<sup>19</sup>F-NMR (282,40 MHz, -20 °C, aHF) δ/ppm

<b>[(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>3</sub>]<sup>-</sup></b>	-104,2 (m, 2F, F <sup>2,6</sup> ); -129,5 (m, 2F, F <sup>3,5</sup> ); -136,3 (br, 3F, BF)
<b>BF<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	-149,7 („s“, 4F)
<b>I<sup>*</sup>-BF<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	-112,3 (m, 2F, F <sup>2,6</sup> ); -129,5 (m, 2F, F <sup>3,5</sup> ); -135,9 (br, 3F, BF)
<b>X-BF<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	-140,4 (br, 3F, BF)

Molprozent: [(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>3</sub>]<sup>-</sup> 37,4 %, BF<sub>4</sub><sup>-</sup> 30,7 %, I<sup>\*</sup>-BF<sub>3</sub><sup>-</sup> 24,7 %, X-BF<sub>3</sub><sup>-</sup> 7,1 %

Zusätzlich eine Vielzahl von Signalen mit geringen Integralen.

Nach Zugabe von NaI:

$^{19}\text{F}$ -NMR (282,40 MHz,  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ , aHF)  $\delta/\text{ppm}$

<b><math>[(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_3]^-</math></b>	$-104,1$ (m, 2F, $F^{2,6}$ ); $-130,1$ (m, 2F, $F^{3,5}$ ); $-136,5$ (br, 3F, BF)
<b><math>\text{BF}_4^-</math></b>	$-149,9$ („s“, 4F)
<b><math>\text{I}^*\text{-BF}_3^-</math></b>	$-112,2$ (m, 2F, $F^{2,6}$ ); $-129,4$ (m, 2F, $F^{3,5}$ ); $-135,2$ (br, 3F, BF)
<b><math>\text{X-BF}_3^-</math></b>	$-140,7$ (br, 3F, BF)

Molprozent:  $[(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_3]^-$  36,9 %,  $\text{BF}_4^-$  30,1 %,  $\text{I}^*\text{-BF}_3^-$  24,0 %,  $\text{X-BF}_3^-$  8,9 %

Zusätzlich eine Vielzahl von Signalen mit geringen Integralen, die denen vor NaI-Zugabe entsprechen.

$\text{CH}_3\text{CN}$ -Extrakt:

$^{19}\text{F}$ -NMR (282,40 MHz,  $24\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )  $\delta/\text{ppm}$

<b><math>[(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_3]^-</math></b>	$-97,2$ (m, 2F, $F^{2,6}$ ); $-137,8$ (m, 2F, $F^{3,5}$ ); $135,2$ (q(1:1:1:1)t, $^1J_{\text{FB}} = 42\text{ Hz}$ , $^4J_{\text{FF}} = 11\text{ Hz}$ , BF)
<b><math>\text{BF}_4^-</math></b>	$-150,0$ (s, 4F)
<b><math>\text{J}^*\text{-BF}_3^-</math></b>	$-128,2$ (m, 2F, $F^{2,6}$ ); $-137,8$ (m, 2F, $F^{3,5}$ ); $-134,3$ (q(1:1:1:1)t, $^1J_{\text{FB}} = 39\text{ Hz}$ , $^4J_{\text{FF}} = 11\text{ Hz}$ , BF)
<b><math>\text{X-BF}_3^-</math></b>	$-140,6$ (q, 3F, $^1J_{\text{FB}} = 38\text{ Hz}$ , BF)
<b>HF</b>	$-181,5$

Molprozent:  $[(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_3]^-$  50,4 %,  $\text{BF}_4^-$  4,8 %,  $\text{J}^*\text{-BF}_3^-$  32,7 %,  $\text{X-BF}_3^-$  12,1 %; HF ca. 1500 %

$\text{CH}_3\text{CN}$ -Extrakt nach Rühren mit NaF:

$^{19}\text{F}$ -NMR (282,40 MHz,  $24\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )  $\delta/\text{ppm}$

<b><math>[(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_3]^-</math></b>	$-97,4$ (m, 2F, $F^{2,6}$ ); $-137,2$ (m, 2F, $F^{3,5}$ ); $135,1$ (q(1:1:1:1)t, $^1J_{\text{BF}} = 40\text{ Hz}$ , $^4J_{\text{FF}} = 11\text{ Hz}$ , BF)
<b><math>\text{BF}_4^-</math></b>	$-150,2$ (s, 4F)
<b><math>\text{J}^*\text{-BF}_3^-</math></b>	$-132,2$ (m, 2F, $F^{2,6}$ ); $-139,6$ (m, 2F, $F^{3,5}$ ); $134,0$ (q(1:1:1:1)t, $J_{\text{BF}} = 39\text{ Hz}$ , $^4J_{\text{FF}} = 11\text{ Hz}$ , BF)
<b><math>\text{X-BF}_3^-</math></b>	$-140,6$ (q, 3F, $^1J_{\text{BF}} = 38\text{ Hz}$ , BF)

HF -181,5

Molprozent: [(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>3</sub>]<sup>-</sup> 40,0 %, BF<sub>4</sub><sup>-</sup> 6,9 %, J<sup>-</sup>-BF<sub>3</sub><sup>-</sup> 25,3 %,  
X-BF<sub>3</sub><sup>-</sup> 9,6 %, HF 18,3 %

#### 4.5.8 Umsetzung von XeF<sub>2</sub> mit [NBu<sub>4</sub>][(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>3</sub>] in Pentafluorbutan

Eine Lösung von [NBu<sub>4</sub>][(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>3</sub>] (75 mg, 0,163 mmol) in PFB (0,5 ml, -25 °C) wurde zu XeF<sub>2</sub> (33 mg, 0,195 mmol) gegeben. Dieses löste sich teilweise. Der Ansatz wird 20 h bei -25 °C bis -20 °C gehalten und anschließend 3 h auf RT erwärmt. <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopische Untersuchungen der farblosen Suspension zeigten, dass in der Mutterlauge ausschließlich die Ausgangsverbindungen vorlagen. Bei -20 °C wurde frisch destilliertes BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O (4,6 mg, 0,033 mmol) zugegeben. Nach 45 min bei -20 °C wurde der Inliner entspannt, Gasbläschen stiegen auf. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung erfolgte bei -20 °C. Der Ansatz wurde nach 20 h bei -20 °C 30 min auf RT erwärmt (dabei trat leichte Gelbfärbung ein) und NMR-spektroskopisch untersucht. Das Produktbild war identisch mit dem Produktbild des analogen Versuches in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (siehe 1.5.9), deswegen wurden die Ansätze vereinigt. Das Lösemittel wurde im HV entfernt (10 min bei -27 °C, 10 min bei RT). Das zurückbleibende gelbe Öl wurde in CH<sub>3</sub>CN (1 ml) gelöst und die Lösung erneut zu einem gelben Öl eingeeengt (HV, -20 °C bis RT in 15 min, 30 min RT), welches in CH<sub>3</sub>CN (0,4 ml) gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht wurde.

Nach 3 h RT:

<sup>19</sup>F-NMR (282,40 MHz, 24 °C, PFB) δ/ppm

**[NBu<sub>4</sub>][(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>3</sub>]** -98,1 (m, 2F, F<sup>2,6</sup>); -137,1 (m, 2F, F<sup>3,5</sup>);  
-133,9 (q(1:1:1:1)t, 3F, <sup>1</sup>J<sub>FB</sub> = 41 Hz, <sup>4</sup>J<sub>FF</sub> = 9 Hz, BF)  
**XeF<sub>2</sub>** -178,9 (s, 2F, <sup>1</sup>J<sub>FXe</sub> = 5634 Hz)

Molverhältnis: [NBu<sub>4</sub>][(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>3</sub>] 48 %, XeF<sub>2</sub> 52 %

Nach Zugabe von BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O:

<sup>19</sup>F-NMR (282,40 MHz, 24 °C, PFB) δ/ppm

**[NBu<sub>4</sub>][(2,2,3,3,5,6-C<sub>5</sub>F<sub>6</sub>N)BF<sub>3</sub>]** -53,9 (d, 1F, F<sup>6</sup>, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 27 Hz); -101,1 („q“, 2F, F<sup>2</sup>,

$^{3/4}J_{FF} = 6 \text{ Hz}$ );  $-113,0$  (dt, 2F,  $F^3$ ,  $^3J_{FF} = 17 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{FF} = 7 \text{ Hz}$ );  
 $-126,1$  (dt, 2F,  $F^5$ ,  $^3J_{FF} = 25 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{FF} = 17 \text{ Hz}$ );  
 $-142,3$  (br, ü, 3F, BF)

**BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O**  $-142,3$  (br, ü, 3F)

**[NBu<sub>4</sub>][(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>3</sub>]**  $-98,7$  (m, 2F,  $F^{2,6}$ );  $-136,8$  (m, 2F,  $F^{3,5}$ );  $-133,9$  (br, ü, 3F, BF)

Molverhältnis: [NBu<sub>4</sub>][(2,2,3,3,5,6-C<sub>5</sub>F<sub>6</sub>N)BF<sub>3</sub>] 34,8 %, BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O 46 %, [NBu<sub>4</sub>][(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>3</sub>] 18,8 %

Weitere Signale, deren Integralintensitäten auf [NBu<sub>4</sub>][(2,2,3,3,5,6-C<sub>5</sub>F<sub>6</sub>N)BF<sub>3</sub>] = 100 bezogen sind:  $-56,1$  (38,8);  $-56,4$  (23,2);  $-56,8$  (33,9);  $-79,1$  (22,6);  $-175,0$  (16,1)

#### 4.5.9 Umsetzung von XeF<sub>2</sub> mit [NBu<sub>4</sub>][(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>3</sub>] in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Eine Lösung von [NBu<sub>4</sub>][(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>3</sub>] (75 mg, 0,163 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0,5 ml,  $-25$  °C) wurde zu XeF<sub>2</sub> (33 mg, 0,195 mmol) gegeben. Dieses löste sich teilweise. Der Ansatz wurde 20 h bei  $-25$  °C bis  $-20$  °C gerührt und anschließend 3 h auf RT erwärmt. Dabei bildete sich eine schwach gelbe Lösung. <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass in der Mutterlauge ausschließlich die Ausgangsverbindungen vorlagen. Bei  $-20$  °C wurde frisch destilliertes BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O (4,6 mg, 0,033 mmol) zugegeben. Nach 45 min bei  $-20$  °C wurde der Inliner entspannt, Gasbläschen stiegen auf. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung erfolgte bei  $-20$  °C. Der Ansatz wurde nach 20 h bei  $-20$  °C für 30 min auf RT erwärmt und NMR-spektroskopisch untersucht. Das Produktbild war identisch mit dem Produktbild des analogen Versuches in PFB (siehe 1.5.8), deswegen wurden beide Ansätze vereint.

Nach 3 h RT:

<sup>19</sup>F-NMR (282,40 MHz, 24 °C, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ/ppm

**[NBu<sub>4</sub>][(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>3</sub>]**  $-98,2$  (m, 2F,  $F^{2,6}$ );  $-136,5$  (m, 2F,  $F^{3,5}$ );  $-138,1$  (q(1:1:1:1)t, 3F,  $^1J_{FB} = 42 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{FF} = 10 \text{ Hz}$ , BF)

**XeF<sub>2</sub>**  $-175,1$  (s, 2F,  $^1J_{Fxe} = 5605 \text{ Hz}$ )

Molverhältnis: [NBu<sub>4</sub>][(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>3</sub>] 45 %, XeF<sub>2</sub> 55 %

Nach Zugabe von  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ :

$^{19}\text{F}$ -NMR (282,40 MHz, 24 °C,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta/\text{ppm}$

**[NBu<sub>4</sub>][(2,2,3,3,5,6-C<sub>5</sub>F<sub>6</sub>N)BF<sub>3</sub>]** -53,5 (d, 1F, F<sup>6</sup>, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 27 Hz); -101,9 („q“, 2F, F<sup>2</sup>, <sup>3/4</sup>J<sub>FF</sub> = 6 Hz); -114,1 (dt, 2F, F<sup>3</sup>, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 17 Hz, <sup>4</sup>J<sub>FF</sub> = 7 Hz); -126,6 (dt, 2F, F<sup>5</sup>, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 26 Hz, <sup>4</sup>J<sub>FF</sub> = 17 Hz); -143,2 (br, ü, 3F, BF)

**BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O** -143,2 (br, ü, 3F)

**[NBu<sub>4</sub>][(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>3</sub>]** -98,9 (m, 2F, F<sup>2,6</sup>); -137,6 (m, 2F, F<sup>3,5</sup>); -143,2 (br, ü, 3F, BF)

Molverhältnis: [NBu<sub>4</sub>][(2,2,3,3,5,6-C<sub>5</sub>F<sub>6</sub>N)BF<sub>3</sub>] 42,4 %,  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  45,7 %, [NBu<sub>4</sub>][(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>3</sub>] 11,8 %

Weitere Signale, deren Integralintensitäten auf [NBu<sub>4</sub>][(2,2,3,3,5,6-C<sub>5</sub>F<sub>6</sub>N)BF<sub>3</sub>] = 100 bezogen sind: -56,5 (21,9); -56,6 (21,7); -56,9 (29,3); -80,4 (14,1); -176,0 (6,0)

#### 4.5.10 Umsetzung von XeF<sub>2</sub> mit 2,3,5,6-Tetrafluorpyridyltrimethylsilan

##### in Gegenwart von Tetramethylammoniumfluorid

XeF<sub>2</sub> (333 mg, 1,97 mmol) wurde in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 ml, -60 °C) suspendiert und (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (678 mg, 3,04 mmol) zugegeben. Nach 15 min wurde NMR-Probe A entnommen und danach [N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]F (51 mg, 0,55 mmol) zum Hauptansatz gegeben. Von der sofort schwarz verfärbten Suspension wurde nach 10 min NMR-Probe B entnommen. Beide Proben wurden bei -60 °C NMR-spektrometrisch untersucht und nach 2 h bei RT erneut spektroskopisch vermessen.

Der Hauptansatz wurde gerührt (20 h, -40 °C) und Probe C genommen.

Bei -78 °C wurde  $\text{BF}_3$ -Etherat (66 mg, 0,47 mmol) zugegeben und der Ansatz 1 h auf -40 °C erwärmt. Dabei entfärbte sich die Suspension. Nach Zentrifugieren wurde die Mutterlauge (Probe D) von dem auf der Mutterlauge schwimmendem Feststoff getrennt. Der Feststoff wurde in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (2 ml) gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht (Probe E).

A:  $^{19}\text{F}$ -NMR (282,40 MHz, -60 °C,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 72,2 %, XeF<sub>2</sub> 27,8 %

B:  $^{19}\text{F}$ -NMR (282,40 MHz, -60 °C,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiF 49,9 % , (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)<sub>2</sub> 33,6 %, XeF<sub>2</sub> 10,8 %, (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)H 1,5 %, C<sub>5</sub>F<sub>5</sub>N 1,1 %,

$\Sigma$  sonstige (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)-haltige Verbindungen 3,2 %

C: <sup>19</sup>F-NMR (282,40 MHz, -40 °C, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)<sub>2</sub> 36,5 %, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiF 34,5 %, XeF<sub>2</sub> 21,1 %, (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)H 2,2 %, C<sub>5</sub>F<sub>5</sub>N 1,0 %,  $\Sigma$  sonstige (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)-haltige Verbindungen 4,8 %

D: <sup>19</sup>F-NMR (282,40 MHz, -40 °C, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiF 54,7 %, (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)<sub>2</sub> 25,5 %, XeF<sub>2</sub> 14,5 %, (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)H 1,2 %, C<sub>5</sub>F<sub>5</sub>N 0,7 %,  $\Sigma$  sonstiger (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)-haltiger Verbindungen 3,4 %

E: <sup>19</sup>F-NMR (282,40 MHz, RT, CH<sub>3</sub>CN)

(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiF 49,5 %, (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)<sub>2</sub> 23,7 %, BF<sub>4</sub><sup>-</sup> 19,1 % XeF<sub>2</sub> 7,9 %,  $\Sigma$  sonstige (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)-haltige Verbindungen 8,7 %

<sup>19</sup>F-NMR Werte der oben aufgeführten Verbindungen

**(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**      -94,5 (m, 2F, F<sup>2,6</sup>); -131,1 (m, 2F, F<sup>3,5</sup>)

**C<sub>5</sub>F<sub>5</sub>N**      -87,6 (m, 2F, F<sup>2,6</sup>); -162,0 (m, 2F, F<sup>3,5</sup>); -133,2 (m, 1F, F<sup>4</sup>)

**(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)H**      -92,3 (m, 2F, F<sup>2,6</sup>); -141,0 (m, 2F, F<sup>3,5</sup>)

**(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>**      -87,6 (m, 4F, F<sup>2,6</sup>, F<sup>2',6'</sup>); -138,5 (m, 4F, F<sup>3,5</sup>, F<sup>3',5'</sup>)

**(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiF**      -158,2 (dez, 1F, <sup>1</sup>J<sub>FSi</sub> = 274 Hz, <sup>3</sup>J<sub>FH</sub> = 7 Hz)

## 4.6 Pentafluorphenyl-2,3,5,6-tetrafluorpyridylxenon(II)

### 4.6.1 Synthese von $C_6F_5Xe(4-C_5F_4N)$

$C_6F_5XeF$  (125 mg, 0,39 mmol) wurde in  $CH_2Cl_2$  (1 ml,  $-78\text{ }^\circ C$ ) gelöst und festes  $(4-C_5F_4N)_2Cd$  (116 mg, 0,28 mmol) zugegeben. Weiteres  $CH_2Cl_2$  (1 ml,  $-78\text{ }^\circ C$ ) wurde zugegeben. Nach 10 min bei  $-78\text{ }^\circ C$  wurde die Suspension aus grauem Feststoff und farbloser Mutterlauge 45 min bei  $-50\text{ }^\circ C$  gerührt. Nach dem Absetzen des Feststoffes wurde die Mutterlauge abgetrennt ( $-78\text{ }^\circ C$ ) und der Feststoff mit  $CH_2Cl_2$  ( $-78\text{ }^\circ C$ , 3-mal 0,5 ml) gewaschen. Die vereinten  $CH_2Cl_2$ -Lösungen wurden zur Trockne eingeeengt (HV,  $-50\text{ }^\circ C$ , 2 h). Der weiße Feststoff wurde mit Pentan ( $-78\text{ }^\circ C$ , 3-mal 1 ml) gewaschen und getrocknet (HV,  $-50\text{ }^\circ C$ , 1 h). Es wurden 62 mg (0,14 mmol, 35,5 %)  $C_6F_5Xe(4-C_5F_4N)$  erhalten. Für NMR-spektroskopische Messungen und Folgeversuche wurde der Feststoff in  $CH_2Cl_2$  ( $-78\text{ }^\circ C$ , 2 ml) gelöst.

$^{19}F$ -NMR (282,40 MHz,  $-80\text{ }^\circ C$ ,  $CH_2Cl_2$ )  $\delta/ppm$

<b><math>C_6F_5Xe(4-C_5F_4N)</math></b>	$-92,2$ (m, 2F, $F^{2,6}$ , $(4-C_5F_4N)$ ); $-133,3$ (m, 2F, $F^{2,6}$ , $C_6F_5$ ); $-135,0$ (m, 2F, $F^{3,5}$ , $(4-C_5F_4N)$ ); $-153,1$ (t, $^3J_{FF} = 20,6$ Hz, 1F, $F^4$ , $C_6F_5$ ); $-158,6$ (m, 2F, $F^{3,5}$ , $C_6F_5$ )
<b><math>(4-C_5F_4N)Cl</math></b>	$-90,6$ (m, 2F, $F^{2,6}$ ); $-141,4$ (m, 2F, $F^{3,5}$ )
<b><math>(4-C_5F_4N)H</math></b>	$-93,0$ (m, 2F, $F^{2,6}$ ); $-140,6$ (m, 2F, $F^{3,5}$ )
<b><math>(4-C_5F_4N)C_6F_5</math></b>	$-92,8$ (m, 2F, $F^{2,6}$ , $(4-C_5F_4N)$ ); $-137,6$ (m, 2F, $F^{2,6}$ , $C_6F_5$ ); $-139,7$ (m, 2F, $F^{3,5}$ , $(4-C_5F_4N)$ ); $-148,8$ (t, $^3J_{FF} = 21$ Hz, 1F, $F^4$ , $C_6F_5$ ); $-160,6$ (m, 2F, $F^{3,5}$ , $C_6F_5$ )
<b><math>C_6F_5H</math></b>	$-139,7$ (m, 2F, $F^{2,6}$ , $C_6F_5$ ); $-155,0$ (t, $^3J_{FF} = 20$ Hz, 1F, $F^4$ , $C_6F_5$ ); $-163,1$ (m, 2F, $F^{3,5}$ , $C_6F_5$ )
<b><math>(C_6F_5)_2</math></b>	$-138,5$ (m, 2F, $F^{2,6}$ , $C_6F_5$ ); $-151,2$ (t, $^3J_{FF} = 23$ Hz, 1F, $F^4$ , $C_6F_5$ ); $-161,7$ (m, 2F, $F^{3,5}$ , $C_6F_5$ )

Molverhältnis:  $C_6F_5Xe(4-C_5F_4N)$  69,5 %,  $(4-C_5F_4N)Cl$  14,4 %,  $(4-C_5F_4N)H$  6,9 %,  $(4-C_5F_4N)C_6F_5$  3,9 %,  $C_6F_5H$  2,7 %,  $(C_6F_5)_2$  2,5 %

$^{129}Xe$ -NMR (83,47 MHz,  $-80\text{ }^\circ C$ ,  $CH_2Cl_2$ )  $\delta/ppm$

<b><math>C_6F_5Xe(4-C_5F_4N)</math></b>	$-4099,8$ (s, $\tau_{1/2} = 112$ Hz)
---	--------------------------------------

### 4.6.2 Umsetzung von $C_6F_5Xe(4-C_5F_4N)$ mit $XeF_2$

Zu  $XeF_2$  (15 mg, 0,089 mmol) in einem gekühlten ( $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ) Inliner wurde eine Lösung von  $C_6F_5Xe(4-C_5F_4N)$  (31 mg, 0,069 mmol) in  $CH_2Cl_2$  ( $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 ml) gegeben. Die entstehende Suspension wurde geschüttelt. Der Fortlauf der Reaktion wurde NMR-spektroskopisch kontrolliert (Tab. 12).

$^{19}\text{F}$ -NMR (282,40 MHz,  $-80\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $CH_2Cl_2$ )  $\delta/\text{ppm}$

<b><math>XeF_2</math></b>	-178,0 (s, 2F, $^1J_{\text{FXe}} = 5605\text{ Hz}$ )
<b><math>C_6F_5Xe(4-C_5F_4N)</math></b>	-92,0 (m, 2F, $F^{2,6}$ , (4- $C_5F_4N$ )); -133,3 (m, 2F, $F^{2,6}$ , $C_6F_5$ ); -135,0 (m, 2F, $F^{3,5}$ , (4- $C_5F_4N$ )); -153,1 (t, $^3J_{\text{FF}} = 21\text{ Hz}$ , 1F, $F^4$ , $C_6F_5$ ); -158,6 (m, 2F, $F^{3,5}$ , $C_6F_5$ )
<b><math>(C_6F_5)_2Xe</math></b>	-133,3 (ü, 4F, $F^{2,6}$ , $C_6F_5$ ); -154,1 („t“, 2F, $F^4$ , $C_6F_5$ ); -159,0 (m, 4F, $F^{3,5}$ , $C_6F_5$ )
<b><math>(4-C_5F_4N)_2Xe</math> (?)</b>	-91,1 (m, 4F, $F^{2,6}$ , (4- $C_5F_4N$ )); -134,9 (ü, 4F, $F^{3,5}$ , (4- $C_5F_4N$ ))
<b><math>(4-C_5F_4N)H</math></b>	-93,0 (m, 2F, $F^{2,6}$ ); -140,6 (m, 2F, $F^{3,5}$ )
<b><math>C_6F_5(4-C_5F_4N)</math></b>	-90,3 (m, 2F, $F^{2,6}$ , (4- $C_5F_4N$ )); -137,6 (m, 2F, $F^{2,6}$ , $C_6F_5$ ); -139,4 (m, 2F, $F^{3,5}$ , (4- $C_5F_4N$ )); -148,8 (t, $^3J_{\text{FF}} = 20\text{ Hz}$ , 1F, $F^4$ , $C_6F_5$ ); -160,6 (m, 2F, $F^{3,5}$ , $C_6F_5$ )
<b><math>C_6F_5H</math></b>	-139,7 (m, 2F, $F^{2,6}$ , $C_6F_5$ ); -155,0 (t, $^3J_{\text{FF}} = 20\text{ Hz}$ , 1F, $F^4$ , $C_6F_5$ ); -163,1 (m, 2F, $F^{3,5}$ , $C_6F_5$ )
<b><math>(C_6F_5)_2</math></b>	-138,5 (m, 2F, $F^{2,6}$ , $C_6F_5$ ); -151,2 (t, $^3J_{\text{FF}} = 23\text{ Hz}$ , 1F, $F^4$ , $C_6F_5$ ); -161,7 (m, 2F, $F^{3,5}$ , $C_6F_5$ )



Tab. 12: Relative molare Mengen bei der Reaktion von  $C_6F_5Xe(4-C_5F_4N)$  mit  $XeF_2$ 

Verbindung	Reaktionsbedingungen			
	-80 °C	-55 °C	-57 °C	-57 °C
mol-%	15 min	40 min	20 h	44 h
$XeF_2$	9,7	33,6	60,0	62,0
$C_6F_5Xe(4-C_5F_4N)$	60,3	43,6	4,9	2,8
$(4-C_5F_4N)_2Xe$	-	-	1,4	1,6
$(C_6F_5)_2Xe$	-	-	0,4	0,2
$C_6F_5(4-C_5F_4N)$	3,7	4,8	4,0	4,2
$(4-C_5F_4N)H$	10,6	9,6	13,3	12,8
$C_6F_5H$	5,8	7,3	10,8	11,6
$(C_6F_5)_2$	2,1	2,2	1,6	1,0
$(4-C_5F_4N)Cl$	10,6	8,6	3,6	3,4

#### 4.6.3 Umsetzung von $C_6F_5Xe(4-C_5F_4N)$ mit $[NMe_4]F$

Zu  $[NMe_4]F$  (17 mg, 0,183 mmol) in einem gekühlten ( $-78\text{ °C}$ ) Inliner wurde eine Lösung von  $C_6F_5Xe(4-C_5F_4N)$  (31 mg, 0,069 mmol) in  $CH_2Cl_2$  ( $-78\text{ °C}$ , 1 ml) gegeben. Die entstehende Suspension wurde geschüttelt. Der Reaktionsverlauf wurde NMR-spektroskopisch kontrolliert (Tab. 13).

$^{19}F$ -NMR (282,40 MHz,  $-80\text{ °C}$ ,  $CH_2Cl_2$ )  $\delta/ppm$

<b><math>C_6F_5Xe(4-C_5F_4N)</math></b>	-92,2 (m, 2F, $F^{2,6}$ , (4- $C_5F_4N$ )); -132,3 (m, 2F, $F^{2,6}$ , $C_6F_5$ ); -135,0 (m, 2F, $F^{3,5}$ , (4- $C_5F_4N$ )); -153,1 (t, $^3J_{FF} = 21\text{ Hz}$ , 1F, $F^4$ , $C_6F_5$ ); -158,6 (m, 2F, $F^{3,5}$ , $C_6F_5$ )
<b>(4-<math>C_5F_4N</math>)H</b>	-93,1 (m, 2F, $F^{2,6}$ ); -140,6 (m, 2F, $F^{3,5}$ )
<b>(4-<math>C_5F_4N</math>)<math>C_6F_5</math></b>	-90,2 (m, 2F, $F^{2,6}$ , (4- $C_5F_4N$ )); -139,2 (m, 2F, $F^{2,6}$ , $C_6F_5$ ); -137,6 (m, 2F, $F^{3,5}$ , (4- $C_5F_4N$ )); -148,8 (t, $^3J_{FF} = 22\text{ Hz}$ , 1F, $F^4$ , $C_6F_5$ ); -160,6 (m, 2F, $F^{3,5}$ , $C_6F_5$ )
<b><math>C_6F_5H</math></b>	-139,8 (m, 2F, $F^{2,6}$ , $C_6F_5$ ); -155,0 (t, $^3J_{FF} = 21\text{ Hz}$ , 1F, $F^4$ , $C_6F_5$ ); -162,9 (m, 2F, $F^{3,5}$ , $C_6F_5$ )

<b>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub></b>	–138,5 (m, 2F, F <sup>2,6</sup> , C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ); –151,2 (t, <sup>3</sup> J <sub>FF</sub> = 23 Hz, 1F, F <sup>4</sup> , C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ); –160,8 (m, 2F, F <sup>3,5</sup> , C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )
<b>K* bis O*</b>	–89,3 bis 93,7 (m, 2F, F <sup>2,6</sup> ); –144,5 bis –147,1 (m, 2F, F <sup>3,5</sup> )

Tab. 13: Relative molare Mengen bei der Reaktion von C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Xe(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N) mit [NMe<sub>4</sub>]F

Verbindung	Reaktionsbedingungen		
	–78 °C, 30 min	–60 °C, 50 min	–55 °C, 20 h
Mol-%			
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> Xe(4-C <sub>5</sub> F <sub>4</sub> N)	47,3	10,2	-
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> (4-C <sub>5</sub> F <sub>4</sub> N)	6,4	5,9	6,4
(4-C <sub>5</sub> F <sub>4</sub> N)H	15,7	11,0	11,8
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> H	16,8	34,1	46,6
(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	2,4	3,0	3,7
C <sub>5</sub> F <sub>5</sub> N	2,0	7,6	8,7
Σ(K*-O*)	9,3	28,2	22,8

#### 4.6.4 Umsetzung von C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Xe(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N) mit aHF

C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Xe(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N) (28,3 mg, 0,063 mmol) und [NMe<sub>4</sub>][BF<sub>4</sub>] (2,54 mg, 0,015 mmol) wurden in einem Inliner in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0,45 ml, –78 °C) suspendiert und bei –78 °C NMR-spektroskopisch untersucht. Danach wurde der Ansatz zu einem weißen Feststoff getrocknet (HV, 1 h, –40 °C), dieser wurde in aHF (0,4 ml, –78 °C) suspendiert und nach 1h bei –78 °C NMR-spektroskopisch untersucht.

<sup>19</sup>F-NMR (282,40 MHz, –80 °C, aHF) δ/ppm

<b>C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Xe<sup>+</sup></b>	–123,58 (m, 2F, F <sup>2,6</sup> ); –138,3 (m, 2F, F <sup>4</sup> ); –151,7 (m, 2F, F <sup>3,4</sup> )
<b>BF<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	–148,2 (q, <sup>1</sup> J <sub>FB</sub> = 12 Hz, 4F)
<b>(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)H</b>	–97,2 (m, 2F, F <sup>2,6</sup> ); –134,5 (m, 2F, F <sup>3,5</sup> )
<b>(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)C<sub>6</sub>F<sub>5</sub></b>	–93,6 (m, 2F, F <sup>2,6</sup> , (4-C <sub>5</sub> F <sub>4</sub> N)); –135,1 (m, 2F, F <sup>2,6</sup> , C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ); –135,7 (m, 2F, F <sup>3,5</sup> , (4-C <sub>5</sub> F <sub>4</sub> N)); –146,6 (tt, <sup>3</sup> J <sub>FF</sub> = 20 Hz, <sup>4</sup> J <sub>FF</sub> = 4 Hz 1F, F <sup>4</sup> , C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ); –160,6 (m, 2F, F <sup>3,5</sup> , C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )

---

Molprozent:  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}^+$  27,1 %,  $\text{BF}_4^-$  40,6 %,  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{H}$  24,4 %,  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{C}_6\text{F}_5$  7,9 %

$^{129}\text{Xe}$ -NMR (83,47 MHz,  $-80\text{ }^\circ\text{C}$ , aHF)  $\delta/\text{ppm}$

**$\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}^+$**   $-3917,6$  (t,  $^3J_{\text{FXe}} = 59\text{ Hz}$ )

## 5. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Substitution der hypervalent gebundenen Fluoratome in Iod(III)-, Iod(V)- und Xenon(II)verbindungen durch die Tetrafluorpyridylgruppe untersucht. Diese Gruppe unterscheidet sich von der ebenfalls elektronenziehenden Pentafluorphenylgruppe durch den formalen Ersatz eines C-F-Fragments durch ein N-Atom. Die Einführung des elektronegativeren N-Atoms in den C<sub>6</sub>-Ring verschiebt im  $\sigma$ -Gerüst Ladungsdichte hin zum N-Atom. Durch die Fixierung höherer  $\pi$ -Ladung auf dem N-Atom wird die Aromatizität erniedrigt. Dadurch ist eine geringere Nucleophilie des C<sup>4</sup>-Atoms für die (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)-Gruppe im Vergleich zur C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Gruppe zu erwarten.

Beide Organylgruppen besitzen durch ihre Elektronenarmut im C<sub>6</sub>- bzw. C<sub>5</sub>N-Skelett, eine hohe Beständigkeit gegen Oxidation und mit ihrem polarisierbaren  $\pi$ -System gute Voraussetzungen, F-Atome in den starken Oxidationsmitteln IF<sub>3</sub>, IF<sub>5</sub> und XeF<sub>2</sub> vertreten zu können.

Bei der Substitution von F-Atomen in diesen Elementfluoriden EF<sub>2</sub> spielen neben der Organylgruppe und dem sie übertragenden Reagenz auch die spezifischen Eigenschaften der Element-Fluor-Bindungen in EF<sub>n</sub> eine große Rolle. Während IF<sub>3</sub> und IF<sub>5</sub> je eine 2-Zentren-2-Elektronen-Bindung und ein bzw. zwei 3Z-4E-Bindungen besitzen, weist XeF<sub>2</sub> nur eine 3Z-4E-Bindung auf und besitzt kein permanentes Dipolmoment.

3Z-4E-Bindungen bedeuten hoch polare E-F-Bindungen und sollten damit in säure-assistierten Reaktionen mit (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)-Lewis-Säuren die Übertragung der (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)-Gruppe ermöglichen.

Die Iod(III)verbindungen C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>IF<sub>2</sub> und (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF<sub>2</sub> mit  $\Psi$ -trigonal-bipyramidaler Geometrie am Iodatome reagieren mit der mittelstarken Lewis-Säure (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)BF<sub>2</sub> (Fluoridaffinität 90,8 kcal/mol) schnell und nahezu quantitativ und bilden die Salze [C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)I][BF<sub>4</sub>] und [(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>I][BF<sub>4</sub>].

Mit der sehr schwachen Lewis-Säure (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)SnMe<sub>3</sub> (Fluoridaffinität 45,4 kcal/mol) liefert C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>IF<sub>2</sub> die kovalente Verbindung C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF, deren Fluoridbasizität in Kombination mit der schwachen Acidität von Me<sub>3</sub>SnF nicht ausreicht um Fluorid zu abstrahieren und Iodoniumsalze zu bilden. C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)IF dismutiert in einer

Konsekutivreaktion selbst bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  langsam zu den symmetrischen Iod(III)verbindungen  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}$  und  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})_2\text{IF}$ .

Mit  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{IF}_4$  konnte zu den wenigen bisher bekannten Organyliod(V)-verbindungen eine neue hinzugefügt werden. Zwei unterschiedliche Synthesewege wurden besprochen. Die Iod(V)verbindung  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{IF}_4$  kann in guter Ausbeute und Reinheit zum einen durch Elementarfluorierung ( $5\% \text{ F}_2/\text{N}_2$ ), zum anderen durch die Umsetzung von  $\text{IF}_5$  mit  $\text{Bi}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})_3$  dargestellt werden.  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{IF}_4$  besitzt wie  $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_4$  eine  $\Psi$ -oktaedrische Geometrie am Iodatome und ist besser gegenüber einer nukleophilen Substitution abgeschildert als  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{IF}_2$ .

Während die Reaktion von  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_2$  mit  $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_4$  zu  $[\text{C}_6\text{F}_5(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{IF}_2][\text{BF}_4]$  nicht ablief, lieferte die umgekehrte Reaktion von  $\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2$  mit  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{IF}_4$  das Iod(V)salz  $[\text{C}_6\text{F}_5(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{IF}_2][\text{BF}_4]$  im Gemisch mit dem Reduktionsprodukt  $[\text{C}_6\text{F}_5(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{I}][\text{BF}_4]$ . Das Ergebnis zeigt, dass die unterschiedliche Nukleophilie der Arylgruppe in  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_2$  und  $\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2$  einen stärkeren Einfluss auf die Fluor-Aryl-Substitution hat als die Fluoridonorwirkung der Aryltetrafluoride (charakterisiert durch die Fluoridaffinität der Kationen  $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_3^+$  und  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{IF}_3^+$ ).

Im Falle von  $\text{XeF}_2$  erfolgt mit  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_2$  keine Fluor-(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)-Substitution, stattdessen fällt in schwach koordinierenden Lösemitteln wie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan das  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_2\cdot\text{XeF}_2$ -Addukt aus. Versuche, dieses Addukt in den koordinierenden Lösemitteln  $\text{CH}_3\text{CN}$  und aHF zu lösen, gehen einher mit der Oxidation der (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)-Gruppe.

Auch die säureassistierte Reaktion von  $\text{XeF}_2$  mit dem  $[(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{BF}_3]^-$ -Anion (in Gegenwart von  $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$ ) und die basenkatalisierte Reaktion mit der schwachen Lewis-Säure  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{SiMe}_3$  (Fluorid-katalysiert) liefert in schwach koordinierenden Lösemitteln jeweils oxidierte (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)-Verbindungen anstelle der (4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)-Übertragung auf Xe(II). Im ersten Fall erfolgt Fluoraddition an die 2,3-Position der C-C-Doppelbindung zu  $[(2,2,3,3,5,6\text{-C}_5\text{F}_6\text{N})\text{BF}_3]^-$ , im zweiten Fall wird durch oxidative Kupplung (Ein-Elektronen-Oxidation des Carbanions) Bipyridyl  $(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})_2$  gebildet.

$\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$  besitzt im Gegensatz zu  $\text{XeF}_2$  ein permanentes Dipolmoment und insbesondere eine schwache und polare Xe-F-Bindung. Im Falle von  $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$  gelingt mit der schwachen Lewis-Säure  $\text{Cd}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})_2$  die Fluor-(4-C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N)-Substitution zu

$C_6F_5Xe(4-C_5F_4N)$ . Diese ist die erste Xe(II)-C-Verbindung mit einer Heteroarylgruppe.

$C_6F_5Xe(4-C_5F_4N)$  ist intrinsisch instabil und als Feststoff auch bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  sehr stoßempfindlich. Gelöst in  $CH_2Cl_2$  wurde bei dieser Temperatur eine langsame Dismutierung zu  $(C_6F_5)_2Xe$  und (nicht zweifelsfrei abgesichert)  $(4-C_5F_4N)_2Xe$  in Konkurrenz zu der radikalischen Zersetzung beobachtet. In aHF fand ausschließlich die Abspaltung der  $(4-C_5F_4N)$ -Gruppe statt, dabei wurde  $(4-C_5F_4N)H$  neben dem Pentafluorxenoniumkation gebildet.

Der experimentelle Befund kann mit Hilfe der Ergebnisse von ab-initio-Rechnungen (RHF/ LANL2DZ) an  $C_6F_5Xe(4-C_5F_4N)$  und anderen unsymmetrischen Xenon(II)diarylen erklärt werden. Die als elektronegativer eingestufte  $(4-C_5F_4N)$ -Gruppe besitzt eine negativere Ladung und damit den stärkeren partiell anionischen Charakter beider Arylgruppen. Zudem vermag die  $C_6F_5$ -Gruppe eine höhere Partialladung auf dem *ipso*-C-Atom zu lokalisieren, verstärkt damit den polaren Bindungsanteil dieser Xe-C-Bindung und ist deshalb stärker als die  $(4-C_5F_4N)$ -Gruppe an das Xenon(II)atom gebunden.

## 6. Literatur

---

- <sup>1</sup> J. I. Musher, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1969**, 8(1), 54-68.
- <sup>2</sup> M. Tramšek, B. Žemva, *Acta Chim. Slov.* **2006**, 53, 105–116.
- <sup>3</sup> R. J. Gillespie, *J. Chem. Edu.* **1963**, 40, 295-301.
- <sup>4</sup> Y.-S. Cheung, C.-Y. Ng, S.-W.. Chiu, W.-K. Li, *Theochem.* **2003**, 623, 1-10.
- <sup>5</sup> D. A. Dixon, W. A. de Jong, K. A. Peterson, K. O. Christe, G. J. Schrobilgen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8627-8634.
- <sup>6</sup> M. Schmeisser, E. Scharf, *Angew. Chem.* **1960**, 172, 324.
- <sup>7</sup> B. S. Garvey, L. F. Halley, C. F. H. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1937**, 1827-1829.
- <sup>8</sup> A. Faworski, M. F. Schostakowski, *Bull. Soc. chim. France* **1936**, 5, 1732.
- <sup>9</sup> V. V. Zhdankin, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 2523-2584.
- <sup>10</sup> M. F. Greaney, W. B. Motherwell, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 4467.
- <sup>11</sup> J. Li-Mei, J.-J. Yin, L. Chen, C.-C. Guo, Q.-Y. Chen, *Synlett* **2005**, 19, 2893-2898.
- <sup>12</sup> M. Sawaguchi, S. Ayuba, S. Hara, *Synthesis* **2002**, 13, 1802.
- <sup>13</sup> A. Abo-Amer, Dissertation, Universität Duisburg-Essen **2005**.
- <sup>14</sup> W. Carpenter, *J. Org. Chem.* **1966**, 31, 2688.
- <sup>15</sup> V. V. Lyalin, V. V. Orda, L. A. Alekseeva, M. L. Yagupol'skii, *Zh. Org. Khim.* **1970**, 6(2), 329.
- <sup>16</sup> H. Kämmerer, *J. Prakt. Chem.* **1862**, 85, 452.
- <sup>17</sup> H. Moissan, *Ann. Chim. Phys.* **1891**, 24, 224.
- <sup>18</sup> M. T. Rogers, J. L. Speirs, H. B. Thompson, M. B. Panish, *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 76(19), 4843-4844.
- <sup>19</sup> W. C. Smith, *US Pat. No.* 2904403, **1959**.
- <sup>20</sup> F. S. Fawcett, A. L. Macclelland, *US Pat. No.* 3097067, **1963**.
- <sup>21</sup> R. D. Durbank, G. R. Jones, *Inorg. Chem.* **1974**, 13(5), 421-439.
- <sup>22</sup> C. S. Rondestvedt, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 3054.
- <sup>23</sup> a) V. V. Lyalin, V. V. Orda, L. A. Alekseeva, M. L. Yagupol'skii, *Zh. Org. Khim.* **1970**, 6(2), 329.  
b) I. I. Maletina, V. V. Orda, N. N. Aleinikov, B. L. Korsunkii, L. M. Yagupol'skii, *Zh. Org. Khim.* **1976**, 12, 1371.  
c) M. O. Zupan, A. Pollak, *J. Fluorine Chem.* **1976**, 7(4), 445.  
d) J. A. Berry, G. Oates, J. M. Winfield, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 5, 509.

- 
- e) D. Naumann, L. Denken, *J. Fluorine Chem.* **1975**, 5, 443; G. Oates, J. M. Winfield, *J. Fluorine Chem.* **1974**, 4, 235.
- f) O. R. Chambers, G. Oates, J. M. Winfield, *Chem. Commun.* **1972**, 839.
- g) K. Alam, A. F. Janzen, *J. Fluorine Chem.* **1987**, 36, 179.
- h) F. Bailly, P. Barthen, W. Breuer, H.-J. Frohn, M. Giesen, J. Helber, G. Henkel, A. Priwitzer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1406-1413.
- <sup>24</sup> R. Hoppe, W. Dähne, H. Mattauch, K. M. Rödder, *Angew. Chem.* **1962**, 74, 903.
- <sup>25</sup> 11. C. L. Chernick, H. H. Claassen, P. R. Fields, H. H. Hyman, J. G. Malm, W. M. Manning, M. S. Matheson, L. A. Quarterman, F. Schreiner, H. H. Selig, I. Sheft, S. Siegel, E. N. Sloth, L. Stein, M. H. Studier, J. L. Weeks, M. H. Zirin, *Science* **1962**, 138, 136-138.
- <sup>26</sup> S. Reichman, F. Schreiner, *J. Chem. Phys.* **1969**, 51, 2355-2358.
- <sup>27</sup> P. A. Agron, G. M. Begun, H. A. Levy, A. A. Mason, C. G. Jones, D. F. Smith, *Science* **1963**, 139, 842-844.
- <sup>28</sup> J. Jortner, E. G. Wilson, S. A. Rice, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 814-815.
- <sup>29</sup> N. Bartlett, *Proc. Chem. Soc.* **1962**, 218.
- <sup>30</sup> L. Graham, O. Graudejus, N. K. Jha, N. Bartlett, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 197, 321.
- <sup>31</sup> K. Lutar, I. Leban, T. Ogrin, B. Žemva, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1992**, 29, 713-727.
- <sup>32</sup> K. Lutar, H. Borrmann, B. Žemva, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3002-3006.
- <sup>33</sup> F. O. Sladky, N. Bartlett, *J. Chem. Soc.* **1969**, 2188-2189.
- <sup>34</sup> R. Hagiwara, F. Hollander, C. Maines, N. Bartlett, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1991**, 28, 855-866.
- <sup>35</sup> R. C. Burns, I. D. MacLeod, T. A. O'Donnell, T. E. Peel, K. A. Philips, A. B. Waugh, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1977**, 39, 1737-1739.
- <sup>36</sup> V. K. Brel, N. Sh. Pirkuliev, N. S. Zefirov, *Russ. Chem. Rev.* **2001**, 70, 231-264.
- <sup>37</sup> M. A. Tius, *Tetrahedron* **1995**, 51, 6605-6634.
- <sup>38</sup> H.-J. Frohn, H. Franke, V. V. Bardin, *Z. Naturforsch. B: Chem. Sciences*, **1999**, 54(12), 1495-1498.



- 
- <sup>39</sup> F. Bailly, P. Barthen, H.-J. Frohn, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626(11), 2419-2427.
- <sup>40</sup> H.-J. Frohn, S. Görg, S.; G. Henkel, M. Läge, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621(7), 1251-6.
- <sup>41</sup> H.J. Frohn, M. Giesen, D. Welting, G. Henkel, G. **1996**, *Europ. J. Solid State Inorg. Chem.*, 33(9), 841-853.
- <sup>42</sup> H.-J. Frohn, V. V. Bardin, *Organomet.* **2001**, 20(23), 4750-4762.
- <sup>43</sup> H.-J. Frohn, N. LeBlond, K. Lutar, B. Žemva, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 405.
- <sup>44</sup> H.-J. Frohn, N. Y. Adonin, V. V. Bardin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 2499-2508.
- <sup>45</sup> D. Naumann, W. Tyrra, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 47.
- <sup>46</sup> H.-J. Frohn, V. V. Bardin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1853-1856.
- <sup>47</sup> H. Schmidt, H. Scherer, W. Tyrra, J. Hahn, D. Naumann, *Inorg. Chem.* **2004**, 43(6), 1837-1839.
- <sup>48</sup> N. Maggiorosa, D. Naumann, W. Tyrra, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4759-62.
- <sup>49</sup> H. J. Frohn, M. Theißen, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4762; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4591.
- <sup>50</sup> H.-J. Frohn, M. Theißen, *J. Fluorine Chem.* **2004**, 125(6), 981-988.
- <sup>51</sup> W. Tyrra, S. Aboukacem, B. Hoge, W. Wiebe, I. Pantenburg, *J. Fluorine Chem.* **2006**, 631(3), 514-522.
- <sup>52</sup> R. E. Banks, R. N. Haszeldine, E. Phillips, I. M. Young, *J. Chem. Soc. C.* **1967**, 20, 2091-5.
- <sup>53</sup> L. Kh. Minacheva, I. S. Ivanova, E. N. Pyatova, V. S. Sergienko, *Dokl. Chem.* (**2003**), 389(1-3), 54-57.
- <sup>54</sup> D. Noveski, T. Braun, B. Neumann, A. Stammler, H.-G. Stammler, *Dalton Trans.* **2004**, 24, 4106-4119.
- <sup>55</sup> V. V. Litvak, I. Ya. Mainagashev, O. G. Bukhanets, *Russ. J. Bioorg. Chem.* **2004**, 30(1), 47-52.
- <sup>56</sup> W. Tyrra, S. Aboukacem, B. Hoge, W. Wiebe, I. Pantenburg, *J. Fluorine Chem.* **2006**, 127(2), 213-217.
- <sup>57</sup> H.-J. Frohn, V. V. Bardin, *Organometallics 2001*, 20(23), 4750-4762.
- <sup>58</sup> H.-J. Frohn, V. V. Bardin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629(14), 2465-2469.

- 
- <sup>59</sup> H.-J. Frohn, V. V. Bardin, *Chem. Comm.* **2003**, 18, 2352-2353.
- <sup>60</sup> E. Bailly, P. Barthen, W. Breuer, H.-J. Frohn, M. Giesen, J. Helber, G. Henkel, A. Priwitzer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1406.
- <sup>61</sup> P. J. Stang, P. Olenyuk, K. Chn, *Synthesis* **1995**, 8, 937-938.
- <sup>62</sup> A. Abo-Amer, N. Yu. Adonin, V. V. Bardin, P. Fritzen, H.-J. Frohn, C. Steinberg. *J. Fluorine Chem.* 125 (11), **2004**, 1771-1778.
- <sup>63</sup> A. Abo-Amer, H.-J. Frohn, C. Steinberg, U. Westphal. *J. Fluorine Chem.* 127, 10, **2006**, 1311-1323.
- <sup>64</sup> S.-K. Kang, Y.-T Lee, S.-H. Lee, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40(18), 3573-3576.
- <sup>65</sup> P. Barthen, Dissertation, Universität Duisburg-Essen, **2003**.
- <sup>66</sup> D. Diener, Bachelorarbeit, Universität Duisburg-Essen, **2006**.
- <sup>67</sup> M. Stephan, Diplomarbeit, Universität Duisburg-Essen, **2007**.
- <sup>68</sup> A. Wenda, Vortrag, 12. Deutscher Fluortag, Schmitten, **2006**.
- <sup>69</sup> K. Züchner, T. J. Richardson, O. Glemser, N. Bartlett, *Angew. Chem.* **1980**, 92(11), 956-957.
- <sup>70</sup> H.-J. Frohn, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1993**, 41, 956-964.
- <sup>71</sup> A. A. A. Emara, G. J. Schrobilgen, *Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 257.
- <sup>72</sup> G. A. Olah, R. D. Chambers, G. K. S. Prakash, „*Synthetic Fluorine Chemistry*“, Wiley-Interscience, New York, **1992**.
- <sup>73</sup> V. V. Bardin, I. V. Stennikova, G. G. Furin, T. V. Leshina, G. G. Yakobson, *Zh. Obshch. Khim.* **1988**, 58(11), 2580-2508.
- <sup>74</sup> I. J. Hotchkiss, R. Stephens, R.; J. C. Tatlow, *J. Fluorine Chem.* **1977**, 10(6), 541-551.
- <sup>75</sup> H. Franke, Dissertation, Universität Duisburg-Essen **2000**.
- <sup>76</sup> H. Bock, H. Scherer, W. Tyrra, D. Naumann, Dieter, *J. Fluorine Chem.* **2006**, 127(10), 1440-1445.
- <sup>77</sup> K. S. Pitzer, *Science* **1963**, 139, 414-415.
- <sup>78</sup> D. F. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 816-817.
- <sup>79</sup> Y. Choi, K. D. Jordan, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 156(5), 450-454.
- <sup>80</sup> H.-J. Frohn, A. Klose, T. Schroer, G. Henkel, V. Buss, D. Opitz, R. Vahrenhorst, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4884.

- 
- <sup>81</sup> C. Chai, W. L. F. Armarego, „*Purification of Laboratory Chemicals*“, Butterworth-Heinemann Ltd, Oxford, **2003**.
- <sup>82</sup> S. S. Laev, V. D. Shteingats, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 3765.
- <sup>83</sup> R. Bau, K. O. Christie, J. Feng, R. D. Wilson, W. W. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7619.
- <sup>84</sup> H.-J. Frohn, H. Franke, V. V. Bardin, *Z. Naturforsch.* **1999**, 54b, 1495.
- <sup>85</sup> M. Schmeißer, M. M. Weidenbruch, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 2306.

## 7. Anhang

### 7.1 Abkürzungsverzeichnis

aHF	wasserfreie Flusssäure
ap	apikal
äq	äquatorial
BO	Bindungsordnung
d	Tage(e)
$\delta$	NMP-Verschiebungswert
FEP	Tetrafluorethylenhexafluorpropylen-Copolymer
<i>o</i> -F	ortho-Fluoratom
<i>p</i> -F	para-Fluoratom
<i>m</i> -F	meta-Fluoratom
HV	Hochvakuum
<i>J</i>	skalare Kopplungskonstante
Me	Methyl-, CH <sub>3</sub>
MO	Molekülorbital
MV	Membranpumpenvakuum
NMR	Kernmagnetresonanz
PFB	1,1,1,3,3-Pentafluorbutan
PFP	1,1,1,3,3-Pentafluorpropan
ppm	parts per million
RT	Raumtemperatur
S/N	signal/noise (Signal/Rausch-Verhältnis)
SR	Signal-Referenz
VB	Valence-Bond-Modell
VSEPR	Valence-Shell-Electron-Repulsion-Modell

## 7.2 Tabellenverzeichnis

Tab. 1:	Mullikenladungen von $\text{XeF}_2$ und $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ , RHF-Rechnungen mit dem UGBS- und LANL2DZ-Basissatz	44
Tab. 2:	Fluoridaffinitäten von Organodifluorboranen, berechnet mit der B3LYP-Methode unter Verwendung des 6-31+G* Basissatzes	45
Tab. 3:	Fluoridaffinitäten von Lewis-sauren (4- $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ )-Übertragungsreagenzien, berechnet mit der B3LYP-Methode und dem Basissatz 6-31+G* bzw. LANL2DZ. Bezogen auf experimentelle Werte für die Fluoridaffinität von $\text{COF}_2$ [66].	47
Tab. 4:	Bindungslängen und Mullikenladungen von Pentafluorphenyl-xenon(pseudo)halogeniden, RHF-Berechnungen (LANL2DZ-Basissatz)	48
Tab. 5:	Bindungslängen und Mullikenladungen von ausgewählten Xenondiarylen R-Xe-R'	49
Tab. 6:	Mullikenladungen der <i>ipso</i> -C-Atome in Xenon(II)diarylen R-Xe-R'	50
Tab. 7:	$^{19}\text{F}$ -NMR Verschiebungswerte von (4- $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ )-und $\text{C}_6\text{F}_5$ -Verbindungen	51
Tab. 8:	NMR-Verschiebungswerte von Xenon(II)diarylen	54
Tab. 9:	Eingesetzte Kaliumorganyltrifluorborate	64
Tab. 10:	Adduktbildung von 2,3,5,6-Tetrafluorpyrid-4-yl-difluorboran mit Dioxan	75
Tab. 11:	NMR-Spektroskopische Daten von 2,3,5,6-Tetrafluorpyrid-4-yl-difluorboran und dessen Addukte mit Dioxan	75
Tab. 12:	Relative molare Mengen bei der Reaktion von $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})$ mit $\text{XeF}_2$	114
Tab. 13:	Relative molare Mengen bei der Reaktion von $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})$ mit $[\text{NMe}_4]\text{F}$	115

## 7.3 Lebenslauf

### Persönliche Daten

Christoph Steinberg  
\* 18.03.1978, München



### Derzeitige Tätigkeit

Laborleiter in Forschung & Entwicklung

### Ausbildung

seit 01.2004

Promotion in der anorganischen Chemie bei Herrn Prof. Frohn, Universität Duisburg-Essen

„Polyvalente Iod(III)-, Iod(V)- und Xenon(II)verbindungen mit der elektronenziehenden 2,3,5,6-Tetrafluorpyridylgruppe“

10.1998 – 12.2003

Diplomstudium Chemie, Gerhard-Mercator-Universität Duisburg, später Universität Duisburg-Essen, Note 1,2

06.2003 – 12.2003

Diplomarbeit in der anorganischen Chemie bei Herrn Prof. Frohn

„Synthese von 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin-4-yl-difluorboran und dessen Eignung zur Knüpfung einer Xenon-Kohlenstoff-Bindung“, Note 1,3

09.2001 – 04.2002

Senior-Thesis-Projekt im Rahmen eines Auslandsemesters bei Herrn Prof. Gary J. Schrobilgen, McMaster University, Hamilton, Kanada

„New Carbocations Derived from Chlorofluorocarbons“, Note A+

08.1988 – 06.1997

Luise-von-Duesberg-Gymnasium, Kempen,  
Abschluss: Abitur, Note 1,9

**Berufliche Praxis**

Seit 10.2007	Laborleiter Forschung & Entwicklung bei der Honeywell Speciality Chemicals Seelze GmbH, Seelze
01.2004 – 09.2007	wissenschaftlicher Angestellter in der anorganischen Chemie, Universität Duisburg-Essen
05.2003 – 12.2003	studentische Hilfskraft in der anorganischen Chemie, Universität Duisburg-Essen
4.2002 – 07.2002	„Summer Student“ in der anorganischen Chemie, McMaster University, Hamilton, Kanada
02.2001 – 10.2001	studentische Hilfskraft, Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasserforschung, Mülheim
11.1998 – 10.2000	Helfer in der mobilen Pflege, Caritas-Pflegestation Kempen
09.1997 – 10.1997	Aushilfe in der Abteilung Vorflut und Hydrologie, Niersverband, Viersen

**Zivildienst**

10.1997 – 10.1998	Caritas-Pflegestation Kempen, mobile Pflege
-------------------	---