

**Neue Quellen für ein „nacktes“ Fluorid**

**und**

**Strukturelle Aspekte**

**von Methylfluorophosphaten**

Dem Fachbereich Chemie der Universität Dortmund  
zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
vorgelegte

**Dissertation**

von

Dipl. Chem. Frank Neumann

aus Dortmund



Referent: PD Dr. Andreas Kornath

Korreferent: Prof. Dr. Rolf Minkwitz

---

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1998 bis Mai 2003 im Lehrbereich Anorganische Chemie, Fachbereich Chemie, an der Universität Dortmund angefertigt.

### Mein besonderer Dank gebührt

- Herrn PD Dr. Andreas Kornath für die interessante Themenstellung und konstruktive Unterstützung dieser Arbeit,
- Herrn Prof. Dr. Rolf Minkwitz für die Übernahme des Korreferates,
- den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Arbeitskreises für kooperative Zusammenarbeit,
- Herrn Dr. Oliver Blecher, Herrn Dr. Frank Neikes, Herrn Dipl. Chem. Raphael Seelbinder und Herrn Dipl. Chem. Thorsten Berends für die Zusammenarbeit bei den Einkristallröntgenstrukturuntersuchungen,
- Herrn Dr. Ralf Ludwig für die Anfertigung der quantenmechanischen Berechnungen,
- Herrn Prof. Dr. Heinz Oberhammer (Universität Tübingen) und Herrn Prof. Dr. Arne Haarland (Universität Oslo) für die Durchführung und Analyse des Elektronenbeugungsexperiments von  $(\text{CH}_3)_4\text{PF}$ ,
- Frau Wilga Buß für die Aufnahme zahlreicher Raman-Spektren, die Lösung der Röntgenstrukturen sowie der guten Teamarbeit,
- den Mitarbeitern der Institutswerkstätten für die Anfertigung und Reparatur der benötigten Apparaturen,
- dem von mir betreuten Wahlpraktikant Davide Crisa, dessen Mitarbeit und Engagement zum Gelingen dieser Arbeit beitrug,
- meinen Eltern für die allgegenwärtige finanzielle und moralische Unterstützung

Hiermit erkläre ich, dass ich alle für die Anfertigung dieser Arbeit benutzten Hilfsmittel und Literaturstellen angegeben habe.

## INHALTSVERZEICHNIS

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>PROBLEMSTELLUNG</b> .....	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>NEUE QUELLEN FÜR EIN „NACKTES“ FLUORID</b> .....	<b>5</b>
<b>3.1</b>	<b>Das Tetramethylphosphoniumfluorid ((CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P<sup>+</sup>F<sup>-</sup>)</b> .....	<b>5</b>
3.1.1	Bildung und Eigenschaften.....	5
3.1.2	NMR-Spektren .....	7
3.1.3	Schwingungsspektren des Festkörpers .....	12
3.1.4	Einkristallstruktur von (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> P <sup>+</sup> F <sup>-</sup> .....	15
3.1.5	Einkristallstruktur von (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> P <sup>+</sup> F <sup>-</sup> · 4 H <sub>2</sub> O.....	19
3.1.6	Schwingungsspektren der Gasphase .....	22
3.1.7	Gas-Phasen-Struktur von (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> PF .....	26
3.1.8	Reaktion von (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> P <sup>+</sup> F <sup>-</sup> mit SO <sub>2</sub> .....	32
3.1.9	Reaktionen mit Acetonitril.....	34
3.1.10	Einkristallstruktur von 2-Propenyl-trimethyliminophosphoran .....	40
<b>3.2</b>	<b>Das Tetramethylarsoniumfluorid ((CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>As<sup>+</sup>F<sup>-</sup>)</b> .....	<b>44</b>
3.2.1	Bildung.....	44
3.2.2	Raman-Spektrum von (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> As <sup>+</sup> F <sup>-</sup> .....	46
3.2.3	Einkristallstruktur von (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> As <sup>+</sup> [H <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> .....	49
<b>4</b>	<b>REAKTIVITÄT VON METHYLFLUORPHOSPHORANEN</b> .....	<b>53</b>
<b>4.1</b>	<b>Das Methylpentafluorosphatanion [CH<sub>3</sub>PF<sub>5</sub>]<sup>-</sup></b> .....	<b>54</b>
4.1.1	Bildung und NMR-Spektren.....	54
4.1.2	Schwingungsspektren .....	56
4.1.3	Ab initio Berechnungen .....	60
4.1.4	<i>Cis</i> und <i>trans</i> -Effekt.....	62
<b>4.2</b>	<b>Das Hydridomethyltetrafluorosphatanion [CH<sub>3</sub>PF<sub>4</sub>H]<sup>-</sup></b> .....	<b>64</b>
4.2.1	Bildung und NMR-Spektren.....	64
4.2.2	Schwingungsspektren .....	67
4.2.3	Ab initio Berechnungen .....	71

---

<b>4.3</b>	<b>Das Dimethyltetrafluorphosphatanion <math>[(\text{CH}_3)_2\text{PF}_4]^-</math></b> .....	<b>75</b>
4.3.1	Bildung und NMR-Spektren.....	75
4.3.2	Schwingungsspektren .....	78
4.3.3	Quantenmechanische Berechnungen.....	82
4.3.4	Einkristallstruktur von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+ \text{trans}-[(\text{CH}_3)_2\text{PF}_4]^-$ .....	84
<b>4.4</b>	<b>Reaktivität von <math>(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-</math> gegenüber Methylfluorphosphoranen.....</b>	<b>88</b>
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>89</b>
<b>6</b>	<b>EXPERIMENTELLES .....</b>	<b>92</b>
<b>6.1</b>	<b>Apparaturen und Messmethoden .....</b>	<b>92</b>
6.1.1	Vakuumanlagen und Reaktoren .....	92
6.1.2	Schwingungsspektren .....	92
6.1.3	NMR-Spektren .....	93
6.1.4	<i>Ab initio</i> Berechnungen .....	93
6.1.5	Elektronenbeugung von $(\text{CH}_3)_4\text{PF}$ .....	93
6.1.6	Einkristallröntgenstrukturanalysen .....	94
6.1.6.1	<i>Tetramethylphosphoniumfluorid</i> .....	95
6.1.6.2	<i>Tetramethylphosphoniumfluoridtetrahydrat</i> .....	98
6.1.6.3	<i>2-Propenyltrimethyliminophosphoran</i> .....	100
6.1.6.4	<i>Tetramethylarsoniumdihydrogentrifluorid</i> .....	103
6.1.6.5	<i>Tetramethylammonium trans-Dimethyltetrafluorphosphat</i> .....	105
<b>6.2</b>	<b>Darstellung und Reinigung der Ausgangsverbindungen .....</b>	<b>108</b>
<b>6.3</b>	<b>Arbeitsvorschriften.....</b>	<b>109</b>
6.3.1	Darstellung von $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ .....	109
6.3.2	Darstellung von $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{Br}^-$ .....	109
6.3.3	Darstellung von $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ .....	109
6.3.4	Darstellung von $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$ .....	110
6.3.5	Darstellung von $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{SO}_2\text{F}^-$ .....	110
6.3.6	Darstellung von <i>trans</i> -3-Amino-2-butennitril $\cdot (\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$ .....	110
6.3.7	Darstellung von 2-Propenyl-trimethyliminophosphoran.....	111
6.3.8	Darstellung von $(\text{CH}_3)_3\text{As}$ .....	111
6.3.9	Darstellung von $(\text{CH}_3)_4\text{As}^+\text{Br}^-$ .....	112
6.3.10	Darstellung von $[(\text{CH}_3)_3\text{As}-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+\text{Cl}^-$ .....	112

---

6.3.11	Darstellung von $(\text{CH}_3)_3\text{As}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$ .....	112
6.3.12	Darstellung von $(\text{CH}_3)_3\text{As}=\text{CH}_2$ .....	113
6.3.13	Darstellung von $(\text{CH}_3)_4\text{As}^+\text{F}^-$ .....	113
6.3.14	Darstellung von $(\text{CH}_3)_4\text{As}^+[\text{H}_2\text{F}_3]^-$ .....	113
6.3.15	Darstellung von $\text{CH}_3\text{PF}_4$ .....	114
6.3.16	Darstellung von $\text{Cs}^+[\text{CH}_3\text{PF}_5]^-$ .....	114
6.3.17	Darstellung von $\text{M}^+[\text{CH}_3\text{PF}_5]^-$ (M = Na, K, $(\text{CH}_3)_4\text{N}$ ).....	114
6.3.18	Darstellung von $\text{CH}_3\text{PF}_3\text{H}$ .....	115
6.3.19	Darstellung von $\text{M}^+[\text{CH}_3\text{PF}_4\text{H}]^-$ (M = Cs, $(\text{CH}_3)_4\text{N}$ , $(\text{CH}_3)_4\text{P}$ ).....	115
6.3.20	Darstellung von $(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$ .....	116
6.3.21	Darstellung von $\text{M}^+[(\text{CH}_3)_2\text{PF}_4]^-$ (M = Na, K, Cs, $(\text{CH}_3)_4\text{N}$ , $(\text{CH}_3)_4\text{P}$ ).....	116
6.3.22	Darstellung von $(\text{CH}_3)_3\text{PF}_2$ .....	117
<b>6.4</b>	<b>Verwendete Geräte.....</b>	<b>117</b>
<b>7</b>	<b>LITERATURANGABEN.....</b>	<b>118</b>
<b>8</b>	<b>ANHANG.....</b>	<b>128</b>
8.1	Abbildungsverzeichnis.....	128
8.2	Schemataverzeichnis.....	131
8.3	Tabellenverzeichnis.....	132
8.4	Eigene Veröffentlichungen.....	137
8.5	Lebenslauf.....	138

## 1 Einleitung

Seit fast fünfzehn Jahren wird die Realisierung „nackter“ Anionen mit zunehmendem Interesse in der Literatur diskutiert. Als „nackt“ können Anionen bzw. Kationen nur gelten, wenn sie ohne Wechselwirkungen mit den sie umgebenden Gegenionen vorliegen. Dieses ist aber nur in der verdünnten Gasphase gegeben und demnach ist die Realisierung eines „nackten“, völlig wechselwirkungsfreien Anions in chemischer Umgebung nicht möglich. Dennoch wurde diese Bezeichnung auf kondensierte Phasen übertragen und wird als Synonym für die Annäherung an den Idealfall verwendet [1]. Diese Annäherung wird durch die Wahl besonders ungünstiger Größenverhältnisse zwischen Anionen und Kationen erreicht, welche die Wechselwirkung der Ionen untereinander abschwächt. So zeigt Cäsiumfluorid in der Reihe der Alkalimetallfluoride die höchste Reaktivität, was mit dem großen Unterschied der Ionenradien ( $\text{Cs}^+$ : 167 pm,  $\text{F}^-$ : 133 pm [2]) erklärt wird und mit einer kleinen Gitterenergie einhergeht (Cäsium-Effekt [3]).

Der Begriff des „nackten Fluorides“ wurde erstmals im Zusammenhang mit wasserfreiem Tetramethylammoniumfluorid verwendet [1,3-5] und trägt damit der beobachteten hohen Reaktivität dieses Fluoridionendonators Rechnung. Dem „Cäsium-Effekt“ folgend sollte  $(\text{CH}_3)_4\text{NF}$  mit dem nahezu kugelförmigen Tetramethylammoniumkation ( $r = 274$  pm [6]) eine höhere Reaktivität als CsF aufweisen. Nachdem Christie *et al.* 1990 erstmals ein Verfahren zur Darstellung von wasserfreiem  $(\text{CH}_3)_4\text{NF}$  beschrieben, konnte in den drauffolgenden Jahren die hohe Reaktivität durch Synthese von bis dahin unbekanntem Salzen wie zum Beispiel  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{ClF}_6^-$ ,  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{IOF}_6^-$ ,  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{TeOF}_6^-$ ,  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{FCO}_2^-$ ,  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{PF}_4^-$  oder  $((\text{CH}_3)_4\text{N}^+)_2\text{SbF}_7^{2-}$  belegt werden [7-14]. Da offensichtlich die Reaktivität einer Fluoridionenquelle von der Größe des Kations bestimmt wird, wurden weitere Versuche unternommen, Fluoride mit noch größeren Kationen herzustellen. So wurde bereits 1991 von Schwesinger über die Synthese eines Hexakis-(dimethylamino)diphosphazaniumfluorids  $[((\text{CH}_3)_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}=\text{P}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3]^+\text{F}^-$  berichtet. Mit Hilfe einer Röntgenstruktur-

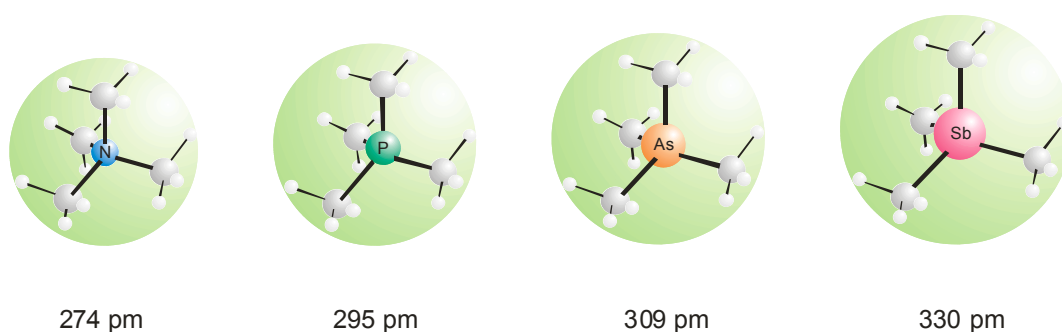
analyse wurde gezeigt, dass nur schwache Wechselwirkungen zwischen den Fluoridanionen und den Kationen in diesem Salz vorliegen [15]. Ein weiteres Beispiel wurde von K. M. Harmon zwei Jahre später beschrieben, jedoch konnte die Reaktivität des von ihm dargestellten N,N,N-Trimethyl-1-adamantylammoniumfluorid nicht belegt werden [16]. Das von K. Seppelt 1995 synthetisierte 1,1,3,3,5,5,-Hexamethylpiperidiniumfluorid (PIPF) weist eine mit  $(\text{CH}_3)_4\text{NF}$  vergleichbare Reaktivität und Löslichkeit in Acetonitril auf [3,17]. Das Vorliegen von nicht zu vernachlässigenden Kontakten zwischen den Protonen der Kationen und den Fluoridanionen, die dem „Cäsium-Effekt“ entgegen wirken, wurde mittels einer Röntgenstrukturanalyse des Salzes belegt. Des weiteren wurde von J. H. Clark und K. O. Christe 1-Methylurotropiniumfluorid hinsichtlich der Eignung als Quelle für ein lösliches „nacktes“ Fluorid untersucht, allerdings wurde nur in Dimethylsulfoxid eine Löslichkeit des Salzes beobachtet [18,19]. Schließlich wurde von V. V. Grushin eine Methode beschrieben, in der ausgehend von einem Fluorpaladiumkomplex  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{F})\text{Ph}$  mit  $[\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}=\text{PPh}_3]^+\text{Cl}^-$  in Lösung Fluoridionen mit „unerreicht hohen Konzentrationen“ freigesetzt werden können [20]. Durch die von ihm angegebenen Daten lässt sich allerdings eine nur sehr geringe Fluoridionenkonzentration von 10 mmol/l errechnen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass neben Tetramethylammoniumfluorid und PIPF fünf weitere nur wenig untersuchte Fluoridionenquellen bekannt sind. Zum Teil konnte ihre hohe Reaktivität belegt und mit dem „Cäsium-Effekt“ erklärt werden.

Eine qualitative oder gar quantitative Einordnung der Reaktivität der Fluoridionenquellen gelang bislang nicht. So ist zum Beispiel ein Vergleich der Gitterenergien aufgrund fehlender Daten nicht möglich. Da Fluoridierungsreaktionen meist in Gegenwart eines Solvens wie Acetonitril durchgeführt werden, kann die Reaktivität der Fluoridionenquelle auch als Folge ihrer Löslichkeit interpretiert werden. Im Unterschied zum Festkörper sind die Fluoridionen in Lösung von Solvensmolekülen umgeben, die wiederum maßgeblich die Reaktivität beeinflussen sollten.

## 2 Problemstellung

Angesichts der hohen Reaktivität des Tetramethylammoniumfluorids, liegt es nahe als neue Quellen für ein „nacktes“ Fluorid zunächst die schwereren Homologen des  $(\text{CH}_3)_4\text{NF}$  in Betracht zu ziehen. Vergleicht man die Kationendurchmesser in der Reihe  $(\text{CH}_3)_4\text{M}^+$  ( $\text{M} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ) so sollten die entsprechenden Fluoride dem „Cäsium-Effekt“ zufolge, viel versprechende Kandidaten für neue Fluoridionenquellen sein (Abbildung 1).



**Abbildung 1:** Kationenradien von Tetramethylpnikogenoniumkationen.

Über die Tetramethylpnikogenoniumfluoride ist mit Ausnahme des  $(\text{CH}_3)_4\text{NF}$  nur sehr wenig bekannt. Zwar wurde das  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$  bereits 1972 von Schmidbaur als farbloser, hygroskopischer Feststoff mit ionogenem Aufbau beschrieben [21,22], jedoch blieb eine Untersuchung der chemischen Eigenschaften aus und die Verbindung geriet wieder in Vergessenheit. Ein Tetramethylarsoniumfluorid ist bislang in der Literatur nicht bekannt. Das Tetramethylstiboniumfluorid hingegen ist in der Literatur ausführlich beschrieben worden. Als Quelle für ein „nacktes“ Fluorid, kann es aufgrund seines polymeren Aufbaus im Festkörper nicht in Betracht gezogen werden [23]. Im  $(\text{CH}_3)_4\text{SbF}$  hat das Antimon eine oktaedrische Umgebung infolge der Ausbildung von unendlichen Ketten, die aus Fluoratom-verbrückter  $(\text{CH}_3)_4\text{SbF}_2$ -Einheiten bestehen. Somit liegt das Fluoratom kovalent gebunden vor, was eine Eignung als reaktiven  $\text{F}^-$ -Donator ausschließt. Als potentielle Kandidaten für neue, reaktive Fluoridionenquellen kommen somit nur das Tetramethylphosphonium- und Tetramethylarsoniumfluorid in Frage.

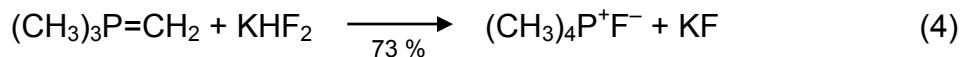
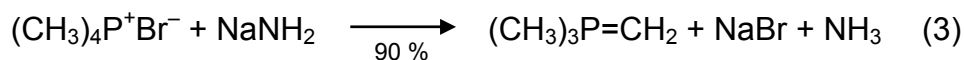
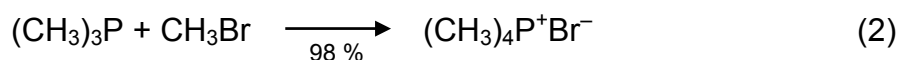
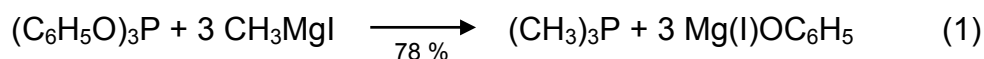
Bislang gab es kein Maßstab um die „Nacktheit“ oder Reaktivität des Fluorides in unterschiedlichen Quellen für ein „nacktes Fluorid“ einordnen zu können. Als ein Ansatz wird die Verwendung der  $^{19}\text{F}$ -NMR-chemischen Verschiebung eines  $\text{F}^-$ -Donors verfolgt. Eine weitere Möglichkeit ist die Durchführung von Reaktionen mit Verbindungen, die unterschiedliche Lewis-Aziditäten aufweisen. Diese Voraussetzung sollten die Methylfluorphosphorane  $(\text{CH}_3)_x\text{PF}_{5-x}$  ( $n = 1, 2, 3$ ) erfüllen, da zu erwarten ist, dass mit zunehmenden Methylierungsgrad ein Absinken der Reaktivität einhergeht. Die als Produkte aus der Reaktion der Phosphorane mit Fluoridionendonatoren zu erwartenden Methylfluorphosphate, sind im Unterschied zu den Hydridofluorphosphaten  $[\text{HPF}_5^-]$  und  $[\text{H}_2\text{PF}_4]^-$  nur unvollständig in der Literatur beschrieben [24-27]. Die Autoren beschränken sich im Wesentlichen auf NMR-spektroskopische Untersuchungen [28,29]. Eine vollständige schwingungsspektroskopische Charakterisierung, der seit den 60iger Jahren des letzten Jahrhunderts bekannten Verbindungen, sowie eine Bestimmung von Strukturparametern mittels Einkristallröntgenstrukturuntersuchungen oder eine Strukturvorhersage mittels theoretischer Berechnungen erfolgte bis lang nicht.

### 3 Neue Quellen für ein „nacktes“ Fluorid

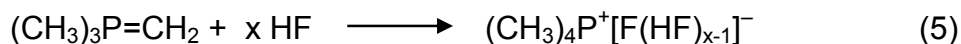
#### 3.1 Das Tetramethylphosphoniumfluorid ((CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P<sup>+</sup>F<sup>-</sup>)

##### 3.1.1 Bildung und Eigenschaften

Die Darstellung von Tetramethylphosphoniumfluorid gelingt in einer vierstufigen Synthese ausgehend von Triphenylphosphit mit einer Ausbeute von 50 % über alle Stufen (Gleichung 1 - 4).



Das in Stufe 1 gebildete Trimethylphosphan fällt als eine etherische Lösung an, die in Stufe 2 eingesetzt wird. Nach der Methylierung zum Tetramethylphosphoniumbromid, wird (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P<sup>+</sup>Br<sup>-</sup> in Tetrahydrofuran mit NaNH<sub>2</sub> deprotoniert (Gleichung 3). Das gebildete Trimethylmethylenphosphoran wird mit Kaliumhydrogen-difluorid in THF umgesetzt (Gleichung 4), wobei HF an die P-C-Doppelbindung addiert wird. Die Addition gelingt auch unter Verwendung von reinem Fluorwasserstoff, jedoch ist bei dieser Methode die Stöchiometrie strikt einzuhalten, da sonst Hydrogenfluoride gebildet werden (Gleichung 5).



Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum bei 0°C, kann das nach Gleichung 4 gebildete  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$  durch Sublimation von dem Gemisch mit KF und  $\text{KHF}_2$  bei 40°C abgetrennt werden. Tetramethylphosphoniumfluorid ist ein extrem hygroskopisches Salz mit stechendem Geruch, der entfernt an Knoblauch erinnert. Es zersetzt sich, ohne zu schmelzen, oberhalb von 120°C und weist bei dieser Temperatur ein Dampfdruck von 300 hPa auf. Bei höheren Temperaturen wird Glas unter Bildung von  $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$  und nicht näher charakterisierten flüchtigen Verbindungen angegriffen. Bei Raumtemperatur liegt der Dampfdruck bei 1.6 hPa. Aus der Dampfdruckkurve  $[\ln(p/\text{hPa}) = 21.11 - 6053\text{K}/T]$  ergibt sich eine Verdampfungsenthalpie ( $\Delta_v H^\circ$ ) von 12.0 kcal/mol und eine Verdampfungsentropie ( $\Delta_v S^\circ$ ) von 28 cal/molK mit einem extrapolierten Sublimationspunkt von 153°C. Diese Eigenschaften stehen im Gegensatz zu den bekannten Tetramethylphosphoniumsalzen der schwereren Halogeniden, die nicht sublimierbar sind und sich oberhalb von 300°C zersetzen. Tetramethylphosphoniumfluorid ist sehr gut in Wasser, Methanol und Ethanol löslich. Die Löslichkeit in Acetonitril ist bemerkenswert hoch (0.7 mol/l) verglichen mit der Konzentration von 56 mmol/l in Dichlormethan nach der *in situ* Methode von *Grushnin* [20]. Lösungen von  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sind jedoch für weitere Umsetzungen ungeeignet, da in solchen Lösungen auch bei tiefen Temperaturen (-60°C) ein rascher Chlor-Fluor-Austausch stattfindet. Im Gegensatz hierzu sind Lösungen in Acetonitril bei Raumtemperatur für eine begrenzte Zeit haltbar.  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$  ist im Unterschied zum Tetramethylammoniumfluorid auch in wenig polaren Lösungsmitteln wie Dimethylether, Diethylether, THF und Benzol löslich. In  $\text{SO}_2$  findet eine exotherme Reaktion unter Bildung von  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{SO}_2\text{F}^-$  statt, wie sie für Alkalimetallfluoride und  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{F}^-$  beobachtet wird [30,31]. Zur eingehenderen Untersuchung der Reaktivität wurden auch Umsetzungen mit  $\text{SF}_4$  und  $\text{SO}_2\text{F}_2$  durchgeführt und die Bildung der Fluoranionen  $\text{SF}_5^-$  und  $\text{SO}_2\text{F}_3^-$  wurde IR- und Raman- sowie NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

## 3.1.2 NMR-Spektren

Die Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen von Tetramethylphosphoniumfluorid in verschiedenen Lösungsmitteln sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die chemischen Verschiebungen des  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$  im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum in Wasser, Methanol, Ethanol und Acetonitril sind typisch für Tetramethylphosphonium-Kationen [32-36]. In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren solcher Lösungen treten chemische Verschiebungen im Bereich von + 9 ppm auf, was der chemischen Verschiebung von  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{Br}^-$  entspricht. Das Vorliegen von  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+$ -Kationen wird durch die in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren beobachteten Signale der Lösungen von Tetramethylphosphoniumfluorid in  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  und  $\text{CH}_3\text{CN}$  bestätigt.

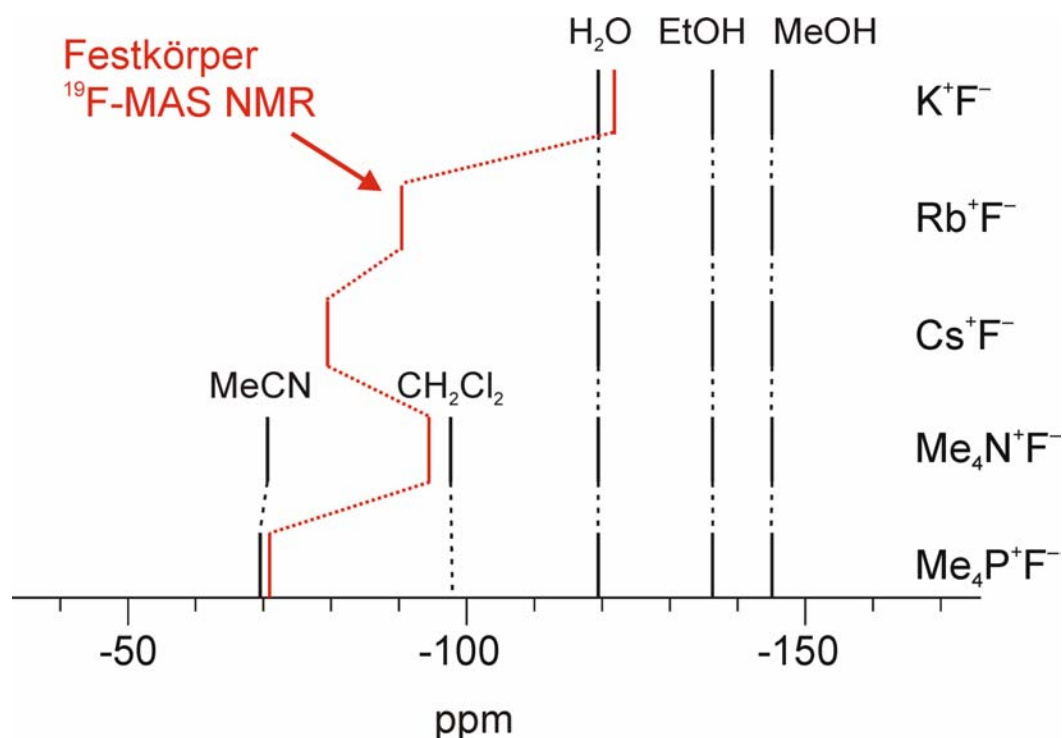
**Tabelle 1:** Chemische Verschiebung (ppm) und Kopplungskonstanten (Hz) von  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$  und  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{F}^-$  in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{F}^-$		$(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$				
	$^{19}\text{F}$	$^{19}\text{F}$	$^{31}\text{P}$	$^{13}\text{C}$	$^1\text{H}$	$^1\text{J}_{\text{PC}}$	$^2\text{J}_{\text{PH}}$
Wasser	- 119	- 119	+ 23.1	+ 8.3	+ 1.9	57	15
Methanol	- 147	- 149	+ 25.5	+ 9.0	+ 2.1	56	15
Ethanol	- 137	- 134	+ 25.2	+ 9.3	+ 2.0	56	15
Acetonitril	- 71	- 70	+ 24.8	+ 9.0	a)	56	15
Dimethylether	-	+ 51	+ 29.5	+ 20.1	a)	69	13
Diethylether	-	+ 51	+ 31.3	+ 18.1	+ 1.5	70	13
THF	-	+ 49	+ 31.3	+ 18.6	+ 1.4	69	13
Benzol	-	+ 48	+ 30.7	+ 17.9	+ 1.4	69	13

(a) Signal durch das Solvens überlagert.

Die Signale in den  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren treten im Bereich von - 70 - -149 ppm auf und zeigen eine starke Lösungsmittelabhängigkeit. Frühere Untersuchungen von *Christe* zeigten, dass diese Abhängigkeit der  $^{19}\text{F}$ -NMR-chemischen Verschiebung charakteristisch für das Fluoridanion ist [37]. Die auftretenden Signale sind mit den chemischen Verschiebungen von Lösungen des Tetramethylammoniumfluorid nahezu identisch. Abbildung 2 zeigt einen Vergleich

der  $^{19}\text{F}$ -NMR-chemischen Verschiebungen von Lösungen der Alkalimetallfluoride,  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$  und  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{F}^-$  in Wasser, Methanol und Ethanol. Die Ergebnisse sind ein Indiz für den dominanten Einfluß der Lösungsmittelsphäre auf die chemische Verschiebung. Eine Abhängigkeit vom Gegenion ist dagegen nicht festzustellen.



**Abbildung 2:** Vergleich der  $^{19}\text{F}$ -NMR-Verschiebungen einiger Alkalimetallfluoride sowie von  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$  und  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{F}^-$  im Festkörper und Lösungen.

Als ein Ansatz zur Quantifizierung der Reaktivität einer Fluoridionenquelle wurde im Verlauf dieser Arbeit die  $^{19}\text{F}$ -NMR-chemische Verschiebung in Lösung in Betracht gezogen. Das gasförmige, freie Fluoridanion sollte die größte Abschirmung zeigen und der Grad der Entschirmung in unterschiedlichen chemischen Umgebungen könnte ein realistisches Maß für die Nacktheit des  $\text{F}^-$ -Anions sein. Die Abschirmung lässt sich grundsätzlich in zwei Beiträge, einen diamagnetischen und einen paramagnetischen, zerlegen. Der Einfluß des paramagnetischen Anteils auf die  $^{19}\text{F}$ -NMR-chemische Verschiebung dominiert. In diesem Zusammenhang konnten die beobachteten chemischen Verschiebungen von  $\text{CF}_4$  (-63.3 ppm),  $\text{NF}_3$  (146.9 ppm),  $\text{OF}_2$  (250 ppm) und  $\text{F}_2$  (422.9 ppm) auf den

zunehmenden kovalenten Anteil an der F-X-Bindung zurückgeführt werden, der mit einer starken paramagnetischen Abschirmung einhergeht [9]. In Lösungen müsste daher die Wechselwirkung des Fluoridanions mit den Solvensmolekülen eine größere Polarisierung der Ladungsverteilung um das F<sup>-</sup>-Anion zufolge haben, aus der eine größere paramagnetische Abschirmung resultieren sollte. Jedoch wird in Lösungen von (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P<sup>+</sup>F<sup>-</sup> und (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>F<sup>-</sup> in Acetonitril eine größere Entschirmung als in wässrigen Lösungen beobachtet, obwohl in Acetonitril eine kleinere Solvation erwartet wird und in CH<sub>3</sub>CN-Lösungen die höchste Reaktivität der Fluoridanionen beobachtet wird. In Zusammenarbeit mit *Christe* et. al. konnte diese Diskrepanz mittels quantenmechanischer Berechnungen auf eine vom Solvens induzierte, paramagnetische Abschirmung zurückgeführt werden. Zwar korrelieren Bindungsenergien und F...H-Abstände der mono-Addukte des F<sup>-</sup>-Anions mit den verschiedenen Lösungsmitteln, ein Zusammenhang mit den beobachteten <sup>19</sup>F-NMR chemischen Verschiebungen ergibt sich jedoch nicht [38]. Eine Aussage über die Reaktivität einer Fluoridionenquelle, bzw. über die Nacktheit des vorliegenden Fluoridanions in Lösung, anhand der gemessenen <sup>19</sup>F-NMR chemischen Verschiebungen kann somit nicht getroffen werden.

Im Festkörper sollten die <sup>19</sup>F-NMR chemischen Verschiebungen der isostrukturellen Alkalimetallfluoride nur von den Anion-Kation-Wechselwirkungen abhängig sein und demnach für das größte Kation auch die größte Abschirmung des Fluoratoms resultieren. Ein Vergleich der Festkörper <sup>19</sup>F-MAS-NMR-chemischen Verschiebungen zeigt jedoch, dass mit zunehmendem Kationendurchmesser eine Abnahme der Abschirmung einhergeht. *Kondo* und *Yamashita* konnten diese Diskrepanz auf die zunehmende Überlappung der nächsten Ionen im Kristallverband mit steigender Kationengröße zurückführen [39]. Durch die Ausbildung von Kontakten zwischen Kationen und Anionen resultiert eine Entschirmung des Fluoratoms. Der beobachtete Trend für die <sup>19</sup>F-NMR chemischen Verschiebungen der Alkalimetallfluoride konnte durch Dichtefunktional Berechnungen unter Berücksichtigung eines repulsiven Ion-Ion-Energiterms sehr gut wiedergegeben werden [40,41]. Für Tetramethylphosphoniumfluorid und (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>F<sup>-</sup> werden chemische Verschiebungen von - 91 bzw. - 72 ppm beobachtet. Verglichen mit dem Wert von CsF wird eine geringere

Entscheidung im Tetramethylammoniumfluorid beobachtet. Dies kann auf eine kleinere Polarisierbarkeit der Methylgruppen gegenüber den sehr viel weichen Alkalimetallkationen zurückgeführt werden, aus der eine geringere Überlappung resultiert. Die größere Entsprechung des  $F^-$ -Anions im  $(CH_3)_4P^+F^-$  ( $\Delta = 19$  ppm) verglichen mit  $(CH_3)_4N^+F^-$  kann, unter Annahme ähnlicher Polarisierbarkeit, mit zunehmenden Kationendurchmesser erklärt werden [38]. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die beobachteten  $^{19}F$ -NMR chemischen Verschiebungen weder in Lösungen noch im Festkörper Rückschlüsse auf die Nacktheit des vorliegenden Fluoridanions zulassen und eine Quantifizierung der Reaktivität verschiedener  $F^-$ -Quellen durch Vergleich der  $^{19}F$ -NMR chemischen Verschiebungen nicht möglich ist.

Im Unterschied zum Tetramethylammoniumfluorid ist  $(CH_3)_4P^+F^-$  auch in wenig polaren, aprotischen Lösungsmitteln wie Dimethylether, Diethylether, THF und Benzol löslich. Die Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen dieser Lösungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Es werden chemische Verschiebungen beobachtet die, im Vergleich zu den Ergebnissen der Lösungen der hoch polaren Solventien wie zum Beispiel  $H_2O$  oder  $CH_3OH$ , außerhalb des typischen Bereichs für Tetramethylphosphoniumsalze liegen. In den  $^{19}F$ -NMR-Spektren werden chemische Verschiebungen von ca. + 50 ppm detektiert, die eine deutlich größere Entsprechung des Fluorkerns belegen. Ein Vergleich mit den chemischen Verschiebungen der Methylfluorphosphorane (Tabelle 2) legt die Vermutung nahe, dass  $(CH_3)_4P^+F^-$  in den Lösungen der weniger polaren Solventien in molekularer Form vorliegt. In den  $^{13}C$ -NMR-Spektren von  $(CH_3)_4P^+F^-$  werden chemische Verschiebungen beobachtet, die typisch für Methylfluorphosphorane sind. Die Kopplungskonstante  $^1J_{PC}$  nimmt in der Reihe der Phosphorane mit zunehmenden Methylierungsgrad ab. Die  $^{31}P$ -NMR chemischen Verschiebungen der Methylfluorphosphorane zeigen bei steigender Zahl der Methylsubstituenten dagegen keinen einheitlichen Trend. Eine Kopplung mit dem Fluorkern wird im Unterschied zu den bekannten Methylfluorphosphoranen in keinem der Spektren beobachtet. Ein ähnliches Verhalten ist für  $(CH_3CH_2)_4PF$  und  $(CH_3)_4SbF$  in der Literatur beschrieben worden [22,44]. In beiden Fällen ist das Fluoratom kovalent

gebunden und die fehlende Kopplung mit dem Phosphorkern wird mit einem schnellen Austauschprozess erklärt. Die relativ breiten Signale in den Spektren von  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$  deuten auf einen vergleichbaren Prozess hin. Dieses würde auch die im Vergleich zu den anderen Methylfluorphosphoranen ungewöhnlich große Tieffeldverschiebungen der  $^{19}\text{F}$ -NMR-Signale von  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$  erklären. Legt man eine einheitliche Tendenz für die chemische Verschiebung des Fluorkerns in der Reihe der Methylfluorphosphorane zugrunde, ergibt sich für  $(\text{CH}_3)_4\text{PF}$  ein Erwartungswert von ca.  $-3$  ppm. Eine experimentelle Bestätigung durch eine  $^{19}\text{F}$ -NMR-Untersuchung der Gasphase steht jedoch noch aus.

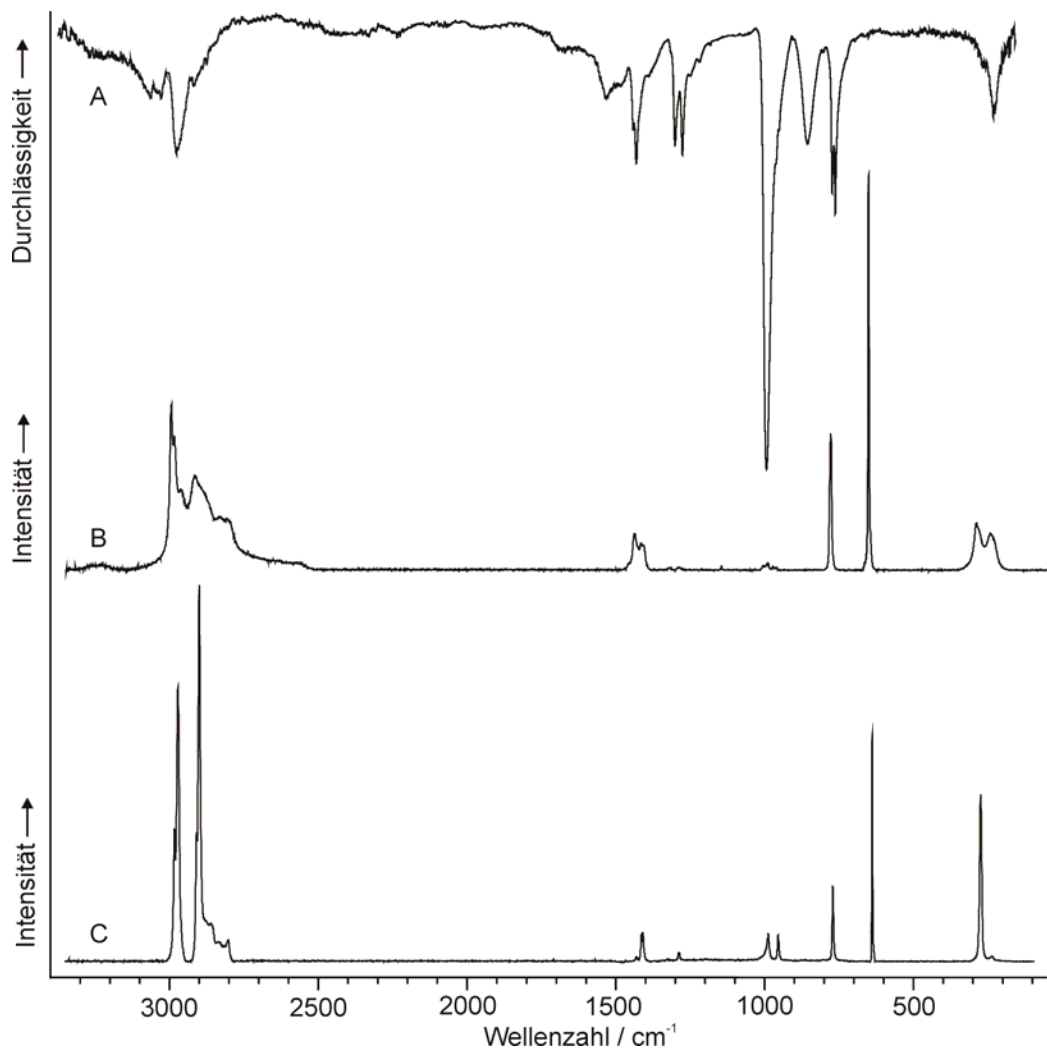
**Tabelle 2:** Vergleich der NMR-Spektren (Verschiebungen in ppm; Kopplungskonstanten in Hz) von reinen Methylfluorphosphoranen mit  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$ .

	$\text{CH}_3\text{PF}_4$ (fl.) <sup>a)</sup>	$(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$ (fl.)	$(\text{CH}_3)_3\text{PF}_2$ (fl.) <sup>b)</sup>	$(\text{CH}_3)_4\text{PF}$ (solv.)
$^{31}\text{P}$	29.6	8.9	15.8	31.3
$^{13}\text{C}$	12.1 <sup>c)</sup>	18.4	18.9 <sup>c)</sup>	18.1
$^{19}\text{F}$	-45.3	{ -3.8 -87.8	-4.8	51
$^1\text{H}$	1.86	1.76 <sup>b)</sup>	1.61	1.5
$^1\text{J}_{\text{PC}}$	200 <sup>c)</sup>	152	128 <sup>c)</sup>	70
$^1\text{J}_{\text{PF}}$	962	{ 792 981	541	-
$^2\text{J}_{\text{PH}}$	20.3	17.3 <sup>b)</sup>	17.2	13
$^2\text{J}_{\text{CF}}$	21.2 <sup>c)</sup>	- <sup>d)</sup>	29.2 <sup>c)</sup>	-
$^3\text{J}_{\text{FH}}$	6.9	{ 12.9 3.3	12.0	-

(a) aus Ref.[42]; (b) aus Ref.[43]; (c) aus dieser Arbeit; (d) Kopplungen mit den Fluorkernen aufgrund großer Signal-Halbwertsbreite nicht beobachtet.

### 3.1.3 Schwingungsspektren des Festkörpers

Das IR- und Raman-Spektrum von festem  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$  ist in Abbildung 3 wiedergeben und die Schwingungsfrequenzen in Tabelle 3 zusammengefasst. Die Zuordnung erfolgte durch Vergleich mit den Spektren des Tetramethylphosphoniumbromids und Tetramethylammoniumfluorids. Die Übereinstimmung der Spektren des Phosphoniumfluorids mit dem Bromid belegt den ionogenen Aufbau von  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$ , der durch die im Anschluss diskutierte Kristallstruktur untermauert wird.



**Abbildung 3:** IR- (A) und Raman-Spektrum (B) von festem  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$  und Raman-Spektrum von  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{Br}^-$ .

Für ein  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+$ -Kation mit idealer Symmetrie  $T_d$  werden 19 Grundschwingungen erwartet ( $3A_1 + A_2 + 4E + 4F_1 + 7F_2$ ) von denen nur die Schwingungen der Rasse  $F_2$  IR-aktiv sind, während die Schwingungen der Rassen  $A_1$ ,  $E$  und  $F_2$  im Raman-Spektrum beobachtet werden können. Die Schwingungen der Rassen  $A_2$  und  $F_1$  sind weder IR- noch Raman-aktiv. Die Zuordnung erfolgte durch Vergleich mit  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{Br}^-$  [45] und den Schwingungsamplituden einer theoretischen Rechnung ( $\text{RHF}/6\text{-}31+\text{G}^*$ ).

**Tabelle 3:** Schwingungsfrequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) und Intensitäten von festem  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$ ,  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{Br}^-$  und  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{F}^-$ .

$(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$		$(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{Br}^-$		$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{F}^-$		Zuordnung	
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman		
3048 w							
3017 w	2996 (38)		3004 (25)	3030	3029 sh	$\nu_{13}$ ( $F_2$ )	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
	2985 (28)			3008 s,br	3007 (20)	} $\nu_5$ ( $E$ )	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2964 ms	2964 (31)	2964 m		2980 s,br	2978 (13)		
2909 m	2916(100)		2926(100)	2928 s,br		$\nu_1$ ( $A_1$ )	$\nu_s(\text{CH}_3)$
2868 w		2873 vw			2889 (19)	$\nu_{14}$ ( $F_2$ )	$\nu_s(\text{CH}_3)$
	2833 (23)	2854 vw	2852 (2)	2822 s,br	2822 (14)	} $\nu_2+\nu_6$	
	2809 (30)		2803 (5)				
				2785 s,br			
1539 m, br						$2\nu_{18}$	
				1512 s	1512 (4)	$2\nu_3$	
1451 m	1460 (1)				1479 (29)	$\nu_{15}$ ( $F_2$ )	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1440 m	1442 (12)	1404 w		1467 sh		} $\nu_6$ ( $E$ )	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
	1419 (4)			1423 m	1424 (7)		
	1412 (5)			1415 sh		$\nu_2$ ( $A_1$ )	$\delta_s(\text{CH}_3)$
1312 m	1326 (0.4)	1288 m	1333 (0.5)	1312 vvw	1314 (4)	} $\nu_{16}$ ( $F_2$ )	$\delta_s(\text{CH}_3)$
1286 m	1292 (0.7)		1308 (0.5)				
1006 s	1010 (1)	991 vs	987 (1)	1209 w	1209 (13)	} $\nu_{17}$ ( $F_2$ )	$\rho(\text{CH}_3)$
976 sh	999 (1)						
	977 (0.6)		946 (1)	1094 vw		} $\nu_7$ ( $E$ )	$\rho(\text{CH}_3)$
	966 (0.4)						
871 m							
791 s						} $\nu_{18}$ ( $F_2$ )	$\nu_{\text{as}}(\text{C}_4\text{M})$
778 s	782 (19)	774 m	779 (10)	970 vs	969 (58)		
	656 (33)		648 (65)	767 vw	767 (100)	$\nu_3$ ( $A_1$ )	$\nu_s(\text{C}_4\text{M})$
293 m	294 (26)		286 (14)		467 (24)	$\nu_{19}$ ( $F_2$ )	$\delta_{\text{as}}(\text{C}_4\text{M})$
255 m	247 (22)	276 m	243 (13)		387 (4)	$\nu_8$ ( $E$ )	$\delta_s(\text{C}_4\text{M})$

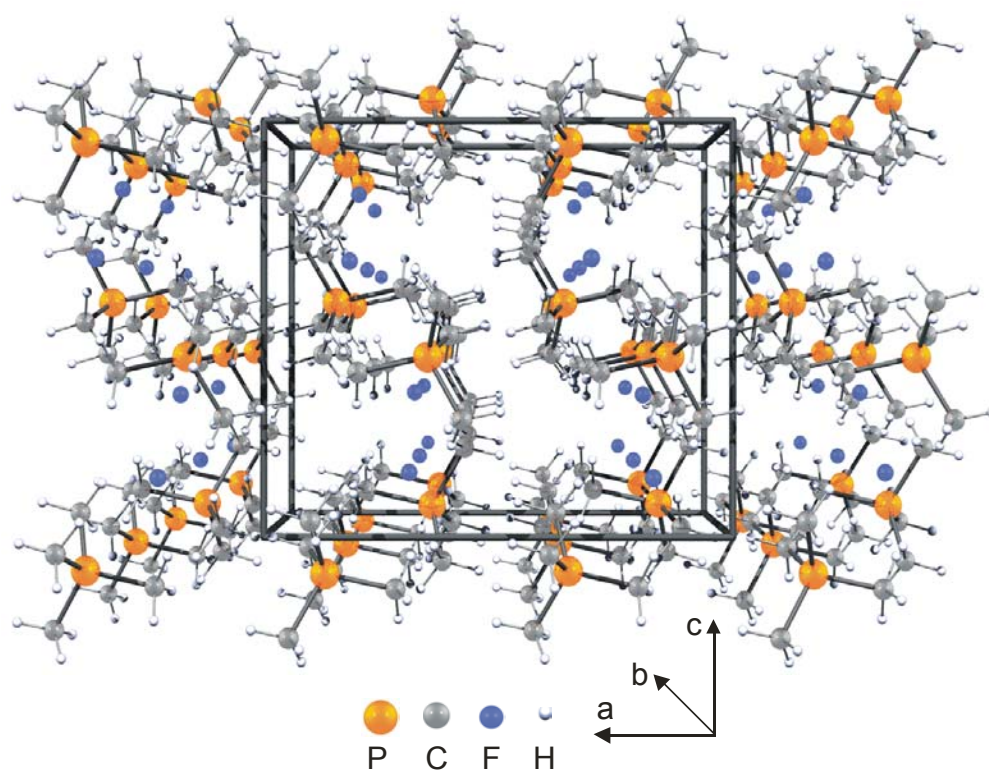
M = P, N

In den Spektren von  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$  werden mehr Schwingungen beobachtet als nach den Auswahlregeln erlaubt wären. Ursache für das Auftreten zusätzlicher Schwingungen kann eine Kristallfeldaufspaltung sein, wahrscheinlicher ist aber eine schwache Verzerrung der  $T_d$  Symmetrie des Kations aufgrund von Wechselwirkungen zwischen Kationen und Anionen im Festkörper. Ein Beleg für diese Wechselwirkungen sind die sehr breiten Banden bzw. Linien der C-H-Valenzschwingungen in den Spektren von  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$  und  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{F}^-$ . Für die entsprechenden Chloride und Bromide werden die C-H-Valenzschwingungen als schmale Banden bzw. Linien registriert [46].

Die Valenz- und Deformationsschwingungen der Methylgruppe im  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$  werden in ihren typischen Bereichen registriert und sind vergleichbar mit denen von Tetramethylammoniumfluorid und Tetramethylphosphoniumbromid. Die für das  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+$ -Kation charakteristischen Valenzschwingungen des  $\text{PC}_4$ -Gerüsts werden bei  $782\text{ cm}^{-1}(\nu_{\text{as}})$  und  $656\text{ cm}^{-1}(\nu_{\text{s}})$  beobachtet. Die Deformationsschwingungen des  $\text{PC}_4$ -Gerüsts treten unterhalb von  $300\text{ cm}^{-1}$  auf und zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Schwingungsfrequenzen des Bromids. Im Unterschied zu den Valenzschwingungen der Methylgruppe, ändern sich Lagen und Intensitäten der Linien bzw. Banden des  $\text{Me}_4\text{P}^+$ -Kations nur wenig bei einer Variation der Anionen. Die geringe Abhängigkeit der Schwingungsfrequenzen von den Gegenionen wird auch bei den homologen Tetramethylpnikogenoniumsalzen beobachtet [46].

3.1.4 Einkristallstruktur von  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$ 

Durch Sublimation des reinen  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$  bei  $40^\circ\text{C}$  wurden geeignete Kristalle für die Einkristallstrukturuntersuchung erhalten. Tetramethylphosphoniumfluorid kristallisiert mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* (Nr. 61) mit den Dimensionen  $a = 1016.0(1)$ ,  $b = 1018.0(1)$ ,  $c = 1205.8(4)$  pm. Für die Datenreduktion, Strukturlösung und Verfeinerung wurden die Programme Scalepack und Shelx aus dem SHELXTL-Programmpaket verwendet [47-50]. Die Lage der Phosphoratome wurde mit Hilfe der Patterson-Methode gefunden. Die Lagen aller übrigen Atome wurden der Differenz-Fourier-Synthese entnommen und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop für P, F, C und isotrop für die Protonen verfeinert.



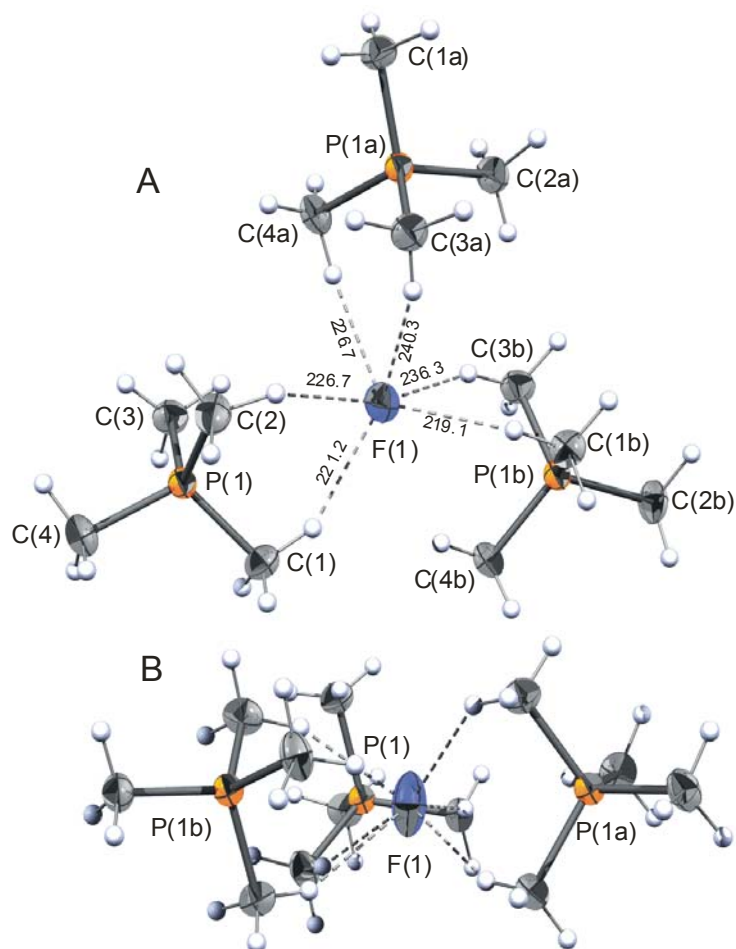
**Abbildung 4:** Ausschnitt aus der Kristallpackung des  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$ . Ansicht entlang der (010) Achse.

**Tabelle 4:** Kristallographische Daten von  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$ .

Formel	$\text{PFC}_4\text{H}_{12}$	T, °C	-116(2)
Raumgruppe	Pbca Nr. 61	$\lambda$ , pm	71.069
Z	8	GooF	1.098
a, pm	1016.0(1)	$R^a$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0250
b, pm	1018.0(1)		wR2 = 0.0722
c, pm	1205.8(4)	$R^a$ (alle Daten)	R1 = 0.0295
V, $10^6 \text{ pm}^3$	1247.1(2)		wR2 = 0.0738
$\rho_{\text{calcd}}$ , $\text{g cm}^{-3}$	1.173	Max./min.	0.245 und
MG, $\text{g mol}^{-1}$	110.11	Restelektronendichte	$-0.261 \text{ e} \cdot 10^{-6} \text{ pm}$
$\mu$ , $\text{cm}^{-1}$	0.7305		

(a)  $R = \Sigma | |F_o| - |F_c| | / \Sigma |F_o|$ ; Verfeinerung: *full-matrix least-squares* an  $F^2$

Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 4 aufgelistet. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind Tabelle 5 aufgeführt. Einen Ausschnitt aus der Kristallpackung gibt Abbildung 4 wieder. Abbildung 5 zeigt die Umgebung des Fluoridanions mit interionischen Kontakten. Die Tetramethylphosphoniumkationen sind annähernd ideal tetraedrisch aufgebaut. Bindungslängen und -winkel liegen im erwarteten Bereich und zeigen eine gute Übereinstimmung mit bekannten  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+$ -Salzen [51]. Anionen und Kationen sind entlang der kristallographischen b-Achse gestapelt und durch Kontakte zu einem zwei dimensional Netzwerk in der ab-Ebene verknüpft. Jedes Fluoridanion ist von drei  $(\text{CH}_3)_4\text{P}$ -Kationen umgeben, wobei die Phosphoratome der Kationen nahezu in einer Ebene mit dem Anion liegen. Insgesamt liegen sechs interionische Kontakte (218.3 pm bis 240.3 pm) unterhalb der Summe der Van-der-Waals-Radien (267 pm) zwischen dem Fluoridion und den Wasserstoffatomen der drei benachbarten  $\text{Me}_4\text{P}^+$ -Kationen vor. Von zwei der bekannten Quellen für ein "Nacktes" Fluorid wurden Kristallstrukturen in der Literatur beschrieben. Im Hexamethylpiperidiniumfluorid (PIPF) wurden sieben  $\text{H}\cdots\text{F}$  Kontakte zwischen 196 und 247 pm [3] und im Diphosphazanium-Salz ( $\{[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P}=\text{N}=\text{P}[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\}^+\text{F}^-$ ) sechs  $\text{H}\cdots\text{F}$  Kontakte zwischen 237 und 257 pm [15] gefunden.



**Abbildung 5:** Umgebung des Fluoridanions im  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$  (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). A : Ansicht auf die *ab*-Ebene; B : Ansicht in die *ab*-Ebene.

Symmetrieoperationen: (a)  $0.5 - x, 0.5 + y, z$ ; (b)  $-x, 0.5 + y, 0.5 - z$ .

Nach dem Cäsium-Effekt sollten beide Salze, aufgrund des größeren Kations, bessere Fluorid-Donatoren als  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$  sein. Die zum Teil nicht unerheblichen  $\text{H}\cdots\text{F}$ -Kontakte, die eine dem Cäsium-Effekt entgegengesetzte Wirkung haben, können jedoch nicht vernachlässigt werden. Als ein extremes Gegenbeispiel zu einem „nackten“ Fluorid könnte man das  $[\text{HF}_2]^-$ -Anion ansehen, in dem der H–F-Abstand nur 110.7 pm beträgt [53]. Legt man die Morphologie im Kristallverband als ein Maßstab für die „Nacktheit“ des Fluoridions zugrunde, ergibt sich aus der Anzahl und Stärke der ausgebildeten  $\text{H}\cdots\text{F}$ -Kontakte, das  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$  zwischen PIPF und dem Diphosphazanium-Salz einzuordnen ist.

**Tabelle 5:** Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel (°) von  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$ .

---

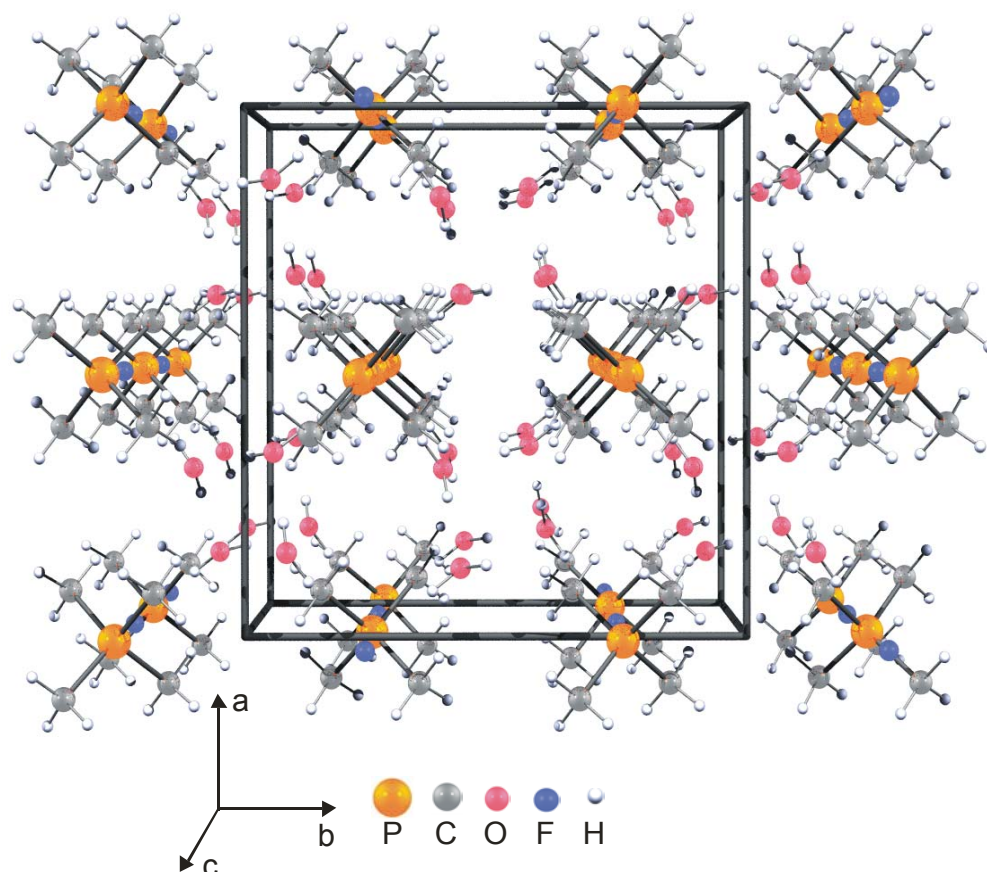
P(1)–C(1)	177.18(12)	C(1)–P(1)–C(2)	109.29(7)
P(1)–C(2)	178.31(13)	C(1)–P(1)–C(3)	108.88(7)
P(1)–C(3)	177.56(13)	C(1)–P(1)–C(4)	111.51(7)
P(1)–C(4)	178.31(13)	C(2)–P(1)–C(3)	110.00(8)
F(1)⋯H(11)	221.2(15)	C(2)–P(1)–C(4)	110.18(7)
F(1)⋯H(22)	226.7(18)	C(3)–P(1)–C(4)	106.93(7)
F(1)⋯H(32a)	240.3(15)		
F(1)⋯H(43a)	218.3(18)		
F(1)⋯H(12b)	219.1(14)		
F(1)⋯H(33b)	236.3(18)		

---

Symmetrieoperationen: (a)  $0.5 - x, 0.5 + y, z$ ; (b)  $-x, 0.5 + y, 0.5 - z$ .

3.1.5 Einkristallstruktur von  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^- \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ 

Wird Tetramethylphosphoniumfluorid in Acetonitril mit Spuren von Wasser gelöst, sinkt die Reaktivität des Fluorides extrem ab. Umsetzungen, die mit den schwachen Fluorid-Donatoren NaF und KF nahezu vollständig verlaufen, werden mit  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$  in Gegenwart von Wasser nicht beobachtet. Aus derartigen Lösungen bildeten sich innerhalb weniger Tage für die Einkristallstrukturuntersuchung geeignete Kristalle mit der Summenformel  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^- \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ . Das Tetrahydrat kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe  $I4_1/a$  mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle, deren Dimensionen  $a = 1106.1(1)$  pm,  $b = 1106.1(11)$  pm,  $c = 816.3(1)$  pm betragen. Abbildung 6 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallpackung. In Tabelle 6 sind die kristallographischen Daten zusammengefasst.



**Abbildung 6:** Ausschnitt aus der Kristallpackung des  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^- \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ . Ansicht entlang der  $(001)$  Achse.

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 7 aufgelistet. Im Unterschied zum wasserfreien Salz werden keinerlei Kontakte zwischen den  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+$ -Kationen und dem  $\text{F}^-$ -Anionen beobachtet, die unterhalb der Summe der Van-der-Waals-Radien liegen [54].

**Tabelle 6:** Kristallographische Daten von  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^- \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ .

Formel	$\text{PFO}_4\text{C}_4\text{H}_{20}$	T, °C	-116(2)
Raumgruppe	I4 <sub>1</sub> /a Nr. 88	$\lambda$ , pm	71.069
Z	4	GooF	0.857
a, pm	1106.1(1)	$R^a$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0257
b, pm	1106.1(1)		wR2 = 0.0510
c, pm	816.3(1)	$R^a$ (alle Daten)	R1 = 0.0679
V, 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>	998.7(2)		wR2 = 0.0551
$\rho_{\text{calcd}}$ , g cm <sup>-3</sup>	1.212	Max./min.	0.146 und
MG, g mol <sup>-1</sup>	182.17	Restelektronendichte	-0.200 e · 10 <sup>-6</sup> pm
$\mu$ , cm <sup>-1</sup>	2.60		

(a)  $R = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$ ; Verfeinerung: *full-matrix least-squares* an  $F^2$

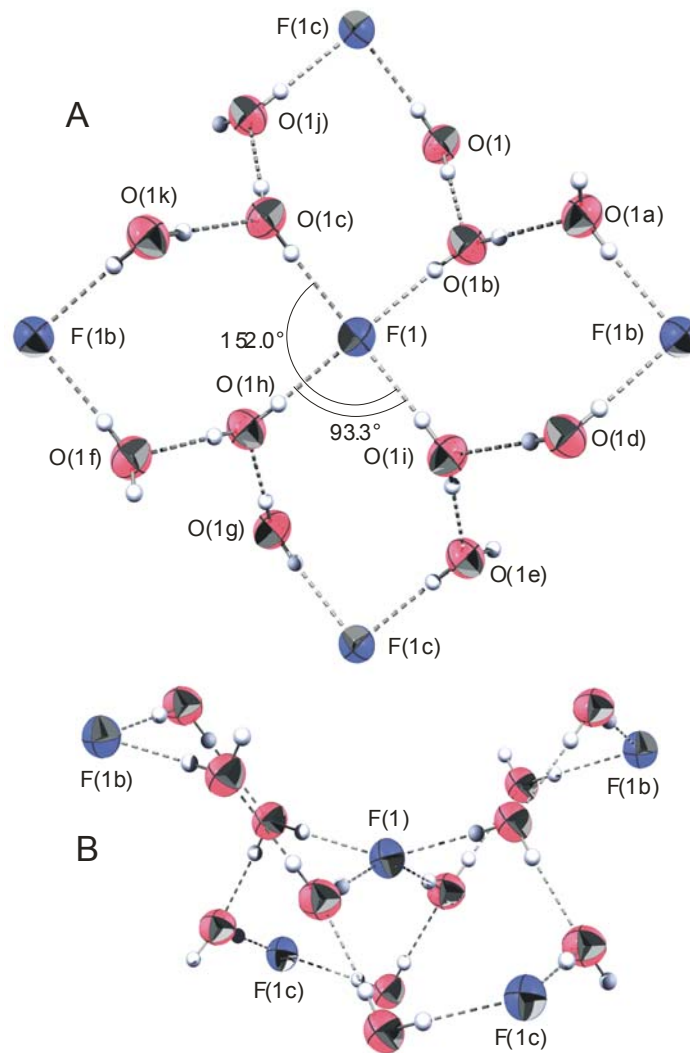
**Tabelle 7:** Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel (°) von  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^- \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ .

P(1)–C(1)	177.6(1)	C(1)–P(1)–C(1a)	109.4(1)
O(1)–H(4)	77(2)	C(1)–P(1)–C(1b)	109.5(1)
O(1)–H(5)	82(2)	H(4)–O(1)–H(5)	114(2)
F(1)···H(4c)	189	F(1)···H(4c)–O(1d)	177
F(1)···O(1d)	266	O(1d)···H(5)–O(1)	178
O(1c)···H(5)	200		
O(1)···O(1d)	282		

Symmetrieoperationen: (a)  $-x, 0.5 - y, z$ ; (b)  $-0.25 + y, 0.25 - x, 0.25 - z$ ; (c)  $0.25 - y, 0.25 + x, 0.25 - z$ ; (d)  $0.5 - x, -y, 0.5 + z$ .

Die Fluoridionen sind jeweils von 4 Wassermolekülen mit H···F-Abständen von 189 pm (O–(H)···F Abstand 266 pm) umgeben. Aus den Winkeln O(1i)···F(1)···O(1h) und O(1i)···F(1)···O(1c) (93.3° bzw. 153°) geht hervor, dass die Fluoridionen nahezu planar von den Wassermolekülen umgeben sind. Die Wassermoleküle sind dreifach koordiniert und formen mittels Wasserstoffbrücken (H···O–H) ein Netzwerk aus Sessel-förmigen ( $\angle \text{F}(1)\cdots\text{O}(1i)\cdots\text{O}(1e) = 118.5^\circ$ )

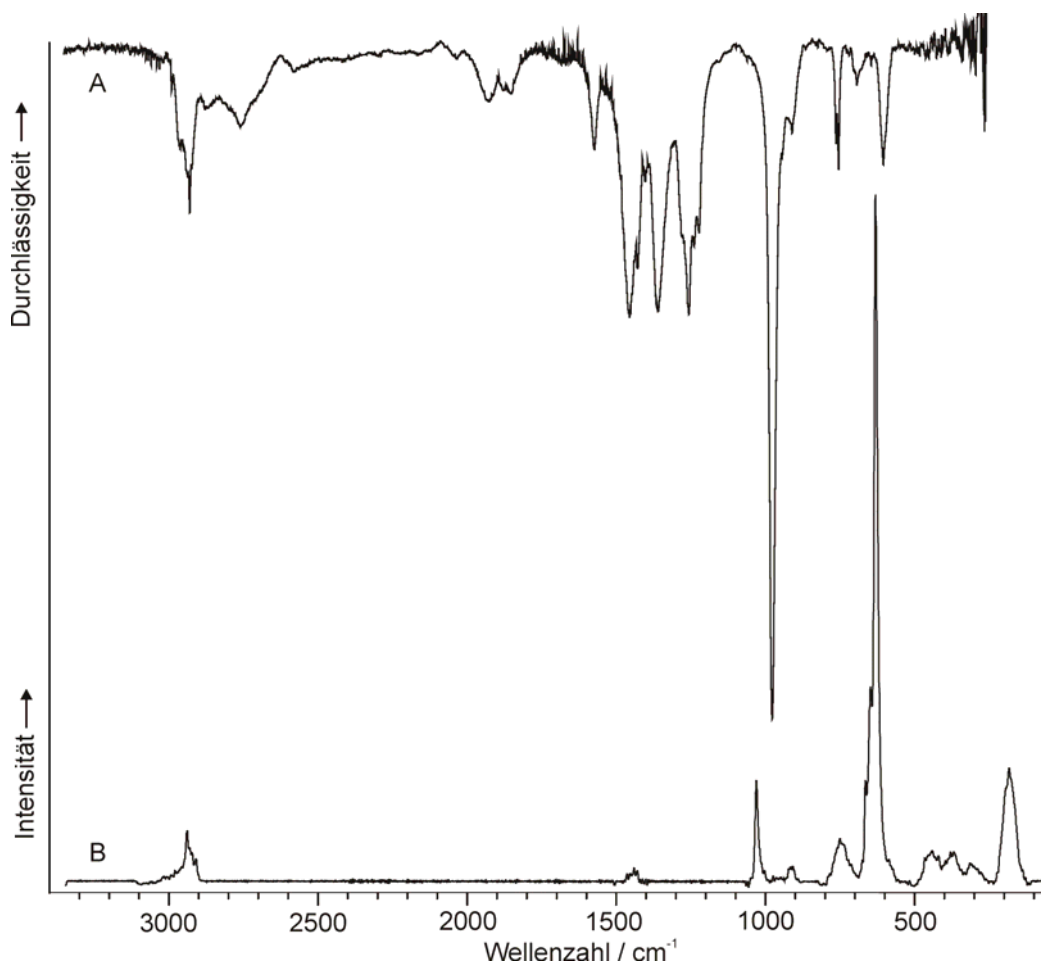
Sechsecken, die um ca.  $40^\circ$  gegeneinander verdreht sind. Die Sechsecke sind entlang der a- und b-Achse dreidimensional miteinander verknüpft und bilden gewellte Kanäle, in denen die Phosphoniumkationen lokalisiert sind. Die Struktur des Netzwerks entspricht dem des  $(\text{CH}_3)_4\text{NF} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  [54]. Der O–(H)⋯F-Abstand von 266 pm im  $(\text{CH}_3)_4\text{PF} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  ist mit dem O–(H)⋯F-Abstand im  $(\text{CH}_3)_4\text{NF} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (263 pm) und  $\text{KF} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (273 pm) vergleichbar [54,55].



**Abbildung 7:** Umgebung des Fluorid-Anions im  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^- \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). A: Ansicht entlang der c-Achse; B: Ansicht auf die ac-Ebene. Symmetrieeoperationen: (a)  $0.5 - x, -y, 0.5 + z$ ; (b)  $0.75 - y, 0.25 + x, 0.25 + z$ ; (c)  $-x, -y, -z$ ; (d)  $0.75 + y, 0.25 - x, 0.25 - z$ ; (e)  $0.75 - y, 0.75 + x, 0.75 - z$ ; (f)  $0.5 + x, 0.5 + y, 0.5 + z$ ; (g)  $-x, 0.5 - y, z$ ; (h)  $0.25 + y, 0.25 - x, 0.25 + z$ ; (i)  $x, 0.5 + y, -z$ ; (j)  $0.25 + y, 0.75 - x, 0.75 - z$ ; (k)  $0.25 - y, 0.25 + x, 0.25 - z$ .

### 3.1.6 Schwingungsspektren der Gasphase

Eine der herausragenden Eigenschaften von  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$  im Unterschied zu den bekannten Quellen für „nackte Fluoride“ ist die Sublimierbarkeit. Die Vermutung das  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$  in der Gasphase molekular aufgebaut ist, wird durch das Auftreten eines Peaks bei  $m/z = 110$  im Massenspektrum gestützt. Ein weiteres Indiz für das Vorliegen eines Phosphorans ergibt sich aus den Ergebnissen der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Untersuchungen in schwach polaren Solventien, in denen chemische Verschiebungen beobachtet werden, die für penta-kordinierte Phosphoratome charakteristisch sind [22]. Das IR- und Raman-Spektrum der Gasphase von  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$  ist in Abbildung 8 wiedergegeben und die Schwingungsfrequenzen in Tabelle 8 zusammengefasst.



**Abbildung 8:** (A) Gas-IR (60°C) und (B) Gas-Raman-Spektrum (120°C) von  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$ .

Eine theoretische Rechnung (6-31+G\*) auf dem B3LYP-Niveau sagt ein trigonalpyramidal aufgebautes Phosphoran voraus, in dem eine Methylgruppe und das Fluoratom die axialen Positionen einnehmen. Entsprechend einer  $C_{3v}$ -Symmetrie werden 32 Schwingungen ( $11A_1 + 5A_2 + 16E$ ) erwartet, von denen nur die Rassen  $A_1$  und  $E$  Raman- und IR-aktiv sind. Die Zuordnung der Schwingungen wurde durch Vergleich mit den berechneten Frequenzen (B3LYP/ 6-31+G\*) getroffen. Diese Zuordnung ist jedoch nur eine näherungsweise Beschreibung, da einige Schwingungen gekoppelt vorliegen zum Beispiel die P- $C_{ax}$ -Schwingung mit P-F-Schwingung, was den Vergleich mit anderen Methylfluorphosphoranen erschwert.

Die Valenz- und Deformationsschwingungen der Methylgruppen werden im erwarteten Bereichen detektiert und sind mit den beobachteten Frequenzen von  $(CH_3)_3PF_2$  vergleichbar [56]. Die intensivste Bande im IR-Spektrum bei  $999\text{ cm}^{-1}$  entspricht der *rocking*-Schwingung der äquatorialen Methylgruppen und wird für  $(CH_3)_3PF_2$  im gleichen Bereich registriert. Unterhalb von  $750\text{ cm}^{-1}$  treten die Valenz- und Deformationsschwingungen des  $C_4PF$ -Gerüsts auf. Die P- $C_{ax}$ -Streckschwingung wird als intensivste Linie im Raman-Spektrum bei  $623\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Sie wird im Vergleich mit den gemittelten Wert ( $650\text{ cm}^{-1}$ ) symmetrischer ( $572\text{ cm}^{-1}$ ) und antisymmetrischer ( $727\text{ cm}^{-1}$ ) P- $C_{äq}$ -Valenzschwingung bei deutlich niedrigeren Wellenzahlen detektiert. Dieses deutet auf eine schwächere P- $C_{ax}$ - als P- $C_{äq}$ - Bindung hin, wie durch die Berechnung vorhergesagt wird. Die P-F-Streckschwingung ( $435\text{ cm}^{-1}$ ) wird bei bemerkenswert niedrigen Wellenzahlen beobachtet. In Tabelle 9 sind die P-F-Valenzschwingungen der Methylfluorphosphorane zusammengestellt. Mit zunehmenden Methylierungsgrad der Äquatorialebene nehmen die Frequenzen der P- $F_{ax}$ -Schwingungen ab. Dieser Trend geht mit einer Schwächung der P- $F_{ax}$ - Bindungen einher. Im Falle des  $(CH_3)_4PF$  ist formal betrachtet ein axiales Fluoratom durch eine Methylgruppe substituiert, welches offensichtlich zu einer übermäßigen Schwächung der P- $F_{ax}$ -Bindung führt.

**Tabelle 8:** Berechnete und gemessene Schwingungsfrequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) und Intensitäten von gasförmigen  $(\text{CH}_3)_4\text{PF}$ .

Exp.		B3LYP / 6-31+G* <sup>a)</sup>			
IR	Raman	$\nu$	IR-Int.	Zuordnung	
3018 (vw)		3012	38.1	$\nu_1(\text{A}_1)$ $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)_{\text{äq}}$	
		3010	4.94	$\nu_{17}(\text{E})$ $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)_{\text{äq}}$	
2989 (w)		2997	7.93	$\nu_{18}(\text{E})$ $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)_{\text{äq}}$	
2955 (m)	2939 (17)	2948	29.2	$\nu_{19}(\text{E})$ $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)_{\text{ax}}$	
		2922	0.90	$\nu_2(\text{A}_1)$ $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)_{\text{äq}}$	
		2921	6.41	$\nu_{20}(\text{E})$ $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)_{\text{äq}}$	
		2873	10.4	$\nu_3(\text{A}_1)$ $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)_{\text{ax}}$	
2786 (m)					
1600 (m)					
1481 (m)					
1452 (m)	1436 (6.6)	1436	0.15	$\nu_{21}(\text{E})$ $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	
		1430	3.28	$\nu_{22}(\text{E})$ $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	
		1427	11.0	$\nu_4(\text{A}_1)$ $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)_{\text{äq}}$	
		1417	0.09	$\nu_{23}(\text{E})$ $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)_{\text{äq}}$	
1386 (m)		1311	0.04	$\nu_5(\text{A}_1)$ $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	
1281 (m)		1292	13.5	$\nu_{24}(\text{E})$ $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)_{\text{äq}}$	
1264 (m)		1278	16.3	$\nu_6(\text{A}_1)$ $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)_{\text{ax}}$	
1245 (m)		976	96.2	$\nu_7(\text{A}_1)$ $\rho(\text{CH}_3)_{\text{äq}}$	
999 (vs)	1027 (14)	946	46.2	$\nu_{25}(\text{E})$ $\rho(\text{CH}_3)$	
933 (m)	904 (15)	907	32.9	$\nu_{26}(\text{E})$ $\rho(\text{CH}_3)_{\text{ax}}$	
		801	1.05	$\nu_{27}(\text{E})$ $\rho(\text{CH}_3)$	
787 (m)					
777 (m)					
717 (w)	727 (21)	698	15.2	$\nu_{28}(\text{E})$ $\nu_{\text{as}}(\text{PC}_3)_{\text{äq}}$	
629 (m)	626 (100)	630	158	$\nu_8(\text{A}_1)$ $\nu(\text{PC}_{\text{ax}})$	
	572 (17)	567	3.83	$\nu_9(\text{A}_1)$ $\nu_{\text{s}}(\text{PC}_3)_{\text{äq}}$	
	435 (23)	462	21.4	$\nu_{10}(\text{A}_1)$ $\nu(\text{PF})$	
	362 (25)		358	18.4	$\nu_{29}(\text{E})$ $\delta(\text{C}_{\text{äq}}\text{PF})$
			326	5.25	$\nu_{11}(\text{A}_1)$ $\delta(\text{PC}_3)_{\text{äq}}$
	301 (21)		317	1.85	$\nu_{30}(\text{E})$ $\delta(\text{C}_{\text{äq}}\text{PC}_{\text{ax}})$
	176 (92)		161	1.46	$\nu_{31}(\text{E})$ $\delta(\text{C}_{\text{äq}}\text{PC}_{\text{äq}})$
		105	0.01	$\nu_{32}(\text{E})$ $\tau(\text{CH}_3)_{\text{äq}}$	

(a) skaliert mit empirischen Faktor 0.95; IR-Intensitäten in  $\text{km/mol}$ .

**Tabelle 9:** Vergleich von P-F-Streckschwingungen ( $\text{cm}^{-1}$ ) von Methylfluorophosphoranen  $(\text{CH}_3)_n\text{PF}_{5-n}$  ( $n = 0-4$ ).

$\text{PF}_5^{\text{a)}$	$\text{CH}_3\text{PF}_4^{\text{b)}$	$(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3^{\text{c)}$	$(\text{CH}_3)_3\text{PF}_2^{\text{c)}$	$(\text{CH}_3)_4\text{PF}$	Zuordnung
1026	1009	} 836	-	-	$\nu_{\text{as}}(\text{PF}_{\text{äq}})$
817	932		-	-	$\nu_{\text{s}}(\text{PF}_{\text{äq}})$
945	843	755	670	} 435	$\nu_{\text{as}}(\text{PF}_{\text{ax}})$
640	596	540	500		$\nu_{\text{s}}(\text{PF}_{\text{ax}})$

(a) aus Ref. [57]; (b) aus Ref. [58]; (c) aus Ref. [56].

3.1.7 Gas-Phasen-Struktur von  $(\text{CH}_3)_4\text{PF}$ 

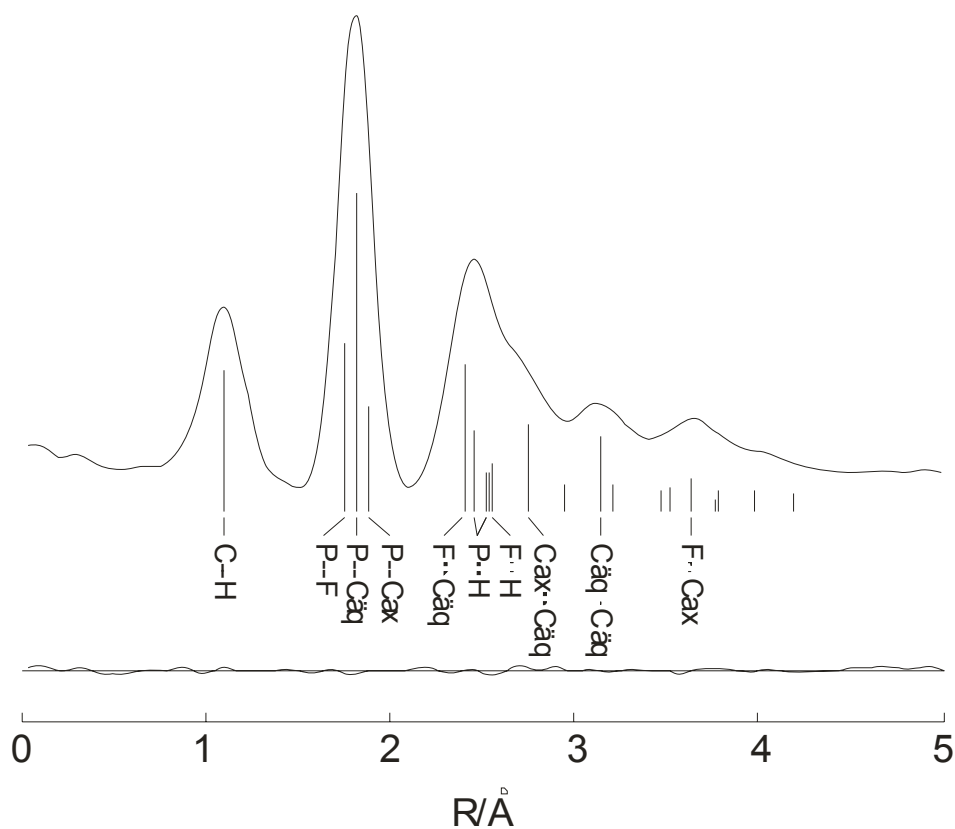
Für Tetramethylfluorophoran  $(\text{CH}_3)_4\text{PF}$  wurden quantenmechanische Berechnungen auf verschiedenen Niveaus durchgeführt und mit dem Ergebnis des Elektronenbeugungsexperiments (GED) verglichen (Tabelle 10). In Abbildung 9 ist die Radialverteilungsfunktion (RDF) dargestellt, die durch Fourier-Transformation der experimentellen Intensitäten der Elektronenbeugung erhalten wurde. Die Geometrieparameter sind in Tabelle 11 zusammengefasst und mit Werten bekannter Methylfluorophorane verglichen. Die berechneten und experimentellen Schwingungsamplituden sind in Tabelle 12 aufgelistet.

**Tabelle 10:** Vergleich verschiedener quantenmechanischer Methoden am Beispiel von Tetramethylfluorophoran.

Methode	Basissatz	$r(\text{P-F})^{\text{a)}$	$r(\text{P-C}_{\text{äq}})^{\text{a)}$	$r(\text{P-C}_{\text{ax}})^{\text{a)}$
RHF	3-21G*	169.5	182.6	189.2
	3-31G*	174.1	183.6	189.4
	6-31+G*	179.5	183.4	188.8
	6-311G**	179.9	183.0	188.5
	6-311G(2df)	172.9	182.8	188.7
MP2	6-31G*	176.2	183.6	188.8
	6-311G**	179.2	182.8	188.1
	6-311G(2df)	174.3	182.4	188.0
	cc-PVDZ	179.2	184.1	189.4
	cc-PVTZ	175.8	182.8	188.3
B3LYP	6-31G*	175.7	185.1	191.0
	6-311G**	182.0	184.3	190.2
	6-311G(2df)	176.6	183.9	189.8
Experiment		175.3(6)	182.6(4)	188.4(8)

(a) in pm

Die Geometrieparameter von  $(\text{CH}_3)_4\text{PF}$  wurden mit unterschiedlichen theoretischen Methoden berechnet (Tabelle 10). Berechnungen auf RHF-Niveau, die sich auf Grund exzellenter Übereinstimmung von Bindungsabständen und Schwingungsfrequenzen für Methylfluorophosphorane bewährt haben, geben die P–F-Bindungslänge im  $(\text{CH}_3)_4\text{PF}$  nicht hinreichend genau wieder. So ergibt sich für die Berechnung (RHF/6-31+G\*) des P–F-Abstandes eine Abweichung von 4.2 pm. Die Berechnung auf dem B3LYP-Niveau unter Verwendung des 6-31+G\*-Basissatzes reproduziert Bindungslängen, -winkel sowie Schwingungsfrequenzen in zufriedenstellender Genauigkeit und wurde daher für die Bestimmung der Schwingungsamplituden aus den berechneten kartesischen Kraftkonstanten verwendet.



**Abbildung 9:** Experimentelle Radialverteilungsfunktion und Differenzkurve. Die Positionen der interatomaren Abstände sind durch vertikale Linien gekennzeichnet.

**Tabelle 11:** Experimentelle Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von Methylfluorophosphoranen  $(CH_3)_nPF_{5-n}$  ( $n=0-4$ ).

	$(CH_3)_4PF$	$(CH_3)_3PF_2^a)$	$(CH_3)_2PF_3^b)$	$CH_3PF_4^b)$	$PF_5^c)$
$r(P-F_{ax})$	175.3(6)	168.5(1)	164.3(3)	161.2(4)	157.7
$r(P-F_{äq})$	-	-	155.3(6)	154.3(4)	153.4
$r(P-C_{äq})$	182.6(4)	181.3(1)	179.8(4)	178.0(5)	-
$r(P-C_{ax})$	188.4(8)	-	-	-	-
$r(C-H)$	110.3(4)	111.4(6)	110.7(12)	109.9(31)	-
$\angle (F_{ax}-P-C_{äq})$	84.6(6)	-	-	88.2(4)	-
$\angle (F_{ax}-P-F_{äq})$	-	-	89.9(3)	-	90.0
$\angle (F_{äq}-P-C_{äq})$	-	-	118.0(8)	122.2(9)	-

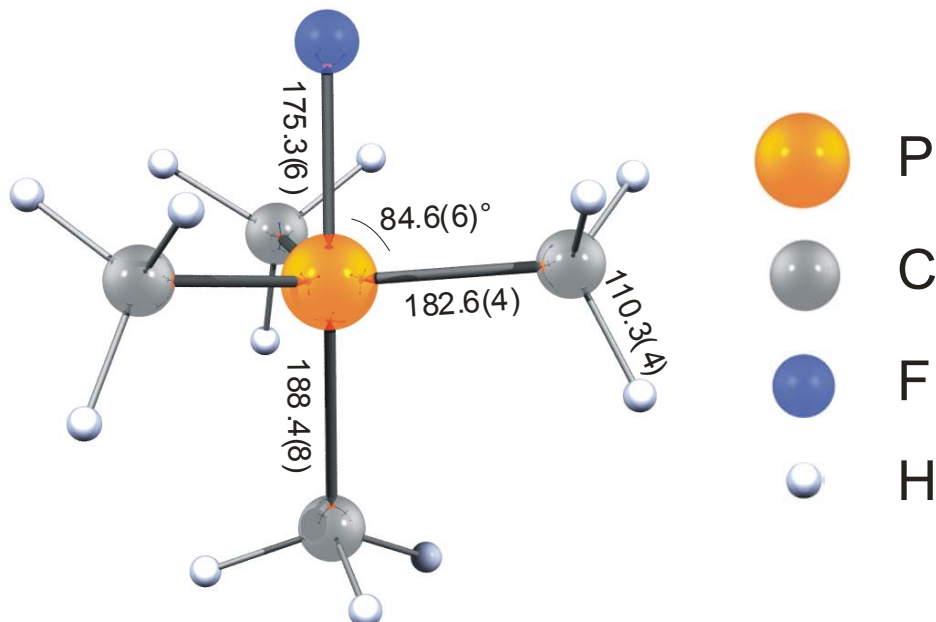
(a) aus Ref. [59]; (b) aus Ref. [60]; (c) aus Ref. [61].

Aus der Radialverteilungsfunktion ergibt sich die erwartete trigonal bipyramidale Struktur mit  $C_{3v}$ -Symmetrie in der eine Methylgruppe und das Fluoratom die axialen Positionen einnehmen (Abbildung 10). Die Realisierung von Strukturmodellen in denen das Fluoratom eine äquatoriale Position einnimmt können aufgrund der fehlenden Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ausgeschlossen werden. Dieses wird auch durch die quantenmechanischen Berechnungen bestätigt, die eine trigonal-bipyramidale Struktur mit  $C_{3v}$ -Symmetrie vorhersagen. Aus Berechnungen auf dem B3LYP-Niveau (6-31+G<sup>\*</sup>) wurde für eine Struktur mit dem Fluoratom in äquatorialer Position eine um 9.3 kcal/mol höhere Energie berechnet. Die Analyse der experimentellen Daten ergibt, dass die äquatorialen Methylgruppen mit einer C–H-Bindung parallel zur P–C<sub>ax</sub>-Bindung angeordnet sind und einen Neigungswinkel von 4.8° zur P–F-Bindung aufweisen. Die C<sub>äq</sub>–P–F-Winkel betragen 84.6°. Die axiale Methylgruppe steht auf Lücke zum äquatorialen C<sub>3</sub>P-Gerüst. Der P–C<sub>ax</sub>-Abstand (188.4(8) pm) ist gegenüber den äquatorialen P–C-Abständen (182.6(4) pm) signifikant länger. Ursache hierfür ist der verschiedene Charakter der äquatorialen bzw. axialen C–P-Bindungen. Während die Kohlenstoffatome in der äquatorialen Ebene kovalent gebunden sind, liegt für die axialen Liganden eine zum Teil semi-ionische 4 Elektronen-3-Zentren-Bindung vor.

**Tabelle 12:** Interatomare Abstände (pm) sowie experimentelle und berechnete Schwingungsamplituden für gasförmiges  $(\text{CH}_3)_4\text{PF}$  (Abstände zu Wasserstoffatomen die keine Bindung repräsentieren bleiben unberücksichtigt) <sup>a)</sup>.

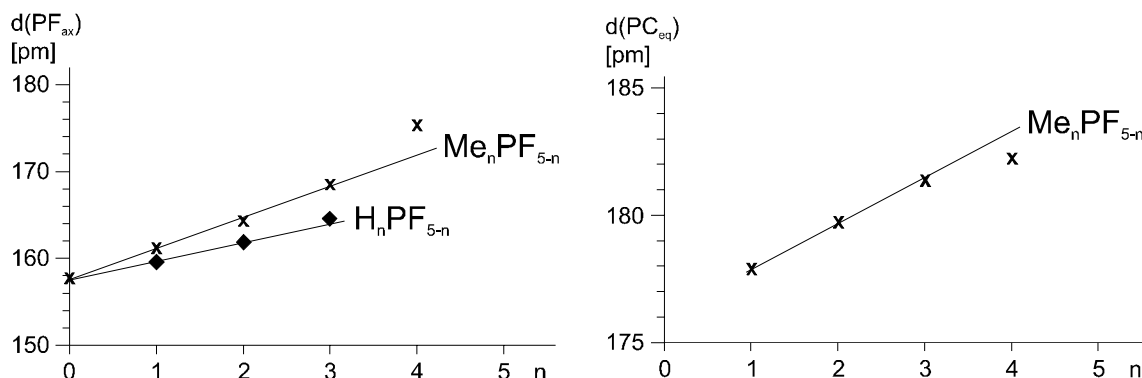
	Abstand	Amplitude	
		(GED)	(B3LYP) <sup>b)</sup>
C–H	110	7.6(4)	7.6
P–F	175	5.6(4)	5.4
P–C <sub>äq</sub>	183	5.4(4)	5.2
P–C <sub>ax</sub>	188	5.8(4)	5.6
F···C <sub>äq</sub>	240	9.5(10)	8.2
C <sub>ax</sub> ···C <sub>äq</sub>	275	9.3(12)	8.5
C <sub>äq</sub> ···C <sub>äq</sub>	315	11.7(12)	10.7
F···C <sub>ax</sub>	363	7.5(18)	7.0

(a) Angaben in pm mit  $3\sigma$  Ungenauigkeit; (b) Basissatz: 6-311G(2df).



**Abbildung 10:** Gasphasenstruktur von  $(\text{CH}_3)_4\text{PF}$ .

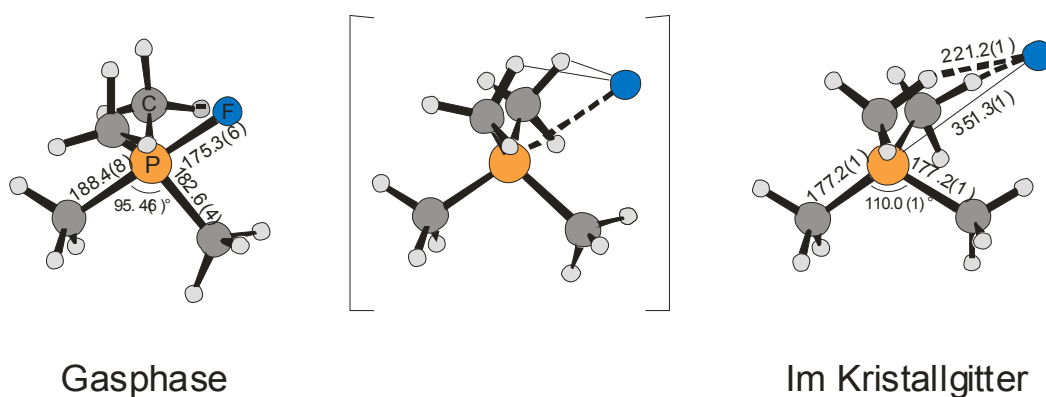
Ein Vergleich mit den Daten der Methylfluorphosphorane ergibt, dass mit zunehmenden Methylierungsgrad eine Schwächung der P-C<sub>äq</sub>- und P-F<sub>ax</sub>-Bindung erfolgt (Abbildung 11).



**Abbildung 11:** P-F<sub>ax</sub>- und P-C<sub>äq</sub>-Bindungslängen in Hydrido- und Methylfluorphosphoranen.

Nach theoretischen Betrachtungen von Howell ist dieser Effekt auf eine repulsive Wechselwirkung zwischen den äquatorialen  $\sigma$ -Bindungen und den freien Elektronenpaaren der axialen Fluoratome zurückzuführen [62]. Ein analoger Trend ist auch bei den Hydridofluorphosphoranen festzustellen [63,64]. Durch Substitution eines axialen Fluoratoms durch eine Methylgruppe werden die äquatorialen Bindungen ebenfalls verlängert, jedoch im geringeren Ausmaß. Auf die axiale P-F-Bindung wird ein deutlich stärkerer Einfluss durch die Substitution festgestellt. So wird im (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>PF mit 175.3 pm der bisher größte bekannte P-F-Bindungsabstand in einem Phosphoran beobachtet. Offenbar wird durch die Substitution eines Fluors in axialer Position der semi-ionische Anteil der P-F-Bindung vergrößert. Der Übergang zwischen beiden Isomeren wird in Schema 2 auf der Grundlage von Gasphasen- und Kristallstruktur dargestellt. Ausgehend vom Phosphoran führt eine Verdopplung des P-F-Abstands und einer Regenschirmbewegung der äquatorialen Methylgruppen unter Ausbildung von H $\cdots$ F-Kontakten zum ionogen aufgebauten (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P<sup>+</sup>F<sup>-</sup>. Dieser Vorgang geht mit einer Kontraktion der P-C-Bindungen einher.

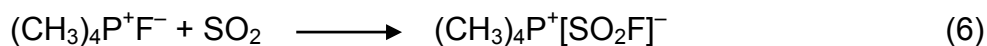
Neben  $\text{PCl}_5$ , dem bekanntesten Beispiel für Bindungsisomerie aus der Chemie der Phosphorhalogenide, ist von einer Reihe weiterer Phosphorane bekannt, dass beide Isomere bei Raumtemperatur isolierbar sind. Exemplarisch hierfür sind Verbindungen des Typs  $\text{X}_4\text{PF}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) [65]. Für Tetramethylammoniumfluorid ist eine solche Bindungsisomerie nicht möglich. Vom schwereren homologen  $(\text{CH}_3)_4\text{SbF}$  ist bekannt, dass es im Festkörper polymer vorliegt und schwingungsspektroskopische Untersuchungen belegen einen monomeren Aufbau in der Gasphase [22,23]. Eine Vorhersage ob das bislang unbekannte Tetramethylarsoniumfluorid im Feststoff ionogen oder kovalent aufgebaut ist lässt sich nur schwer treffen. Wird eine graduelle Änderung der Eigenschaften in der Reihe der Tetramethylpnikogenide angenommen, sollte der molekulare Aufbau bevorzugt sein. Für einen ionogenen Aufbau spricht die Unbeständigkeit von Arsoranen. So ist im Unterschied zu den bei Raumtemperatur beständigen homologen  $\text{PCl}_5$  und  $\text{SbCl}_5$  die entsprechende Arsenverbindung nur bis  $-50^\circ\text{C}$  stabil.



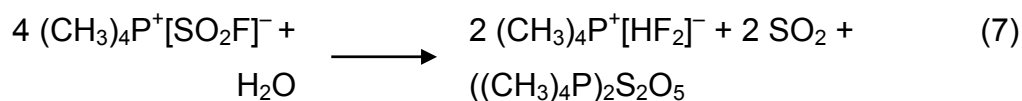
*Schema 2: Übergang zwischen Gasphase und Kristallgitter.*

3.1.8 Reaktion von  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$  mit  $\text{SO}_2$ 

Zur Überprüfung der Fluoridionendonator-Eigenschaften von Tetramethylphosphoniumfluorid wurde beispielhaft die Umsetzung mit Schwefeldioxid ausgewählt. Die Fluoridierung des  $\text{SO}_2$  gelingt bereits mit dem schwachen Fluoridionendonator KF [66] und eignet sich daher für eine erste Einschätzung der Reaktivität von  $(\text{CH}_3)_4\text{PF}$ . Wird Tetramethylphosphoniumfluorid mit einem Überschuss  $\text{SO}_2$  bei tiefen Temperaturen ( $-70^\circ\text{C}$ ) umgesetzt, bildet sich nach Gleichung 6  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{SO}_2\text{F}^-$  nach 1 Stunde in quantitativer Ausbeute.



Tetramethylphosphoniumfluorsulfit ist ein farbloser mikrokristalliner Feststoff, der in Gegenwart von Wasser rasch zersetzt wird (Gleichung 7).



Die schwingungsspektroskopischen Daten von  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{SO}_2\text{F}^-$  sind in Tabelle 13 zusammengefasst und mit den Frequenzen des Caesiumfluorsulfits verglichen. Die Zuordnung der Schwingungen des Kations erfolgte durch Vergleich mit den Spektren des  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{Br}^-$ . Für das Anion mit  $\text{C}_s$ -Symmetrie werden 6 IR- und Raman-aktive Grundschwingungen erwartet. In den Spektren des  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{SO}_2\text{F}^-$  werden alle Schwingungen beobachtet und durch Vergleich mit den  $\text{CsSO}_2\text{F}$  zugeordnet.

**Tabelle 13:** Schwingungsfrequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) und Intensitäten von  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{SO}_2\text{F}^-$  und  $\text{Cs}^+\text{SO}_2\text{F}^-$ .

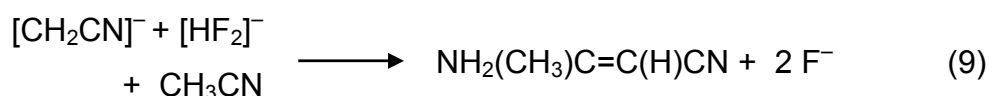
$(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{SO}_2\text{F}^-$		$\text{Cs}^+\text{SO}_2\text{F}^-$ [66]		Zuordnung	
IR	Raman	IR	Raman	$\text{Me}_4\text{P}^+$	$\text{SO}_2\text{F}^-$
3012 s				} $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	
	2998 (79.8) 2924 (100)				
2913 vw				} $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	
2834 vw					
	2804 (2.0)			} $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	
1445 m	1438 (8.8) 1428 (10.6)				
1313 m				} $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	
1273 w					
1184 s	1189 (3.7)		1183 (10.2) 1169 (4.8)	}	$\nu_{\text{as}}(-\text{SO}_2)$
1104 s	1102 (22.7)	1107 s	1105 (100)		
983 vs	985 (2.57)			$\gamma(\text{CH}_3)$	
778 w	779 (11.9)			$\nu_{\text{as}}(\text{P-C})$	
652 w	650 (27.4)			$\nu_{\text{s}}(\text{P-C})$	
586 s		587 m	594 (4.8)		$\nu_{\text{s}}(\text{S-F})$
498 s	496 (42.0)	498 s	500 (11.6)		$\delta(\text{O-S-O})$
			393 (6.8)	}	$\delta_{\text{s}}(\text{O-S-F})$
	381 (49.2)		378 (27.2)		
372 w		360 m	367 (31.9)		$\delta_{\text{as}}(\text{O-S-F})$
	286 (19.7) 256 (17.6)			} $\delta_{\text{as}}(\text{C-P-C})$	
		239 m	243 (1.3) 131 (4.0) 112 (4.7)		

## 3.1.9 Reaktionen mit Acetonitril

Die hohe Reaktivität von Tetramethylammoniumfluorid in Acetonitril wurde in zahlreichen Publikationen belegt. Wie Christie et al. zeigen konnten, ist allerdings  $\text{CH}_3\text{CN}$  nicht inert gegenüber einem Angriff des reaktiven Fluoranions [1]. So reagieren Lösungen von  $(\text{CH}_3)_4\text{NF}$  in Acetonitril bei Raumtemperatur langsam unter Bildung von *trans*-3-Amino-2-butennitril. Der Schlüsselschritt bei dieser Reaktion ist der Angriff des Fluoridanions an das  $\text{CH}_3\text{CN}$  unter Abstraktion eines Protons (Gleichung 8).

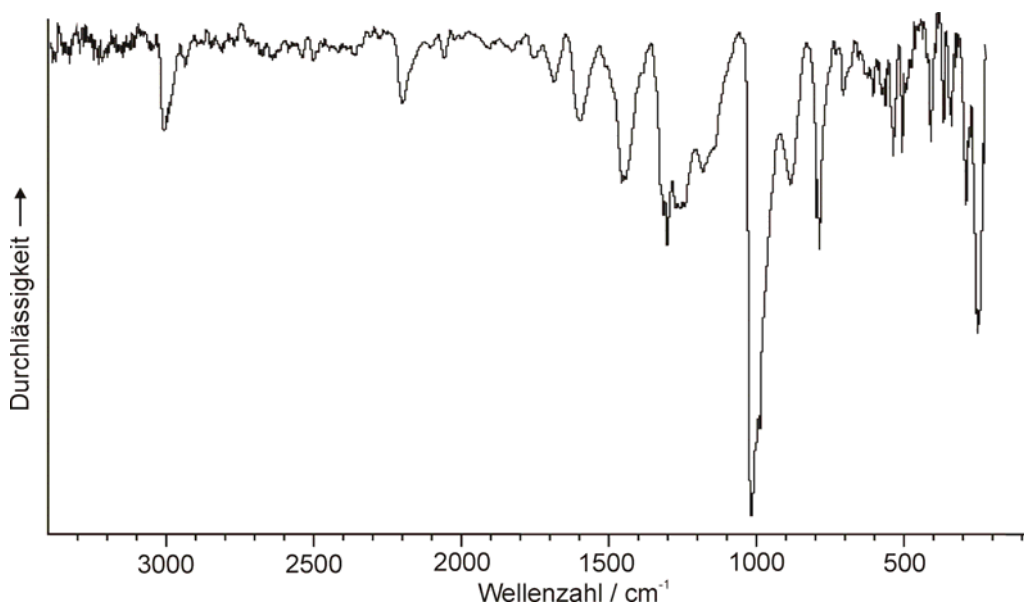


Das so gebildete  $[\text{CH}_2\text{CN}]^-$  reagiert mit einem zweitem Acetonitrilmolekül und einem Proton zum Acetonitrildimer, *trans*-3-Amino-2-butennitril (Gleichung 9).



Werden Lösungen von  $(\text{CH}_3)_4\text{PF}$  in Acetonitril über mehrere Tage bei Raumtemperatur gelagert, beobachtet man eine zunehmende Gelbfärbung der anfangs farblosen Lösungen. In den  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren wird schon nach 8 Stunden ein Dublett bei  $-149$  ppm beobachtet, welches charakteristisch für das  $[\text{HF}_2]^-$ -Anion ist. Im Verlauf der Reaktion wird das Signal intensiver und die Resonanz des  $\text{F}^-$ -Anions bei  $-70$  ppm nimmt deutlich ab. In den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren werden keine zusätzlichen Signale beobachtet, allerdings treten in den  $^{13}\text{C}$ -Spektren weitere Signale bei 19.4, 54.6, 125.1 und 166.1 ppm auf, die nicht dem Phosphoniumkation zugeordnet werden können. Aufgrund der Bildung von  $[\text{HF}_2]^-$  ist ein zum  $(\text{CH}_3)_4\text{NF}$  analoges Verhalten gegenüber Acetonitril nahe liegend. Ein Vergleich mit den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten des *trans*-3-Amino-2-butennitril [67] zeigt eine gute Übereinstimmung und bestätigt diese Annahme. Wird aus dem Reaktionsgemisch nach einer Woche langsam das überschüssige Acetonitril

entfernt, verbleibt ein gelber Feststoff. Das Spektrum des Feststoffs ist in Abbildung 12 dargestellt. Die gemessenen Frequenzen sind in Tabelle 14 aufgelistet und mit Daten von  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+$ ,  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$  und dem Tetramethylammoniumfluorid-Addukt des *trans*-3-Amino-2-butennitrils verglichen.



**Abbildung 12:** IR-Spektrum des *trans*-3-Amino-2-butennitril Addukts mit  $(\text{CH}_3)_4\text{PF}$ .

Im Spektrum der Reaktionsmischung werden Banden des Acetonitrildimers, von nicht umgesetzten  $(\text{CH}_3)_4\text{PF}$  und des Hydrogendifluorids beobachtet, die zweifelsfrei diesen Verbindungen zugeordnet werden können. So wird neben der Valenzschwingung der CC-Doppelbindung bei  $1579 \text{ cm}^{-1}$  des Acetonitrildimers eine intensive Bande bei  $2179 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ) detektiert, die nach Christe et al. charakteristisch für das Addukt mit  $(\text{CH}_3)_4\text{NF}$  ist [1]. Im Unterschied zum Addukt mit  $(\text{CH}_3)_4\text{NF}$  wird die  $\nu(\text{C}-\text{C})$  des Acetonitrildimers im Fall des Tetramethylphosphoniumfluorid-Addukts durch die sehr breiten und intensiven *rocking*-Schwingungen der Methylgruppen des Kations überlagert. Zwischen  $600 - 360 \text{ cm}^{-1}$  werden die Deformationsschwingungen des Acetonitrildimers beobachtet, von denen nur die Bande bei  $363 \text{ cm}^{-1}$  durch Vergleich mit Acetonitril

zugeordnet werden kann [68]. Sie entspricht der Deformation  $\delta(\text{C}-\text{C}\equiv\text{N})$  und wird für das Addukt mit Tetramethylammoniumfluorid bei  $369\text{ cm}^{-1}$  detektiert.

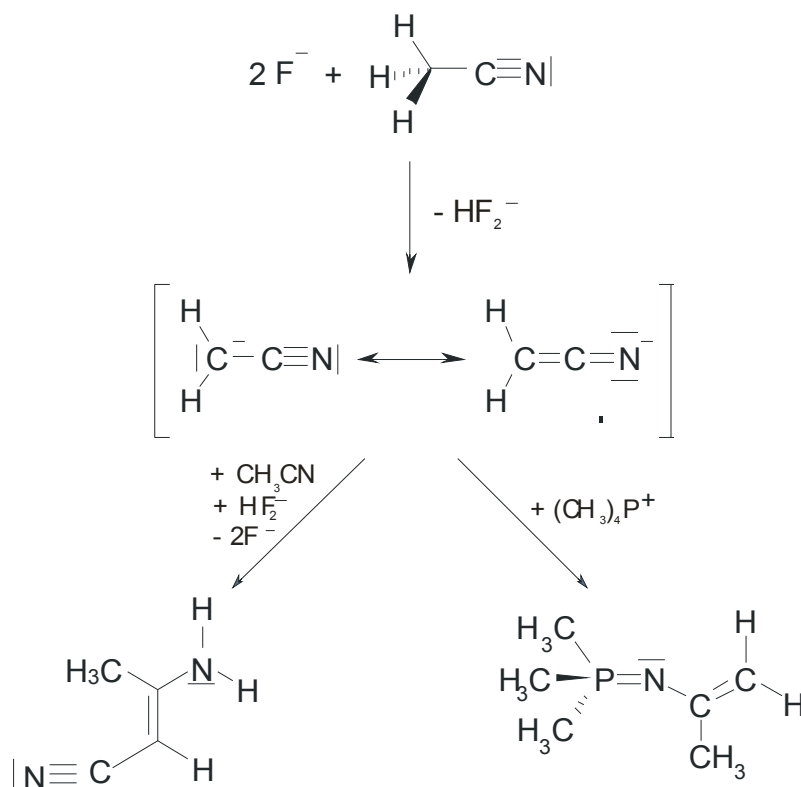
**Tabelle 14:** IR-Schwingungsfrequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) von  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+$ , *trans*- $\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{H})\text{CN} \cdot (\text{CH}_3)_4\text{PF}$ , *trans*- $\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{H})\text{CN} \cdot (\text{CH}_3)_4\text{NF}$  und  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ .

<i>trans</i> - $\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{H})\text{CN} \cdot$ $(\text{CH}_3)_4\text{PF}$	$(\text{CH}_3)_4\text{P}^{+\text{a}}$	<i>trans</i> - $\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{H})\text{CN} \cdot$ $(\text{CH}_3)_4\text{NF}^{\text{b}}$	$(\text{CH}_3)_4\text{N}^{\text{a}}$	Zuordnungsvorschlag	
				$(\text{CH}_3)_4\text{X}^+$	<i>trans</i> - $\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{H})\text{CN}$
		3030			$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2971 m	2964 m	2975	3011 m	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
	2873 vw		2954 vw	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	
2179 m		2180			$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$
1579 m		1588			$\nu(\text{C}=\text{C})$
1440 ms	1414 w	1497	1483 s	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	} $\delta(\text{CH}_3)$
		1428			
		1374			
1299 s	1288 m		1402 m	} $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	
1286 ms, br					
1257 ms * <sup>c)</sup>			1254 *		
1169 ms		1186			
1006 vvs	991 vs		1293 w	} $\rho(\text{CH}_3)$	
976 sh					
		962			
875 ms		915			$\nu(\text{C}-\text{C})$
		847			
791 s	774 m	949	945 vs	} $\nu_{\text{as}}(\text{C}_4\text{X})$	
778 s			717		
697 w *					
		600			} Deformations- Schwingungen
532 ms		538			
501 ms		505			
407 m		412			
363 m		369			
336 m					$\delta(\text{C}-\text{C}\equiv\text{N})$
288 m	276 m		456 m	$\delta_{\text{as}}(\text{C}_4\text{X})$	Deformation
244 m			338 vw	$\delta_{\text{s}}(\text{C}_4\text{X})$	

X = N, P; (a) aus Ref. [45]; (b) aus Ref. [1]; (c) Schwingungen von  $[\text{HF}_2]^-$ .

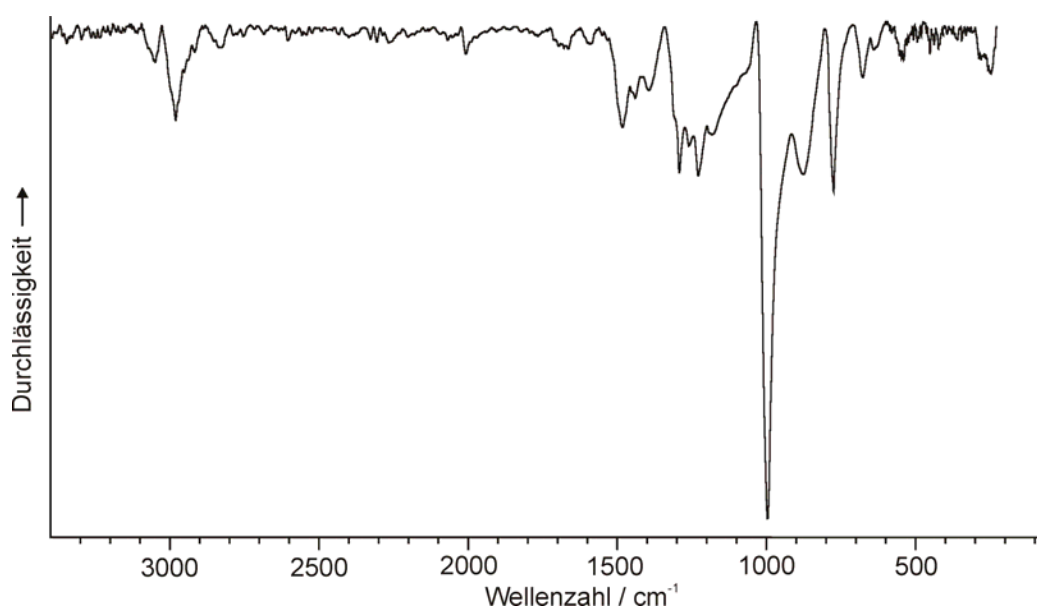
Die vorliegenden Ergebnisse der IR- und NMR-spektroskopischen Untersuchungen belegen eindeutig die Bildung des 3-Amino-2-butennitrils und ein mit Tetramethylammoniumfluorid vergleichbarer Reaktionsmechanismus ist nahe liegend (Schema 2).

Zur Untersuchung der Reaktivität von Trimethyldifluorphosphan ( $(\text{CH}_3)_3\text{PF}_2$ ) gegenüber starken Fluoridendonatoren wurden Umsetzungen von  $\text{CsF}$ ,  $(\text{CH}_3)_4\text{NF}$  und  $(\text{CH}_3)_4\text{PF}$  mit  $(\text{CH}_3)_3\text{PF}_2$  in Acetonitril durchgeführt. Jedoch konnte in keinem Fall die Bildung des zu erwartenden Trimethyltrifluorphosphats beobachtet werden und in den NMR-Spektren der Reaktionsmischungen traten nur Signale auf, die dem Acetonitriladdukt zugeordnet werden konnten. Aus einer der Reaktionsmischungen, die  $(\text{CH}_3)_4\text{PF}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{PF}_2$  und geringe Mengen  $\text{CH}_3\text{CN}$  enthielt, bildeten sich für eine Einkristallstrukturuntersuchung geeignete Kristalle.



**Schema 2:** Reaktionen von  $(\text{CH}_3)_4\text{PF}$  mit Acetonitril.

Es handelte sich jedoch nicht um *trans*-3-Amino-2-butennitril sondern um ein neuartiges Iminophosphoran, das mittels IR-spektroskopischer Daten und dem Ergebnis der Einkristallstrukturuntersuchung, als 2-Propenyl-trimethyl-iminophosphoran identifiziert wurde. Bei der Bildung des Iminophosphorans wird analog zur Darstellung des 3-Amino-2-butennitrils zunächst ein Proton am Acetonitril abstrahiert (Schema 2). Das gebildete  $[\text{CH}_2\text{CN}]^-$  reagiert allerdings nicht mit einem weiteren  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Molekül sondern mit dem Phosphoniumkation unter Ausbildung einer P–N-Bindung. Ein alternativer Bildungsweg aus  $(\text{CH}_3)_3\text{PF}_2$  wäre denkbar. Wie die Ergebnisse aus den Umsetzungen mit den starken Fluorid-Donatoren ( $\text{CsF}$ ,  $(\text{CH}_3)_4\text{NF}$ ) zeigen besitzt  $(\text{CH}_3)_3\text{PF}_2$  nur eine sehr geringe Lewisacidität, sodass eine Reaktion des  $[\text{CH}_2\text{CN}]^-$ -Anions mit  $(\text{CH}_3)_3\text{PF}_2$  ausgeschlossen werden kann. Nach einer 1,3-Methylverschiebung unter simultaner Ausbildung einer P–N-Doppelbindung erhält man das Iminophosphoran. Die IR-Spektren von 2-Propenyl-trimethyliminophosphoran und  $(\text{CH}_3)_4\text{PF}$  sind in Abbildung 13 dargestellt und die Schwingungsfrequenzen in Tabelle 15 aufgelistet.



**Abbildung 13:** IR-Spektrum von 2-Propenyl-trimethyliminophosphoran.

Im Spektrum des Reaktionsgemisches werden neben den Frequenzen des Iminophosphorans auch Banden von  $(\text{CH}_3)_4\text{PF}$  und  $[\text{HF}_2]^-$  beobachtet. Die Bildung des 3-Amino-2-butenitril-Addukts kann aufgrund der fehlenden  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -

Valenzschwingung ausgeschlossen werden [1]. Die Zuordnung der Schwingungen des Iminophosphorans erfolgt durch Vergleich mit den Spektren der bekannten Iminophosphorane  $(\text{CH}_3)_3\text{PNH}$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{PNCH}_3$  [69,70]. Die Schwingungen der Methylgruppen werden in ihren typischen Bereichen registriert. Neben der für 2-Propenyl-trimethyliminophosphoran charakteristischen Bande der C=C-Doppelbindung ( $1588\text{ cm}^{-1}$ ) wird die für Iminophosphorane typische P=N-Valenzschwingung bei  $1230\text{ cm}^{-1}$  beobachtet.

**Tabelle 15:** IR-Schwingungsfrequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) und Zuordnung von  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+$  und 2-Propenyl-trimethyliminophosphoran

$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	$(\text{CH}_4)_4\text{P}^{+\text{a}}$	Zuordnungsvorschlag	
		$(\text{CH}_4)_4\text{P}^+$	$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$
3047 m			$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2971 ms	2964 m	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	
2905 m			$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
	2873 vw	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	
2823			
2009 w <sup>*b)</sup>			
1675 w			
1588 m			$\nu(\text{C}=\text{C})$
1489 m			
1433 m	1414 m	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	
1398			$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1291 s	1288 m	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	
1255 s <sup>*</sup>			
1230 s			$\nu(\text{P}=\text{N})$
1185 m			
995 vvs,br	991 vs	$\rho(\text{CH}_3)$	
880 ms,br	871 m		
776 s	774 m	$\nu_{\text{as}}(\text{C}_4\text{P})$	
682 m			$\nu_{\text{as}}(\text{C}_3\text{P})$
634 w			$\nu_{\text{s}}(\text{C}_3\text{P})$
546 ms			Deformation
288 m	276 m	$\delta_{\text{as}}(\text{C}_4\text{P})$	
256 m	255 m	$\delta_{\text{s}}(\text{C}_4\text{P})$	

(a) aus Ref. [45]; (b) Schwingungen des  $[\text{HF}_2]^-$ -Anions.

Von Wiedergabe und Bock wird die Lage von P=N-Streckschwingungen zwischen  $1140\text{ cm}^{-1}$  bis  $1375\text{ cm}^{-1}$  angegeben [71]. Im  $(\text{CH}_3)_3\text{PNCH}_3$  wird die P=N-Valenzschwingung als breite, intensive Bande bei  $1239\text{ cm}^{-1}$  registriert und zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem Wert für 2-Propenyl-trimethyliminophosphoran. Die Valenzschwingungen  $\nu(\text{N-C})$  und  $\nu(\text{C-C})$  werden im Bereich von  $1040\text{-}900\text{ cm}^{-1}$  erwartet, sind allerdings von rocking-Schwingungen der Methylgruppen überlagert. Im  $(\text{CH}_3)_3\text{PNCH}_3$  wird die N-C-Valenzschwingung bei  $980\text{ cm}^{-1}$  detektiert. Die Streckschwingungen des  $\text{C}_3\text{P}$ -Gerüsts treten im Bereich von  $620\text{-}730\text{ cm}^{-1}$  auf und werden im vorliegenden Fall bei  $682\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}(\text{C}_3\text{P})$ ) und  $634\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}(\text{C}_3\text{P})$ ) detektiert. Für die Vergleichsverbindungen treten diese bei  $722$  und  $660\text{ cm}^{-1}$  ( $(\text{CH}_3)_3\text{PNH}$ ) bzw. bei  $709$  und  $634\text{ cm}^{-1}$  ( $(\text{CH}_3)_3\text{PNCH}_3$ ) auf.

### 3.1.10 Einkristallstruktur von 2-Propenyl-trimethyliminophosphoran

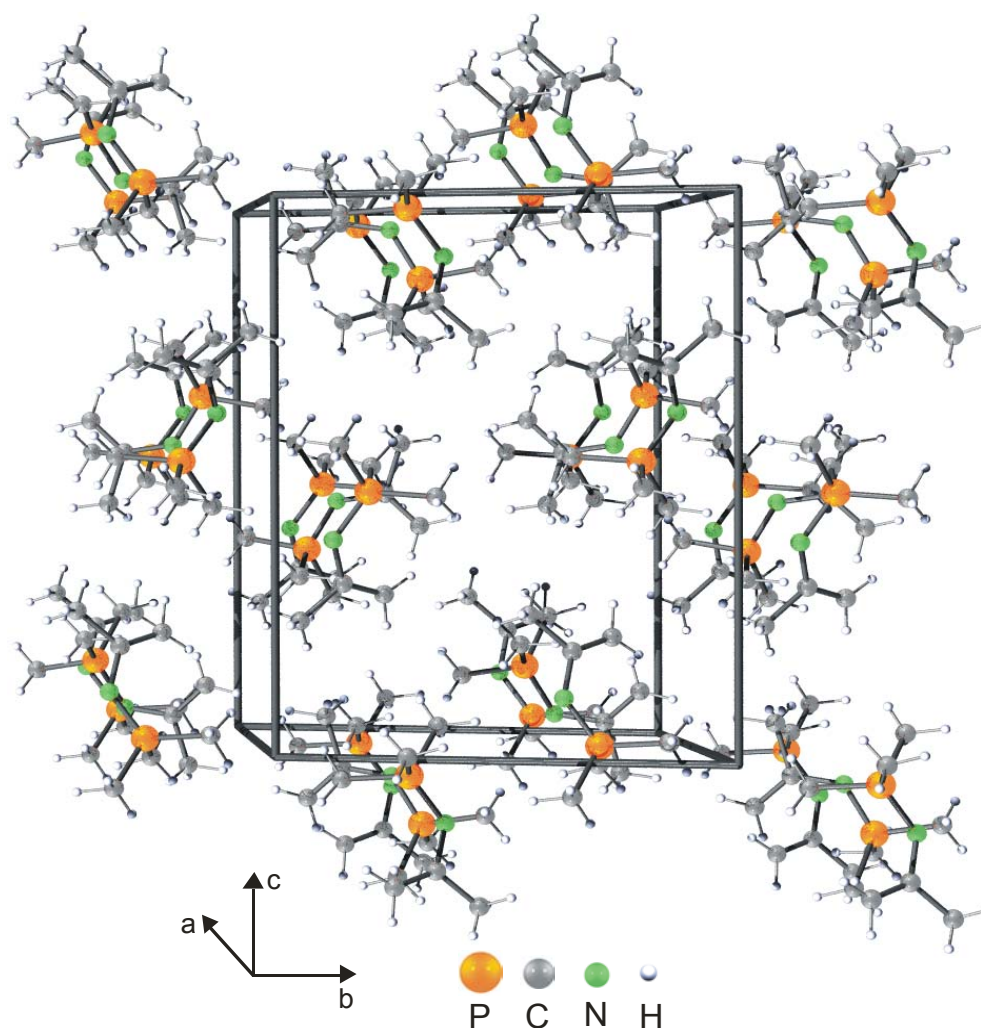
2-Propenyl-trimethyliminophosphoran kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $\text{P}2_1/\text{c}$  mit 8 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Lagen des Phosphors wurden mittels Patterson-Methode und alle anderen Atome einschließlich der Protonen in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden.

**Tabelle 16:** Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von  $(\text{CH}_3)_3\text{PNC}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ .

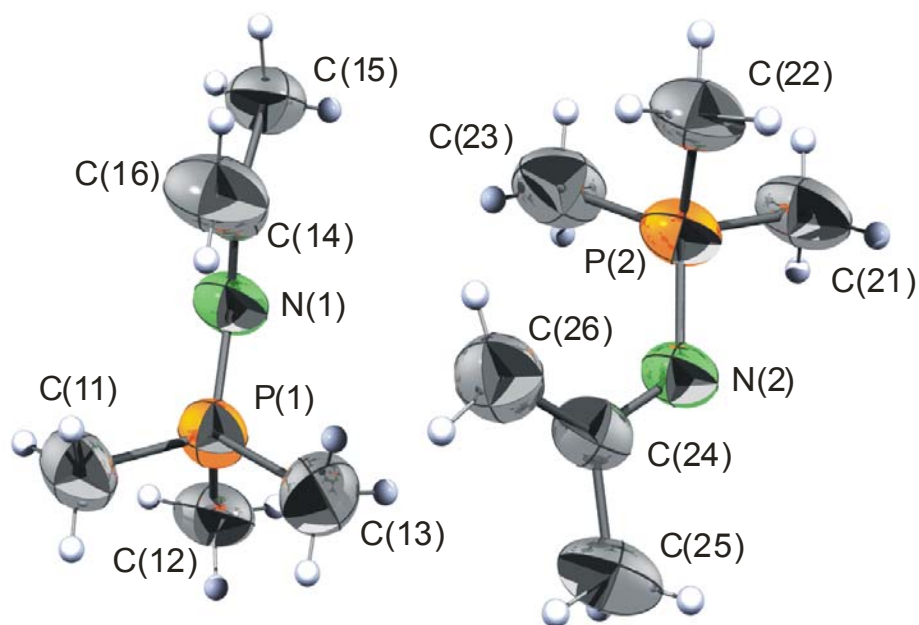
Formel	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NP}$	T, °C	25
Raumgruppe	$\text{P}2_1/\text{c}$	$\lambda$ , pm	71.073
Z	8	GooF	0.727
a, pm	1006.8(2)	$R^a$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0376$
b, pm	1523.5(3)		$wR2 = 0.0681$
c, pm	1180.3(2)	$R^a$ (alle Daten)	$R1 = 0.1232$
V, $10^6\text{ pm}^3$	1681.9(7)		$wR2 = 0.0772$
$\rho_{\text{calcd}}$ , $\text{g cm}^{-3}$	1.0359(4)	Max./min.	0.11 und
MG, $\text{g mol}^{-1}$	131.40	Restelektronendichte	$-0.17\text{ e} \cdot 10^{-6}\text{ pm}$
$\mu$ , $\text{cm}^{-1}$	2.41		

(a)  $R = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$ ; Verfeinerung: *full-matrix least-squares* an  $F^2$ .

Die abschließende Verfeinerung mit anisotropen thermischen Parametern (außer für H-Atome) ergibt einen R-Wert von 0.0376. In Tabelle 16 werden die kristallographischen Daten und in Tabelle 17 ausgewählte Bindungslängen und -winkel aufgeführt. Die asymmetrische Einheit (Abbildung 15) besteht aus zwei gegeneinander verdrehten Molekülen, die entlang der kristallographischen a-Achse in gewellten Schichten gestapelt sind.



**Abbildung 14:** Ausschnitt aus der Kristallpackung von  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{NC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ . Ansicht entlang der (001) Achse.



**Abbildung 15:** Asymmetrische Einheit im 2-Propenyl-trimethyliminophosphoran (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

**Tabelle 17:** Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -Winkel (°) von  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ .

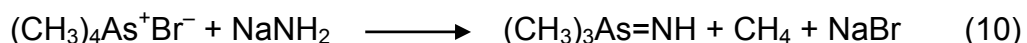
P(1)–N(1)	158.3(2)	C(11)–P(1)–C(13)	106.7(3)
P(1)–C(11)	179.1(4)	C(12)–P(1)–C(13)	105.1(2)
P(1)–C(12)	177.4(4)	N(2)–P(2)–C(21)	115.2(2)
P(1)–C(13)	178.4(4)	N(2)–P(2)–C(22)	116.6(2)
P(2)–N(2)	157.8(2)	N(2)–P(2)–C(23)	107.1(2)
P(2)–C(21)	179.3(4)	C(21)–P(2)–C(22)	104.6(3)
P(2)–C(22)	177.2(4)	C(21)–P(2)–C(23)	107.8(3)
P(2)–C(23)	180.7(3)	C(22)–P(2)–C(23)	104.8(2)
N(1)–C(14)	138.3(3)	C(14)–(N1)–P(1)	124.8(2)
C(14)–C(15)	149.3(5)	C(24)–(N2)–P(2)	125.8(2)
C(14)–C(16)	131.7(4)	N(1)–C(14)–C(15)	112.1(4)
		N(1)–C(14)–C(16)	127.8(3)
N(1)–P(1)–C(11)	114.8(2)	C(15)–C(14)–C(16)	120.1(4)
N(1)–P(1)–C(12)	106.7(2)	N(2)–C(24)–C(25)	112.9(3)
N(1)–P(1)–C(13)	116.3(2)	N(2)–C(24)–C(26)	129.1(3)
C(11)–P(1)–C(12)	106.4(3)	C(25)–C(24)–C(26)	118.0(4)

Die P-C-Bindungslängen und die C-P-C-Winkel weichen nur geringfügig von der idealen Tetraedersymmetrie ab. Der beobachtete P-N-Abstand beträgt 158.2 pm und ist etwas länger als eine P-N-Doppelbindung. Der P(1)-N(1)-C(14)-Winkel beträgt 124.8° und weicht damit nur geringfügig vom idealen Wert (120°) ab. Die N-C-Bindungslänge von 138.3 pm liegt im typischen Bereich für ein am sp<sup>2</sup>-hybridisiertem Kohlenstoffatom gebundenes Stickstoffatom [72]. Der C-C-Abstand zwischen C(14) und C(16) von 131.7 pm entspricht einer C-C-Doppelbindung und der Winkel zwischen N(1), C(14) und C(16) beträgt 127.8°. Der P(1)-N(1)-C(14)-C(16)-Torsionswinkel von 5.9° weist eine geringe Auslenkung aus der Ebene auf.

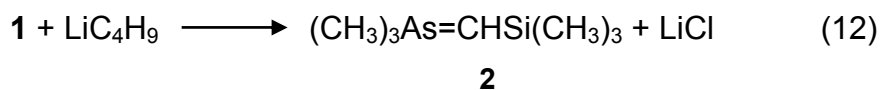
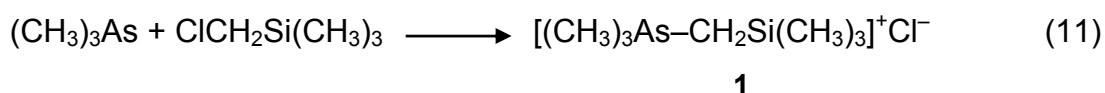
### 3.2 Das Tetramethylarsoniumfluorid $((\text{CH}_3)_4\text{As}^+\text{F}^-)$

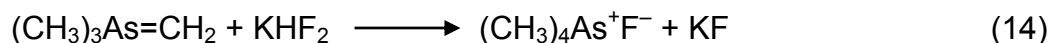
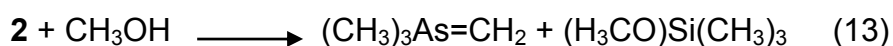
#### 3.2.1 Bildung

Im Unterschied zu den in der Literatur seit langem bekannten Tetramethylarsoniumsalzen der Halogenide  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  und  $\text{I}^-$  [73-76], ist das Fluorid eine bis jetzt nicht beschriebene Verbindung. Eine Darstellung in Anlehnung an die Synthese von  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$  scheitert an der Bildung des Trimethyliminoarsorans (Gleichung 10), welches anstelle von  $(\text{CH}_3)_3\text{As}=\text{CH}_2$  entsteht.

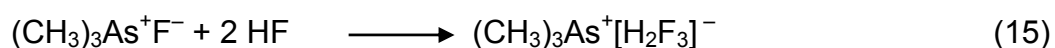


Aufgrund dieser Konkurrenzreaktion wurden zunächst andere Reduktionsmittel eingesetzt. Eine Umsetzung des  $(\text{CH}_3)_4\text{As}^+\text{Br}^-$  mit Butyllithium in Ether führt zwar zu einer Gasentwicklung (Butan). Die Isolierung des Trimethylmethylidenarsorans aus dem Produktgemisch gelang jedoch nicht. Da auch die Verwendung von Methyllithium nicht zum gewünschten Ergebnis führte, musste eine andere Syntheseroute für die Darstellung des Tetramethylarsoniumfluorids gefunden werden. In Anlehnung an eine Darstellung des Trimethylmethylidenphosphorans von Schmidbaur [77], gelang schließlich die Synthese des  $(\text{CH}_3)_3\text{As}=\text{CH}_2$  durch Umsetzung von Trimethylarsan mit (Chlormethyl)-trimethylsilan. Das so gebildete  $(\text{CH}_3)_3\text{P}-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+\text{Cl}^-$  lässt sich problemlos mit Butyllithium reduzieren. Durch Addition von HF an die Doppelbindung wird im letzten Schritt direkt das Tetramethylarsoniumfluorid erhalten. Auf diesem Weg konnte erstmals das bis dahin unbekannte  $(\text{CH}_3)_4\text{As}^+\text{F}^-$  in einer 4-stufigen Synthese ausgehend von  $(\text{CH}_3)_3\text{As}$  dargestellt werden (Gleichung 11-14).





Zur weiteren Vereinfachung der Synthese wurde die Möglichkeit geprüft, die Schritte 3 und 4 durch eine Umsetzung von (1) mit zwei äquivalenten HF in Diethylether zu ersetzen. Aufgrund der hohen Reaktivität des Fluorids gegenüber HF ist diese Methode jedoch nicht geeignet, da das entstehende Fluorid mit dem überschüssigen Fluorwasserstoff sofort zum Hydrogendifluorid bzw. unter Anlagerung eines weiteren HF-Moleküls zum  $[\text{H}_2\text{F}_3]^-$  reagiert (Gleichung 15).



Aus einer solchen Reaktionsmischung wurden durch langsames Entfernen des Ethers Kristalle erhalten, die für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren. Das Produkt konnte als Tetramethylarsoniumdihydrogentrifluorid mit Hilfe der Schwingungsspektren und der bis dahin unbekanntem Einkristallstruktur identifiziert werden.

Die Synthese nach Gleichung 11 - 14 ist für die Darstellung größerer Mengen (> 5 mmol  $(\text{CH}_3)_4\text{As}^+\text{F}^-$ ) nur eingeschränkt geeignet. Verläuft Schritt 1 noch nahezu quantitativ, ist die Isolierung und Handhabung der in Schritt 2 und 3 entstehenden äußerst reaktiven Ylide sehr aufwendig und die erhaltenen Ausbeuten insbesondere von Schritt 3 sind klein (ca. 10% v. Th.). Aufgrund der problematischen Abtrennung des Methoxytrimethylsilans  $((\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3)$  von Trimethylmethylidenarsoran, ist die Isolierung des reinen  $(\text{CH}_3)_4\text{As}^+\text{F}^-$  sehr schwierig.  $(\text{CH}_3)_4\text{As}^+\text{F}^-$  ist ein farbloser, hygroskopischer Feststoff, der bis 80°C unzersetzt sublimierbar ist. Tetramethylarsoniumfluorid reagiert mit  $\text{SO}_2$  unter Bildung des Fluorsulfits. Dieses und die Reaktion mit HF lässt auf ein mit  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$  vergleichbares chemisches Verhalten schließen.

3.2.2 Raman-Spektrum von  $(\text{CH}_3)_4\text{As}^+\text{F}^-$ 

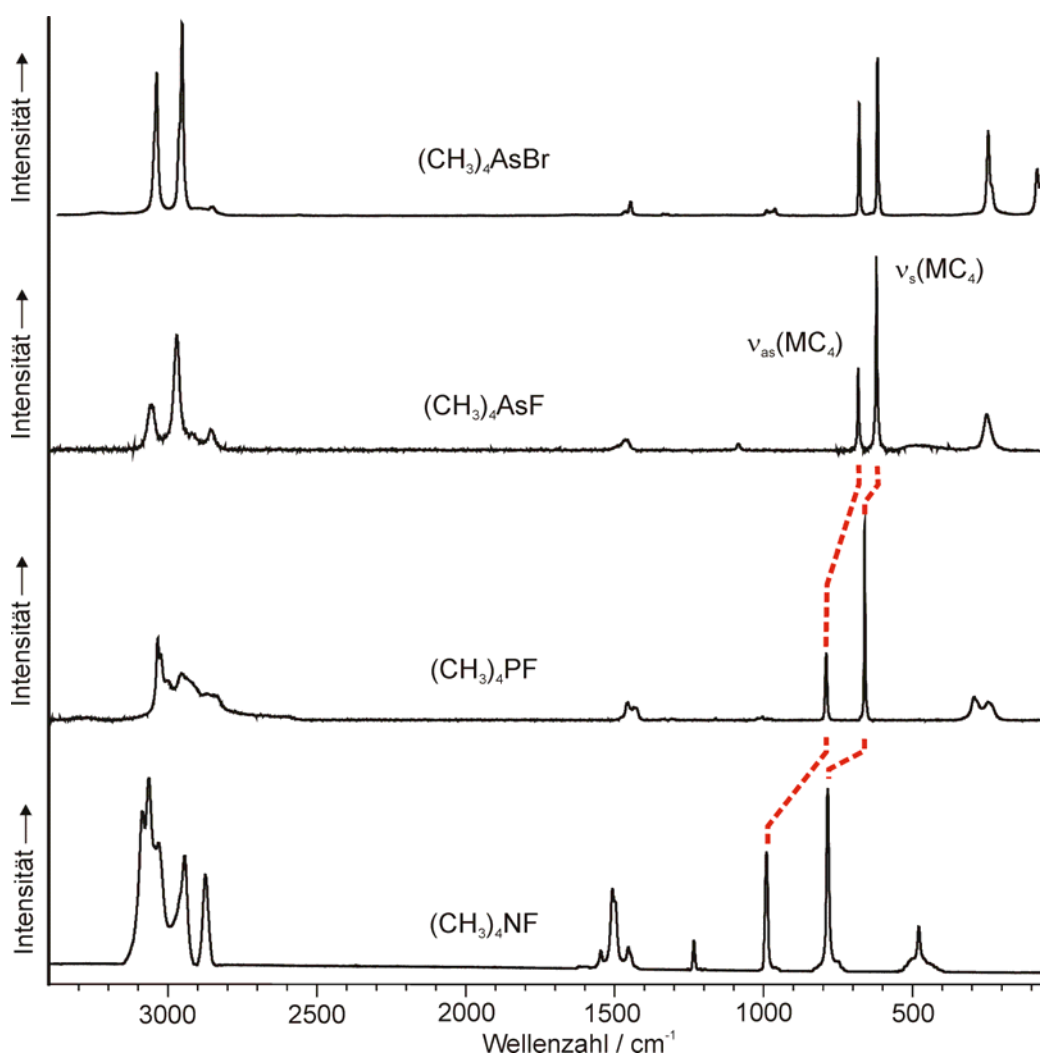
Das Raman-Spektrum von  $(\text{CH}_3)_4\text{As}^+\text{F}^-$  und der leichteren Homologen  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$  und  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{F}^-$  ist in Abbildung 16 dargestellt und die Schwingungsfrequenzen in Tabelle 18 mit denen des Tetramethylarsoniumbromides verglichen. Für das Tetramethylarsoniumkation mit Symmetrie  $T_d$  werden 19 Normalschwingungen ( $\Gamma(T_d) = 3 A_1 + A_2 + 4 E + 4 F_1 + 7 F_2$ ) erwartet. Die Schwingungen der Rasse  $F_2$ ,  $A_1$  und  $E$  sind Raman-aktiv und wurden durch Vergleich mit Literaturdaten [45] zugeordnet. Die Valenz- und Deformationsschwingungen der Methylgruppen werden in ihren typischen Bereichen detektiert. Bemerkenswert ist die große Halbwertsbreite der Linien der Valenzschwingungen  $\nu(\text{CH}_3)$ , wie sie auch für die leichteren Homologen beobachtet wird. Ursache hierfür sind wahrscheinlich Wechselwirkungen des Fluorids mit den Methylprotonen, die im Fall des Phosphoniumfluorids mit Hilfe der Einkristallstruktur belegt werden konnten.

**Tabelle 18:** Raman-Frequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) von  $(\text{CH}_3)_4\text{As}^+\text{F}^-$  und  $(\text{CH}_3)_4\text{As}^+\text{Br}^-$ .

$(\text{CH}_3)_4\text{As}^+\text{F}^-$	$(\text{CH}_3)_4\text{As}^+\text{Br}^-$	Zuordnung	
3015 (81)	3001 (80)	$F_2, E$	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2930 (100)	2920 (100)	$A_1$	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
2880 (10)			} Obertöne
2818 (13)	2811 (8)		
1431 (2)	1431 (2)	$F_2$	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
	1413 (5)	$E$	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
	1305 (0.6)	$A_1$	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
	1288 (0.4)		Oberton
	1260 (0.2)	$F_2$	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1052 (10)	959 (2)	$F_2$	$\rho(\text{CH}_3)$
	931 (2)	$E$	$\rho(\text{CH}_3)$
656 (25)	650 (26)	$F_2$	$\nu_{\text{as}}(\text{AsC}_4)$
595 (52)	589 (36)	$A_1$	$\nu_{\text{s}}(\text{AsC}_4)$
226 (15)	219 (32)	$F_2$	$\delta_{\text{as}}(\text{AsC}_4)$
209 (13)	206 (10)	$E$	$\delta_{\text{s}}(\text{AsC}_4)$
	57 (18)		Gitterschwingungen

Ein weiterer Hinweis für das Vorliegen von H-F-Kontakten ist die ungewöhnlich große Differenz der Lage der *rocking*-Schwingungen der Methylgruppe des

Tetramethylarsoniumbromids und -fluorids von  $92\text{ cm}^{-1}$ . Für die Verschiebung  $\Delta\rho(\text{CH}_3)$  ergibt sich ein Wert für die Tetramethylphosphoniumsalze von  $26\text{ cm}^{-1}$  und für die Tetramethylammoniumsalze von  $38\text{ cm}^{-1}$ . Ein Vergleich der Torsionsschwingungen  $\tau(\text{CH}_3)$ , die noch in größerem Maße beeinflusst werden sollten, ist nicht möglich, da diese weder Raman- noch IR-aktiv sind ( $F_1$ ) [45]. Durch Ausbildung von  $\text{H}\cdots\text{F}$ -Kontakten wird ein nur geringer Einfluß auf die  $\text{MC}_4$ -Gerüstschwingungen ( $M = \text{N}, \text{P}, \text{As}$ ) beobachtet. Der Unterschied im Falle der Arsoniumsalze beträgt  $6\text{ cm}^{-1}$  und wird in derselben Größenordnung auch für die Phosphoniumsalze beobachtet.

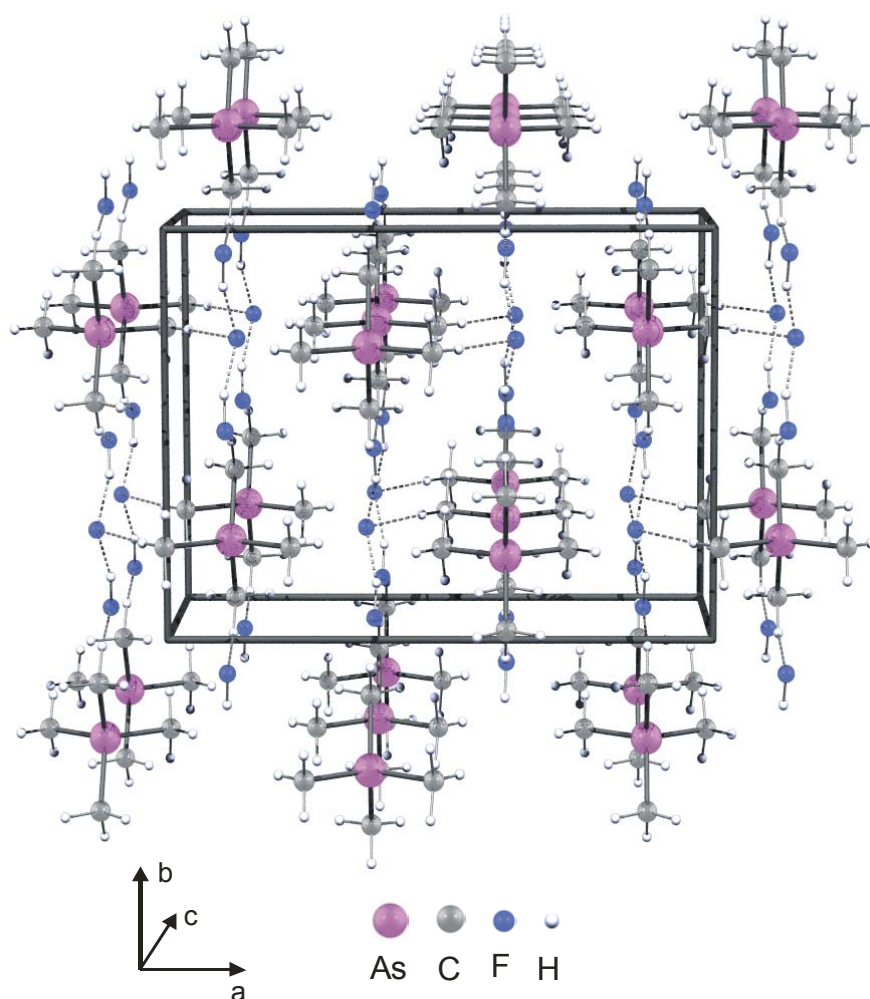


**Abbildung 16:** Raman-Spektren von  $(\text{CH}_3)_4\text{AsBr}$ ,  $(\text{CH}_3)_4\text{AsF}$ ,  $(\text{CH}_3)_4\text{PF}$  und  $(\text{CH}_3)_4\text{NF}$ .

An Hand der vorliegenden Ergebnisse ist ein molekularer Aufbau im Festkörper analog zum  $(\text{CH}_3)_4\text{SbF}$  auszuschließen. Unter Berücksichtigung des chemischen Verhaltens gegenüber HF und  $\text{SO}_2$  sowie der schwingungsspektroskopischen Ergebnisse kann Tetramethylarsoniumfluorid somit als eine weitere Quelle für ein „Nacktes Fluorid“ angesehen werden. Eine abschließende Einordnung der Fluoridionendonorstärke des  $(\text{CH}_3)_4\text{As}^+\text{F}^-$  kann jedoch nicht vorgenommen werden, da Ergebnisse aus Umsetzungen mit schwachen Lewissäuren noch nicht vorliegen.

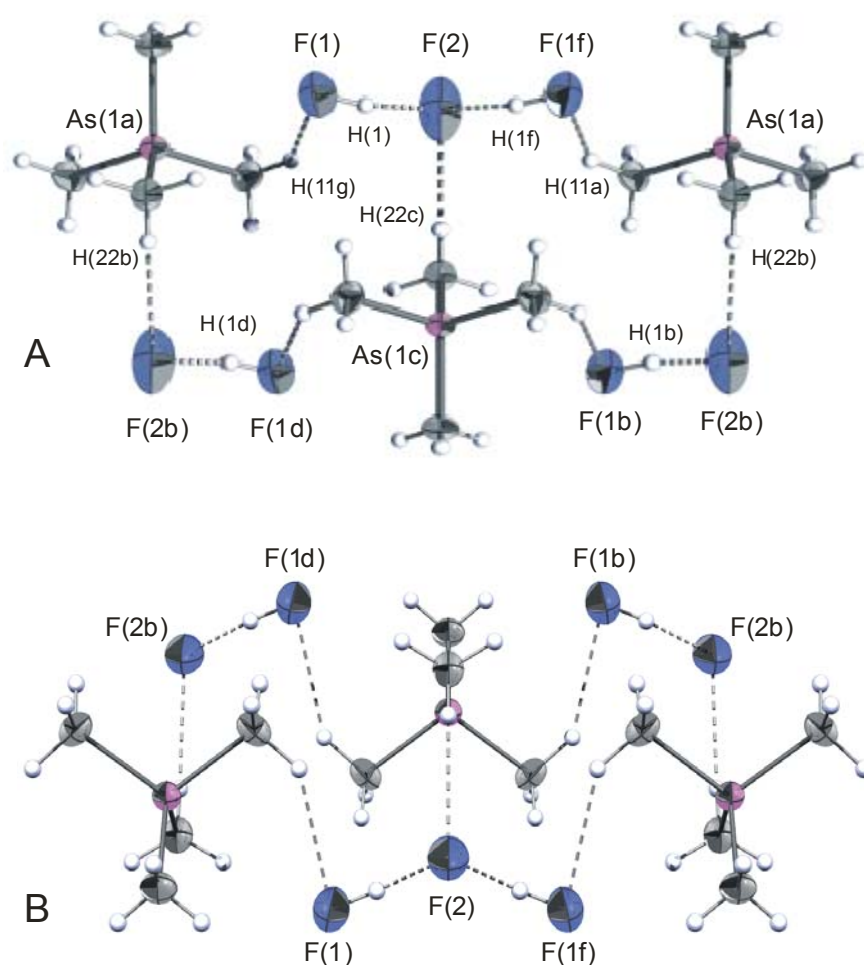
3.2.3 Einkristallstruktur von  $(\text{CH}_3)_4\text{As}^+[\text{H}_2\text{F}_3]^-$ 

Tetramethylarsoniumdihydrogentrifluorid kristallisiert in der orthorombischen Raumgruppe  $Pnma$  mit 4 Formaleinheiten in der Elementarzelle und den Dimensionen  $a = 1371.3(1)$  pm,  $b = 980.5(1)$  pm und  $c = 604.7(1)$  pm. Die Lagen des Arsens wurden durch die Patterson-Methode gefunden und die Lagen aller anderen Atome einschließlich der Protonen der Differenz-Fourier-Synthese entnommen. Die Verfeinerung mit anisotropen thermischen Parametern (außer für H-Atome) ergibt einen R-Wert von 0.0232.



**Abbildung 17:** Ausschnitt aus der Kristallpackung des  $(\text{CH}_3)_4\text{As}^+[\text{H}_2\text{F}_3]^-$ . Ansicht entlang der  $(001)$ -Achse.

Abbildung 17 zeigt einen Ausschnitt des Kristallverbandes und in Tabelle 19 sind die kristallographischen Daten aufgelistet. Die Kationen und die  $[H_2F_3]^-$ -Einheiten sind entlang der kristallographischen c-Achse gestapelt und durch schwache Kontakte zwischen den Fluoratomen und den Protonen der Methylgruppen miteinander verknüpft. Die Kontakte bilden ein zwei-dimensionales Netzwerk mit Leiterstruktur in Richtung der kristallographischen b-Achse. Abbildung 18 zeigt die Umgebung des Anions und in Tabelle 20 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel aufgeführt.



**Abbildung 18:** Umgebung des  $[H_2F_3]^-$ -Anions im  $(CH_3)_4As^+[H_2F_3]^-$  (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). A: Ansicht entlang der c-Achse; B: Ansicht auf die bc-Ebene. Symmetrioperationen: (a)  $0.5 - x, -y, 0.5 + z$ ; (b)  $-x, 0.5 + y, 0.5 - z$ ; (c)  $0.5 + x, 0.5 - y, 0.5 - z$ ; (d)  $-x, -y, -z$ ; (e)  $0.5 + x, y, 0.5 - z$ ; (f)  $x, 0.5 - y, z$ ; (g)  $0.5 - x, 0.5 + y, 0.5 + z$ .

**Tabelle 19:** Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von  $(\text{CH}_3)_4\text{As}^+[\text{H}_2\text{F}_3]^-$ .

Formel	$\text{C}_4\text{H}_{14}\text{AsF}_3$	T, °C	25
Raumgruppe	Pnma	$\lambda$ , pm	71.069
Z	4	Goof	1.099
a, pm	1371.3(1)	$R^a$ [ $I > 4\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0232$
b, pm	980.5(1)		$wR2 = 0.0675$
c, pm	604.7(1)	$R^a$ (alle Daten)	$R1 = 0.0366$
V, $10^6$ pm <sup>3</sup>	813.1(2)		$wR2 = 0.1400$
$\rho_{\text{calcd}}$ , g cm <sup>-3</sup>	1.0359(4)	Max./min.	0.78 und
MG, g mol <sup>-1</sup>	194.07	Restelektronendichte	$-0.61 \text{ e} \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$
$\mu$ , cm <sup>-1</sup>	1.585		

(a)  $R = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$ ; Verfeinerung: *full-matrix least-squares* an  $F^2$ .

Das Tetramethylarsoniumkation zeigt nur geringe Abweichung von der idealen Tetraederstruktur und die As–C-Bindungslängen und C–As–C-Winkel stimmen gut mit denen von bekannten Arsoniumsalzen überein [78,79]. Für das  $[\text{H}_2\text{F}_3]^-$ -Anion mit V-förmigem Aufbau betragen die H··F-Abstände  $r(\text{H}(1)\text{--F}(1)) = 85.8$  pm und  $r(\text{H}(1)\text{--F}(2)) = 144.1$  pm ( $r(\text{F}(1)\text{··F}(2)) = 228$  pm). Der F(1)–F(2)–F(1f)-Winkel beträgt  $128.9^\circ$ . Unter Vernachlässigung der schwachen Kontakte mit den Methylprotonen kann das Anion als Addukt von zwei HF-Molekülen mit dem Fluoridanion aufgefasst werden ( $[\text{F}(\text{HF})_2]^-$ ). Auch im Tetramethylammoniumdihydrogentrifluorid liegt eine symmetrische Anordnung der HF-Moleküle um das Fluoridanion mit vergleichbaren Bindungslängen und -winkeln vor [80]. Im Unterschied hierzu fanden Mathieson *et al.* bei der Analyse der Kristallstruktur des  $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_3\text{O}\}^+[\text{H}_2\text{F}_3]^-$  einen asymmetrischen Aufbau des Anions mit F··F-Abständen von 232.5 und 227.3 pm [81]. Eine asymmetrische Anordnung der Fluoratome wurde auch für  $\text{K}[\text{H}_2\text{F}_3]$  beschrieben [82]. Für das Oxoniumsalzes ( $\{[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_3\text{O}\}^+[\text{H}_2\text{F}_3]^-$ ) beträgt der F(1)··F(2)··F(3)-Winkel  $117.5^\circ$  und die Anordnung von F(2)–H(2)–F(3) ist mit  $179.7^\circ$  nahezu linear.

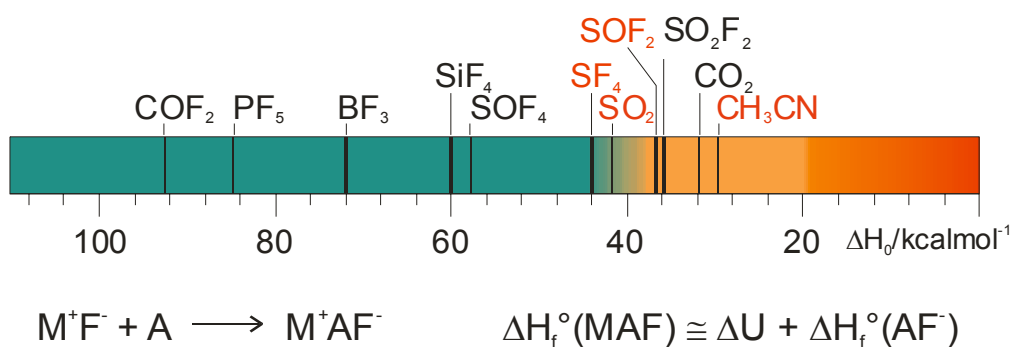
**Tabelle 20:** Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel (°) im  $(CH_3)_4As^+[H_2F_3]^-$ .

As(1)–C(1)	191.5(8)	C(1f)–As(1)–C(1)	109.6(3)
As(1)–C(2)	191.5(9)	C(3)–As(1)–C(2)	109.3(5)
As(1)–C(3)	190.7(9)	C(3)–As(1)–C(1)	109.6(3)
F(1)–H(1)	85.8(6)	C(2)–As(1)–C(1)	110.4(3)
C(1)–H(11)	102.1(9)	F(1)–H(1)⋯F(2)	144.1(4)
C(1)–H(12)	92.3(7)	F(1)⋯F(2)	228.0(7)
C(1)–H(13)	100.4(7)	∠ F(1)–H(1)–F(2)	165.1(4)
C(2)–H(21)	94.8(5)	∠ F(1)–F(2)–F(1f)	128.9(8)
C(2)–H(22)	89.9(10)	F(1)⋯H(11g)	245.3(5)
C(3)–H(31)	87.7(10)	F(2)⋯H(22c)	249.1(9)
C(3)–H(32)	92.1(7)		

Symmetrieoperationen: (c)  $0.5 + x, 0.5 - y, z$ ; (f)  $x, 0.5 - y, z$ ; (g)  $0.5 - x, 0.5 + y, 0.5 + z$ .

## 4 Reaktivität von Methylfluorphosphoranen

Die Quantifizierung der „Nacktheit“ eines Fluoridions bzw. der Reaktivität einer Fluoridionenquelle mittels  $^{19}\text{F}$ -NMR-Untersuchungen ist wie in Kapitel 3.1.2 diskutiert nicht möglich. Daher ist die Durchführung von Umsetzungen mit geeigneten Reaktionspartnern die einzige Möglichkeit zur Einordnung von Fluoridionenquellen. Eine allgemeine thermodynamische Betrachtung ergibt, dass unter Berücksichtigung der Absenkung der Gitterenergie (ca.  $-20$  bis  $-40$  kcal/mol) bei der Reaktion des Fluorids mit Molekülen, die eine F-Affinität kleiner als 20 kcal/mol besitzen, keine isolierbaren Anionen zu erwarten sind (Abbildung 19) [83]. Für Moleküle mit einer F-Affinität größer als 40 kcal/mol sind entsprechende Anionen bekannt und werden bereits mit CsF gebildet.

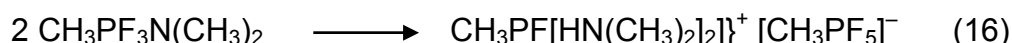


**Abbildung 19:** Fluoridionenaffinität einiger Moleküle

Im Grenzbereich zwischen 40 und 20 kcal/mol können keine Vorhersagen getroffen werden. Durch Auswahl von Molekülen mit abgestufter Fluoridionenaffinität bietet sich somit die Möglichkeit die Reaktivität eines Fluoridionendonors in diesem Grenzbereich zu untersuchen. Als geeignete Reaktionspartner wurden Methylfluorphosphorane  $(\text{CH}_3)_n\text{PF}_{5-n}$  ( $n = 1,2,3$ ) ausgewählt, da mit zunehmenden Methylierungsgrad ein Absinken der positiven Partialladung am Phosphoratom resultiert, die mit einer geringeren Reaktivität einhergehen sollte.

#### 4.1 Das Methylpentafluorosphatanion $[\text{CH}_3\text{PF}_5]^-$

Das Methylpentafluorosphatanion wurde erstmals von R. Schmutzler bei der Umlagerung von  $\text{CH}_3\text{PF}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$  beobachtet (Gleichung 16) [29]. Später berichteten Drozd. et al. über die Bildung des Anions in wässriger Lösung bei der Hydrolyse dieser Verbindung sowie bei der Thermolyse von  $\text{CH}_3\text{PF}_2(\text{NC}(\text{NH}_2)(\text{CF}_3)_2)$  [84,85].



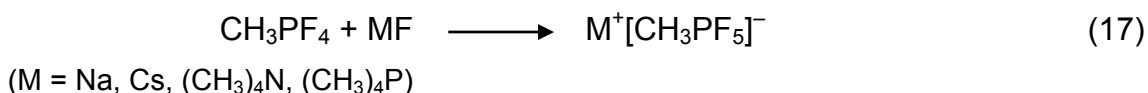
Im Jahre 1970 beschrieben R. Schmutzler et al. eine Synthese von  $\text{Cs}[\text{CH}_3\text{PF}_5]$  ausgehend von Cäsiumfluorid und  $\text{CH}_3\text{PF}_4$  [86]. Die Verbindung wurde mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert. In der Folgezeit wurden keine weiteren Untersuchungen zu  $[\text{CH}_3\text{PF}_5]^-$ -Salzen bekannt. Das Anion wurde lediglich als Nebenprodukt bei zwei Reaktionen NMR-spektroskopisch identifiziert [87,88], so dass keine schwingungsspektroskopischen Untersuchungen vorliegen. Weiterhin ist nichts über Strukturparameter und Reaktivität des  $[\text{CH}_3\text{PF}_5]^-$ -Anions bekannt.

Das  $[\text{CH}_3\text{PF}_5]^-$ -Anion ist neben  $[\text{HPF}_5]^-$  [89,90] ein Beispiel, an dem das Modell von *Shustorovich* und *Buslaev* zur Erklärung von Ligandeneinflüssen in monosubstituierten oktaedrischen Verbindungen eines Hauptgruppenelements überprüft werden kann [91].

##### 4.1.1 Bildung und NMR-Spektren

Methyltetrafluorosphoran reagiert mit  $\text{CsF}$  in Abwesenheit eines Lösungsmittels nur sehr langsam unter Bildung von  $\text{Cs}[\text{CH}_3\text{PF}_5]$  gemäß Gleichung 17. Die Reaktion verläuft wesentlich schneller bei der Verwendung von Acetonitril als Lösungsmittel. Als Produkt wird  $\text{Cs}[\text{CH}_3\text{PF}_5] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  isoliert, aus dem das Acetonitril im dynamischen Vakuum nicht entfernt werden kann. Kaliumfluorid reagiert mit Methyltetrafluorosphoran entsprechend zum  $\text{K}[\text{CH}_3\text{PF}_5] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ .

Mit NaF erhält man Acetonitril-freie Salze. Die gebildeten Methylpentafluorophosphate sind farblose, hydrolyseempfindliche und bei Raumtemperatur beständige Salze.



Die Reaktivität von CH<sub>3</sub>PF<sub>4</sub> gegenüber schwachen F<sup>-</sup>-Donor NaF ist überraschend groß, da bereits (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PF<sub>3</sub> nach *Schmutzler* et al. keine Reaktion mit CsF zeigen sollte [28].

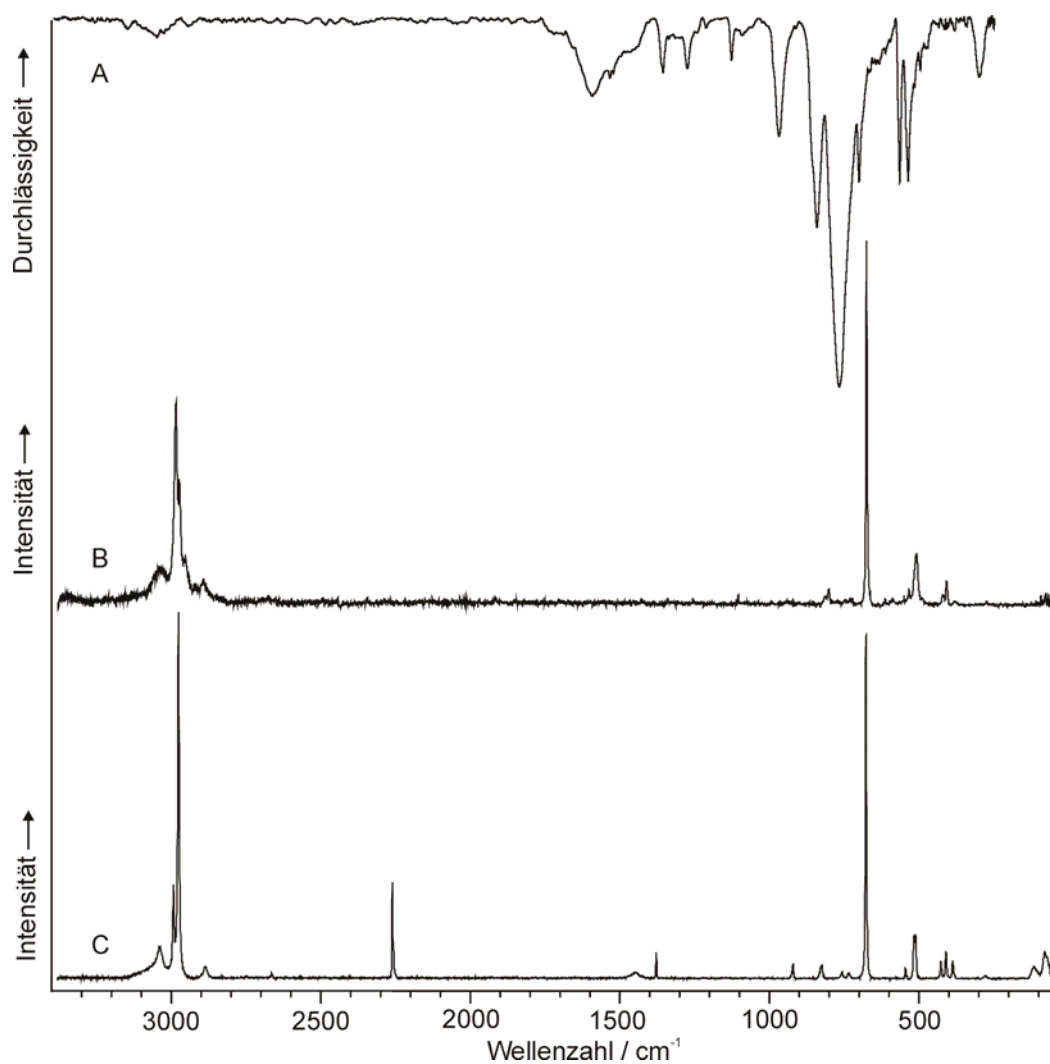
Die NMR-chemischen Verschiebungen des Methylpentafluorophosphats stimmen gut mit den aus der Literatur bekannten Werten überein [86-88]. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum wird ein Quartett (<sup>1</sup>J<sub>PF<sub>äq</sub></sub> = 829 Hz) von Dubletts (<sup>1</sup>J<sub>PF<sub>ax</sub></sub> = 675 Hz) von Quartetts (<sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 19 Hz) bei -124.7 ppm registriert. Im <sup>19</sup>F-NMR wird ein Dublett (<sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 829 Hz) von Dubletts (<sup>2</sup>J<sub>FF</sub> = 33 Hz) von Quartetts (<sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 9 Hz) bei -46.9 ppm für die äquatorialen Fluoratome beobachtet. Für das axiale Fluoratom wird ein Dublett (<sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 675 Hz) von Quintetts (<sup>2</sup>J<sub>FF</sub> = 33 Hz) bei -56.9 ppm registriert. Die Kopplung mit den Wasserstoffatomen der Methylgruppe wurde aufgrund der großen Halbwertsbreite der Signale nicht beobachtet. Die Kopplungskonstanten liegen im Erwartungsbereich für vergleichbare Fluorophosphatanionen wie [HPF<sub>5</sub>]<sup>-</sup> [27]. Im Unterschied zum [CH<sub>3</sub>PF<sub>5</sub>]<sup>-</sup> und [HPF<sub>5</sub>]<sup>-</sup> wird für [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>PF<sub>5</sub>]<sup>-</sup> ein Multiplett höherer Ordnung (AB<sub>4</sub>) in den <sup>19</sup>F-NMR Spektren beobachtet [92].

#### 4.1.2 Schwingungsspektren

Das IR- und Raman-Spektrum von  $\text{Cs}[\text{CH}_3\text{PF}_5]$  und  $\text{Cs}[\text{CH}_3\text{PF}_5] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  sind in Abbildung 20 wiedergegeben und in Tabelle 21 mit ab initio-berechneten Schwingungsfrequenzen verglichen. In Tabelle 22 sind die Schwingungsfrequenzen der Raman-Spektren der Alkalimetallsalze zusammengefasst. Als Grundlage für die Zuordnung der 24 Normalschwingungen ( $\Gamma_{\text{vib}}^{\text{Cs}} = 15 A' + 9 A''$ ) des Anions mit  $C_s$ -Symmetrie wurden die Schwingungsamplituden einer theoretischen Rechnung verwendet, auf die im Folgenden noch eingegangen wird. Die Zuordnung der Schwingungen des Tetramethylammoniumkations erfolgte durch Vergleich mit literaturbekannten Spektren [1,10,93,94].

Die Valenz- und Deformationsschwingungen der Methylgruppe des  $[\text{CH}_3\text{PF}_5]^-$  werden im erwarteten Bereich beobachtet und stimmen gut mit den berechneten Frequenzen überein. Die Schwingungen des  $\text{F}_5\text{PC}$ -Gerüsts werden unterhalb von  $900 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Die P-C-Valenzschwingung im Bereich um  $820 \text{ cm}^{-1}$  liegt bei höheren Wellenzahlen als im  $\text{Cs}[\text{CH}_3\text{PF}_4\text{H}]$  ( $752 \text{ cm}^{-1}$ ) [95]. Die P-F-Valenzschwingungen werden im Bereich von  $753 - 498 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Die  $\nu_{\text{as}}(\text{PF}_2)$  bei  $752 \text{ cm}^{-1}$  ist mit der für das  $[\text{HPF}_5]^-$ -Anion registrierten Schwingung im Bereich um  $750 \text{ cm}^{-1}$  vergleichbar. Die *in phase* und *out of phase*  $\text{PF}_4$ -Valenzschwingungen in  $[\text{CH}_3\text{PF}_4\text{H}]^-$  ( $683$  und  $498 \text{ cm}^{-1}$ ) werden bei etwas höheren bzw. tieferen Wellenzahlen als in  $[\text{HPF}_5]^-$  ( $607$  und  $542 \text{ cm}^{-1}$ ) registriert. Dagegen tritt die  $\nu(\text{PF}_{\text{ax}})$  im  $[\text{CH}_3\text{PF}_4\text{H}]^-$  ( $550 \text{ cm}^{-1}$ ) bei deutlich kleineren Wellenzahlen als im  $[\text{HPF}_5]^-$  ( $762 \text{ cm}^{-1}$ ) auf. Demnach würde die Methylgruppe im Vergleich zum Wasserstoffatom zu einer Schwächung der P- $\text{F}_{\text{ax}}$ -Bindung führen, was jedoch durch die berechneten Bindungslängen nicht in diesem Maße wiedergegeben wird. Die Ursache ist wahrscheinlich eine Kopplung der P-F mit der P-C-Valenzschwingung. Die Deformationsschwingungen des Oktaedergerüsts treten im Bereich unterhalb von  $530 \text{ cm}^{-1}$  auf.

In den Raman-Spektren der Salze  $\text{K}[\text{CH}_3\text{PF}_5] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  und  $\text{Cs}[\text{CH}_3\text{PF}_5] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  treten zusätzlich zu den Schwingungen des Anions die des Acetonitrils auf. Sie sind mit denen von reinem Acetonitril [96] vergleichbar.



**Abbildung 20:** IR- (A) und Raman-Spektrum (B) und von  $\text{Cs}[\text{CH}_3\text{PF}_5]$  sowie Raman-Spektrum von  $\text{Cs}[\text{CH}_3\text{PF}_5] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  (C).

**Tabelle 21:** Berechnete und gemessene Schwingungsfrequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) von Cäsium- und Tetramethylammoniummethylpentafluorphosphat.

RHF	Cs[CH <sub>3</sub> PF <sub>5</sub> ]		[(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N][CH <sub>3</sub> PF <sub>5</sub> ]		Zuordnungsvorschlag	
	IR (s)	Raman (s)	IR (s)	Raman (s)	Kation	Anion (C <sub>s</sub> )
6-31+G* <sup>(a)</sup>						
			3017w	3046(100)	v <sub>as</sub> (CH <sub>3</sub> )	
2984 (51/69)	3012w,br	3013 (50)		3001 (70)	v <sub>as</sub> (CH <sub>3</sub> )	
2983 (53/71)	2985vw	2961(100)		2971 (41)	v <sub>16</sub>	A'' v <sub>as</sub> (CH <sub>3</sub> )
2922 (32/134)		2950 (42)	2953vw	2949 (44)	v <sub>1</sub>	A' v <sub>as</sub> (CH <sub>3</sub> )
		2931 (30)		2891 (7)	v <sub>s</sub> (CH <sub>3</sub> )	} v <sub>2</sub> A' v <sub>s</sub> (CH <sub>3</sub> )
		2870 (20)		2867 (3)	2δ <sub>as</sub> (CH <sub>3</sub> )	
				2828 (7)	2δ <sub>s</sub> (CH <sub>3</sub> )	
	1567m,br					v <sub>6</sub> +v <sub>7</sub>
	1501m		1493vs			2v <sub>7</sub>
				1470 (22)	δ <sub>as</sub> (CH <sub>3</sub> )	
1478 (1/7)	1440m,sh		1450m	1436 (1)	δ <sub>as</sub> (CH <sub>3</sub> )	v <sub>17</sub> A'' δ <sub>as</sub> (CH <sub>3</sub> )
1477 (1/6)			1425m	1422 (3)	δ <sub>s</sub> (CH <sub>3</sub> )	v <sub>3</sub> A' δ <sub>as</sub> (CH <sub>3</sub> )
			1408m		δ <sub>s</sub> (CH <sub>3</sub> )	
1357 (25/2)	1333m		1323s,br	1293 (1)	ρ(CH <sub>3</sub> )	v <sub>4</sub> A' δ <sub>s</sub> (CH <sub>3</sub> )
	1252m					2v <sub>8</sub>
	1188vw					2v <sub>9</sub>
	1106m		1099m,br			v <sub>8</sub> +v <sub>10</sub>
	1064w,br					v <sub>9</sub> +v <sub>10</sub>
953 (90/0.8)	947m		950vs	953 (20)	v <sub>as</sub> (NC <sub>4</sub> )	v <sub>18</sub> A'' ρ(CH <sub>3</sub> )
952 (88/0.9)						v <sub>5</sub> A' ρ(CH <sub>3</sub> )
835 (458/3)	823s	820 (2)	819s	817 (4)		} v <sub>6</sub> A' v(PC)
		807 (3)				
779 (426/1)	752vvs		752vs	753 (35)	v <sub>s</sub> (NC <sub>4</sub> )	v <sub>7</sub> A' v <sub>as</sub> (PF <sub>2</sub> )
778 (426/1)						v <sub>19</sub> A'' v <sub>as</sub> (PF <sub>2</sub> )
668 (2/13)	681s	683 (73)	688m	686 (23)		v <sub>8</sub> A' v(PF <sub>4</sub> ) in phase
538 (11/2)	550s	542 (1)	553m	549 (2)		v <sub>9</sub> A' v(PF <sub>ax</sub> )
526 (65/3)	518s	518 (21)	521m	528 (9)		v <sub>10</sub> A' δ(PF <sub>4</sub> ) umbrella
						v <sub>11</sub> A' v(PF <sub>4</sub> ) out of phase
523 (0.2/2)		498 (2)				
497 (17/0.2)	479m		479m			v <sub>20</sub> A'' δ(PF <sub>ax</sub> /PF <sub>2aq</sub> )
496 (17/0.2)			458w	460 (6)	δ <sub>as</sub> (NC <sub>4</sub> )	v <sub>12</sub> A' δ(PF <sub>ax</sub> /PF <sub>2aq</sub> )
417 (0/0.6)		430 (4)		434 (2)		v <sub>21</sub> A'' δ(PF <sub>4</sub> ) in plane
398 (1/0.4)		418 (6)		418 (2)		v <sub>22</sub> A'' δ(CPF)
394 (1/0.4)		389 (2)				v <sub>13</sub> A' δ(CPF)
				375 (4)	δ <sub>s</sub> (NC <sub>4</sub> )	
294 (0/0)						v <sub>14</sub> A' δ(PF <sub>4</sub> ) out of plane
274 (0.3/0)		287 (1)		285 (1)		v <sub>23</sub> A'' δ(CPF <sub>ax</sub> /PF <sub>2</sub> )
266 (0.3/0)						v <sub>15</sub> A' δ(CPF <sub>ax</sub> /PF <sub>2</sub> )
10 (0/0)						v <sub>24</sub> A'' τ(CH <sub>3</sub> )

(a) skaliert mit empirischen Faktor von 0.91; Werte in Klammern (IR-Intensität in km / mol; Raman-Aktivität in Å<sup>4</sup> / u).

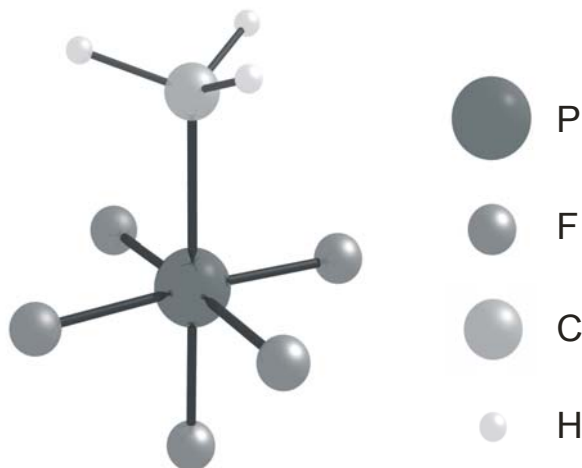
**Tabelle 22:** Schwingungsfrequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) aus Raman-Spektren der Alkalimetall-methylpentafluorophosphate und Acetonitril.

Na[CH <sub>3</sub> PF <sub>5</sub> ]	K[CH <sub>3</sub> PF <sub>5</sub> ] · CH <sub>3</sub> CN	Cs[CH <sub>3</sub> PF <sub>5</sub> ]	Cs[CH <sub>3</sub> PF <sub>5</sub> ] · CH <sub>3</sub> CN	CH <sub>3</sub> CN <sup>(a)</sup>	Zuordnungsvorschlag			
					CH <sub>3</sub> CN	Anion (C <sub>s</sub> )		
3028 (38)	3016 (22)	3013 (50)	3012 (15)	3003vw	v <sub>as</sub> (CH <sub>3</sub> )	v <sub>16</sub>	A''	v <sub>as</sub> (CH <sub>3</sub> )
	2972 (17)		2967 (26)	2943vs	v <sub>s</sub> (CH <sub>3</sub> )	v <sub>1</sub>	A'	v <sub>as</sub> (CH <sub>3</sub> )
2936(100)	2851(100)	2961(100)	2950(100)			v <sub>2</sub>	A'	v <sub>s</sub> (CH <sub>3</sub> )
		2950 (42)				2		
2868 (5)	2865 (5)	2870 (20)	2862 (7)			v <sub>3</sub>		
	2260 (6)		2244 (12)	2253s	v (CN)			
	2256 (14)		2241 (5)					
1453 (10)	1447 (4)		1442 (7)	1440w	δ(CH <sub>3</sub> )	v <sub>3</sub>	A'	δ <sub>as</sub> (CH <sub>3</sub> )
	1376 (4)		1375 (4)	1372m	δ(CH <sub>3</sub> )			
	932 (4)		926 (3)	917s	v (CC)			
849 (3)	834 (3)	820 (3)	828 (6)			v <sub>6</sub>	A'	v(PC)
808 (3)		807 (3)				v <sub>7</sub>	A'	v <sub>as</sub> (PF <sub>2</sub> )
759 (2)	772 (1)		763 (2)			v <sub>19</sub>	A''	v <sub>as</sub> (PF <sub>2</sub> )
745 (4)	743 (1)		740 (2)			v <sub>8</sub>	A'	v(PF <sub>4</sub> ) in phase
692 (60)	687 (45)	683 (73)	683 (66)			v <sub>9</sub>	A'	v(PF <sub>ax</sub> )
558 (2)	556 (1)	542 (1)	552 (2)			v <sub>10</sub>	A'	δ(PF <sub>4</sub> ) umbrella
529 (9)	525 (8)	518 (21)	525 (8)					
522 (3)			520 (10)					
509 (8)		498 (2)				v <sub>11</sub>	A'	v(PF <sub>4</sub> ) out of phase
438 (5)	438 (2)	430 (4)	436 (3)			v <sub>21</sub>	A''	δ(PF <sub>4</sub> ) in plane
421 (9)	420 (4)	418 (6)	418 (6)			v <sub>22</sub>	A''	δ(CPF)
	395 (3)	389 (2)	396 (4)			v <sub>13</sub>	A'	δ(CPF)
	388 (1)			379m	δ(CCN)			
	292 (1)	287 (1)				v <sub>23</sub>	A''	δ(CPF <sub>ax</sub> /PF <sub>2</sub> )
			128 (6)					Gitterschwingung

(a) aus Ref. [96].

### 4.1.3 Ab initio Berechnungen

Für Methylpentafluorosphat, Hydridopentafluorosphat und Hexafluorosphat wurden ab initio-Berechnungen auf dem RHF/6-31+G\*-Niveau durchgeführt. In früheren Arbeiten zeigte der Vergleich von berechneten und experimentellen Daten, dass RHF-Rechnungen mit dem Basissatz 6-31+G\* die Strukturen von Phosphoranen und Fluoranionen sehr gut wiedergeben [93,97]. Dieses wird nochmals durch den Vergleich der berechneten und experimentell bestimmten Strukturparameter der Anionen  $[\text{HPF}_5]^-$  und  $[\text{PF}_6]^-$  in Tabelle 23 untermauert [91,98]. In Abbildung 21 ist die RHF/6-31+G\*-berechnete Struktur des Methylpentafluorosphats wiedergegeben.



**Abbildung 21:** Ab initio (RHF/6-31+G\*) berechnete Struktur des  $[\text{CH}_3\text{PF}_5]^-$ -Anions.

Das Anion hat die erwartete oktaedrische Struktur, in der die zur Methylgruppe cis-ständigen Fluoratome um  $1.6^\circ$  zum *trans*-ständigen Fluoratom ausgelenkt sind. Eine ähnlich schwache Verzerrung des Oktaeders wird auch in  $[\text{HPF}_5]^-$  beobachtet. Die Methylgruppe ist nahezu ideal tetraedrisch aufgebaut und im Anion so angeordnet, dass eine C-H-Bindung senkrecht zu einer  $\text{P-F}_{\text{aq}}$ -Bindung steht. Die P-C-Bindungslänge von 184.8 pm ist erwartungsgemäß größer als im  $\text{CH}_3\text{PF}_4$  (178.0(5) pm) [60]. Für die  $\text{P-F}_{\text{aq}}$ -Abstände ergibt sich aus der Rechnung ein Wert von 163.7 pm und für den  $\text{P-F}_{\text{ax}}$ -Abstand ein Wert von 162.0 pm. Auch hier geht

ein Übergang von einem Phosphoran ( $\text{CH}_3\text{PF}_4$   $d(\text{P}-\text{F}_{\text{äq}}) = 154.3(4)$  pm und  $d(\text{P}-\text{F}_{\text{ax}}) = 161.2(4)$  pm) zum Phosphat im Mittel mit einer Schwächung der P-F-Bindungen einher. Verglichen mit dem  $[\text{PF}_6]^-$ -Anion, führt eine formale Substitution eines Fluoratoms durch ein Proton oder eine Methylgruppe zu einer geringfügigen Schwächung der P-F-Bindung wobei die *cis*-ständigen Fluoratome stärker betroffen sind als das *trans*-ständige Fluoratom.

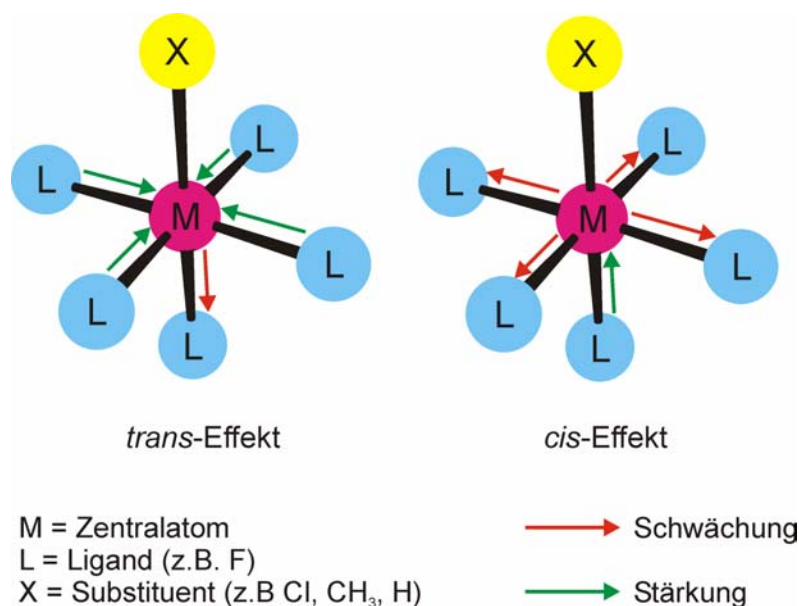
**Tabelle 23:** Vergleich von berechneten Bindungslängen (pm) und Winkeln ( $^\circ$ ) im  $[\text{CH}_3\text{PF}_5]^-$ -Anion mit experimentellen und berechneten Daten der Anionen  $[\text{HPF}_5]^-$  und  $[\text{PF}_6]^-$ .

	$[\text{CH}_3\text{PF}_5]^-$		$[\text{HPF}_5]^-$		$[\text{PF}_6]^-$	
	RHF <sup>b)</sup>	RHF <sup>b)</sup>	exp. <sup>c)</sup>	RHF <sup>b)</sup>	exp. <sup>d)</sup>	
r (P-X) <sup>a)</sup>	184.8	138.3	150 (2)	-	-	
r (P-F <sub>äq</sub> )	162.0	161.3	159.4(9)	106.7	160.3(1)	
r (P-F <sub>ax</sub> )	163.7	163.5	159.5(6)	-	-	
r (C-H)	108.4	-	-	-	-	
$\angle$ (XPF <sub>ax</sub> )	180.0	180.0	180.00(2)	-	-	
$\angle$ (XPF <sub>eq</sub> )	91.6	90.5	91.2(2)	-	-	
$\angle$ (F <sub>eq</sub> PF <sub>eq</sub> )	176.8	178.9	177.7(5)	180	180.0(2)	
$\angle$ (F <sub>eq</sub> PF <sub>ax</sub> )	88.3	89.5	88.8(2)	90	90.0(1)	
$\angle$ (HPC)	109.9	-	-	-	-	
$\angle$ (HCH)	108.6	-	-	-	-	

(a) X = C, H; (b) RHF/6-31+G<sup>\*</sup>; (c) aus Ref. [90]; (d) aus Ref. [98].

4.1.4 *Cis* und *trans*-Effekt

Ligandeneinflüsse in monosubstituierten oktaedrischen Komplexen waren Gegenstand einiger Studien [91,99,100]. *Shustorovich* und *Buslaev* schlugen ein qualitatives Modell vor und führten die Begriffe *trans*- und *cis*-Effekt ein [91]. Der *cis*-Effekt dominiert im Fall eines Zentralatoms in seiner höchsten Oxidationsstufe (formal gesehen ohne ein freies Elektronenpaar), wenn der substituierte Ligand eine Stärkung der axialen Bindung auf Kosten einer Schwächung der äquatorialen Bindungen bewirkt. Der umgekehrte Fall wird als *trans*-Effekt bezeichnet (Schema 3).



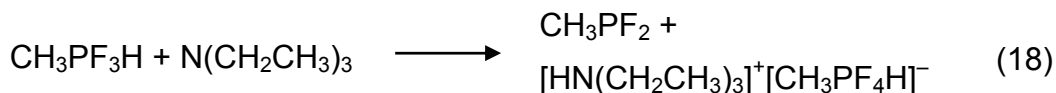
**Schema 2:** Auswirkungen auf die Bindungen des Liganden L durch Einführung eines Substituenten X.

Den Überlegungen von *Shustorovich* und *Buslaev* zufolge sollte der Effekt groß sein, wenn die Liganden einen großen Unterschied in ihrer Elektronegativität aufweisen. Unter den Verbindungen der Hauptgruppenelemente wurde bislang als einziges Beispiel das  $[\text{HPF}_5]^-$  betrachtet. Nach Berechnungen von *Christe* et al. führt der Effekt zu einer Differenz der axialen und äquatorialen Bindungslängen in der Größenordnung von 2.1 pm [91], was mit dem hier RHF/6-31+G\*-berechneten Wert von 2.3 pm nahezu übereinstimmt. Der Effekt konnte experimentell nicht

eindeutig bestätigt werden, da die Einkristallstrukturanalyse von  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{HPF}_5]^-$  eine zu große Standardabweichungen aufwies [92]. Zusätzlich waren den *cis*-Effekt überlagernde Kristalleffekte nicht auszuschließen, was durch das Auftreten einer Aufspaltung der P-H-Valenzschwingung belegt wurde. Die berechnete Struktur des  $[\text{CH}_3\text{PF}_5]^-$ -Anions zeigt ebenfalls einen *cis*-Effekt, der in der Größenordnung von 1.7 pm liegen sollte. Ein experimenteller Beleg durch eine Einkristallröntgenstrukturuntersuchung steht noch aus. Mit den schwingungsspektroskopischen Daten lässt sich der *cis*-Effekt nicht belegen, da die P-F<sub>ax</sub>-Valenzschwingung mit der P-C-Valenzschwingung wahrscheinlich gekoppelt vorliegt.

## 4.2 Das Hydridomethyltetrafluorphosphatanion $[\text{CH}_3\text{PF}_4\text{H}]^-$

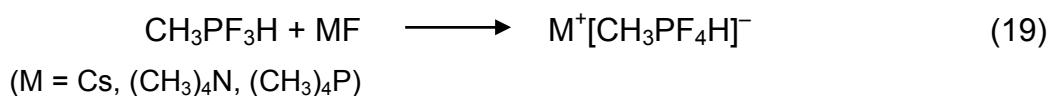
Methyl- und Hydridofluorophosphate des Typs  $\text{R}_2\text{PF}_4^-$  ( $\text{R} = \text{H}$ , Alkyl ( $\neq \text{CH}_3$ )) sind in der Literatur ausführlich beschrieben [26,27,100-105]. Dagegen ist über Fluorophosphate mit Methylgruppen und Wasserstoff als Substituenten nur sehr wenig bekannt. Über die Existenz eines Hydridomethyltetrafluorphosphates berichteten erstmals Drozd et al. [106,107] im Zusammenhang mit einer Umsetzung von Methyltrifluorphosphoran mit Triethylamin. Dabei wurde ein festes Produkt erhalten, das sich gemäß Gleichung 18 bilden soll.



Die Charakterisierung erfolgte jedoch nur mit einer Elementaranalyse und weitere Untersuchungen der Substanz blieben aus. In der Folgezeit fanden Hydridomethyltetrafluorophosphate keine weitere Erwähnung in der Literatur.

### 4.2.1 Bildung und NMR-Spektren

Methyltrifluorphosphoran reagiert mit CsF in Acetonitril mit einem 45%-igem Umsatz unter Bildung des Hydridomethyltetrafluorphosphates. Mit den stärkeren und in Acetonitril löslichen Fluorid-Donatoren  $(\text{CH}_3)_4\text{NF}$  und  $(\text{CH}_3)_4\text{PF}$  verläuft die Reaktion quantitativ gemäß Gleichung 19. Mit dem schwächeren Fluorid-Donator NaF wurde keine Reaktion beobachtet. Die Hydridomethyltetrafluorophosphate sind hydrolyseempfindliche bei Raumtemperatur beständige Salze.



Ein Vergleich der Reaktivität von  $\text{CH}_3\text{PF}_3\text{H}$  und  $\text{CH}_3\text{PF}_4$  belegt eine starke Abnahme der Lewisacidität in der Reihe der Methyl-substituierten Fluorophosphorane mit zunehmenden Substitutionsgrad. Eine entsprechende Abnahme der Reaktivität wird in der Reihe der Hydridophosphorane nicht beobachtet. So reagiert zum Beispiel  $\text{H}_2\text{PF}_3$  bereits mit dem schwachen Fluorid-Donator NaF unter Bildung von  $\text{Na}^+[\text{H}_2\text{PF}_4]^-$  [26]. Demnach liegt die Lewisacidität von  $\text{CH}_3\text{PF}_3\text{H}$  unterhalb der von  $\text{CH}_3\text{PF}_3$  und  $\text{H}_2\text{PF}_3$ .

Für das  $[\text{CH}_3\text{PF}_4\text{H}]^-$ -Anion sind zwei Isomere möglich, in denen die Methylgruppe und das Wasserstoffatom *trans*- bzw. *cis*-ständig sind. Aus den NMR-Spektren geht eindeutig hervor, dass in Lösung ausschließlich das *trans*-Isomer vorliegt. Im  $^1\text{H}$ -entkoppelten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum wird ein Quintett ( $^1J_{\text{PF}} = 826\text{Hz}$ ) für vier äquivalenten Fluoratome bei  $-118$  ppm registriert. Die Verschiebung liegt in einem für Fluorophosphate typischen Bereich. Im  $^1\text{H}$ -gekoppelten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum wird ein Dublett ( $^1J_{\text{PH}} = 966\text{Hz}$ ) von Quintetts ( $^1J_{\text{PF}} = 826\text{Hz}$ ) von Quartetts ( $^2J_{\text{PCH}} = 18\text{Hz}$ ) beobachtet. Das Signal im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum ist ein Dublett ( $^1J_{\text{PF}} = 826\text{Hz}$ ) von Dubletts ( $^2J_{\text{FPH}} = 133\text{Hz}$ ) bei  $-35$  ppm aufgespalten.

In Tabelle 24 ist ein Vergleich von NMR-Daten bekannter Hydrido- und Methyl-substituierter Fluorophosphate gegeben. Betrachtet man die  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren, so wird eine Hochfeldverschiebung der Signale mit zunehmenden Substitutionsgrad der Fluoratome durch Methylgruppen bzw. Wasserstoffatome beobachtet, wobei die Einführung von Methylgruppen den stärkeren Einfluss hat. Die Kopplungskonstante  $J_{\text{PF}}$  wird mit zunehmendem Methylierungs- bzw. Hydrierungsgrad ebenfalls größer. Für die Kopplungskonstante  $J_{\text{PH}}$  lässt sich dagegen kein einheitlicher Trend feststellen. Der Wert für das Dihydridotetrafluorphosphat (936 Hz) wird zwar erwartungsgemäß unterhalb des für Hydridopentafluorphosphat (948 Hz) detektiert, jedoch ist die Kopplung im Hydridomethyltetrafluorphosphat (966 Hz) signifikant größer.

**Tabelle 24:** Chemische Verschiebungen (ppm) und Kopplungskonstanten (Hz) von Methyl- und Hydridofluorophosphaten.

Anion	$^{31}\text{P}$	$^{19}\text{F}$	$^1\text{H}$
$\text{PF}_6^-$	$\delta = -145$ <sup>a)</sup>	$\delta = -73$ <sup>b)</sup> $^1J_{\text{PF}} = 710$	-
$[\text{HPF}_5]^-$	$\delta = -141.5$ <sup>c)</sup> $^1J_{\text{PF}\ddot{\text{a}}\text{q}} = 820$ $^1J_{\text{PFax}} = 730$ $^1J_{\text{PH}} = 945$	$\delta_{\text{F}\ddot{\text{a}}\text{q}} = -56.0$ <sup>d)</sup> $^1J_{\text{PF}\ddot{\text{a}}\text{q}} = 818$ $^2J_{\text{HPF}\ddot{\text{a}}\text{q}} = 126$ $\delta_{\text{Fax}} = -65.9$ $^1J_{\text{PFax}} = 730$ $^2J_{\text{HPF}\ddot{\text{a}}\text{q}} \cong 0$ $^2J_{\text{FaxPFax}} = 42$	$\delta = 5.66$ <sup>d)</sup> $^1J_{\text{PH}} = 948$ $^2J_{\text{HPF}\ddot{\text{a}}\text{q}} = 127$ $^2J_{\text{HPFax}} \cong 0$
$[\text{H}_2\text{PF}_4]^-$	$\delta = -123.5$ <sup>e)</sup>	$\delta = -53.3$ <sup>f)</sup> $^1J_{\text{PF}} = 806$ $^2J_{\text{HPF}} = 123$	$\delta = 5.80$ <sup>f)</sup> $^1J_{\text{PH}} = 936$ $^2J_{\text{HPF}} = 123$
$[\text{CH}_3\text{PF}_5]^-$	$\delta = -126.4$ <sup>g)</sup>	$\delta_{\text{F}\ddot{\text{a}}\text{q}} = -45.8$ <sup>g)</sup> $\delta_{\text{Fax}} = -57.6$ $^1J_{\text{PF}\ddot{\text{a}}\text{q}} = 829$ $^1J_{\text{PFax}} = 680$ $^2J_{\text{FaxPF}\ddot{\text{a}}\text{q}} = 41$	$\delta = 1.05$ <sup>g)</sup> $^2J_{\text{HP}} = 20$ $^3J_{\text{HCPF}\ddot{\text{a}}\text{q}} = 9$
$[(\text{CH}_3)_2\text{PF}_4]^-$	-	$\delta = -20.9$ <sup>h)</sup> $^1J_{\text{PF}} = 856$ $^3J_{\text{FPCH}} = 10$	$\delta = 1.07$ <sup>h)</sup> $^2J_{\text{HP}} = 20.5$ $^3J_{\text{HPF}} = 9.5$
$[\text{CH}_3\text{PF}_4\text{H}]^-$	$\delta = -118.0$ $^1J_{\text{PF}} = 826$ $^1J_{\text{PH}} = 966$ $^2J_{\text{PCH}} = 18$	$\delta = -35.0$ $^1J_{\text{PF}} = 826$ $^2J_{\text{FPH}} = 133$ $^3J_{\text{FPCH}} \cong 10$	-

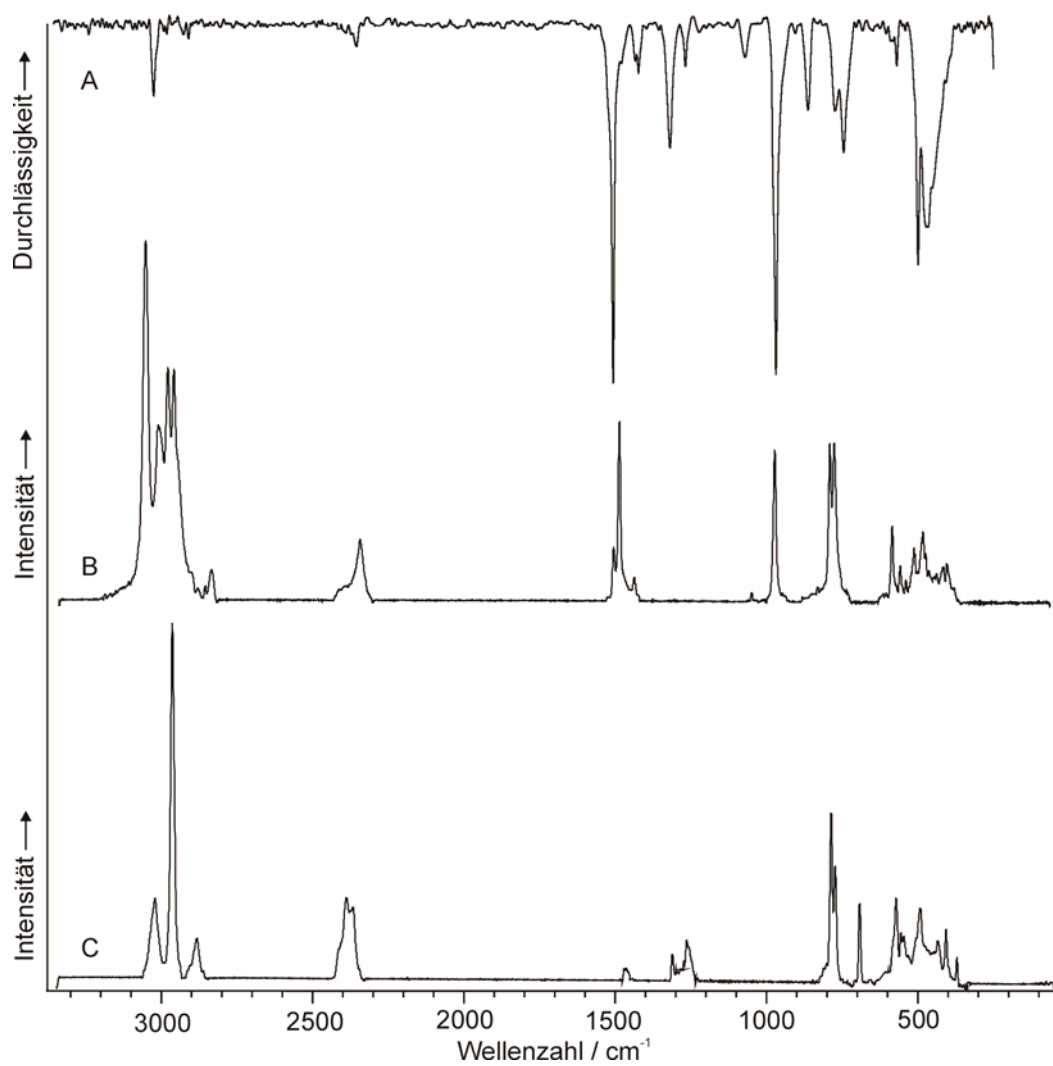
(a)  $\text{K}^+\text{PF}_6^-$  aus Ref. [108]; (b)  $\text{K}^+\text{PF}_6^-$  aus Ref. [109]; (c)  $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{NH}]^+[\text{HPF}_5]^-$  aus Ref. [25]; (d)  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]^+[\text{HPF}_5]^-$  aus Ref. [27]; (e)  $\text{K}^+[\text{H}_2\text{PF}_4]^-$  aus Ref. [104]; (f)  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]^+[\text{H}_2\text{PF}_4]^-$  aus Ref. [27]; (g)  $[\text{CH}_3\text{PF}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}]^+[\text{CH}_3\text{PF}_5]^-$  aus Ref. [88]; (h)  $[(\text{CH}_3)_2(\text{N}=\text{P}(\text{CH}_3)_3)_2]^+[(\text{CH}_3)_2\text{PF}_4]^-$  aus Ref. [28].

#### 4.2.2 Schwingungsspektren

Das IR- und Raman-Spektrum von  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+[\text{CH}_3\text{PF}_4\text{H}]^-$  und das Raman-Spektrum von  $\text{Cs}^+[\text{CH}_3\text{PF}_4\text{H}]^-$  sind in Abbildung 22 wiedergegeben. In Tabelle 25 sind ab initio- und DFT-berechnete Schwingungsfrequenzen für das *cis*- und *trans*-Isomer aufgelistet und in Tabelle 26 die Schwingungsfrequenzen des *trans*-Isomers mit experimentellen Werten verglichen. Als Grundlage für die Zuordnung der 24 Normalschwingungen der isomeren Anionen mit Symmetrie  $C_1$  wurden die Schwingungsamplituden der theoretischen Rechnungen verwendet, auf die im folgenden noch eingegangen wird. Die Zuordnung des Tetramethylammoniumkations erfolgte durch Vergleich mit literaturbekannten Spektren [1,10,93,94].

Im  $[\text{CH}_3\text{PF}_4\text{H}]^-$ -Anion werden die Valenz- und Deformationsschwingungen der Methylgruppe in ihrem typischen Bereich registriert. Die Linie der P-H-Valenzschwingung ist in beiden Salzen aufgespalten und wird im Bereich von  $2329 - 2374 \text{ cm}^{-1}$  detektiert. Eine Aufspaltung der  $\nu(\text{PH})$  wird auch im  $\text{Cs}^+[\text{HPF}_5]^-$  beobachtet und ist wahrscheinlich auf Festkörpereffekte zurückzuführen [110]. Die  $\nu(\text{PH})$  liegt in beiden Salzen zwischen den berechneten Werten für das *cis*- und *trans*-Isomer und kann daher für eine Unterscheidung beider Isomere nicht herangezogen werden. Das Auftreten einer Deformationsschwingung der P-H-Bindung zu der von den Fluoratomen aufgespannten Ebenen bei  $1253 \text{ cm}^{-1}$  spricht für das Vorliegen des *trans*-Isomers in den Festkörpern. Für das *cis*-Isomer sollten hier zwei Schwingungen mit  $\Delta\nu = 40 \text{ cm}^{-1}$  registriert werden.

Die P-F- und P-C-Valenz-, sowie die Deformationsschwingungen treten unterhalb von  $900 \text{ cm}^{-1}$  auf. Ein Vergleich der Schwingungen der quadratisch planaren  $\text{PF}_4$ -Einheit im *trans*- $[\text{CH}_3\text{PF}_4\text{H}]^-$  und *trans*- $[\text{H}_2\text{PF}_4]^-$  zeigt mit Ausnahme der  $\sigma(\text{PF}_4)$  *umbrella* eine gute Übereinstimmung (Tabelle 27). Ihre hochfrequente Lage im *trans*- $[\text{H}_2\text{PF}_4]^-$  ist wahrscheinlich, wie von Christe et al. vermutet, auf die beiden leichten Wassertoff-Liganden zurückzuführen [26]. Sie liegt für ähnliche Moleküle mit schwereren axialen Liganden im Bereich von  $339$  bis  $555 \text{ cm}^{-1}$  und wird im *trans*- $[\text{CH}_3\text{PF}_4\text{H}]^-$  bei  $538 \text{ cm}^{-1}$  registriert.



**Abbildung 22:** IR- (A) und Raman-Spektrum (B) von  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+[\text{CH}_3\text{PF}_4\text{H}]^-$  sowie Raman-Spektrum von  $\text{Cs}^+[\text{CH}_3\text{PF}_4\text{H}]^-$  (C).

**Tabelle 25:** Berechnete Schwingungsfrequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) und Intensitäten für das *cis*- und *trans*- $[\text{CH}_3\text{PF}_4\text{H}]^-$  (In Klammern IR-Aktivität in  $\text{km/mol}$  und Raman-Aktivität in  $\text{\AA}^4/\text{u}$ ).

<i>trans</i> - $[\text{CH}_3\text{PF}_4\text{H}]^-$		<i>cis</i> - $[\text{CH}_3\text{PF}_4\text{H}]^-$		Zuordnung <sup>b)</sup>
RHF/6-31+G* <sup>a)</sup>	B3LYP/6-31+G*	RHF/6-31+G* <sup>a)</sup>	B3LYP/6-31+G*	
2990.1 (49/68)	3145.6 (29/65)	2975.0 (57/74)	3130.9 (36/68)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2988.0 (51/70)	3144.1 (30/68)	2949.3 (70/87)	3103.8 (48/78)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2925.8 (32/133)	3060.9 (27/136)	2890.1 (52/128)	3027.6 (38/134)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
2424.4 (253/111)	2462.0 (185/140)	2293.9 (337/134)	2327.2 (290/167)	$\nu(\text{PH})$
1476.6 (1/7)	1499.7 (2/5)	1472.7 (3/7)	1496.7 (5/4)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1475.5 (1/6)	1494.2 (2/4)	1468.1 (1/8)	1491.6 (2/5)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1354.8 (19/4)	1341.3 (16/7)	1337.6 (37/8)	1327.0 (32/14)	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1234.9 (52/7)	1185.9 (46/8)	1237.4 (110/6)	1208.1 (94/6)	$\delta(\text{FPH})$
1234.5 (52/7)	1185.4 (46/8)	1196.0 (67/8)	1155.7 (64/8)	$\delta(\text{XPH})$
949.5 (54/1)	954.2 (52/0.5)	923.3 (59/0.2)	925.1 (46/0.3)	$\rho(\text{CH}_3)$
948.8 (53/1)	952.6 (54/0.5)	911.8 (53/1)	915.0 (44/0.6)	$\rho(\text{CH}_3)$
752.5 (167/16)	740.3 (128/22)	770.9 (466/6)	757.8 (394/11)	$\nu(\text{PC})$
695.1 (495/0.7)	670.8 (437/0.9)	720.6 (448/0.9)	696.8 (398/1)	$\nu_{\text{as}}(\text{PF}_2)$
692.7 (496/0.7)	670.0 (437/0.9)	702.5 (158/9)	678.7 (138/10)	$\nu_{\text{as}}(\text{PF}_2) / \nu(\text{PF})$
553.4 (64/2)	537.7 (42/5)	561.7 (50/6)	544.2 (52/9)	$\nu(\text{XPF}_3)$ in phase
516.3 (46/3)	506.8 (43/3)			$\delta(\text{PF}_4)$ umbrella
484.5 (0/2)	469.6 (0/4)	504.6 (2/3)	492.6 (5/5)	$\nu(\text{XPF}_3)$ out of phase
397.6 (3/0.2)	385.9 (0.9/0.4)	504.6 (2/3)	492.6 (5/5)	$\delta(\text{XPF})$
		494.0 (28/2)	479.9 (16/0.9)	$\delta(\text{FPF}_2)$
394.9 (3/0.2)	383.7 (0.9/0.5)	443.6 (20/0.1)	426.8 (2/0.5)	$\delta(\text{XPF})$
379.5 (0/0.8)	363.1 (0/1)	379.1 (0.2/0.5)	368.5 (0.1/1)	$\delta_{\text{s}}(\text{XPF}_3)$ in plane
289.9 (0.4/0)	277.1 (0.2/0.1)			$\delta(\text{CPH})+(\text{FPF})$
280.5 (0.4/0.1)	270.5 (0.3/0.1)			$\delta(\text{CPH})+(\text{FPF})$
268.7 (0.9/0)	256.9 (0/0)	315.0 (1/0.2)	306.1 (0.7/0.3)	$\delta(\text{YPF}_3)$ out of plane
		284.4 (0/0.1)	272.4 (0/0.2)	$\delta(\text{CPF})+(\text{HPF})$
		249.4 (0.3/0)	241.8 (0.5/0.1)	$\delta(\text{CPF})+(\text{FPF})$
7.3 (0/0)	10.4 (0.1/0)	59.9 (0/0.1)	86.8 (0/0.1)	$\tau(\text{CH}_3)$

(a) skaliert mit empirischen Faktor von 0.91;

(b) für *trans*- $[\text{CH}_3\text{PF}_4\text{H}]^-$ : X, Y = F; für *cis*- $[\text{CH}_3\text{PF}_4\text{H}]^-$ : X = C, Y = H.

**Tabelle 26:** Schwingungsfrequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ), Intensitäten und Zuordnungsvorschläge von  $\text{Cs}^+[\text{CH}_3\text{PF}_4\text{H}]^-$  und  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+[\text{CH}_3\text{PF}_4\text{H}]^-$ .

RHF	Cs[CH <sub>3</sub> PF <sub>4</sub> H]	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N[CH <sub>3</sub> PF <sub>4</sub> H]		Zuordnung			
		Raman (s)	Raman (s)	IR (s)	Anion	Kation	
2990.1 (49/68)			3041 (100)	3017 m	} $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$		
2988.0 (57/70)		3005 (47)	2999 (57)				
2925.8 (253/111)		2948 (100)	2968 (49)				$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
		2867 (15)	2823 (7)	}	} Kombinations-/Obertöne		
2424.4 (290/167)		2374 (35)	2351 (8)			2343 w	$\nu(\text{PH})$
		2353 (27)	2329 (22)				
1476.6 (1/7)		1460 (3)	1489 (5)	1486 vs	} $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$		
1475.5 (1/6)		1449 (3)	1470 (22)				
			1419 (4)			1415 m	
1354.8 (19/4)		1301 (2)	1293 (1)	1301 s	} $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$		
1234.9 (52/7)							
1234.5 (52/7)		1253 (0.8)	1252 (6)	1250 w	} $\delta(\text{HPF}_4)$		
			1030 (0.5)	1058 w			$\rho(\text{CH}_3)$
949.5 (54/1)			954 (2)	947 vvs	} $\rho(\text{CH}_3)$	$\nu_{\text{as}}(\text{NC}_4)$	
948.8 (53/1)							
752.5 (167/16)		777 (27)	771 (19)	752 m	} $\nu(\text{PC})$		
		763 (21)	757 (29)				
			712 (8)			725 s	
695.1 (495/0.7)				}	} $\nu_{\text{as}}(\text{PF}_2)$		
692.7 (495/0.7)		683 (11)					
553.4 (64/2)		563 (19)	565 (11)	546 m	} $\nu_{\text{s}}(\text{PF}_4)$ in phase		
		547 (5)					
516.3 (46/3)		538 (8)	538 (6)	}	} $\delta(\text{PF}_4)$ umbrella		
			517 (3)				
484.5 (0/4)		484 (21)	492 (11)	479 vs	} $\nu_{\text{s}}(\text{PF}_4)$ out of phase		
			463 (16)				
			452 (4)			449 vs	} $\delta_{\text{as}}(\text{NC}_4)$
			442 (5)				
397.6 (3/0.2)		426 (7)	416 (4)	}	} $\delta_{\text{as}}(\text{CPHF})$		
394.9 (3/0.2)		399 (7)	397 (8)				
379.5 (0/0.8)		362 (2)	383 (5)		} $\delta_{\text{s}}(\text{PF}_4)$ in plane	$\delta_{\text{s}}(\text{NC}_4)$	
289.9 (0.4/0)							
280.5 (0.4/0.1)				}	} $\delta_{\text{s}}(\text{CPHF})$		
268.7 (0.9/0)							
7.3 (0/0)					} $\delta_{\text{s}}(\text{PF}_4)$ out of plane		
						$\tau(\text{CH}_3)$	

(a) skaliert mit empirischen Faktor von 0.91; Werte in Klammern (IR-Intensität in  $\text{km} / \text{mol}$ ; Raman-Aktivität in  $\text{\AA}^4 / \text{u}$ ).

**Tabelle 27:** Vergleich der  $PF_4$ -Gerüstschwingungen ( $cm^{-1}$ ) von  $trans-[CH_3PF_4H]^-$  und  $trans-[H_2PF_4]^-$ .

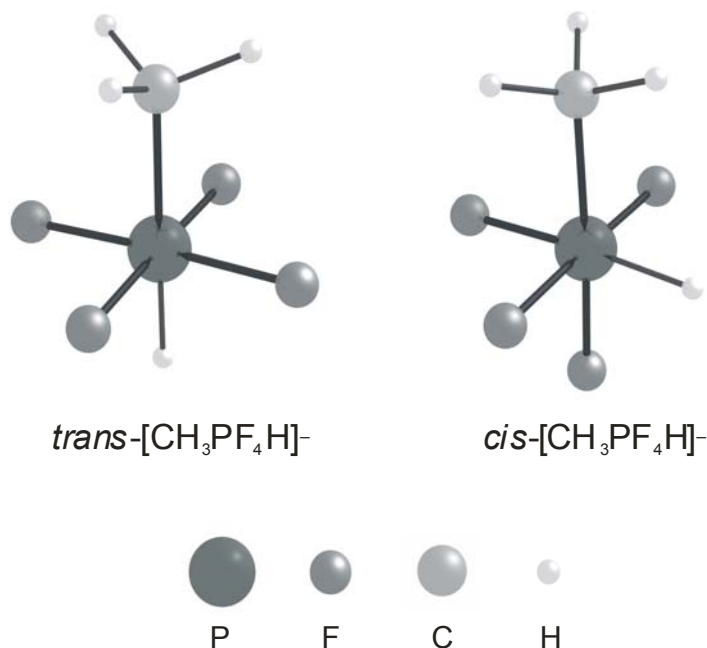
Cs[CH <sub>3</sub> PF <sub>4</sub> H]	Cs[H <sub>2</sub> PF <sub>4</sub> ] [26]		Zuordnung
Raman	IR	Raman	
683 (11)	700 vs, br		$\nu_{as}(PF_4)$
538 (8)	610 s		$\delta(PF_4)$ umbrella
563 (19)		576 (10)	$\nu(PF_4)$ in phase
484 (21)		496 (2.6)	$\nu(PF_4)$ out of phase
399 (7)		397 (1.6)	$\delta(PF_4)$ in plane
362 (2)	355 m		$\delta(PF_4)$ out of plane

#### 4.2.3 Ab initio Berechnungen

Für *cis*- und *trans*-Hydridomethyltetrafluorophosphat wurden quantenmechanische Berechnungen auf dem RHF/6-31+G\*- und B3LYP/6-31+G\*-Niveau durchgeführt (Tabelle 28). B3LYP-Rechnungen mit dem gleichen Basissatz liefern zu große Bindungsabstände. Da B3LYP-Berechnungen jedoch die Elektronenkorrelation berücksichtigen, werden die mit dieser Methode berechneten Energien diskutiert.

In Abbildung 23 sind die RHF-berechneten Strukturen für die beiden Isomere wiedergegeben. In beiden Anionen wird das Phosphoratom erwartungsgemäß oktaedrisch von den Liganden umgeben. Für die P-F- bzw. P-C- und P-H-Abstände ergeben sich aus den Berechnungen jedoch signifikante Unterschiede für beide Isomere. Es werden für das *trans*-Isomer P-F-Abstände im Bereich von 167.0 - 167.2 pm erhalten. Die Fluoratome spannen eine nahezu quadratisch-planare Ebene auf, die schwach von der Methylgruppe in Richtung des am Phosphor gebundenen Wasserstoffatoms abgelenkt wird. Im *cis*-Isomer werden drei nicht äquivalente Fluorpositionen mit P-F-Bindungslängen von 164.5, 165.2 und 166.2 pm berechnet, die etwas kürzer als im *trans*-Isomer sind. Im Vergleich zum *trans*-Isomer werden um ca. 2 pm längere P-H- und P-C-Bindungsabstände erhalten. Diese Ergebnisse werden auch durch die B3LYP-Berechnungen wiedergegeben,

auch wenn die Bindungsabstände bei dieser Methode im Allgemeinen etwas größer vorhergesagt werden.



**Abbildung 23:** Ab initio (RHF/6-31+G\*) berechnete Struktur von *cis*- und *trans*- $[\text{CH}_3\text{PF}_4\text{H}]^-$ .

Die B3LYP-Berechnungen zeigen, dass das *trans*-Isomer deutlich stabiler ist. Die berechnete Differenz der Freien Energien von 35.4 kJ/mol belegt, dass eine Umwandlung der *trans*- in die *cis*-Form bei Raumtemperatur nicht möglich ist. Diese Energiedifferenz setzt sich aus einem enthalpischen Beitrag von 30.6 kJ/mol und einem entropischen Beitrag von 4.8 kJ/mol bei Raumtemperatur zusammen. Die Entropiedifferenz der beiden Isomere beruht auf den unterschiedlichen Torsionsschwingungen der Methylgruppen. Die kleinste berechnete Wellenzahl für das *trans*-Isomer beträgt  $10.4\text{ cm}^{-1}$  und für das *cis*-Isomer  $86.8\text{ cm}^{-1}$ . Das *trans*-Isomer wird deshalb entropisch bevorzugt. Dieses Ergebnis wird durch die experimentellen Befunde bestätigt. Für die Anionen  $[\text{H}_2\text{PF}_4]^-$  und  $[(\text{CH}_3)_2\text{PF}_4]^-$  wurden ebenfalls ausschließlich die *trans*-Isomere experimentell beobachtet [26, 28].

**Tabelle 28:** Vergleich von berechneten Bindungslängen (pm) und Winkeln(°) in cis- und trans-[CH<sub>3</sub>PF<sub>4</sub>H]<sup>-</sup>.

	<i>cis</i> -[CH <sub>3</sub> PF <sub>4</sub> H] <sup>-</sup>		<i>trans</i> -[CH <sub>3</sub> PF <sub>4</sub> H] <sup>-</sup>	
	RHF	B3LYP	RHF	B3LYP
r (P-C)	186.39	188.11	184.51	186.30
r (H-C)	108.52	109.51	108.40	109.40
r (P-H)	139.97	142.23	138.07	140.32
r (P-F <sub>a</sub> )	164.54	169.03	167.01	171.60
r (P-F <sub>b</sub> )	166.20	170.62	167.24	171.76
r (P-F <sub>c</sub> )	165.21	169.53	167.29	171.88
∠ (HPC)	95.2	96.2	178.6	178.6
∠ (HPF <sub>a</sub> )	175.2	174.4	88.7	88.9
∠ (HPF <sub>b</sub> )	90.0	89.9	88.8	88.7
∠ (HPF <sub>c</sub> )	88.2	87.7	88.9	88.6
∠ (CPF <sub>a</sub> )	89.6	89.4	92.5	92.5
∠ (CPF <sub>b</sub> )	91.4	91.3	91.2	91.3
∠ (CPF <sub>c</sub> )	176.6	176.1	89.9	90.0
∠ (F <sub>a</sub> PF <sub>b</sub> )	89.9	89.9	89.6	89.7
∠ (F <sub>a</sub> PF <sub>c</sub> )	87.0	86.7	177.6	177.5
∠ (F <sub>b</sub> PF <sub>c</sub> )	88.6	88.7	90.3	90.3
∠ (F <sub>b</sub> PF <sub>b</sub> )	177.4	177.5	177.5	177.4

**Tabelle 29:** Berechnete (RHF/6-31+G\*) Bindungslängen (pm) von Methyl- und Hydridophosphoranen und -phosphaten.

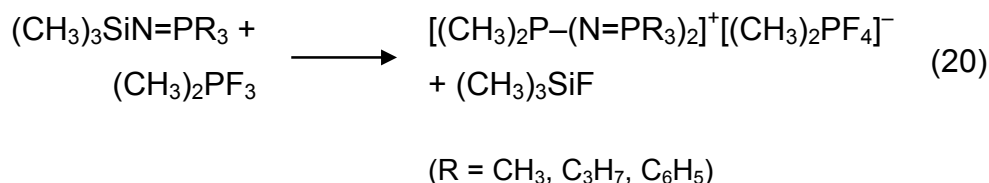
	[CH <sub>3</sub> PF <sub>4</sub> H] <sup>-</sup>	[H <sub>2</sub> PF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> PF <sub>3</sub> H <sup>a)</sup>	H <sub>2</sub> PF <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PF <sub>3</sub>
r (P-C)	184.5	-	185.2	180.2	-	180.7
r (H-C)	108.4	-	108.4	108.2	-	108.2
r (P-H)	138.1	138.0	-	137.1	137.0	-
r (P-F)	167.2	166.7	167.6	-	-	-
r (P-F <sub>ax</sub> )	-	-	-	163.4	162.3	164.7
r (P-F <sub>äq</sub> )	-	-	-	155.3	155.3	156.6

(a) aus Ref. [95].

In Tabelle 29 sind die Bindungslängen von  $\text{H}_2\text{PF}_3$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$  und  $\text{CH}_3\text{PHF}_3$  mit denen der Anionen  $[\text{H}_2\text{PF}_4]^-$ ,  $[(\text{CH}_3)_2\text{PF}_4]^-$  und  $[\text{CH}_3\text{PF}_4\text{H}]^-$  verglichen. Durch Einführung eines weiteren Fluorliganden bei der Reaktion eines Methyl- bzw. Hydridofluorphosphorans mit einem  $\text{F}^-$ -Donor wird der P-F-Abstand um ca. 4 (axial) bzw. 12 pm (äquatorial) gegenüber dem Phosphoran aufgeweitet. Die P-C-Bindung wird durch die Fluoridierung um ca. 5 pm länger. Die Auswirkungen auf den P-H-Abstand ist verhältnismäßig klein ( $\Delta = 1$  pm).

### 4.3 Das Dimethyltetrafluorphosphatanion $[(\text{CH}_3)_2\text{PF}_4]^-$

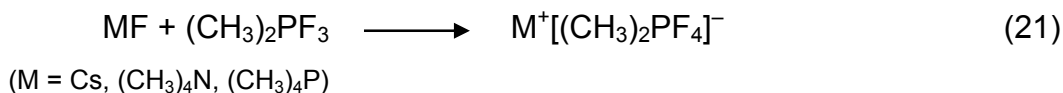
Im Unterschied zum in der Literatur bekannten  $[\text{CH}_3\text{PF}_5]^-$ -Anion, wurde das homologe Dimethyltetrafluorphosphat lediglich als Produkt der Reaktion von Dimethyltrifluorphosphoran mit N-trimethylsilylphosphanimine (Gleichung 20) beschrieben [102,103,105,111].



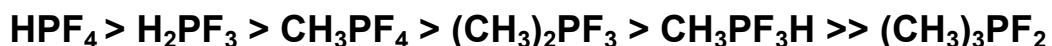
Es wurde von den Autoren ausnahmslos das *trans*-Isomer als Produkt der Reaktion beschrieben und mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert. Eine alternative Darstellung durch Umsetzung von CsF mit Dimethyltrifluorphosphoran oder durch Aminolyse von  $(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$  ist nach Schmutzler *et al.* nicht möglich, da das Anion nur durch große Gegenionen, wie zum Beispiel  $[(\text{CH}_3)_2\text{P}-(\text{N}=\text{PR}_3)_2]^+$ , stabilisiert werden kann [103,112].

#### 4.3.1 Bildung und NMR-Spektren

Entgegen der Annahme von Schmutzler *et. al.* reagiert Dimethyltrifluorphosphoran mit CsF und Tetramethylpnikogenoniumfluoriden wie  $(\text{CH}_3)_4\text{PF}$  oder  $(\text{CH}_3)_4\text{NF}$  unter Bildung von *trans*-Dimethyltetrafluorophosphaten (Gleichung 21). Die Verbindungen sind Raumtemperatur-beständige, hygroskopische, farblose Feststoffe, die, mit Ausnahme des Tetramethylammoniumsalzes, nahezu unlöslich in Acetonitril sind.



Die Reaktionen von Dimethyltrifluorphosphoran mit CsF,  $(\text{CH}_3)_4\text{PF}$  und  $(\text{CH}_3)_4\text{NF}$  verlaufen bei Raumtemperatur innerhalb von 1 - 2 Stunden nahezu quantitativ. Auch bei Umsetzungen mit NaF and KF wird eine langsame Reaktion beobachtet. Anhand der Gewichtszunahmen ergeben sich Umsätze von 7.5 % (NaF) bzw. 12 % (KF). Allerdings gelang aufgrund der geringen Konzentration des Produkts in der Reaktionsmischung kein schwingungsspektroskopischer Nachweis des Natrium- bzw. des Kaliumsalzes. Die vorliegenden Ergebnisse widerlegen die Annahme von Schmutzler *et al.*, da offensichtlich das Anion auch ohne große Gegenionen beständige Salze bildet. Das Verhalten von  $(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$  gegenüber Fluorid-Donatoren ist somit vergleichbar mit  $\text{CH}_3\text{PF}_4$  oder  $\text{CH}_3\text{PF}_3\text{H}$ , die mit CsF oder  $(\text{CH}_3)_4\text{NF}$  unter Bildung der entsprechenden Methylfluorophosphate reagieren. Eine Reaktion von  $\text{CH}_3\text{PF}_3\text{H}$  mit NaF oder KF wird nicht beobachtet. Methyltetrafluorphosphoran bildet dagegen mit Natriumfluorid und Kaliumfluorid die entsprechenden Methylpentafluorophosphate mit Ausbeuten von 81 bzw. 86 %. Das höhere Homologe Trimethyldifluorphosphoran  $(\text{CH}_3)_3\text{PF}_2$  zeigt keinerlei Tendenz zur Bildung des entsprechenden Fluoranions, und alle Versuche zur Darstellung von Trimethyltrifluorphosphaten durch Umsetzung von CsF,  $(\text{CH}_3)_4\text{NF}$  oder  $(\text{CH}_3)_4\text{PF}$  mit  $(\text{CH}_3)_3\text{PF}_2$  blieben erfolglos. Hydridomethyltetrafluorphosphoran zeigt eine geringere Reaktivität gegenüber CsF im Vergleich zum  $(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$  und im Unterschied zu  $\text{H}_2\text{PF}_3$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$  wurde eine Reaktion mit NaF oder KF nicht beobachtet [26]. In der Reihe der Hydrido- und Methyl-substituierten Fluorphosphorane ist die Lewisacidität von  $(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$  somit größer als die von  $\text{CH}_3\text{PF}_3\text{H}$ . Dieses Ergebnis widerspricht dem Trend, wie er für die Hydrido- bzw. Methyl-substituierten Phosphorane beobachtet wird. Unter Berücksichtigung der hohen Reaktivität der Hydriofluorphosphorane, sollte  $\text{CH}_3\text{PF}_3\text{H}$  eigentlich eine größere Lewisacidität als  $(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$  besitzen.



Analog zum Hydridomethyltetrafluorphosphat wird in Lösung ausschließlich das *trans*-Dimethyltetrafluorphosphat beobachtet. Dementsprechend wird ein breites Dublett ( $^1J_{\text{PF}} = 861 \text{ Hz}$ ) in den  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektren von  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+[(\text{CH}_3)_2\text{PF}_4]^-$  bei –

22.1 ppm detektiert. Das Signal des Phosphorkerns bei  $-108.7$  ppm ist in den  $^1\text{H}$ -entkoppelten Spektren in ein Quintett ( $^1J_{\text{PF}} = 860$  Hz) aufgespalten. Die zu erwartende Kopplung des Phosphors mit den Protonen der Methylgruppen ( $^2J_{\text{PH}} \approx 19$  Hz) konnte aufgrund der großen Halbwertsbreite der Signale nicht beobachtet werden. Ein Vergleich von NMR-spektroskopischen Daten der Methyl-substituierten Fluorophosphate (Tabelle 30) untermauert die im Kapitel des Hydriomethyltetrafluorophosphat beschriebenen Tendenzen für chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten.

**Tabelle 30:** Vergleich von NMR-Daten von *trans*-Dimethyltetrafluorophosphat und einigen Methyl-substituierten Fluorophosphaten.

Anion	$^{31}\text{P}$	$^{19}\text{F}$
$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+[\text{CH}_3\text{PF}_5]^-$	$\delta = -124.7$ ppm $^1J_{\text{PF}\ddot{\text{a}}\text{q}} = 829$ Hz $^1J_{\text{PFax}} = 675$ Hz $^2J_{\text{HP}} = 19$ Hz	$\delta_{\text{F}\ddot{\text{a}}\text{q}} = -45.8$ ppm $\delta_{\text{Fax}} = -57.6$ ppm $^1J_{\text{PF}\ddot{\text{a}}\text{q}} = 829$ Hz $^1J_{\text{PFax}} = 675$ Hz $^2J_{\text{FaxPF}\ddot{\text{a}}\text{q}} = 33$ Hz $^3J_{\text{HCP}\ddot{\text{a}}\text{q}} = 9$ Hz
$[(\text{CH}_3)_2\text{PF}_4]^-$ [100]	-	$\delta = -20.9$ ppm $^1J_{\text{PF}} = 856$ Hz $^3J_{\text{FPCH}} = 10$ Hz
$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+[(\text{CH}_3)_2\text{PF}_4]^-$	$\delta = -108.7$ ppm $^1J_{\text{PF}} = 855$ Hz	$\delta = -22.1$ ppm $^1J_{\text{PF}} = 861$ Hz
$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+[\text{CH}_3\text{PF}_4\text{H}]^-$	$\delta = -118.0$ ppm $^1J_{\text{PF}} = 826$ Hz $^1J_{\text{PH}} = 966$ Hz $^2J_{\text{PCH}} = 18$ Hz	$\delta = -35.0$ ppm $^1J_{\text{PF}} = 826$ Hz $^2J_{\text{FPH}} = 133$ Hz $^3J_{\text{FPCH}} \cong 10$ Hz

## 4.3.2 Schwingungsspektren

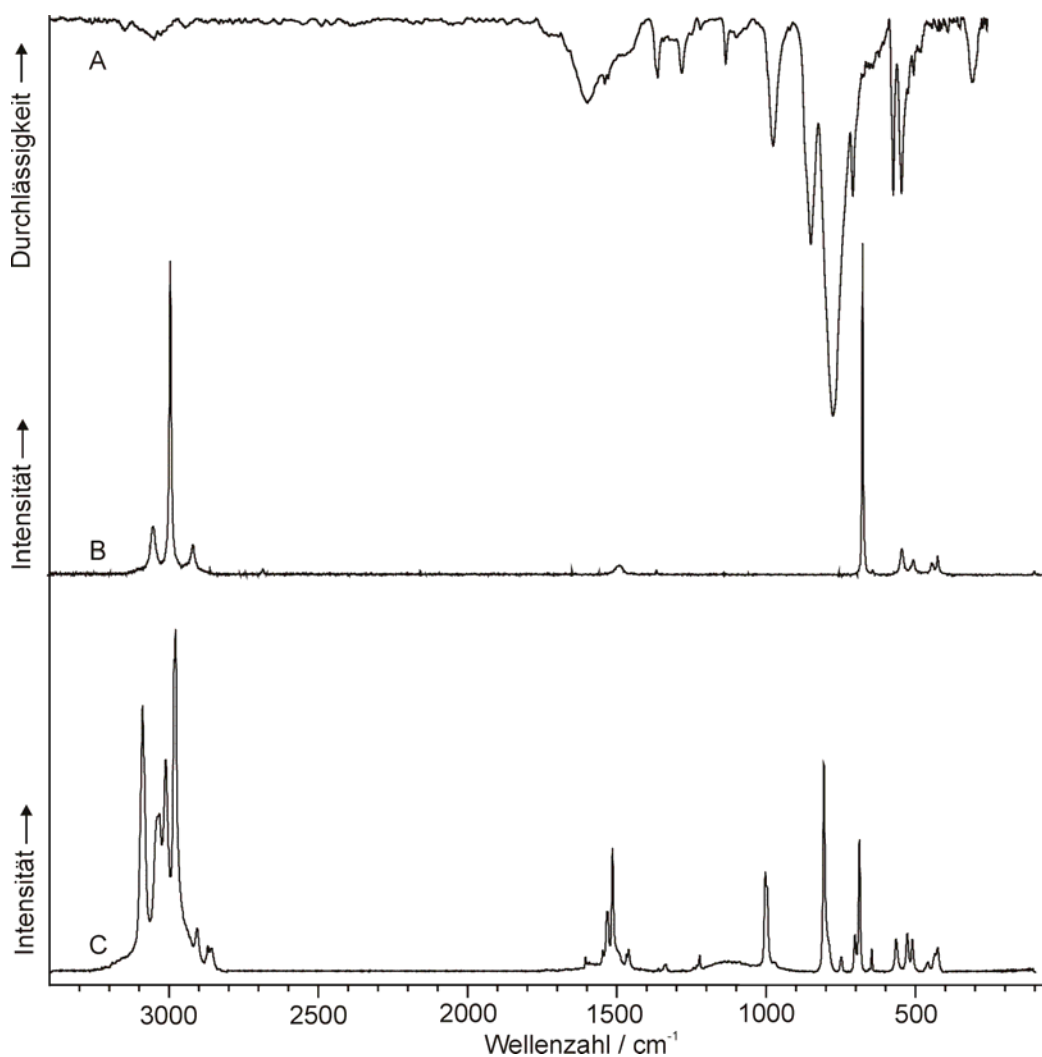
Das IR- und Raman-Spektrum von  $\text{Cs}^+[(\text{CH}_3)_2\text{PF}_4]^-$  und das Raman-Spektrum von  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+[(\text{CH}_3)_2\text{PF}_4]^-$  sind in Abbildung 24 wiedergegeben. In Tabelle 31 sind *ab initio*-berechnete Schwingungsfrequenzen für das *cis*- und *trans*-Isomer aufgelistet und in Tabelle 32 die des *trans*-Isomers mit experimentellen Werten verglichen.

**Tabelle 31:** Vergleich von berechneten Frequenzen (RHF/6-31G\*;  $\text{cm}^{-1}$ ) und Intensitäten von *cis*- und *trans*-Dimethyltetrafluorosphat.

<i>trans</i> - $[(\text{CH}_3)_2\text{PF}_4]^-$				<i>cis</i> - $[(\text{CH}_3)_2\text{PF}_4]^-$			
f = 0.91	IR- Int. <sup>a</sup>	Raman -Akt. <sup>b</sup>	Zuordnung	f = 0.91	IR- Int. <sup>a</sup>	Raman -Akt. <sup>b</sup>	Zuordnung
2986.6	99.7	68.3	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ in phase	2977.1	28.7	163.4	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2986.1	8.2	69.0	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	2976.9	91.5	23.9	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2985.4	98.3	60.7	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ in phase	2954.9	17.3	57.8	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2984.1	1.9	83.8	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	2953.1	117.4	73.4	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2924.3	0.0	259.8	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ in phase	2906.1	56.9	239.1	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ in phase
2923.4	78.5	0.3	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	2899.3	17.5	8.6	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1478.4	2.4	4.9	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ in phase	1480.9	0.6	9.4	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1477.4	2.1	4.7	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ in phase	1479.5	2.8	0.5	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ in phase
1477.2	0.1	9.5	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1472.1	0.2	10.1	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1475.7	0.0	6.8	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1470.4	0.6	4.5	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1353.9	38.6	0.0	$\delta_{\text{es}}(\text{CH}_3)$	1342.8	30.1	11.5	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ in phase
1353.5	0.3	8.0	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ in phase	1338.0	19.2	1.5	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
970.7	84.8	0.0	$\rho(\text{CH}_3)$ in phase	966.1	77.8	2.7	$\rho(\text{CH}_3)$
969.6	82.5	0.0	$\rho(\text{CH}_3)$ in phase	952.9	90.1	0.5	$\rho(\text{CH}_3)$ I
931.3	0.0	2.8	$\rho(\text{CH}_3)$	912.0	148.9	0.5	$\rho(\text{CH}_3)$
930.9	0.2	2.9	$\rho(\text{CH}_3)$	890.4	0.1	1.1	$\rho(\text{CH}_3)$
821.0	328.4	0.1	$\nu_{\text{as}}(\text{PC}_2)$	755.2	390.5	9.9	$\nu_{\text{s}}(\text{PC}_2) + \nu_{\text{s}}(\text{PF}_{2\text{aq}})$
683.7	405.6	0.1	$\nu_{\text{as}}(\text{PF}_2)$	735.9	240.0	4.6	$\nu_{\text{as}}(\text{PC}_2) + \nu_{\text{as}}(\text{PF}_{2\text{aq}})$
682.8	405.3	0.1	$\nu_{\text{as}}(\text{PF}_2)$	714.1	364.0	1.2	$\nu_{\text{as}}(\text{PF}_{2\text{ax}})$
626.5	0.0	26.4	$\nu_{\text{s}}(\text{PC}_2)$	629.4	8.5	19.9	$\nu(\text{C}_2\text{PF}_4)$ in phase
518.2	120.0	0.0	$\delta(\text{PF}_4)$ umbrella	503.9	18.4	0.4	$\delta(\text{F}_{\text{aq}}\text{PF}_{\text{aq}}/\text{F}_{\text{ax}}\text{PF}_{\text{ax}})$
501.1	0.3	6.1	$\nu(\text{PF}_4)$ in phase	499.3	17.6	3.1	$\nu_{\text{s}}(\text{PF}_{2\text{ax}})$
478.1	0.2	2.0	$\nu(\text{PF}_4)$ out of phase	496.7	13.9	6.0	$\nu_{\text{as}}(\text{PF}_{\text{ax}}/\text{PC})$
414.3	4.1	0.0	$\delta(\text{CPC}/\text{FPF})$	465.4	39.7	0.2	$\delta(\text{F}_{\text{ax}}\text{PF}_{\text{ax}})$
411.8	4.0	0.0	$\delta(\text{CPC}/\text{FPF})$	456.3	8.0	0.3	$\delta(\text{F}_{2\text{ax}}\text{PF}_{\text{aq}})$
386.9	0.0	0.5	$\delta(\text{CPF})$ sciss	390.0	0.5	0.6	$\delta(\text{CPC})$
379.4	0.0	0.6	$\delta(\text{PF}_4)$ in plane	380.5	0.5	0.8	$\delta(\text{F}_{\text{aq}}\text{PF}_{\text{aq}})$
377.6	0.2	0.5	$\delta(\text{CPF})$ sciss	349.9	0.4	0.2	$\delta(\text{C}_2\text{PF}_{\text{ax}})$
291.7	0.0	0.0	$\delta(\text{PF}_4)$ out of plane	284.5	0.5	0.0	$\delta(\text{F}_{\text{ax}}\text{PF}_{\text{ax}}/\text{F}_{\text{aq}}\text{PF}_{\text{aq}})$
257.1	0.6	0.0	$\delta(\text{CPC}/\text{FPF})$	279.7	0.1	0.0	$\delta(\text{F}_{\text{ax}}\text{PF}_{\text{ax}}/\text{CPF}_{\text{aq}})$
239.9	0.7	0.1	$\delta(\text{CPC}/\text{FPF})$	245.3	0.0	0.3	$\delta(\text{C}_2\text{PF}_{2\text{aq}})$ out of plane
50.8	0.0	0.3	$\tau(\text{CH}_3)$	124.0	0.1	0.0	$\tau(\text{CH}_3)$
1.4	0.2	0.0	$\tau(\text{CH}_3)$ in phase	69.6	0.0	0.0	$\tau(\text{CH}_3)$

(a)  $\text{km} / \text{mol}$ ; (b)  $\text{\AA}^4 / \text{u}$ .

Als Grundlage für die Zuordnung der 33 Normalschwingungen der isomeren Anionen mit Symmetrie  $C_1$  wurden die Schwingungsamplituden der theoretischen Rechnungen verwendet, auf die im folgenden noch eingegangen wird. Die Zuordnung des Tetramethylammoniumkations erfolgte durch Vergleich mit literaturbekannten Spektren [1,10,93,94]. Eine Unterscheidung der Isomere durch die berechneten Schwingungsfrequenzen ist nur eingeschränkt möglich. Für beide Isomere des  $[(CH_3)_2PF_4]^-$ -Anions wird das Auftreten der Valenz- und Deformationsschwingungen der Methylgruppen in ihren typischen Bereichen vorhergesagt. Unterhalb von  $900\text{ cm}^{-1}$  werden die Schwingungen des  $C_2PF_4$ -Gerüsts erwartet, die sich für beide Isomere kaum unterscheiden.



**Abbildung 24:** IR-(A) und Raman-Spektrum (B) von  $Cs^+[(CH_3)_2PF_4]^-$  und Raman-Spektrum (C) von  $(CH_3)_4N^+[(CH_3)_2PF_4]^-$ .

**Tabelle 32:** Berechnete und gemessene Schwingungsfrequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) und Intensitäten des *trans*-Dimethyltetrafluorosphats.

f = 0.91	RHF		$\text{Cs}^+[(\text{CH}_3)_2\text{PF}_4]^-$		Zuordnung
	IR-Int. <sup>a</sup>	Raman-Akt. <sup>b</sup>	IR	Raman	
2986.6	99.7	68.3	3007 w		$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ in phase
2986.1	8.2	69.0	2986 w	2999.2 (36)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2985.4	98.3	60.7			$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ in phase
2984.1	1.9	83.8			$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2924.3	0.0	259.8		2941.6 (100)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ in phase
2923.4	78.5	0.3	2906 vw		$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
				2866.8 (23)	
			1567 w, br		$\nu_{\text{as}}(\text{PC}_2) + \nu_{\text{as}}(\text{PF}_2)$
1478.4	2.4	4.9	1506 vvw		$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ in phase
1477.4	2.1	4.7	1494 vvw		$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ in phase
1477.2	0.1	9.5		1451.1 (7)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1475.7	0.0	6.8			$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1353.9	38.6	0.0	1331 w		$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1353.5	0.3	8.0		1328.0 (0.4)	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ in phase
			1252 w		$[\nu(\text{PF}_4)$ in phase + $\nu_{\text{as}}(\text{PF}_2)$ ]
			1215 vw		$[\nu(\text{PF}_4)$ out of phase + $\nu_{\text{as}}(\text{PF}_2)$ ]
			1188 vw		
			1103 w		
970.7	84.8	0.0			$\rho(\text{CH}_3)$ in phase
969.6	82.5	0.0	946 m		$\rho(\text{CH}_3)$ in phase
931.3	0.0	2.8			$\rho(\text{CH}_3)$
930.9	0.2	2.9			$\rho(\text{CH}_3)$
821.0	328.4	0.1	823 ms		$\nu_{\text{as}}(\text{PC}_2)$
683.7	405.6	0.1	748 vs		$\nu_{\text{as}}(\text{PF}_2)$
682.8	405.3	0.1			$\nu_{\text{as}}(\text{PF}_2)$
			680 m		
626.5	0.0	26.4		644.2 (47)	} $\nu_{\text{s}}(\text{PC}_2)$
				610.2 (1)	
518.2	120.0	0.0	544 ms		$\delta(\text{PF}_4)$ umbrella
501.1	0.3	6.1	520 ms		$\nu(\text{PF}_4)$ in phase
478.1	0.2	2.0	478 m	475.8 (6)	$\nu(\text{PF}_4)$ out of phase
414.3	4.1	0.0		414.4 (4)	$\delta(\text{CPC/FPF})$
411.8	4.0	0.0			$\delta(\text{CPC/FPF})$
386.9	0.0	0.5		394.2 (5)	$\delta(\text{CPF})$ sciss
379.4	0.0	0.6			$\delta(\text{PF}_4)$ in plane
377.6	0.2	0.5	364 w		$\delta(\text{CPF})$ sciss
291.7	0.0	0.0			$\delta(\text{PF}_4)$ out of plane
257.1	0.6	0.0	282 m		$\delta(\text{CPC/FPF})$
239.9	0.7	0.1			$\delta(\text{CPC/FPF})$

f = 0.91	RHF		Cs <sup>+</sup> [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>		Zuordnung
	IR-Int. <sup>a</sup>	Raman -Akt. <sup>b</sup>	IR	Raman	
50.8	0.0	0.3			τ (CH <sub>3</sub> )
1.4	0.2	0.0			τ (CH <sub>3</sub> ) in phase

(a) km / mol; (b) Å<sup>4</sup> / u.

Eine Unterscheidung der Isomere wäre durch die Beobachtung einer Schwingung bei 626 cm<sup>-1</sup> möglich, die für das *trans*-Isomer der symmetrischen Streckerschwingung der Methylgruppen (ν<sub>s</sub>(PC<sub>2</sub>)) zugeordnet werden kann. Diese Schwingung ist nur Raman-aktiv. Berechnung für das *cis*-Isomer sagt für diesen Bereich eine Raman- und IR-aktive Schwingung voraus, die der *in phase* Schwingung des gesamten C<sub>2</sub>PF<sub>4</sub>-Gerüsts zugeordnet ist. Ein weiteres Indiz für das Vorliegen des *trans*-Isomers ist die Lage der P-F-Valenzschwingungen, die im Unterschied zum *cis*-Dimethyltetrafluorophosphat bei kleineren Wellenzahlen auftreten. Durch Vergleich mit den gemessenen Werten für das Cäsiumdimethyltetrafluorophosphat, ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Frequenzen für das *trans*-Isomer (Tabelle 32). Im Bereich von 600 – 650 cm<sup>-1</sup> wird nur eine Raman-aktive Schwingung beobachtet (ν<sub>s</sub>(PC<sub>2</sub>)). Die Lage der asymmetrischen P-F-Valenzschwingung (748 cm<sup>-1</sup>) ist gegenüber der Berechnung zu deutlich höheren Wellenzahlen verschoben und wird im *trans*-Hydridomethyltetrafluorophosphat bei 683 cm<sup>-1</sup> detektiert.

Ein Vergleich der Schwingungsfrequenzen der quadratisch planaren PF<sub>4</sub>-Einheiten von bekannten Methyl- und Hydridotetrafluorophosphaten ist in Tabelle 33 aufgeführt. Für die ν (PF<sub>4</sub>) *in phase* und δ (PF<sub>4</sub>) *in plane* Schwingungen werden nur geringe Unterschiede festgestellt. Die übrigen Valenzschwingungen werden mit zunehmendem Methylierungsgrad des Anions bei kleineren Wellenzahlen beobachtet. Die Werte der PF<sub>4</sub> *umbrella* Deformationsschwingung von [CH<sub>3</sub>PF<sub>4</sub>H]<sup>-</sup> (538 cm<sup>-1</sup>) und [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (544 cm<sup>-1</sup>) stimmen gut überein. Im IR-Spektrum des [H<sub>2</sub>PF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Anions wird die Schwingung bei 600 cm<sup>-1</sup> detektiert. Nach *Christe et. al.* ist die ungewöhnlich große Differenz auf den Einfluss der leichten Wasserstoff-

liganden zurückzuführen. Für ähnliche Moleküle mit größeren Liganden tritt diese Schwingung im Bereich von 339 and 555  $\text{cm}^{-1}$  auf [113].

**Tabelle 33:** Vergleich von  $\text{PF}_4$ -Gerüstschwingungen ( $\text{cm}^{-1}$ ) von  $\text{trans-}[\text{CH}_3\text{PF}_4\text{H}]^-$ ,  $\text{trans-}[\text{H}_2\text{PF}_4]^-$  und  $\text{trans-}[(\text{CH}_3)_2\text{PF}_4]^-$ .

Cs[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PF <sub>4</sub> ]		Cs[CH <sub>3</sub> PF <sub>4</sub> H]	Cs[H <sub>2</sub> PF <sub>4</sub> ] <sup>a)</sup>		Zuordnung
IR	Raman	Raman	IR	Raman	
748 vs		683 (11)	700 vs, br		$\nu_{\text{as}}$ (PF <sub>4</sub> )
544 ms		538 (8)	610 s		$\delta$ (PF <sub>4</sub> ) umbrella
520 ms		563 (19)		576 (10)	$\nu$ (PF <sub>4</sub> ) in phase
478 m	475.8 (6)	484 (21)		496 (2.6)	$\nu$ (PF <sub>4</sub> ) out of phase
	379.4 <sup>b)</sup>	399 (7)		397 (1.6)	$\delta$ (PF <sub>4</sub> ) in plane
	291.7 <sup>b)</sup>	362 (2)	355 m		$\delta$ (PF <sub>4</sub> ) out of plane

(a) aus Ref. [113]; (b) berechnet.

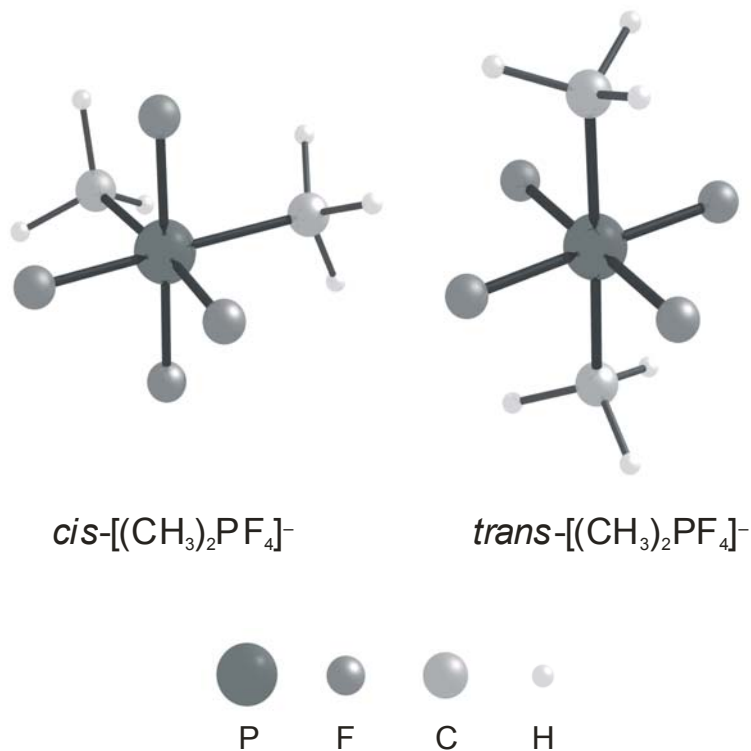
### 4.3.3 Quantenmechanische Berechnungen

Für *cis*- und *trans*-Dimethyltetrafluorophosphat wurden quantenmechanische Berechnungen auf RHF/6-31+G\* und B3LYP/6-31+G\* Niveau durchgeführt (Tabelle 34). Abbildung 25 zeigt die RHF-berechneten Strukturen beider Isomere. Das Phosphoratom ist erwartungsgemäß in beiden Isomeren oktaedrisch von den Liganden umgeben, jedoch werden für die Isomere P–F- und P–C-Bindungslängen erhalten, die signifikante Unterschiede aufweisen. Im Fall des *trans*-Isomers beträgt der berechnete Wert für den P-F-Abstand 167.5 pm. Die Fluoratome spannen eine nahezu planare Ebene auf, in der jeweils zwei der vier Fluoratome in Richtung einer Methylgruppe ausgelenkt sind. Aus der Berechnung ergeben sich für das *cis*-Dimethyltetrafluorophosphat zwei unterschiedliche Positionen der Fluorliganden. Die Bindungslängen P-F<sub>ax</sub> und P-F<sub>äq</sub> sind durchschnittlich 1.6 pm kürzer als im *trans*-Isomer. Im Unterschied hierzu ist der P-C-Abstand im *cis*-Dimethyltetrafluorophosphat um 1.7 pm größer. Diese Ergebnisse werden durch die B3LYP-Berechnungen bestätigt, obgleich durch diese Methode die Bindungsabstände überbestimmt werden, wie ein Vergleich mit den experimentellen Daten zeigt.

**Tabelle 34:** Vergleich von Strukturparametern aus quantenmechanischen Berechnungen von *cis*- und *trans*-Dimethyltetrafluorosphat mit experimentellen Daten.

	<i>cis</i>		<i>trans</i>		Exp.
	RHF <sup>a)</sup>	B3LYP <sup>a)</sup>	RHF <sup>a)</sup>	B3LYP <sup>a)</sup>	
$r(\text{P-C})^{\text{b)}$	186.93	188.82	185.24	187.04	183.5
$r(\text{H-C})$	108.56	109.55	108.39	109.35	87.1 - 91.5
$r(\text{P-F}_{\text{ax}})$	166.27	170.91	167.54	172.55	166.1 - 168.2
$r(\text{P-F}_{\text{äq}})$	165.50	170.00			
$\angle(\text{CPF}_{\text{ax}})^{\text{c)}$	91.5	91.2	88.5, 91.4	88.6, 91.4	89.6 - 90.4
$\angle(\text{CPF}_{\text{äq}})$	89.5	89.1			
$\angle(\text{CPC})$	95.1	96.3	177.1	177.2	179.4
$\angle(\text{F}_{\text{ax}}\text{PF}_{\text{ax}})$	175.9	176.1	-	-	-
$\angle(\text{F}_{\text{ax}}\text{PF}_{\text{äq}})$	88.5	88.6	-	-	-
$\angle(\text{F}_{\text{äq}}\text{PF}_{\text{äq}})$	85.9	85.6	89.2, 90.7	89.2, 90.8	89.7 - 90.3

(a) Verwendeter Basissatz: 6-31+G\*; (b) Abstände in pm; (c) Winkel in °.



**Abbildung 25:** RHF-berechnete Strukturen von *cis*- und *trans*-Dimethyltetrafluorosphat.

Analog zum Hydridomethyltetrafluorphosphat ergibt sich aus der B3LYP-Rechnung für  $[(\text{CH}_3)_2\text{PF}_4]^-$ , das das *trans*-Isomer gegenüber dem *cis*-Isomer thermodynamisch bevorzugt ist. Die berechnete Differenz der freien Gibbs-Energien beträgt 29.4 kJ/mol. Eine Umwandlung der *cis*- in die *trans*-Form bei Raumtemperatur ist somit nicht möglich. Die Energiedifferenz der Isomere besteht aus einem enthalpischen (24.0 kJ/mol) und einem entropischen Beitrag (5.4 kJ/mol). Der Differenz im entropischen Betrag liegen, wie im  $[\text{CH}_3\text{PF}_4\text{H}]^-$ -Anion, die unterschiedlichen Torsionschwingungen der Methylgruppen zugrunde. So ergeben sich aus den Berechnungen auf RHF-Niveau für die Torsionschwingungen des *trans*-Isomers Wellenzahlen von 1.4 bzw. 50.8  $\text{cm}^{-1}$ . Im Fall des *cis*- $[(\text{CH}_3)_2\text{PF}_4]^-$  sagt die Rechnung Werte von 69.6 bzw. 124.0  $\text{cm}^{-1}$  voraus. Demnach ist das *trans*-Isomer entropisch bevorzugt.

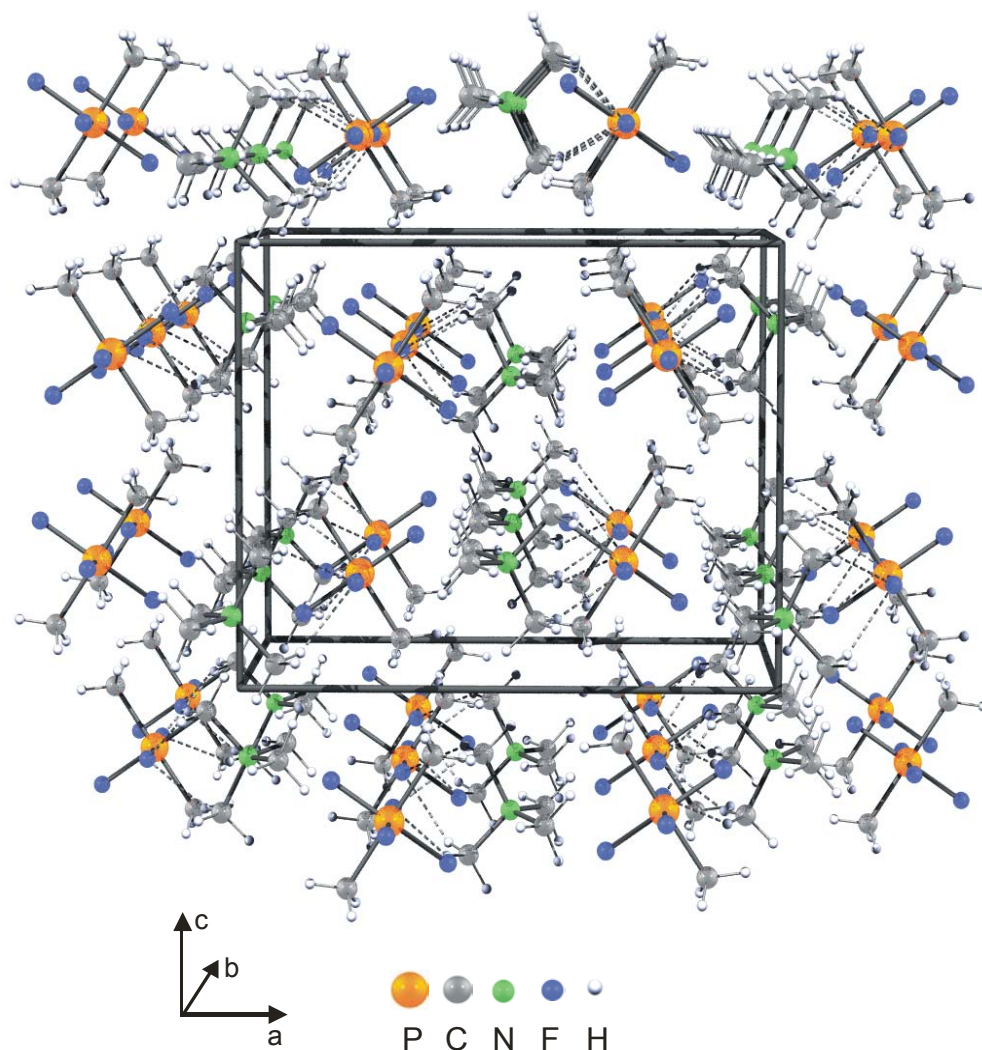
#### 4.3.4 Einkristallstruktur von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+ \text{trans}-[(\text{CH}_3)_2\text{PF}_4]^-$

In Tabelle 35 sind die kristallographischen Daten zusammengefasst und Abbildung 26 ist ein Ausschnitt aus der Kristallpackung wiedergegeben. Die Positionen der Phosphoratome wurden mit Hilfe der Patterson-Methode gefunden. Die Lagen aller anderen Atome einschließlich der Protonen wurden aus der Differenz-Fourier-Synthese entnommen.

**Tabelle 35:** Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+ \text{trans}-[(\text{CH}_3)_2\text{PF}_4]^-$ .

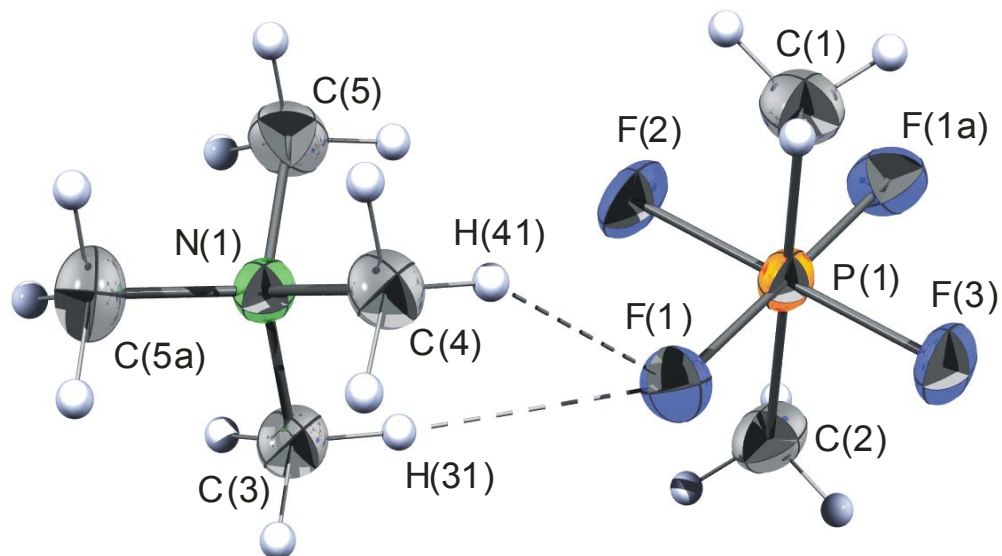
Formel	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{NPF}_4$	T, °C	-116
Raumgruppe	Pnma	$\lambda$ , pm	71.069
Z	4	Goof	0.727
A, pm	1303.5(3)	$R^a$ [ $I > 4\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0376$
B, pm	799.8(2)		$wR2 = 0.0821$
C, pm	1023.8(2)	$R^a$ (alle Daten)	$R1 = 0.0784$
V, $10^6 \text{ pm}^3$	1067.4(4)		$wR2 = 0.2132$
$\rho_{\text{calcd}}$ , $\text{g cm}^{-3}$	1.3142(5)	Max./min.	0.331 und
MG, $\text{g mol}^{-1}$	211.18	Restelektronendichte	$-0.195 \text{ e} \cdot 10^{-6} \text{ pm}$
$\mu$ , $\text{cm}^{-1}$	2.68		

(a)  $R = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$ ; Verfeinerung: *full-matrix least-squares* an  $F^2$ .



**Abbildung 26:** Ausschnitt aus der Kristallpackung des  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$  trans- $[(\text{CH}_3)_2\text{PF}_4]^-$ . Ansicht entlang der (010)-Achse.

Tetramethylammonium-*trans*-dimethyltetrafluorophosphat kristallisiert in der orthorombischen Raumgruppe Pnma mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Anionen und Kationen sind entlang der kristallographischen b-Achse gestapelt und durch zwei schwache Kontakte zwischen den Fluoratomen der Anionen und den Protonen der Methylgruppen der Kationen zu Paaren verknüpft (Abbildung 27). Ausgewählter Bindungslängen und -Winkel sind in Tabelle 36 gegeben. Die Länge der N–C-Bindungen und die C–N–C-Winkel zeigen eine nur geringe Abweichung von der idealen Tetraederstruktur und stehen in guter Übereinstimmung mit bekannten Tetramethylammoniumsalzen [24,112].



**Abbildung 27:** Asymmetrische Einheit im  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$   $\text{trans}-[(\text{CH}_3)_2\text{PF}_4]^-$  (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Symmetrieoperation: (a)  $x, -y + 0.5, z$ .

Das Anion hat, in Übereinstimmung mit den theoretischen Rechnungen, eine oktaedrische Struktur mit einer *trans*-ständigen Anordnung der Methylgruppen. Die Positionen der Fluoratome in der äquatorialen Ebene zeigen keine signifikante Abweichung von der idealen planaren Anordnung. Die P–F-Abstände betragen zwischen 166.1 und 168.2 pm. Die P–C-Bindungslänge ist mit 183.4 pm etwas kürzer als der berechnete Wert. Alle anderen Strukturparameter stimmen gut mit der theoretischen Rechnung überein, so dass am Beispiel des Dimethyltetrafluorphosphats die hervorragende Eignung der verwendeten Methode (RHF/6-31+G<sup>\*</sup>) zur Vorhersage von Strukturen von Methyl-substituierten Fluorphosphoranen und -Phosphaten erneut bestätigt werden konnte. Ein Vergleich mit Strukturparametern des Dimethyltrifluorphosphorans zeigt, das durch die Einführung eines Fluorliganden die P–C-Bindungslänge um ca. 3.6 pm steigt und der P–F-Abstand um ca. 8 pm aufgeweitet wird [115].

**Tabelle 36:** Ausgewählte Bindungslängen (pm) und- Winkel (°) von  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+[(\text{CH}_3)_2\text{PF}_4]^-$ .

P(1)–C(1)	183.4(3)	C(5)–H(51)	94(2)
P(1)–C(2)	183.5(3)	C(5)–H(52)	95(2)
P(1)–F(1)	166.9(1)	C(5)–H(53)	91(2)
P(1)–F(2)	168.2(1)	C(1)–P(1)–C(2)	179.4(1)
P(1)–F(3)	166.1(1)	C(1)–P(1)–F(1)	90.2(1)
N(1)–C(3)	149.9(3)	C(1)–P(1)–F(2)	89.8(1)
N(1)–C(4)	149.7(3)	F(1)–P(1)–F(2)	89.70(4)
N(1)–C(5)	149.3(2)	F(1)–P(1)–F(3)	90.30(4)
C(1)–H(11)	87(2)	F(2)–P(1)–F(3)	179.97(5)
C(1)–H(12)	91(3)	C(3)–N(1)–C(4)	109.2(2)
C(2)–H(21)	89(2)	C(3)–N(1)–C(5)	109.4(1)
C(2)–H(22)	88(4)	C(4)–N(1)–C(5)	109.5(1)
C(3)–H(31)	96(2)		
C(3)–H(32)	92(2)	F(1)⋯H(31)	241.8
C(4)–H(41)	93(2)	F(1)⋯H(41)	241.8
C(4)–H(42)	95(3)		

#### 4.4 Reaktivität von $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$ gegenüber Methylfluorophosphoranen

In Tabelle 37 sind die Ergebnisse zur Untersuchung der Reaktivität von Tetramethylphosphoniumfluorid zusammengefasst und mit Daten der Alkalimetallfluoride und  $(\text{CH}_3)_4\text{NF}$  verglichen. Mit Ausnahme von  $(\text{CH}_3)_3\text{PF}_2$ , führte die Umsetzungen von  $(\text{CH}_3)_4\text{PF}$  mit den Akzeptormolekülen zur Bildung der entsprechenden Anionen. Die beobachteten Umsätze sind vergleichbar mit Tetramethylammoniumfluorid und übertreffen die Werte von CsF. Die Annahme, dass die Reaktivität der Methylfluorophosphorane mit zunehmenden Substitutionsgrad abnimmt, wurde experimentell bestätigt. Für  $(\text{CH}_3)_3\text{PF}_2$  wird selbst mit Tetramethylammoniumfluorid keine Reaktion beobachtet und die Umsetzung von  $(\text{CH}_3)_3\text{PF}_2$  mit  $(\text{CH}_3)_4\text{PF}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  führten zur Bildung des Acetonitrildimers. Demnach ist die Fluoridionenaffinität von  $(\text{CH}_3)_3\text{PF}_2$  noch kleiner als von  $\text{CH}_3\text{CN}$ , so dass ein  $[(\text{CH}_3)_3\text{PF}_3]^-$ -Anion nicht isolierbar ist. Die beobachtete Reaktivität im Grenzbereich der Fluoridionenaffinität belegt eindrucksvoll die Eignung von  $(\text{CH}_3)_4\text{PF}$  als Fluoridionendonator. Zusammenfassend ist festzustellen, dass  $(\text{CH}_3)_4\text{PF}$  eine weitere Quelle für ein „nacktes Fluorid“ anzusehen ist. Aufgrund der Löslichkeit auch in wenig polaren Solventien wie zum Beispiel THF, Diethylether oder Benzol sollte Tetramethylphosphoniumfluorid besonderes für den Einsatz in der organischen Chemie geeignet sein.

**Tabelle 37:** Umsätze von Reaktionen von Methylfluorophosphoranen und  $\text{SO}_2$  mit Alkalimetallfluoriden,  $(\text{CH}_3)_4\text{NF}$  und  $(\text{CH}_3)_4\text{PF}$ .

	Fluorid	Umsatz (% , nach 1h) bei Reaktion mit			
		$\text{SO}_2$	$\text{CH}_3\text{PF}_4$	$(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$	$\text{CH}_3\text{PF}_3\text{H}$
	Gitterenergie <sup>a)</sup>				
NaF	217.5	43 <sup>c)</sup>	81 <sup>d)</sup>	8 <sup>d)</sup>	-
KF	189.7	39	86 <sup>d)e)</sup>	18 <sup>c)</sup>	-
CsF	173.7	88	80 <sup>e)</sup>	87	45 <sup>f)</sup>
$(\text{CH}_3)_4\text{NF}$	159.2	95	93	98	98 <sup>f)</sup>
$(\text{CH}_3)_4\text{PF}$	(147) <sup>b)</sup>	94	97	99	97 <sup>f)</sup>

(a) in kcal/mol; (b) geschätzt; (c) nach 12 h; (d) nach 3 Tagen;  
 (e) Bildung des 1:1 Addukts mit  $\text{CH}_3\text{CN}$ ; (f) nach einem Tag.

## 5 Zusammenfassung

Tetramethylphosphoniumfluorid ist neben dem homologen  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{F}^-$  eine weitere Quelle für ein „nacktes Fluorid“. Es fügt sich damit in die Reihe der bekannten reaktiven Fluoridionenquellen ein, deren Reaktivität mit dem Cäsium-Effekt erklärt wird, der die hohe Reaktivität von  $\text{CsF}$  im Vergleich zu den leichteren Alkalimetallfluoriden auf das ungünstige Anion-Kation-Radienverhältnis zurück führt. In diesem Sinne wurden weitere Beispiele für reaktive Fluoridionenquellen in der Literatur bekannt, die auf voluminösen Kationen wie zum Beispiel  $\text{PIPF}^+\text{F}^-$  basieren. Im Zuge der Untersuchung des Tetramethylphosphoniumfluorids zeigte sich jedoch, dass das Vorliegen von  $\text{H}\cdots\text{F}$ -Kontakten zwischen den Fluoridanionen und den Protonen der organischen Kationen nicht vernachlässigbar sind, da diese dem Cäsium-Effekt entgegenwirken. Die extreme Absenkung wird besonders deutlich im Fall des  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^- \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , das keinerlei Neigung zur Bildung von Fluoroanionen mehr zeigt, wie an Hand von Umsetzungen mit  $\text{SO}_2$  belegt werden konnte. Im Kristallverband des Tetrahydrats konnten nur starke Kontakte zwischen den Wassermolekülen und dem Fluoridanionen beobachtet werden, an denen die Kationen völlig unbeteiligt sind. Das wasserfreie  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$  ist ein farbloser, hygroskopischer Feststoff der in Wasser,  $\text{CH}_3\text{CN}$  und Alkoholen wie Methanol oder Ethanol sehr gut löslich ist. Eine exponierte Stellung nimmt Tetramethylphosphoniumfluorid bezüglich seiner Löslichkeit in wenig polaren organischen Solventien wie Diethylether oder Benzol ein, in denen  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{F}^-$  gänzlich unlöslich ist. Dieses Verhalten unterstreicht besondere Eignung von  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$  als reaktive Fluoridionenquelle in der organischen Synthese. Bemerkenswert sind die in solchen Lösungen beobachteten Signale in den NMR-Spektren, die auf einen kovalenten Aufbau des Tetramethylfluorphosphorans schließen lassen. Die fehlenden Kopplungen mit dem Fluorkern deuten zusätzlich auf einen schnellen molekularen Austauschprozess hin. Eine herausragende Eigenschaft des Tetramethylphosphoniumfluorids ist seine Sublimierbarkeit. Die Bestimmung der Gas-Phasen-Struktur mittels Elektronenbeugung ergab einen molekularen Aufbau des gasförmigen  $(\text{CH}_3)_4\text{PF}$  der durch die schwingungsspektroskopischen Ergebnisse untermauert wurde. Das

Molekül weist in der Gas-Phase erwartungsgemäß eine trigonal-bipyramidale Struktur mit  $C_{3v}$ -Symmetrie auf, in der erstmals eine axiale Methylgruppe in der Reihe der Methylfluorphosphorane beobachtet wird. Die axialen Bindungen P–F und P–C sind bemerkenswert schwach und mit 175.3 pm liegt im  $(CH_3)_4PF$  die größte bekannte P–F-Abstand eines Phosphorans vor.

Tetramethylarsoniumfluorid wurde erstmals dargestellt und Raman-spektroskopisch nachgewiesen.  $(CH_3)_4AsF$  ist ein farbloser, hygroskopischer Feststoff mit ionogen Aufbau, der mit  $SO_2$  und HF unter Bildung der entsprechenden Anionen reagiert. Das beobachtete Verhalten bestätigt die Vermutung, das auch  $(CH_3)_4AsF$  als eine weitere Quelle für ein „nacktes“ Fluorid anzusehen ist. Die vorgeschlagene Synthesestrategie ist allerdings zur Darstellung größerer Mengen nur eingeschränkt geeignet. Für eine verbesserte Synthese wäre die Variation der Silylgruppe ein probates Mittel, welches die bislang problematische Isolation des Trimethylmethylidenarsorans erheblich vereinfachen sollte.

Um die Reaktivität von verschiedenen Fluoridionenquellen qualitativ einordnen zu können, wurden  $^{19}F$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen der Festkörper und Lösungen der Fluoride durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten jedoch, dass die chemische Verschiebung des Fluoridanions als Maß für die „Nacktheit“ des Fluorids und somit für seine Reaktivität nicht herangezogen werden kann. Im Festkörper führt die Überlappung der Anionen durch die Kationen zu einer Entschirmung des Fluorkerns und in Lösung wird eine Solvens induzierte paramagnetische Entschirmung beobachtet. Vor dem Hintergrund der unterschiedlichen Fluoridionenaffinitäten von potentiellen Reaktionspartnern, insbesondere im Grenzbereich zwischen 40 und 20 kcal/mol, kann eine erfolgreiche Synthese entsprechender Fluoroanionen zur Aussage über die Reaktivität einer Fluoridionenquelle herabgezogen werden. Auf dieser Grundlage wurden Unsetzungen von  $(CH_3)_4PF$  mit  $SO_2$ ,  $CH_3CN$ ,  $(CH_3)_2PF_3$  und  $CH_3PF_3H$  durchgeführt, die ausnahmslos zur Bildung der entsprechenden Fluoroanionen bzw. zur Bildung des Acetonitril Dimers führten. Durch Vergleich mit Umsetzungen

von  $(\text{CH}_3)_4\text{NF}$  wurde die hohe Reaktivität des Tetramethylphosphoniumfluorids bewiesen, die auch im Grenzbereich der Fluoridionenaffinität zur Bildung von Fluoranionen führt. Eine genauere Qualifizierung der Reaktivität lässt sich auf Grund der großen Differenzen zwischen den Fluoridionenaffinitäten der Methylfluorphosphorane  $(\text{CH}_3)_n\text{PF}_{5-n}$  ( $n = 1-3$ ) nicht treffen. Für die synthetisierten Methylfluorophosphate wurden quantenmechanische Berechnungen (B3LYP/6-31+G\*; RHF/6-31+G\*) durchgeführt und die erhaltenen Strukturvorhersagen konnten im Fall des *trans*-Dimethyltetrafluorosphats durch eine Einkristallstrukturuntersuchung experimentell bestätigt werden. Für  $[\text{CH}_3\text{PF}_4\text{H}]^-$  und  $[(\text{CH}_3)_2\text{PF}_4]^-$  wurden ausschließlich die *trans*-Isomere beobachtet und die Differenz der berechneten freien Gibbs-Energien ( $\Delta G > 29 \text{ kJ/mol}$ ) der Isomere untermauern den experimentellen Befund. Im Unterschied zu  $(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$  führten Umsetzungen von  $(\text{CH}_3)_3\text{PF}_2$  mit  $(\text{CH}_3)_4\text{PF}$  oder  $(\text{CH}_3)_4\text{NF}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  nicht zum erwarteten Trimethyltrifluorosphat, sondern zur Bildung des Acetonitrildimers. Demnach ist die Fluoridionenaffinität von  $(\text{CH}_3)_3\text{PF}_2$  kleiner als von  $\text{CH}_3\text{CN}$  und isolierbare Salze des Trimethyltrifluorosphats sind nicht zu erwarten. Besonders bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang die Bildung des bis lang unbekanntes 2-Propenyl-trimethyl-iminophosphorans  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$  bei der Umsetzung von  $(\text{CH}_3)_4\text{PF}$  mit Trimethyldifluorosphorans in Gegenwart von geringen Mengen  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Da auch längerkettige Iminophosphorane vom Typ  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CR}_2$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CF}_3, \text{CH}_2\text{CH}_3$  usw.) bislang in der Literatur nicht beschrieben wurden, eröffnet die Umsetzung der entsprechenden Nitrile mit  $(\text{CH}_3)_4\text{PF}$  in Gegenwart von  $(\text{CH}_3)_3\text{PF}_2$  die Möglichkeit zur Synthese dieser neuartigen Verbindungen.

## 6 Experimentelles

### 6.1 Apparaturen und Messmethoden

#### 6.1.1 Vakuumapparaturen und Reaktoren

Kondensierbare, Glas nicht angreifende Verbindungen wurden in Hoch-Vakuumapparaturen und Gefäßen aus Duranglas mit fettfreien Hähnen (*Fa. Young*) gehandhabt. Für Substanzen (HF) die mit Glas reagieren wurden Edelstahlapparaturen mit Stopf-Buchs-Edelstahlventilen (*Fa. Hoke, Fa. Nupro*) eingesetzt. Reaktionen mit HF wurden in KEL-F-Reaktoren mit KEL-F-Ventilen durchgeführt [116]. Die Handhabung von hydrolyse- und sauerstoff-empfindlichen Substanzen erfolgte unter Schutzgas ( $N_2$ ) mittels Standardschlenk-technik.

#### 6.1.2 Schwingungsspektren

Gasförmige Substanzen werden in einer IR-Gaszelle vermessen, die mit plangeschliffenen und polierten Si- oder KBr-Scheiben als Fenstermaterial versehen ist. Die zu untersuchenden Verbindungen werden in die Gaszelle expandiert oder kondensiert. Die Zelle wird zur Aufnahme der Gasphasenspektren des  $(CH_3)_4PF$  über mehrere Stunden im Trockenschrank bei  $120^\circ C$  gelagert. Für die IR-spektroskopische Analyse hygroskopischer Feststoffe wird eine mit Schutzgas spülbare IR-Zelle verwendet. Feststoffe werden auf plangeschliffenen Si-, CsBr-, KBr- oder CsI-Scheiben als Fenstermaterial aufgebracht [117]. Die Aufnahmen von Raman-Spektren erfolgten in abgeschmolzenen Glasröhrchen ( $\varnothing 0,5 - 10$  mm) bei Raumtemperatur bzw. bei den Gas-Raman-Spektren nach Aufheizen der Probe auf ca.  $60^\circ C$ .

### 6.1.3 NMR-Spektren

Die NMR-Spektren der Lösungen werden in abgeschmolzenen Glasampullen ( $\varnothing = 0.8$  mm), die mit einem Außenrohr ( $\varnothing = 10$  mm) mit  $d_6$ -Aceton als Locksubstanz versehen sind, aufgenommen. Als externer Standard wird TMS für  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ , F11 für  $^{19}\text{F}$  sowie 85%ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$  für  $^{31}\text{P}$  verwendet.

### 6.1.4 *Ab initio* Berechnungen

Die *ab initio* Berechnungen wurden für Tetramethylphosphoniumfluorid, Methylfluorphosphorane und -phosphate mit der Restricted Hartree-Fock (RHF) Methode [118] und der Dichte-Funktional-Theorie (DFT/B3LYP) [119] unter Verwendung des Gaussian 94-Programms [120] durchgeführt. Zusätzlich wurden für das  $(\text{CH}_3)_4\text{PF}$  Berechnungen auf MP2-Niveau [121,122] herangezogen. Für Berechnungen aller Anionen und Moleküle wurde der 6-31+G\*-Basissatz verwendet, der zusätzlich zur standarddoppel zeta plus Polarisation (6-61-G\*) einen diffusen Satz von s,p-Funktionen (+) an jedem Schweratom enthält. Im Fall von Tetramethylfluorphosphoran wurden neben dem 6-31+G\*-Basissatz zusätzlich die Basissätze 3-21G\*, 6-31G\*, 6-311G\*\* und 6-311G(2df) eingesetzt. Die Energieminima sind unter Berücksichtigung der Atomkoordinaten und simultaner Freigabe aller Geometrieparameter nach der Gradientenmethode von Pulay bestimmt [123]. Harmonische Schwingungsfrequenzen wurden für Minimum-Energie-Strukturen berechnet und mit einem empirischen Faktor skaliert [124,125].

### 6.1.5 Elektronenbeugung von $(\text{CH}_3)_4\text{PF}$

Die Intensitäten der Elektronenbeugung wurden mit Hilfe eines Eldigraph KDG-2 an der Universität zu Oslo vermessen. Die Messungen erfolgten mit einem Abstand zwischen Elektronenaustritt und der Photoplatte zwischen 25 und 50 cm und einer Beschleunigungsspannung von ca. 60 KV [126] bei einer Temperatur von 70°C. Die Analyse der Photoplaten (Kodak Electron Image Plates 18 x 13 cm)

erfolgte mit Standardmethoden [127]. Für die Strukturbestimmung wurden durchschnittliche Molekülintensitäten im Bereich von  $s = 20-180$  und  $s = 30-350 \text{ nm}^{-1}$  mit  $\Delta s = 2 \text{ nm}^{-1}$  verwendet.

#### 6.1.6 Einkristallröntgenstrukturanalysen

Die Einkristalle werden unter Schutzgas und Kühlung in Glaskapillaren überführt. Die röntgenographische Untersuchung erfolgt mit einem Nonius Kappa CCD-Diffraktometer (1152 x 1242 Pixel). Ergänzende Angaben zur Datensammlung sowie Tabellen die nicht im Text aufgeführt wurden, sind im Folgenden angegeben. Die Atomstreu Faktoren wurden aus Ref. [128] verwendet.

## 6.1.6.1 Tetramethylphosphoniumfluorid

**Tabelle 38:** Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$ .

Formel	$\text{C}_4 \text{H}_{12} \text{P F}$
Raumgruppe	Pbca (Nr. 61)
A [Å]	10.160(1)
B [Å]	10.180(1)
C [Å]	12.058(4)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1247.1(2)
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.173
Formeleinheiten pro Zelle	8
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	110.11
$\mu$ [cm <sup>-1</sup> ]	0.7305
Messtemperatur [°C]	-116(2)
$\lambda$ (MoK $\alpha$ ) [Å]	0.71069
Kristallabmessungen [mm]	0.5 x 0.6 x 0.9
Messbereich $\theta$ [°]	3.30 bis 25.63
Messbereich (hkl)	$-12 \leq h \leq 12, -12 \leq k \leq 12, -14 \leq l \leq 14$
F(000)	480
Gemessene Reflexe	7878
Unabhängige Reflexe	1180 [R(int) = 0.0271]
R <sup>a</sup> [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0250; wR2 = 0.0722
R <sup>a</sup> (alle Daten)	R1 = 0.0295; wR2 = 0.0738
Max./min. Restelektronendichte [e Å <sup>3</sup> ]	0.245 / -0.261
Zahl der freien Parameter	103
GooF	1.098
Gerät	Enraf Nonius Kappa CCD
Programme	SHELXL [49], SHELXTL Plus [48], PARST [50], MISSYM [129], PLATON [130], DENZO [131], SCALEPACK [47]
Strukturlösung	Direkte Methoden [50]
Strukturverfeinerung	P, C, F anisotrop, H isotrop mit F <sup>2</sup>

(a)  $R = \Sigma |F_o| - |F_c| / \Sigma |F_o|$ .

**Tabelle 39:** Fraktionelle Atomkoordinaten und mittlere Temperaturfaktoren  $U_{eq}$  [ $\text{pm}^2 \cdot 10^{-2}$ ] von  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$ .

Atom	x	y	Z	$U_{eq}$ <sup>a)</sup>
P(1)	655(1)	7086(1)	1451(1)	24(1)
F(1)	1601(1)	3904(1)	1873(1)	58(1)
C(1)	2089(1)	6575(1)	735(1)	32(1)
C(2)	-633(1)	5931(1)	1209(1)	37(1)
C(3)	1010(2)	7173(1)	2891(1)	34(1)
C(4)	152(2)	8681(1)	1032(1)	35(1)

(a)  $U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$ .

**Tabelle 40:** Anisotropische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$ . Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form:  $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U11 + \dots + 2 h k a^* b^* U12]$ .

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
P(1)	23(1)	21(1)	27(1)	0(1)	0(1)	0(1)
F(1)	50(1)	39(1)	85(1)	17(1)	28(1)	14(1)
C(1)	26(1)	37(1)	33(1)	-1(1)	3(1)	0(1)
C(2)	26(1)	31(1)	53(1)	-7(1)	3(1)	-5(1)
C(3)	38(1)	35(1)	28(1)	2(1)	0(1)	1(1)
C(4)	41(1)	23(1)	40(1)	1(1)	-4(1)	2(1)

**Tabelle 41:** Koordinaten der Wasserstoffatome ( $\times 10^4$ ) und isotropische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$ .

Atom	x	y	Z	U(eq)
H(11)	2272(14)	5695(15)	1002(12)	43(4)
H(12)	2697(17)	7179(13)	961(13)	45(4)
H(13)	1907(16)	6585(16)	-34(13)	52(4)
H(21)	-884(16)	6028(17)	418(16)	63(5)
H(22)	-225(18)	5037(17)	1370(13)	64(5)
H(23)	-1338(19)	6107(17)	1677(13)	54(4)
H(31)	1188(16)	6278(18)	3153(12)	49(4)
H(32)	1755(16)	7757(14)	2931(13)	42(4)
H(33)	279(18)	7539(19)	3196(14)	53(4)
H(41)	886(18)	9190(16)	1131(13)	54(5)
H(42)	-82(17)	8610(16)	285(16)	59(5)
H(43)	-569(16)	8859(22)	1539(15)	62(6)
H(43)	2028(39)	9118(19)	969(28)	53(8)

## 6.1.6.2 Tetramethylphosphoniumfluoridtetrahydrat

**Tabelle 42:** Angaben zur Röntgenstrukturanalyse von  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^- \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ .

Formel	$\text{C}_4 \text{H}_{20} \text{F} \text{O}_4 \text{P}$
Raumgruppe	I 4 <sub>1</sub> /a (Nr. 88)
a [Å]	11.061(1)
b [Å]	11.061(1)
c [Å]	8.163(1)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	998.7(2)
$\rho_{\text{ber}}$ , [g cm <sup>-3</sup> ]	1.212
Formeleinheiten pro Zelle	4
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	182.17
$\mu$ [cm <sup>-1</sup> ]	2.60
Messtemperatur [°C]	20(2)
$\lambda$ (MoK $\alpha$ ) [Å]	0.71069
Kristallabmessungen [mm]	0.05 x 0.06 x 0.1
Messbereich $\theta$ [°]	3.10° to 30.36°
Messbereich (hkl)	$-15 \leq h \leq 14, -15 \leq k \leq 15, -10 \leq l \leq 0$
F(000) / Zahl der freien Parameter	400 / 43
Gemessene Reflexe	2332
Unabhängige Reflexe	600 [ $R_{\text{int}} = 0.0321$ ]
$R^a$ [ $I > 4\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0257, wR2 = 0.0510$
$R^a$ (alle Daten)	$R1 = 0.0679, wR2 = 0.0551$
Max./min. Restelektronendichte [e Å <sup>3</sup> ]	0.146 / - 0.200
GooF	0.857
Gerät	Enraf Nonius Kappa CCD
Programme	SHELXL [49], SHELXTL Plus [48], PARST [50], MISSYM [129], PLATON [130], DENZO [131], SCALEPACK [47]
Strukturlösung	PATT, Direkte Methoden [50]
Strukturverfeinerung	P, C, F, O anisotrop, H isotrop mit F <sup>2</sup>

$$(a) R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

**Tabelle 43:** Fraktionelle Atomkoordinaten und mittlere Temperaturfaktoren  $U_{eq}$  [ $\text{pm}^2 \cdot 10^{-2}$ ] von  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^- \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ .

Atom	x	y	z	U (eq) <sup>a)</sup>
P(1)	0	2500	1250	32(1)
F(1)	0	2500	-3750	50(1)
O(1)	1455(1)	5679(1)	2946(1)	54(1)
C(1)	878(1)	3472(1)	-8(2)	45(1)

(a)  $U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$ .

**Tabelle 44:** Anisotropische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^- \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ . Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form:  $-2 \pi^2 [h^2 a^*{}^2 U11 + \dots + 2 h k a^* b^* U12]$ .

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
P(1)	33(1)	33(1)	30(1)	0	0	0
F(1)	49(1)	49(1)	53(1)	0	0	0
O(1)	56(1)	56(1)	50(1)	-3(1)	4(1)	7(1)
C(1)	50(1)	44(1)	43(1)	2(1)	3(1)	-7(1)

**Tabelle 45:** Koordinaten der Wasserstoffatome ( $\times 10^4$ ) und isotropische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^- \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ .

Atom	x	y	Z	U(eq)
H(1)	348(12)	3869(11)	-720(16)	57(4)
H(2)	1430(12)	3025(13)	-520(18)	74(5)
H(3)	1258(14)	4027(13)	682(18)	74(4)
H(4)	1052(15)	6218(16)	3191(20)	77(6)
H(5)	1550(15)	5183(15)	3680(20)	85(6)

## 6.1.6.3 2-Propenyltrimethyliminophosphoran

**Tabelle 46:** Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ .

Formel	$\text{C}_6 \text{H}_{14} \text{N P}$
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14)
a [Å]	10.068(2)
b [Å]	15.235(3), $\beta = 111.72(3)^\circ$
c [Å]	11.803(2)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1681.9(6)
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.038
Formeleinheiten pro Zelle	8
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	131.40
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	2.41
Messtemperatur [°C]	20(2)
$\lambda$ (MoK $\alpha$ ) [Å]	0.71073
Kristallabmessungen [mm]	0.05 x 0.06 x 0.08
Messbereich $\theta$ [°]	2.56 – 26.92
Messbereich (hkl)	$-12 \leq h \leq 10, -19 \leq k \leq 18, -14 \leq l \leq 14$
F(000)	578
Gemessene Reflexe	4827
Unabhängige Reflexe	2810 [R(int) = 0.0409]
R <sup>a</sup> [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0376, wR2 = 0.0681
R <sup>a</sup> (alle Daten)	R1 = 0.1232, wR2 = 0.0772
Max./min. Restelektronendichte [e Å <sup>3</sup> ]	0.11 / – 0.17
Zahl der freien Parameter	257
Goof	0.727
Gerät	Enraf Nonius Kappa CCD
Programme	SHELXL [49], SHELXTL Plus [48], PARST [50], MISSYM [129], PLATON [130], DENZO [131], SCALEPACK [47]
Strukturlösung	PATT, Direkte Methoden [50]
Strukturverfeinerung	P, N, C anisotrop, H isotrop mit F2

$$(a) R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

**Tabelle 47:** Fraktionelle Atomkoordinaten und mittlere Temperaturfaktoren  $U_{eq}$  [ $\text{pm}^2 \cdot 10^{-2}$ ] von  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ .

Atom	x	y	Z	U (eq) <sup>a)</sup>
P(1)	326(1)	5275(1)	2104(1)	68(1)
N(1)	-82(2)	6125(1)	1275(2)	67(1)
C(11)	2065(6)	4840(3)	2354(6)	104(1)
C(12)	-917(6)	4449(3)	1323(4)	96(1)
C(13)	189(7)	5358(3)	1323(4)	88(1)
C(14)	633(4)	6918(2)	1565(3)	69(1)
C(15)	-77(4)	7571(2)	555(5)	105(1)
C(16)	1676(4)	7137(2)	2590(4)	93(1)
P(2)	5875(1)	6430(1)	1287(1)	69(1)
N(2)	6152(2)	5532(1)	2005(2)	70(1)
C(21)	4130(5)	6891(3)	939(6)	110(1)
C(22)	7092(5)	6891(3)	1989(4)	89(1)
C(23)	6102(5)	6233(2)	-110(4)	89(1)
C(24)	6083(2)	5401(1)	3127(2)	70(1)
C(25)	6239(6)	4454(2)	3503(4)	98(1)
C(26)	5916(4)	5985(2)	3896(4)	108(1)

(a)  $U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$ .

**Tabelle 48:** Anisotropische Auslenkungsparameter ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) für  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ . Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form:  $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U11 + \dots + 2 h k a^* b^* U12]$ .

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
P(1)	92(1)	54(1)	66(1)	3(1)	39(1)	2(1)
N(1)	83(1)	50(1)	69(1)	7(1)	30(1)	-4(1)
C(11)	117(3)	78(2)	134(4)	26(3)	66(3)	26(2)
C(12)	146(4)	60(2)	85(3)	-1(2)	47(2)	-25(2)
C(13)	118(4)	88(2)	69(2)	9(2)	48(2)	-3(2)
C(14)	83(2)	58(2)	80(2)	5(1)	45(1)	8(1)
C(15)	145(5)	68(2)	116(3)	20(2)	62(3)	3(2)
C(16)	101(3)	70(2)	107(3)	2(2)	39(2)	2(2)
P(2)	81(1)	56(1)	71(1)	-5(1)	29(1)	-5(1)
N(2)	97(1)	53(1)	66(1)	1(1)	36(1)	-4(1)
C(21)	87(3)	99(3)	134(4)	24(3)	28(3)	8(2)
C(22)	107(3)	69(2)	93(3)	-11(2)	39(2)	-21(2)
C(23)	126(4)	67(2)	72(2)	6(2)	36(2)	-9(2)
C(24)	71(2)	70(2)	66(2)	2(1)	22(1)	-9(1)
C(25)	114(4)	83(2)	87(3)	22(2)	28(3)	-7(2)
C(26)	164(3)	92(3)	84(3)	1(2)	64(2)	-4(2)

**Tabelle 49:** Koordinaten der Wasserstoffatome ( $\times 10^4$ ) und isotropische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ .

Atom	x	y	z	U(eq)
H(11a)	2078(40)	4667(23)	1584(34)	166(20)
H(11b)	2200(32)	4410(19)	2856(26)	119(14)
H(11c)	2752(38)	5191(21)	2651(34)	141(20)
H(12a)	-703(27)	3976(17)	1734(24)	93(11)
H(12b)	-897(32)	4364(19)	497(30)	127(11)
H(12c)	-1900(35)	4629(20)	1139(31)	143(18)
H(13a)	394(30)	4839(18)	3974(27)	118(13)
H(13b)	-668(35)	5442(21)	3479(31)	127(19)
H(13c)	862(34)	5730(20)	4081(28)	129(15)
H(15a)	507(36)	8049(23)	750(31)	135(16)
H(15b)	265(35)	7386(19)	-109(29)	125(15)
H(15c)	-908(47)	7618(27)	266(39)	205(28)
H(16a)	2139(23)	6813(13)	3238(20)	56(9)
H(16b)	2065(30)	7713(18)	2680(25)	114(12)
H(21a)	2139(23)	7323(19)	418(26)	108(13)
H(21b)	3881(50)	6925(29)	1707(41)	235(26)
H(21c)	3464(37)	6539(22)	471(31)	136(17)
H(22a)	6943(28)	7749(17)	1452(24)	94(12)
H(22b)	6965(33)	7497(18)	2748(28)	129(13)
H(22c)	7996(40)	7125(21)	2159(32)	154(20)
H(23a)	7150(32)	6099(17)	33(25)	112(13)
H(23b)	5812(26)	6685(17)	-603(23)	91(11)
H(23c)	5468(29)	5843(17)	-536(25)	99(12)
H(25a)	6325(30)	4363(18)	4338(28)	118(12)
H(25b)	7131(37)	4185(21)	3551(32)	155(19)
H(25c)	5533(30)	4175(18)	3016(26)	94(13)
H(26a)	5880(28)	5846(16)	4625(25)	91(11)
H(26b)	5694(25)	6546(14)	3673(22)	73(9)

## 6.1.6.4 Tetramethylarsoniumdihydrogentrifluorid

**Tabelle 50:** Angaben zur Einkristallstrukturanalyse von  $(\text{CH}_3)_4\text{As}^+[\text{H}_2\text{F}_3]^-$ .

Formel	$\text{C}_4 \text{H}_{14} \text{As F}_3$
Raumgruppe	Pnma (Nr. 62)
a [Å]	13.713(1)
b [Å]	9.805(1)
c [Å]	6.047(1)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	813.1(2)
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.582(3)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	194.07
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	4.147
Messtemperatur [°C]	20(2)
$\lambda$ (MoK $\alpha$ ) [Å]	0.71069
Kristallabmessungen [mm]	0,1 x 0,08 x 0,05
Messbereich $\theta$ [°]	2.97 – 26.48
Messbereich (hkl)	$-19 \leq h \leq 19$ ; $-13 \leq k \leq 13$ ; $-8 \leq l \leq 8$
F(000)	392
Gemessene Reflexe	1572
Unabhängige Reflexe	873 [R(int) = 0.0117]
$R^a$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0232$ , $wR2 = 0.0613$
$R^a$ (alle Daten)	$R1 = 0.0366$ , $wR2 = 0.1400$
Max./min. Restelektronendichte [e Å <sup>3</sup> ]	0.78 / -0.61
Zahl der freien Parameter	52
Golf	1.099
Gerät	Enraf Nonius Kappa CCD
Programme	SHELXL [49], SHELXTL Plus [48], PARST [50], MISSYM [129], PLATON [130], DENZO [131], SCALEPACK [47]
Strukturlösung	PATT, Direkte Methoden [50]
Strukturverfeinerung	As, C, F anisotrop, H isotrop

(a)  $R = \Sigma |F_o| - |F_c| / \Sigma |F_o|$ .

**Tabelle 51:** Fraktionelle Atomkoordinaten und mittlere Temperaturfaktoren  $U_{eq}$  [ $\text{pm}^2 \cdot 10^{-2}$ ] von  $(\text{CH}_3)_4\text{As}^+[\text{H}_2\text{F}_3]^-$ .

Atom	x	y	z	U (eq) <sup>a)</sup>
As(1)	1200(1)	2500	544(1)	23(1)
F(1)	3783(1)	399(2)	8735(4)	59(1)
F(2)	3604(3)	2500	7159(5)	94(1)
C(1)	1214(2)	4071(3)	-1313(5)	36(1)
C(2)	61(2)	2500	2348(7)	33(1)
C(3)	2325(2)	2500	2377(6)	24(1)

(a)  $U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$ .

**Tabelle 52:** Anisotropische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $(\text{CH}_3)_4\text{As}^+[\text{H}_2\text{F}_3]^-$ . Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form:  $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U11 + \dots + 2 h k a^* b^* U12]$ .

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
As(1)	21(1)	25(1)	25(1)	0	-1(1)	0
F(1)	75(1)	43(1)	58(1)	-4(1)	-2(1)	3(1)
F(2)	182(4)	52(2)	47(2)	0	-1(3)	0
C(1)	39(1)	35(1)	35(1)	10(1)	-1(1)	-1(1)
C(2)	30(2)	31(2)	37(2)	0	6(2)	0
C(3)	29(2)	40(2)	32(2)	0	-7(1)	0

**Tabelle 53:** Koordinaten der Wasserstoffatome ( $\times 10^4$ ) und isotropische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $(\text{CH}_3)_4\text{As}^+[\text{H}_2\text{F}_3]^-$ .

Atom	x	y	z	U(eq)
H(1)	3811	1217	8230	88(17)
H(11)	1200	4858	-215	59(11)
H(12)	709	4139	-2327	50(9)
H(13)	1810	4103	-2299	48(9)
H(21)	110	1656	3120	53(9)
H(22)	-390	2500	1277	40(12)
H(31)	281	2500	1418	60(15)
H(32)	231	1776	3348	50(9)

## 6.1.6.5 Tetramethylammonium trans-Dimethyltetrafluorophosphat

**Tabelle 54:** Angaben zur Einkristallstrukturanalyse von  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+[(\text{CH}_3)_2\text{PF}_4]^-$ .

Formel	$\text{C}_6 \text{H}_{18} \text{F}_4 \text{N P}$
Raumgruppe	Pnma (Nr. 61)
a [Å]	13.035(3)
b [Å]	7.998(2)
c [Å]	10.238(2)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1067.4(4)
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.3142(5)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	211.18
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	2.68
Messtemperatur [°C]	-116(2)
$\lambda$ (MoK $\alpha$ ) [Å]	0.71069
Kristallabmessungen [mm]	0.05 x 0.06 x 0.1
Messbereich $\theta$ [°]	2.53 - 26.00
Messbereich (hkl)	$-17 \leq h \leq 17$ ; $-10 \leq k \leq 10$ ; $-14 \leq l \leq 13$
F(000)	448
Gemessene Reflexe	1986
Unabhängige Reflexe	1126 [R(int) = 0.0323]
$R^a$ [ $I > 4\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0325$ , $wR2 = 0.0821$
$R^a$ (alle Daten)	$R1 = 0.0784$ , $wR2 = 0.2132$
Max./min. Restelektronendichte [e Å <sup>3</sup> ]	0.331 / -0.195
Zahl der freien Parameter	107
Golf	0.945
Gerät	Nonius Kappa CCD
Programme	SHELXL [49], SHELXTL Plus [48], PARST [50], MISSYM [129], PLATON [130], DENZO [131], SCALEPACK [47]
Strukturlösung	PATT, Direkte Methoden [50]
Strukturverfeinerung	P, N, C, F anisotrop, H isotrop mit F <sup>2</sup>

(a)  $R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$ .

**Tabelle 55:** Fraktionelle Atomkoordinaten und mittlere Temperaturfaktoren  $U_{eq}$  [ $\text{pm}^2 \cdot 10^{-2}$ ] von  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+ [(\text{CH}_3)_2\text{PF}_4]^-$ .

Atom	x	y	z	U (eq) <sup>a)</sup>
P(1)	2145(1)	2500	2362(1)	30(1)
F(1)	2139(1)	414(1)	2358(1)	46(1)
F(2)	1075(1)	2500	1445(1)	49(1)
F(3)	3203(1)	2500	3267(1)	43(1)
C(1)	1356(3)	2500	3847(3)	46(1)
C(2)	2922(2)	2500	869(3)	48(1)
N(1)	-6(1)	-2500	1897(2)	28(1)
C(3)	792(2)	-2500	842(3)	37(1)
C(4)	511(2)	-2500	3202(2)	37(1)
C(5)	-657(2)	-973(3)	1770(2)	44(1)

(a)  $U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$ .

**Tabelle 56:** Anisotropische Auslenkungsparameter ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) für  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+ [(\text{CH}_3)_2\text{PF}_4]^-$ . Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form:  $-2 \pi^2 [h^2 a^* U11 + \dots + 2 h k a^* b^* U12]$ .

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
P(1)	25(1)	33(1)	31(1)	0	-4(1)	0
F(1)	41(1)	34(1)	63(1)	-7(1)	6(1)	-5(1)
F(2)	27(1)	81(1)	40(1)	0	-10(1)	0
F(3)	33(1)	51(1)	43(1)	0	-15(1)	0
N(1)	27(1)	30(1)	27(1)	0	0(1)	0
C(1)	50(2)	49(2)	40(2)	0	11(1)	0
C(2)	34(2)	67(2)	43(2)	0	7(1)	0
C(3)	36(1)	48(2)	26(1)	0	1(1)	0
C(4)	42(2)	43(2)	25(2)	0	2(1)	0
C(5)	45(1)	43(1)	43(1)	-2(1)	-5(1)	10(1)

**Tabelle 57:** Koordinaten der Wasserstoffatome ( $\times 10^4$ ) und isotropische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+[(\text{CH}_3)_2\text{PF}_4]^-$ .

Atom	x	y	z	U(eq)
H(11)	1468(16)	1620(25)	4326(20)	75(8)
H(12)	661(32)	2500	3726(44)	123(16)
H(21)	2802(17)	1581(25)	401(21)	88(9)
H(22)	3598(28)	2500	968(33)	88(12)
H(31)	1196(13)	-1502(20)	980(17)	43(5)
H(32)	447(15)	-2500	53(24)	20(6)
H(41)	886(13)	-1503(20)	3249(15)	39(5)
H(42)	-18(19)	-2500	3848(25)	39(7)
H(51)	-1147(14)	-1011(23)	2452(18)	47(5)
H(52)	-221(14)	-26(26)	1865(17)	43(5)
H(53)	-927(13)	-1016(20)	946(19)	40(5)

## 6.2 Darstellung und Reinigung der Ausgangsverbindungen

In Tabelle 58 sind die Darstellungs- und Reinigungsverfahren für die benutzten Edukte aufgelistet. Die Reinigung und Trocknung organischer Lösungsmittel erfolgte nach Standardmethoden [132].

**Tabelle 58:** Darstellung und Reinigung der Ausgangsverbindungen.

HF	(Bayer AG) Trocknung mit F <sub>2</sub>	[133]
F <sub>2</sub>	(Solvay)	
NaNH <sub>2</sub>	(Fluka)	
CH <sub>3</sub> I	(Merck)	
CH <sub>3</sub> Br	(BASF)	
SbF <sub>3</sub>	(ABCR)	
(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NF · 4H <sub>2</sub> O	(Aldrich) Entwässerung durch Trocknung im Vakuum	[1]
NaF	(Merck) Trocknung bei 80°C	
KF	(Merck) Trocknung bei 120°C	
CsF	(ABCR) Trocknung im Hochvakuum für 4 Tage	
CH <sub>3</sub> PCl <sub>2</sub>	(ABCR)	
(PhO) <sub>3</sub> P	(Fluka)	
AsCl <sub>3</sub>	Nebenprodukt der PF <sub>5</sub> -Synthese	
(C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> )Li	(Merck) 1.5 molare Lösung in n-Pentan	
ClCH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(Fluka)	
((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PS) <sub>2</sub>	Aus PSCl <sub>3</sub> und CH <sub>3</sub> MgI	[134,135]
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> PS	Aus CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> P und S	[136]
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	zweifach kondensiert, über Na/K-Legierung gelagert	
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	(Merck) Trocknung über Natrium	
(C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> O	(Fluka) Trocknung über Natrium	
SO <sub>2</sub>	(Hoechst) Trocknung über CaH <sub>2</sub>	
THF	(Merck) Trocknung über Natrium	
CH <sub>3</sub> OH	Trocknung über Natrium	
CH <sub>3</sub> CN	(Fluka) < 10 ppm H <sub>2</sub> O Lagerung über Molsieb	
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	(Fluka) abs.	
S <sub>8</sub>	(Merck)	
Mg	(Fluka) nach Grinard	

## 6.3 *Arbeitsvorschriften*

### 6.3.1 Darstellung von $(\text{CH}_3)_3\text{P}$

Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an die Darstellung von Schmidbaur [137] aus  $\text{CH}_3\text{MgI}$  und Triphenylphosphit  $((\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$  in Diethylether. Das Produkt-Ether-Gemisch wird von der Reaktionsmischung über eine Vigreux-Kolonnen bis zu einer Bad-Temperatur von  $160\text{ }^\circ\text{C}$  abdestilliert und ohne Aufarbeitung in der nächsten Stufe eingesetzt.

### 6.3.2 Darstellung von $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{Br}^-$

Die Darstellung erfolge nach der in Ref. [138,139] beschriebenen Methode. In einem 250 ml Glaskolben mit fettfreiem Hahn werden 130 ml abs. Diethylether vorgelegt und 7.61 g (0.1 mol)  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$  sowie 10.4 g (0.11 mol)  $\text{CH}_3\text{Br}$  bei  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  kondensiert. Das gefrorene Gemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und für einen Tag gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel und das überschüssige Methylbromid im dynamischen Vakuum entfernt. Es bleibt reines, mikrokristallines Tetramethylphosphoniumbromid zurück.. Die Ausbeute beträgt 98% der Theorie.

### 6.3.3 Darstellung von $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$

Die Darstellung erfolgte nach Klein [140] aus  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{Br}^-$  und Natriumamid in THF mit einer Modifikation der Aufarbeitung. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird noch eine halbe Stunde lang gerührt und dann das Lösungsmittel von dem Produktgemisch über eine kurze Glasskolonne abdestilliert. Der Rückstand wird vorsichtig über eine auf  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlte Kühlfalle, in der das reine Produkt kondensiert, im dynamischen Vakuum abdestilliert. Die Ausbeute beträgt 90 % der Theorie. Die farblose Flüssigkeit (Smp.  $11\text{ }^\circ\text{C}$ , Sdp.  $122\text{ }^\circ\text{C}$ ) ist extrem feuchtigkeits- und luftempfindlich.

### 6.3.4 Darstellung von $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$

Getrocknetes  $\text{KHF}_2$  (10.1 g; 0.13 mol) und 50 ml abs. THF werden in einem 100 ml Glaskolben mit fettfreiem Hahn vorgelegt und 9.0 g (0.1 mol)  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$  bei  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  kondensiert. Das Gemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und einen Tag gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im dynamischen Vakuum bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  wird das Produkt bei  $+35\text{ }^\circ\text{C}$  auf einen auf Kühlfinger ( $-196\text{ }^\circ\text{C}$ ) mit einer Ausbeute von 8 g (73%) sublimiert. Das entstandene  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$  ist extrem hygroscopisch und kann in einer abgeschlossenen Glasampulle bis  $120\text{ }^\circ\text{C}$  unzersetzt erhitzt werden.

### 6.3.5 Darstellung von $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{SO}_2\text{F}^-$

In ein trockenes Glasgefäß mit fettfreiem Hahn werden 0.50 g (4 mmol)  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$  vorgelegt und 1.5 g  $\text{SO}_2$  bei  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  kondensiert. Das Gemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und nach einer Stunde das überschüssige  $\text{SO}_2$  im dynamischen Vakuum entfernt. Es verbleibt ein farbloser Rückstand, der mit einer Ausbeute von 99% (der Theorie) gebildet wird.

### 6.3.6 Darstellung von *trans*-3-Amino-2-butennitril · $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$

In einer gut getrockneten 8 mm Glasampulle werden 0.05 g (0.4 mmol)  $(\text{CH}_3)_4\text{PF}$  vorgelegt und 1.5 g wasserfreies Acetonitril bei  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  kondensiert. Nach dem Auftauen verbleibt die Reaktionsmischung für 10 Tage bei Raumtemperatur und wird zur Aufnahme der NMR-Spektren verwendet. Anschließend wird das überschüssige Acetonitril entfernt und der Rückstand IR-spektroskopisch vermessen.

### 6.3.7 Darstellung von 2-Propenyl-trimethyliminophosphan

In einer gut getrockneten 8 mm Glasampulle werden 0.05 g (0.4 mmol)  $(\text{CH}_3)_4\text{PF}$  vorgelegt und 0.2 g wasserfreies Acetonitril sowie 1.2 g Trimethyldifluorphosphan bei  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  kondensiert. Nach dem Auftauen verbleibt die Reaktionsmischung für 20 Tage bei Raumtemperatur. Aus der Lösung bilden sich im Laufe der Zeit farblose, würfelförmige Kristalle. Nach Entfernung des Lösungsmittels und des  $(\text{CH}_3)_3\text{PF}_2$  bleibt ein farbloser Feststoff zurück, der aus  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+[\text{HF}_2]^-$ ,  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{PNC}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$  besteht. Eine Abtrennung des Iminophosphorans aus dem Produktgemisch wurde nicht durchgeführt.

### 6.3.8 Darstellung von $(\text{CH}_3)_3\text{As}$

In einen 2 l Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Ar-T-Stück, Tropftrichter und Innenthermometer werden 48.6 g Mg und ca. 100 ml Dibutylether vorgelegt. Zu dem Gemisch wird langsam eine Mischung von 283.8 g  $\text{CH}_3\text{I}$  in 1.2 l Dibutylether unter Rühren so zugetropft, dass die Innentemperatur während der Reaktion zwischen  $35\text{ }^\circ\text{C}$  und  $50\text{ }^\circ\text{C}$  liegt (Eiskühlung!). Nach beendeter Zugabe wird eine halbe Stunde ohne Kühlung zur Vervollständigung der Reaktion gerührt. Dann wird unter Eiskühlung eine Mischung aus  $\text{AsCl}_3$  in 200 ml Dibutylether so zugetropft, dass die Innentemperatur  $50\text{ }^\circ\text{C}$  nicht überschreitet. Nach beendeter Zugabe wird 1 Stunde gerührt und der Rückflusskühler durch einen Liebigkühler mit einer Vigreux-Kolonnen ersetzt und das Produkt abdestilliert. Das Rohprodukt wird im Vakuum umkondensiert. Man erhält 56.9 g reines  $(\text{CH}_3)_3\text{As}$  (79% d. Th.).

### 6.3.9 Darstellung von $(\text{CH}_3)_4\text{As}^+\text{Br}^-$

Die Darstellung erfolgte nach der in Ref. [141,142] beschriebenen Methode. In einem 250 ml Glaskolben mit fettfreiem Hahn werden 130 ml abs. Diethylether vorgelegt und 6 g (50 mmol)  $(\text{CH}_3)_3\text{As}$  sowie 5.4 g (60 mmol)  $\text{CH}_3\text{Br}$  bei  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  kondensiert. Das Gemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und einen Tag gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel und das überschüssige Methylbromid im dynamischen Vakuum entfernt. Es verbleibt ein farbloser Feststoff, der aus reinem Tetramethylarsoniumbromid besteht (Ausbeute 99 % d. Th.).

### 6.3.10 Darstellung von $[(\text{CH}_3)_3\text{As}-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+\text{Cl}^-$

In einem 250 ml Glaskolben mit fettfreiem Hahn werden 25 g (0.2 mol)  $\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  und 21.6 g (0.18 mol)  $(\text{CH}_3)_3\text{As}$  bei  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  kondensiert. Das Gemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und drei Tage gerührt. Anschließend werden flüchtige Bestandteile im dynamischen Vakuum entfernt. Man erhält 26.9 g reines  $[(\text{CH}_3)_3\text{As}-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+\text{Cl}^-$  (Ausbeute 63% d. Th.).

### 6.3.11 Darstellung von $(\text{CH}_3)_3\text{As}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$

Ein 100 ml Glaskolben mit fettfreiem Hahn und Argon-T-Stück wird mit trockenem Stickstoff gespült und dann 19.9 g (82 mmol)  $[(\text{CH}_3)_3\text{As}-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+\text{Cl}^-$  in ca. 50 ml abs. Diethylether suspendiert. Unter Rühren werden 60 ml 1.5 molare Butyllithium-Lösung (n-Pentan) langsam zu getropft. Nach der Zugabe der Butyllithium-Lösung wird eine weitere Stunde gerührt. Anschließend werden Ether und n-Pentan bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  im dynamischen Vakuum entfernt. Das Ylid wird bei ca.  $50\text{ }^\circ\text{C}$  vom  $\text{LiCl}$  kondensiert. Das rohe  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$  wird nochmals kondensiert und man erhält 11.1 g reines Produkt (Ausbeute 64% d. Th.).

### 6.3.12 Darstellung von $(\text{CH}_3)_3\text{As}=\text{CH}_2$

In einen 100 ml Glaskolben mit fettfreiem Hahn werden 9.9 g (48 mmol)  $(\text{CH}_3)_3\text{As}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$ , 50 ml abs. Diethylether und 1.54 g (48 mmol) abs. Methanol bei  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  kondensiert. Danach wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt und für 5 Stunden gerührt. Der Ether wird im dynamischen Vakuum bei ca.  $0\text{ }^\circ\text{C}$  entfernt. Der Rückstand wird auf  $20\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt und das  $\text{H}_3\text{COSi}(\text{CH}_3)_3$  im dynamischen Vakuum entfernt. Das verbleibende Rohprodukt wird bei  $50\text{ }^\circ\text{C}$  kondensiert und man erhält 0.64 g des reinen Trimethylmethylidenarsorans (Ausbeute 10 % d. Th.).

### 6.3.13 Darstellung von $(\text{CH}_3)_4\text{As}^+\text{F}^-$

In einem 50 ml Glaskolben mit fettfreiem Hahn wird 0.45 g (5.82 mmol) trockenes  $\text{KHF}_2$  vorgelegt. Nach Abkühlen auf  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  wird 0.78 g (5.82 mmol) Trimethylmethylidenarsoran und ca. 20 ml abs. Diethylether kondensiert. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt und eine Stunde gerührt. Nach Entfernen des Ethers bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  wird das Produkt bei  $+50\text{ }^\circ\text{C}$  auf einen Kühlfinger ( $-196\text{ }^\circ\text{C}$ ) sublimiert. Man erhält 0.18 g des Fluorids (Ausbeute 12 % d. Th.)

### 6.3.14 Darstellung von $(\text{CH}_3)_4\text{As}^+[\text{H}_2\text{F}_3]^-$

In einem 100 ml Kel-F-Reaktor werden bei  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  4.1 g (20 mmol)  $(\text{CH}_3)_3\text{As}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$ , 30 ml abs. Diethylether und 0.74 g (40 mmol) HF kondensiert. Das Gemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und unter gelegentlichem Schütteln 2 Stunden lang zur Reaktion gebracht. Beim langsamen Entfernen der flüchtigen Bestandteile fällt das kristalline Produkt aus und man erhält 1.8 g  $(\text{CH}_3)_4\text{As}^+[\text{H}_2\text{F}_3]^-$  (Ausbeute 95% d. Th.)

### 6.3.15 Darstellung von $\text{CH}_3\text{PF}_4$

Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an die von Schmutzler beschriebene Methode [144]. In einem trockenem Edelstahlreaktor ( $V = 250 \text{ ml}$ ) werden  $128.7 \text{ g}$  ( $0.72 \text{ mol}$ )  $\text{SbF}_3$  vorgelegt und  $35.1 \text{ g}$  ( $0.3 \text{ mol}$ ) Methylchlorphosphan bei  $-196^\circ\text{C}$  kondensiert. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur setzt die Reaktion ein, wobei der Druck auf  $10 \text{ bar}$  ansteigt. Anschließend wird  $1 \text{ Stunde}$  auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach beendeter Reaktion lässt man den Reaktor auf Raumtemperatur abkühlen und  $1 \text{ Tag}$  stehen. Das Produkt wird bis zu einem Restdruck von  $200 \text{ mbar}$  in ein Vorratsgefäß kondensiert. Man erhält  $22 \text{ g}$  des Phosphorans (Ausbeute  $60\%$  d. Th.).

### 6.3.16 Darstellung von $\text{Cs}^+[\text{CH}_3\text{PF}_5]^-$

In ein trockenes Glasgefäß mit fettfreiem Hahn werden  $1.50 \text{ g}$  ( $9.8 \text{ mmol}$ ) wasserfreies Cäsiumfluorid vorgelegt und  $1.16 \text{ g}$  ( $10 \text{ mmol}$ )  $\text{CH}_3\text{PF}_4$  bei  $-196^\circ\text{C}$  kondensiert. Nach dem Auftauen verbleibt die Reaktionsmischung ca.  $7 \text{ Tage}$  bei Raumtemperatur und wird mehrmals am Tage durch Schütteln durchmischt. Dann wird überschüssiges  $\text{CH}_3\text{PF}_4$  im Vakuum entfernt. Es verbleibt ein farbloser Rückstand. Aus der Gewichtszunahme von  $35 \text{ mg}$  ergibt sich ein Umsatz von  $30\%$  an  $\text{Cs}^+[\text{CH}_3\text{PF}_5]^-$ .

### 6.3.17 Darstellung von $\text{M}^+[\text{CH}_3\text{PF}_5]^-$ ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, (\text{CH}_3)_4\text{N}$ )

In ein trockenes Glasgefäß mit fettfreiem Hahn werden  $10 \text{ mmol}$  wasserfreies Fluorid vorgelegt und  $1.54 \text{ g}$  ( $13.2 \text{ mmol}$ )  $\text{CH}_3\text{PF}_4$  sowie ca.  $1 \text{ g}$  abs. Acetonitril als Lösungsmittel bei  $-196^\circ\text{C}$  kondensiert. Nach dem Auftauen wird die Reaktionsmischung ca.  $1 \text{ Stunde}$  bei Raumtemperatur ( $(\text{CH}_3)_4\text{NF}$ ,  $\text{CsF}$ ) bzw.  $3 \text{ Tage}$  ( $\text{NaF}$ ,  $\text{KF}$ ) gerührt. Nach Entfernen des Acetonitrils und überschüssigem  $\text{CH}_3\text{PF}_4$  im Vakuum verbleibt ein farbloser Rückstand. Die Salze wurden mit Ausbeuten von  $81\%$   $\text{Na}^+[\text{CH}_3\text{PF}_5]^-$ ,  $86\%$   $\text{K}^+[\text{CH}_3\text{PF}_5]^- \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ,  $80\%$   $\text{Cs}^+[\text{CH}_3\text{PF}_5]^- \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  und  $93\%$   $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+[\text{CH}_3\text{PF}_5]^-$  erhalten.

Zur Überprüfung der Zusammensetzung von  $\text{Cs}^+[\text{CH}_3\text{PF}_5]^- \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  wird 1 g des Acetonitril-freien Gemisches aus CsF und  $\text{Cs}^+[\text{CH}_3\text{PF}_5]^-$  (1 g enthält 1.11 mmol  $\text{Cs}^+[\text{CH}_3\text{PF}_5]^-$ ) in einem trockenem Glasgefäß mit fettfreiem Hahn mit 1 g wasserfreiem Acetonitril versetzt. Nach einem Tag Rühren bei Raumtemperatur wird das überschüssige  $\text{CH}_3\text{CN}$  im dynamischen Vakuum über Nacht entfernt. Aus der Gewichtszunahme von 43 mg ergibt sich eine Aufnahme von 1.05 mmol Acetonitril und eine stöchiometrische Zusammensetzung von  $\text{Cs}^+[\text{CH}_3\text{PF}_5]^- \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ .

### 6.3.18 Darstellung von $\text{CH}_3\text{PF}_3\text{H}$

Methyldichlorphosphan [4.85 g (41.5 mmol)] wird in einen mit Fluor gut getrockneten Edelstahlreaktor vorgelegt. Dann wird 3.1 g (166 mmol) Fluorwasserstoff bei  $-196^\circ\text{C}$  kondensiert. Das Gemisch wird aufgetaut und einen Tag bei RT stengelassen. Das Edelstahlgefäß wird auf  $-110^\circ\text{C}$  gekühlt und der entstandene Chlorwasserstoff über eine Kühlfalle abgepumpt, bis der Druck unter 1 mbar sinkt. Zur Abtrennung des überschüssigen Fluorwasserstoffs wird 1 g Kaliumfluorid in einem Kel-F-Reaktor vorgelegt und das Rohprodukt kondensiert. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur und einer Reaktionszeit von einem Tag wird zur Überprüfung der Reinheit ein IR-Spektrum aufgenommen. Abschließend wird das Produkt in einen 100 ml Edelstahlzylinder kondensiert und bei Raumtemperatur gelagert. Die Ausbeute beträgt 4.21 g (40.5 mmol) Methyltrifluorphosphoran (97 % d. Th.).

### 6.3.19 Darstellung von $\text{M}^+[\text{CH}_3\text{PF}_4\text{H}]^-$ (M = Cs, $(\text{CH}_3)_4\text{N}$ , $(\text{CH}_3)_4\text{P}$ )

In ein trockenes Glasgefäß mit fettfreiem Hahn werden 10 mmol wasserfreies Fluorid vorgelegt und 1.3 g (12 mmol)  $\text{CH}_3\text{PF}_3\text{H}$  sowie ca. 1 g abs. Acetonitril als Lösungsmittel bei  $-196^\circ\text{C}$  kondensiert. Nach Erwärmen auf  $-30^\circ\text{C}$  für ca. 10 min. verbleibt die Reaktionsmischung ca. 1 Tag bei Raumtemperatur. Nach Entfernen des Acetonitrils und überschüssigem  $\text{CH}_3\text{PF}_3\text{H}$  im Vakuum verbleibt ein farbloser

Rückstand. Bei den Umsetzungen werden Ausbeuten von 45 %  $\text{Cs}^+[\text{CH}_3\text{PF}_4\text{H}]^-$ , 98 %  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+[\text{CH}_3\text{PF}_4\text{H}]^-$  und 97 %  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+[\text{CH}_3\text{PF}_5]^-$  erhalten.

### 6.3.20 Darstellung von $(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$

Die Darstellung von Dimethyltrifluorphosphoran erfolgte nach der von Schmutzler 1964 beschriebenen Methode [145]. Ein Gemisch aus 18.6 g (0.1 mol)  $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{P}(\text{S})(\text{CH}_3)_2$  und 46.5 g (0.26 mol)  $\text{SbF}_3$  wird innig vermennt und in einen 100 ml Zweihalskolben mit Innenthermometer (das in die Mischung hineinragt) vorgelegt. Der Kolben wird an einen Liebigkühler angeschlossen und mit Schutzgas gespült. Die Mischung wird langsam erhitzt. Bei einer Temperatur von 80 - 100 °C beginnt das Produkt zu destillieren. Die Temperatur der Mischung wird allmählich bis auf 250 °C erhitzt bis kein Produkt (Kp.: 61-62 °C) mehr destilliert. Das Rohprodukt wird fraktionierend mit NaF destilliert. Es werden 17.5 g (74 % d. Th.) reines Phosphoran erhalten.

### 6.3.21 Darstellung von $\text{M}^+[(\text{CH}_3)_2\text{PF}_4]^-$ (M = Na, K, Cs, $(\text{CH}_3)_4\text{N}$ , $(\text{CH}_3)_4\text{P}$ )

In ein trockenes Glasgefäß mit fettfreiem Hahn werden 10 mmol wasserfreies Fluorid vorgelegt und 1.81 g (15 mmol)  $(\text{CH}_3)_2\text{PF}_4$  sowie ca. 3 g abs. Acetonitril als Lösungsmittel bei -196°C kondensiert. Nach Erwärmen auf -30°C für ca. 10 min. verbleibt die Reaktionsmischung ca. 3 Tage (NaF), bzw. 12 Stunden (KF) bzw. 1 Stunde (CsF,  $(\text{CH}_3)_4\text{NF}$ ,  $(\text{CH}_3)_4\text{PF}$ ) bei Raumtemperatur. Nach Entfernen des Acetonitrils und überschüssigem  $(\text{CH}_3)_2\text{PF}_4$  im Vakuum verbleibt ein farbloser Rückstand. Bei den Umsetzungen werden Ausbeuten von 7.5 %  $\text{Na}^+[(\text{CH}_3)_2\text{PF}_4]^-$ , 18 %  $\text{K}^+[(\text{CH}_3)_2\text{PF}_4]^-$ , 87 %  $\text{Cs}^+[(\text{CH}_3)_2\text{PF}_4]^-$ , 98 %  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+[(\text{CH}_3)_2\text{PF}_4]^-$  und 99 %  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+[(\text{CH}_3)_2\text{PF}_4]^-$  erhalten.

Aus einer gesättigten Acetonitril-Lösung des mikrokristallinen  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+[(\text{CH}_3)_2\text{PF}_4]^-$  wird im dynamischen Vakuum innerhalb von vier Tagen das Lösungsmittel entfernt. Es entstehen farblose Kristalle, die in unter Kühlung in Lindemannkapillare überführt werden.

### 6.3.22 Darstellung von $(\text{CH}_3)_3\text{PF}_2$

Die Synthese erfolgte nach der in Ref. [56] beschriebenen Methode. Ein Gemisch aus 21.6 g (0.2 mol)  $\text{Me}_3\text{PS}$  und 32.2 g (0.18 mol)  $\text{SbF}_3$  wird innig vermengt und in einen 100 ml Zweihalskolben mit Innenthermometer (das in die Mischung hineinragt) vorgelegt. Der Kolben wird an einen Liebigkühler angeschlossen und mit Schutzgas gespült. Die Mischung wird langsam innerhalb von 2 h auf 250 °C erhitzt. Das Produkt destilliert in einem Bereich von 76-80 °C. Das Rohprodukt wird fraktionierend mit etwas NaF destilliert. Es werden 15.5 g reines Phosphoran (Kp: 76 °C) erhalten, entsprechend 68 % der Theorie.

## 6.4 *Verwendete Geräte*

---

FT-IR-Spektrometer	Bruker IFS 113v
Raman-Spektrometer Spectra Physics	ISA Jobin-Yvon T64000 mit CCD-Detektor (EEV CCD115-11) Ar <sup>+</sup> -Laser ( $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ ) Kr <sup>+</sup> -Laser ( $\lambda = 647.1 \text{ nm}$ )
NMR-Gerät	Bruker DPX 300
Röntgendiffraktometer	Nonius Kappa CCD (1152 x 1242 Pixel)

---

## 7 Literaturangaben

- [1] K. O. Christe, W. W. Wilson, R. D. Wilson, R. Bau, J. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7619.
- [2] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1985.
- [3] K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 299.
- [4] C. Rieux, B. Langlois, R. Gallo, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. 2* **1990**, *114*, 3411.
- [5] D. Landini, A. Maria, A. Rampolli, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 328.
- [6] K. O. Christe W. W. Wilson, R. Bau, S. W. Bunte, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3411.
- [7] K. O. Christe, W. W. Wilson, R. V. Chirakal, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, *Inorg Chem.* **1990**, *29*, 3506.
- [8] K. O. Christe, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, W. W. Wilson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 837.
- [9] A.-R. Mahjoub, K. Seppelt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 840.
- [10] K. O. Christe, D. A. Dixon, A. R. Mahjoub, H. P. A. Mercier, J. C. P. Sanders, K. Seppelt, J. Schrobilgen, W. W. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2696.
- [11] K. O. Christe, D. A. Dixon, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, W. W. Wilson, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4089.
- [12] K. O. Christe, D. A. Dixon, H. P. A. Mercier, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, W. W. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2850.
- [13] X. Zhang, U. Groß, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2019.

- [14] G. W. Drake, D. A. Dixon, J. A. Sheehy, J. A. Boatz, K. O. Christe, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8392.
- [15] R. Schwesinger, R. Link, G. Thiele, H. Rotter, D. Honert, H.-H. Limbach, F. Männle, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1376.
- [16] K. M. Harmon, B. A. Southworth, K. E. Wilson, P. K. Keefer, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 7294.
- [17] A. R. Mahjoub, X. Zhang, K. Seppelt, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 261.
- [18] J. H. Clark, D. J. Nightingale, *J. Fluorine Chem.* **1996**, *78*, 91.
- [19] R. Z. Gnann, R. I. Wagner, K. O. Christe, R. Bau, G. A. Olah, W. W. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 112.
- [20] V. V. Grushin, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1042.
- [21] H. Schmidbaur, K.-H. Mitschke, J. Weidlein, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 165.
- [22] H. Schmidbaur, K.-H. Mitschke, W. Buchner, H. Stühler, J. Weidlein, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 1226.
- [23] W. Schwarz, H. J. Guder, *Angew. Chem.* **1978**, *444*, 105.
- [24] R. Minkwitz, S. Schneider, A. Kornath, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4662.
- [25] L. Riesel, M. Kant, *Z. Chem.* **1984**, *10*, 382.
- [26] K. O. Christe, C. J. Schack, E. C. Curtis, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 843.
- [27] A. H. Cowley, P. J. Wisian, M. Sanchez, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1451.
- [28] W. Stadelmann, O. Stelzer, R. Schmutzler, *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1971**, 141.
- [29] R. Schmutzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4500.
- [30] F. Seel, *Inorg. Synth.* **1967**, *9*, 113.

- [31] Wahlpflichtarbeit von Frank Neumann, **1997**, Universität Dortmund.
- [32] H. Elser, H. Dreeskamp, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1969**, 6, 619.
- [33] H. H. Karsch, *Phosphorus, Sulfur Relat. Elem.* **1982**, 12, 217.
- [34] D. J. Evans, G. J. Leigh, C. J. MacDonald, *J. Mag. Reson. Chem.* **1990**, 28, 711.
- [35] L. K. Krannich, R. K. Kanjolia, C. L. Watkins, *J. Mag. Reson. Chem.* **1987**, 25, 320.
- [36] J. Lorentz, E. Fluck, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1967**, 22b, 1095.
- [37] K. O. Christe, W. W. Wilson, *J. Fluorine Chem.* **1990**, 46, 339.
- [38] M. Gerken, J. A. Boatz, A. Kornath, R. Haiges, S. Schneider, T. Schroer, K. O. Christe, *J. Fluorine Chem.* **2002**, 116, 49.
- [39] J. Kondo, J. Yamashita, *J. Phys. Chem. Solid* **1959**, 10, 245.
- [40] S. H. Cai, Z. Chen, X. Xu, H. L. Wan, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 302, 73.
- [41] S. H. Cai, Z. Chen, H. L. Wan, *J. Phys. Chem.* **2002**, 106, 1060.
- [42] F. Seel, K. Rudolph, R. Budenz *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, 341, 196.
- [43] F. Seel, W. Gombler, K. Rudolph, *Z. Naturforsch.* **1968**, 23b, 387-388.
- [44] H. Schmidbaur, J. Weidlein, K.-H. Mitschke, *Chem. Ber.* **1969**, 102, 4136.
- [45] A. Kornath, O. Blecher, F. Neumann, R. Ludwig, *J. Mol. Spectr.* **2003**, 219, 170.
- [46] J. A. Creighton, G. B. Deacon, J. H. S. Green, *Aust. J. Chem.* **1967**, 20, 583.
- [47] Z. Otwinowski, W. Minor, *Methodes Enzymol.* **1997**, 276, 307.

- [48] G. M. Sheldrick, *SHELXTL PLUS, Release 4.21/V. An Intergated System for Solving, Refining und Displaying Structures form Diffraction Data*; University of Göttingen (Germany), **1997**.
- [49] G. M. Sheldrick, *SHELXL 93, A Progammm for Refining Crytal Structures from Diffraction Data*, Universität Göttingen (Germany), **1993**.
- [50] M. Nardelli, *Compu. Chem.* **1993**, 7, 95.
- [51] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1987**, 2, 1.
- [52] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441.
- [53] W. W. Wilson, K. O. Christe, J. A. Feng, *Can. J. Chem.* **1989**, 41, 917.
- [54] W. McLean, G. A. Jeffrey, *J. Chem. Phys.* **1967**, 47, 414.
- [55] G. Beurskens, G. A. Jeffrey, *J. Chem. Phys.* **1964**, 41, 917.
- [56] A. J. Downs, R. Schmutzler, *Spectrochim. Acta* **1967**, 23A, 681.
- [57] J. E. Griffiths, R. P. Carter, R. R. Holmes, *J. Chem. Phys.* **1964**, 41, 863.
- [58] R. R. Holmes, C. J. Hora, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 2506.
- [59] H. Yow, L. S. Bartell, *J. Mol. Struct.* **1973**, 15, 209.
- [60] L. S. Bartell, K. W. Hansen, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 1777.
- [61] K. W. Hansen, *U.S. At. Energy Comm.* **1965**, IS-T-4.
- [62] M. Howell, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 3930.
- [63] D. Christen, J. Kadel, A. Liedtke, R. Minkwitz, H. Oberhammer, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 6672.
- [64] H. Beckers, J. Breidung, H. Bürger, R. Kuna, W. Schneider, W. Thiel, *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 4603.

- [65] R. R. Holmes, *J. Chem Educ.* **1963**, *40*, 125.
- [66] A. Kornath, F. Neumann, R. Ludwig, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5570.
- [67] A. J. Bellamy, D. I. Innes, *J. Chem. Soc. Perkin Trans II* **1983**, 175.
- [68] J. C. Deák, L. K. Iwaki, D. D. Dlott, *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 8193.
- [69] H. Schmidbaur, G. Jonas, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 1271.
- [70] J. Bargin, S. Chan, E. Mazzola, H. Goldwhite, *J. Phys. Chem.* **1973**, *12*, 1 506.
- [71] W. Wiedergabe, H. Bock, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 1414.
- [72] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. Guy Orpen, R. J. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Tans. II* **1987**, 691.
- [73] W. Steinkopf, G. Schwein, *Ber.* **1921**, *54b*, 2882.
- [74] M. E. P. Friederich, C. S. Marvel, *J. Am Chem. Soc.* **1930**, *52*, 376.
- [75] H. Siebert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, *273*, 161.
- [76] D. M. Heinekey, I. T. Millar, F. G. Mann, *J. Chem. Soc.* **1963**, 725.
- [77] H. Schmidbaur, W. Tronich, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 595.
- [78] W. Assenmacher, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 143.
- [79] U. Behrens, H. J. Breunig, M. Denker, K. H. Ebert, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1023.
- [80] D. Mootz, D. Boenigk, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *544*, 159.
- [81] T. Mathieson, A. Schier, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.* **2000**, *55b*, 1000.
- [82] J. D. Forrester, M. E. Senko, A. Zalkin, D. H. Tempelton, *Acta Crystallogr.* **1963**, *16*, 58.

- [83] A. Kornath, Habilitation, Universität Dortmund, **2000**.
- [84] M. A. Landau, V. V. Sheluchenko, G. I. Drozd, L. I. Saltykova, S. S. Dubov, *Zh. Strukt. Khim.* **1969**, 10 (4), 736; *Russ. J. Struct. Chem.* **1969**, 10, 630.
- [85] G. I. Drozd, S. Z. Ivin, A. D. Varshavskii, *Zh. Obshch. Khim.* **1969**, 39, 1178; *J. General. Chem. USSR* **1969**, 39, 1147.
- [86] S. C. Peake, M. J. C. Hewson, R. Schmutzler, *J. Chem. Soc.* **1970**, 14, 2364.
- [87] J. H. Camaron, A. J. McLennan, D. S. Rycroft, J. M. Winfield, *J. Fluorine Chem.* **1981**, 19(2), 135.
- [88] R. Dominique, H. A. Gawad, J. G. Riess, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1987**, 3, 511.
- [89] K. O. Christe, D. A. Dixon, W. W. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7123.
- [90] R. Minkwitz, S. Schneider, A. Kornath, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4662.
- [91] E. M. Shustorovich, Y. A. Buslaev, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 1142.
- [92] G. S. Reddy, R. Schmutzler, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 164.
- [93] K. O. Christe, D. A. Dixon, H. P. A. Mercier, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, W. W. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2850.
- [94] A. Kornath, D. Kadzimirsz, R. Ludwig, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 3066.
- [95] A. Kornath, F. Neumann, R. Ludwig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 609.
- [96] J. C. Deák, L. K. Iwaki, D. D. Dlott, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 8139.
- [97] A. Kornath, F. Neumann, R. Ludwig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1835.
- [98] C. Röhr, R. Kniep, *Z. Naturforsch.* **1994**, 49b, 650.

- [99] T. G. Appleton, H. C. Clark, L. E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.* **1973**, *10*, 335.
- [100] F. R. Hartley, *Chem Soc. Rev.* **1973**, *2*, 163.
- [101] W. MacFarlane, J. F. Nixon, J. R. Swain, *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 141.
- [102] W. Stadelmann, O. Stelzer, R. Schmutzler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 1456.
- [103] W. Stadelmann, O. Stelzer, R. Schmutzler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, 385,142.
- [104] Minkwitz, Lietke, *Z. Naturforsch.* **1989**, *44b*, 679.
- [105] R. Bartsch, R. K. Harris, E. M. Norval, W. Stadelmann, O. Stelzer, R. Schmutzler, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1988**, *40*, 135.
- [106] G. I. Drozd, S. Z. Ivin, V. V. Szeluchenko, *Zh. Vsev. Khim. Obshchest* **1967**, *12*, 472.
- [107] G. I. Drozd, S. Z. Ivin, V. V. Szeluchenko, B. I. Tetelbaum, G. M. Luganskii, A. D. Varshavsky *Zh. Obshch. Khim.* **1967**, *37*, 1343; *J. General. Chem. USSR.* **1967**, *37*, 1343.
- [108] E. L. Muetterties, W. D. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 1084.
- [109] R. Schmutzler, *Adv. Fluorine Chem.* **1965**, *142*, 1267.
- [110] K. O. Christe D. A. Dixon, J. P. A. Sanders, G. J. Schrobilgen, W. W. Winson, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4911.
- [111] W. Stadelmann, *Gov. Rep. Announce Index(US)* **1982**, *82*, 272.
- [112] W. Stadelmann, O. Stelzer, R. Schmutzler, *J. Chem. Soc. A* **1970**, *21*, 2364.
- [113] K. O. Christe, C. J. Schack, E. C. Curtis, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 135.
- [114] R. F. Hout, B. A. Levi, W. J. Hehre, *J. Computational Chem.* **1982**, *3*, 234.

- [115] L. S. Bartell, K. W. Hansen, *Inorg. Chem.* **1965**, *12*, 1777.
- [116] A. Werner, *Dissertation*, Universität Dortmund, **1988**.
- [117] L. Bayerdorfer, R. Minkwitz, J. Jander, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, *392*, 137.
- [118] W. G. Hehre, L. Random, P. v. Schleyer, J. A. Pople, *Ab initio Molecular Orbital Theory*, Wiley: New York, **1986**.
- [119] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 1040.
- [120] Gaussian 94 (Revision A.1), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. A. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Ciolowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzales, J. A. Pople, Gaussian Inc. Pittsburgh PA, **1995**.
- [121] C. Møeller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
- [122] M. Head-Gordon, J. A. Pople, M. J. Frisch, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *153*, 503.
- [123] P. Pulay, *J. Comp. Chem.* **1983**, *7*, 95.
- [124] P. Pulay, G. Fogarasi, F. Pang, J. E. Boggs, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2550.
- [125] R. F. Hout Jr., B. A. Levi, W. J. Hehre, *J. Comp. Chem.* **1982**, *3*, 234.
- [126] H. Oberhammer, *Molecular Structures by Diffraction Methods; The Chemical Society: London*, **1976**, *4*, 24.
- [127] H. Oberhammer, W. Gombler, H. Willner, *J. Mol. Struct.* **1981**, *70*, 273.

- [128] International tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, **1974**.
- [129] Y. Le Page, *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, *20*, 264.
- [130] A. L. Spek, The EUCLID Package. In Computational Crystallography, D. Sayre (ed.), Clarendon Press, Oxford, **1982**, 528.
- [131] *KappaCCD package*, NONIUS BV, Roentgenweg 1, Delft, Niederlande.
- [132] G. O. Becker, *Organikum*, 16 Aufl., Berlin, **1986**.
- [133] R. Minkwitz, A. Kornath, W. Sawodny, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 643.
- [134] Reinhard *et al*, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 1656.
- [135] Kabatschick, Schepelewa, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.* **1949**, 57; *Chem. Abstr.* **1949**, 5739.
- [136] R. Janssen, J. Kingma, H. M. Henk, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3018.
- [137] W. Wolfsberger, H. Schmidbaur, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1974**, *4*, 149.
- [138] Baumgärtner, W. Sawodny, J. Goubeau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, *333*, 171.
- [139] G. B. Deacon, R. A. Jones, *Aust. J. Chem.* **1962**, *15*, 555.
- [140] H. F. Klein, *Inorg. Synth.* **1978**, *18*, 139.
- [141] D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford, *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **1990**, 131.
- [142] R. Armstrong, N. A. Gibson, J. W. Hosking, D. C. Weatherburn, *Aust. J. Chem.* **1967**, *20*, 2771.
- [143] N. E. Miller, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1458.

[144] R. Schmutzler, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 164.

[145] R. Schmutzler, *Inorg. Synth.* **1967**, 9, 63.

## 8 Anhang

### 8.1 *Abbildungsverzeichnis*

Abbildung 1: Kationenradien von Tetramethylpnikogenoniumkationen.

Abbildung 2: Vergleich der  $^{19}\text{F}$ -NMR-Verschiebungen einiger Alkalimetallfluoride sowie von  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$  und  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{F}^-$  im Festkörper und Lösungen.

Abbildung 3: IR- (A) und Raman-Spektrum (B) von festem  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$  und Raman-Spektrum von  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{Br}^-$ .

Abbildung 4: Ausschnitt aus der Kristallpackung des  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$ . Ansicht entlang der (010) Achse.

Abbildung 5: Umgebung des Fluoridanions im  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$  (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). A : Ansicht auf die ab-Ebene; B : Ansicht in die ab-Ebene. Symmetrieoperationen: (a)  $0.5 - x, 0.5 + y, z$ ; (b)  $-x, 0.5 + y, 0.5 - z$ .

Abbildung 6: Ausschnitt aus der Kristallpackung des  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^- \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ . Ansicht entlang der (001) Achse.

Abbildung 7: Umgebung des Fluorid-Anions im  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^- \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). A : Ansicht entlang der c-Achse; B : Ansicht auf die ac-Ebene. Symmetrieoperationen: (a)  $0.5 - x, -y, 0.5 + z$ ; (b)  $0.75 - y, 0.25 + x, 0.25 + z$ ; (c)  $-x, -y, -z$ ; (d)  $0.75 + y, 0.25 - x, 0.25 - z$ ; (e)  $0.75 - y, 0.75 + x, 0.75 - z$ ; (f)  $0.5 + x, 0.5 + y, 0.5 + z$ ; (g)  $-x, 0.5 - y, z$ ; (h)  $0.25 + y, 0.25 - x, 0.25 + z$ ; (i)  $x, 0.5 + y, -z$ ; (j)  $0.25 + y, 0.75 - x, 0.75 - z$ ; (k)  $0.25 - y, 0.25 + x, 0.25 - z$ .

Abbildung 8: (A) Gas-IR ( $60^\circ\text{C}$ ) und (B) Gas-Raman-Spektrum ( $120^\circ\text{C}$ ) von  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$ .

Abbildung 9: Experimentelle Radialverteilungsfunktion und Differenzkurve. Die Positionen der interatomaren Abstände sind durch vertikale Linien gekennzeichnet.

Abbildung 10: Gasphasenstruktur von  $(\text{CH}_3)_4\text{PF}$ .

Abbildung 11: P-F<sub>ax</sub>- und P-C<sub>äq</sub>-Bindungslängen in Hydrido- und Methylfluorophosphorane.

Abbildung 12: IR-Spektrum des trans-3-Amino-2-butennitril Addukts mit (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>PF.

Abbildung 13: IR-Spektrum von 2-Propenyl-trimethyliminophosphoran.

Abbildung 14: Ausschnitt aus der Kristallpackung von (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P=NC(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>. Ansicht entlang der (001) Achse.

Abbildung 15: Asymmetrische Einheit im 2-Propenyl-trimethyliminophosphoran (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Abbildung 16: Raman-Spektren von (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>AsBr, (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>AsF, (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>PF und (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NF.

Abbildung 17: Ausschnitt aus der Kristallpackung des (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>As<sup>+</sup>H<sub>2</sub>F<sub>3</sub><sup>-</sup>. Ansicht entlang der (001)-Achse.

Abbildung 18: Umgebung des [H<sub>2</sub>F<sub>3</sub>]<sup>-</sup>-Anions im (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>As<sup>+</sup>[H<sub>2</sub>F<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). A: Ansicht entlang der c-Achse; B: Ansicht auf die bc-Ebene. Symmetrieeoperationen: (a) 0.5 - x, - y, 0.5 + z; (b) - x, 0.5 + y, 0.5 - z; (c) 0.5 + x, 0.5 - y, 0.5 - z; (d) - x, - y, - z; (e) 0.5 + x, y, 0.5 - z; (f) x, 0.5 - y, z; (g) 0.5 - x, 0.5 + y, 0.5 + z.

Abbildung 19: Fluoridionenaffinität einiger Moleküle.

Abbildung 20: IR- (A) und Raman-Spektrum (B) und von Cs[CH<sub>3</sub>PF<sub>5</sub>] sowie Raman-Spektrum von Cs[CH<sub>3</sub>PF<sub>5</sub>] · CH<sub>3</sub>CN (C).

Abbildung 21: Ab initio (RHF/6-31+G\*) berechnete Struktur des [CH<sub>3</sub>PF<sub>5</sub>]<sup>-</sup>-Anions.

Abbildung 22: IR- (A) und Raman-Spektrum (B) von (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>[CH<sub>3</sub>PF<sub>4</sub>H]<sup>-</sup> sowie Raman-Spektrum von Cs<sup>+</sup>[CH<sub>3</sub>PF<sub>4</sub>H]<sup>-</sup> (C).

Abbildung 23: Ab initio (RHF/6-31+G\*) berechnete Struktur von *cis*- und *trans*- $[\text{CH}_3\text{PF}_4\text{H}]^-$ .

Abbildung 24: IR-(A) und Raman-Spektrum (B) von  $\text{Cs}^+[(\text{CH}_3)_2\text{PF}_4]^-$  und Raman-Spektrum (C) von  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+[(\text{CH}_3)_2\text{PF}_4]^-$ .

Abbildung 25: RHF-berechnete Strukturen von *cis*- und *trans*-Dimethyltetrafluorophosphat.

Abbildung 26: Ausschnitt aus der Kristallpackung des  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$  *trans*- $[(\text{CH}_3)_2\text{PF}_4]^-$ . Ansicht entlang der (010)-Achse.

Abbildung 27: Asymmetrische Einheit im  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$  *trans*- $[(\text{CH}_3)_2\text{PF}_4]^-$  (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Symmetrieoperation: (a)  $x, -y + 0.5, z$ .

## 8.2 Schemataverzeichnis

Schema 1: Reaktionen von  $(\text{CH}_3)_4\text{PF}$  mit Acetonitril.

Schema 2: Auswirkungen auf die Bindungen des Liganden L durch Einführung eines Substituenten X.

Schema 3: Reaktivität von Methyl- und Hydridofluorphosphaten gegenüber Fluoriddonatoren.

### 8.3 Tabellenverzeichnis

- Tabelle 1: Chemische Verschiebung (ppm) und Kopplungskonstanten (Hz) von  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$  und  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{F}^-$  in verschiedenen Lösungsmitteln.
- Tabelle 2: Vergleich der NMR-Spektren (Verschiebungen in ppm; Kopplungen in Hz) von reinen Methylfluorphosphoranen mit in Diethylether gelöstem  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$ .
- Tabelle 3: Schwingungsfrequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) und Intensitäten von festem  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$ ,  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{Br}^-$  und  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{F}^-$ .
- Tabelle 4: Kristallographische Daten von  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$ .
- Tabelle 5: Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel ( $^\circ$ ) von  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^-$ .
- Tabelle 6: Kristallographische Daten von  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^- \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ .
- Tabelle 7: Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel ( $^\circ$ ) von  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{F}^- \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ .
- Tabelle 8: Berechnete und gemessene Schwingungsfrequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) und Intensitäten von gasförmigen  $(\text{CH}_3)_4\text{PF}$ .
- Tabelle 9: Vergleich von P-F-Streckschwingungen ( $\text{cm}^{-1}$ ) von Methylfluorphosphoranen  $(\text{CH}_3)_n\text{PF}_{5-n}$  ( $n = 0-4$ ).
- Tabelle 10: Vergleich verschiedener quantenmechanischer Methoden für Methylfluorphosphorane.
- Tabelle 11: Experimentelle Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^\circ$ ) von Methylfluorphosphoranen  $(\text{CH}_3)_n\text{PF}_{5-n}$  ( $n = 0-4$ ).
- Tabelle 12: Interatomare Abstände sowie experimentelle und berechnete Schwingungsamplituden für gasförmiges  $(\text{CH}_3)_4\text{PF}$  (Abstände zu Wasserstoffatomen die keine Bindung repräsentieren bleiben unberücksichtigt).

- Tabelle 13: Schwingungsfrequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) und Intensitäten von  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{SO}_2\text{F}^-$  und  $\text{Cs}^+\text{SO}_2\text{F}^-$ .
- Tabelle 14: IR-Schwingungsfrequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) von  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+$ , *trans*- $\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{H})\text{CN} \cdot (\text{CH}_3)_4\text{PF}$ , *trans*- $\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{H})\text{CN} \cdot (\text{CH}_3)_4\text{NF}$  und  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ .
- Tabelle 15: IR-Schwingungsfrequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) und Zuordnung von  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+$  und 2- Propenyl-trimethyliminophosphoran
- Tabelle 16: Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von  $(\text{CH}_3)_3\text{PNC}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ .
- Tabelle 17: Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -Winkel ( $^\circ$ ) von  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ .
- Tabelle 18: Raman-Frequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) von  $(\text{CH}_3)_4\text{As}^+\text{F}^-$  und  $(\text{CH}_3)_4\text{As}^+\text{Br}^-$ .
- Tabelle 19: Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von  $(\text{CH}_3)_4\text{As}^+[\text{H}_2\text{F}_3]^-$ .
- Tabelle 20: Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel ( $^\circ$ ) im  $(\text{CH}_3)_4\text{As}^+[\text{H}_2\text{F}_3]^-$ .
- Tabelle 21: Vergleich berechneter und gemessener Schwingungsfrequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) für das Cäsium- und Tetramethylammoniummethylpentafluorosphat.
- Tabelle 22: Schwingungsfrequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) aus Raman-Spektren der Alkalimetall-methylpentafluorphosphate und Acetonitril.
- Tabelle 23: Vergleich von berechneten Bindungslängen (pm) und Winkeln ( $^\circ$ ) im  $[\text{CH}_3\text{PF}_5]^-$ -Anion mit experimentellen und berechneten Daten der Anionen  $[\text{HPF}_5]^-$  und  $[\text{PF}_6]^-$ .
- Tabelle 24: Chemische Verschiebungen (ppm) und Kopplungskonstanten (Hz) von Methyl- und Hydridofluorosphaten.

Tabelle 25: Berechnete Schwingungsfrequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) und für das *cis*- und *trans*- $[\text{CH}_3\text{PF}_4\text{H}]^-$  (In Klammern IR-Intensität in  $\text{km/mol}$  und Raman-Aktivität in  $\text{\AA}^4/\text{u}$ ).

Tabelle 26: Schwingungsfrequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ), Intensitäten und Zuordnungsvorschläge von  $\text{Cs}^+[\text{CH}_3\text{PF}_4\text{H}]^-$  und  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+[\text{CH}_3\text{PF}_4\text{H}]^-$ .

Tabelle 27: Vergleich der  $\text{PF}_4$ -Gerüstschwingungen ( $\text{cm}^{-1}$ ) von *trans*- $[\text{CH}_3\text{PF}_4\text{H}]^-$  und *trans*- $[\text{H}_2\text{PF}_4]^-$ .

Tabelle 28: Vergleich von berechneten Bindungslängen ( $\text{pm}$ ) und Winkeln ( $^\circ$ ) in *cis*- und *trans*- $[\text{CH}_3\text{PF}_4\text{H}]^-$ .

Tabelle 29: Berechnete (RHF/6-31+G\*) Bindungslängen ( $\text{pm}$ ) in einigen Methyl- und Hydridophosphanen und -phosphaten.

Tabelle 30: Vergleich von NMR-Daten von *trans*-Dimethyltetrafluorphosphat und einigen Methyl-substituierten Fluorphosphaten.

Tabelle 31: Vergleich von berechneten Schwingungsfrequenzen (RHF/6-31+G\*,  $\text{cm}^{-1}$ ) und Intensitäten von *cis*- und *trans*-Dimethyltetrafluorphosphat.

Tabelle 32: Vergleich von berechneten und gemessenen Schwingungsfrequenzen von *trans*-Dimethyltetrafluorphosphat.

Tabelle 33: Vergleich von  $\text{PF}_4$ -Gerüstschwingungen ( $\text{cm}^{-1}$ ) von *trans*- $[\text{CH}_3\text{PF}_4\text{H}]^-$ , *trans*- $[\text{H}_2\text{PF}_4]^-$  und *trans*- $[(\text{CH}_3)_2\text{PF}_4]^-$ .

Tabelle 34: Vergleich von Strukturparametern aus quantenmechanischen Berechnungen von *cis*- und *trans*-Dimethyltetrafluorphosphat mit experimentellen Daten.

Tabelle 35: Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+ \textit{trans} - [(\text{CH}_3)_2\text{PF}_4]^-$ .

Tabelle 36: Ausgewählte Bindungslängen ( $\text{pm}$ ) und- Winkel ( $^\circ$ ) von  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+ [(\text{CH}_3)_2\text{PF}_4]^-$ .

Tabelle 37: Umsätze von Reaktionen von Methylfluorphosphoranen und SO<sub>2</sub> mit Alkalimetallfluoriden, (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NF und (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>PF.

Tabelle 38: Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P<sup>+</sup>F<sup>-</sup>.

Tabelle 39: Fraktionelle Atomkoordinaten und mittlere Temperaturfaktoren U<sub>eq</sub> [pm<sup>2</sup>·10<sup>-2</sup>] von (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P<sup>+</sup>F<sup>-</sup>.

Tabelle 40: Anisotropische Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) für (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P<sup>+</sup>F<sup>-</sup>. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form:  $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$ .

Tabelle 41: Koordinaten der Wasserstoffatome (x 10<sup>4</sup>) und isotropische Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) für (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P<sup>+</sup>F<sup>-</sup>.

Tabelle 42: Angaben zur Röntgenstrukturanalyse von (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P<sup>+</sup>F<sup>-</sup> · 4 H<sub>2</sub>O.

Tabelle 43: Fraktionelle Atomkoordinaten und mittlere Temperaturfaktoren U<sub>eq</sub> [pm<sup>2</sup>·10<sup>-2</sup>] von (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P<sup>+</sup>F<sup>-</sup> · 4 H<sub>2</sub>O.

Tabelle 44: Anisotropische Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) für (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P<sup>+</sup>F<sup>-</sup> · 4 H<sub>2</sub>O. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form:  $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$ .

Tabelle 45: Koordinaten der Wasserstoffatome (x 10<sup>4</sup>) und isotropische Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) für (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P<sup>+</sup>F<sup>-</sup> · 4 H<sub>2</sub>O.

Tabelle 46: Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P=N-C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>.

Tabelle 47: Fraktionelle Atomkoordinaten und mittlere Temperaturfaktoren U<sub>eq</sub> [pm<sup>2</sup>·10<sup>-2</sup>] von (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P=N-C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>.

Tabelle 48: Anisotropische Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) für (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P=N-C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form:  $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$ .

Tabelle 49: Koordinaten der Wasserstoffatome (x 10<sup>4</sup>) und isotropische Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) für (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P=N-C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>.

Tabelle 50: Angaben zur Einkristallstrukturanalyse von  $(\text{CH}_3)_4\text{As}^+ \text{H}_2\text{F}_3^-$ .

Tabelle 51: Fraktionelle Atomkoordinaten und mittlere Temperaturfaktoren  $U_{\text{eq}}$  [ $\text{pm}^2 \cdot 10^{-2}$ ] von  $(\text{CH}_3)_4\text{As}^+ \text{H}_2\text{F}_3^-$ .

Tabelle 52: Anisotropische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $(\text{CH}_3)_4\text{As}^+ \text{H}_2\text{F}_3^-$ . Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form:  $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$ .

Tabelle 53: Koordinaten der Wasserstoffatome ( $\times 10^4$ ) und isotropische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $(\text{CH}_3)_4\text{As}^+ \text{H}_2\text{F}_3^-$ .

Tabelle 54: Angaben zur Einkristallstrukturanalyse von  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+[(\text{CH}_3)_2\text{PF}_4]^-$ .

Tabelle 55: Fraktionelle Atomkoordinaten und mittlere Temperaturfaktoren  $U_{\text{eq}}$  [ $\text{pm}^2 \cdot 10^{-2}$ ] von  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+[(\text{CH}_3)_2\text{PF}_4]^-$ .

Tabelle 56: Anisotropische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+[(\text{CH}_3)_2\text{PF}_4]^-$ . Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form:  $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$ .

Tabelle 57: Koordinaten der Wasserstoffatome ( $\times 10^4$ ) und isotropische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+[(\text{CH}_3)_2\text{PF}_4]^-$ .

Tabelle 58: Darstellung und Reinigung der Ausgangsverbindungen.

## 8.4 Eigene Veröffentlichungen

„Vibrational Spectra and structural aspects of fluorosulfites“

A. Kornath, F. Neumann, R. Ludwig, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5570.

„Struktur und Eigenschaften des Methyltrifluorphosphorans  $\text{CH}_3\text{PF}_3\text{H}$ “

A. Kornath, F. Neumann, R. Ludwig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1835.

„Tetramethylphosphonium Fluoride: ‚Nacked‘ Fluoride and Phosphorane“

A. Kornath, F. Neumann, H. Oberhammer *Inorg. Chem.* **2002**, 42, 2894.

„Struktur und Eigenschaften des Hydridomethyltetrafluorosphatanions  $[\text{CH}_3\text{PF}_4\text{H}]^-$ “

A. Kornath, F. Neumann, R. Ludwig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 609.

„Struktur und Eigenschaften des Methylpentafluorosphoratanions  $[\text{CH}_3\text{PF}_5]^-$ “

A. Kornath, F. Neumann, R. Ludwig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 615.

„Properties and Preparation of Dimethyltetrafluorophosphate“

A. Kornath, F. Neumann, R. Ludwig, *Inorg. Chem.* Publikation in Vorbereitung.

„Reaktivität von Tetramethylphosphoniumfluorid I: Reaktionen mit  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CF}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{PF}_2$ “

A. Kornath, F. Neumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* Publikation in Vorbereitung

## 8.5 Lebenslauf

<b>Geburtsdatum:</b>	12. September 1966	
<b>Geburtsort:</b>	Dortmund	
<b>Schulbildung:</b>	1973-1977	Gemeinschaftsgrundschule Landgrafen- Strasse in Dortmund
	1977-1983	Hauptschule Ruhrallee in Dortmund
	1983-1986	Aufbau-Gymnasium in Dortmund
	27. Mai 1986	Allgemeine Hochschulreife
<b>Wehrdienst:</b>	04/1986-09/1987	Wehrdienst in Hannover
<b>Studium:</b>	1987-1997	Studium der Chemie an der Universität Dortmund
	September 1998	Abschluss des Studiums mit Diplom Thema der Abschlussarbeit: „Darstellung und Eigenschaften von Methyltrifluorphosphoran“
<b>Studium:</b>	1998-2004	Anfertigung der Dissertation an der Universität Dortmund