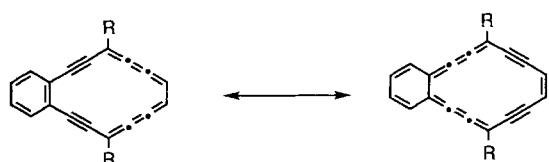


Reagentien wurden die Diole **12a** und **12b** sowie die Aryl-substituierten Folgeprodukte **4a** und **4b** hergestellt. Die Grignard-Reaktion von **5** mit PhMgBr führte zu einem Diastereomerengemisch des Diols **12a**, das mit Zinnchlorid und HCl-Gas in Ether<sup>[13]</sup> in 21% Ausbeute zum Diphenyl-substituierten Dehydroannulen **4a** umgesetzt wurde. Ebenso wurde das Bis(4-*tert*-butylphenyl)-substituierte Derivat **4b** in 27% Ausbeute synthetisiert<sup>[14]</sup>. Die Stammverbindung **4c** ließ sich durch Reduktion mit einem Hydrid unter Luche-Bedingungen<sup>[15]</sup> und Dehydroxylierung des entstehenden Diols **12c** mit PPh<sub>3</sub>, I<sub>2</sub> und Imidazol in Benzol erhalten. Die direkte Reduktion von **5** zum Bis(siloxy)-Derivat **4d** gelang unter Elektronentransfer-Bedingungen<sup>[16]</sup>. **5** ergab mit Zinkpulver in Gegenwart von *tert*-Butyldimethylchlorsilan und Triethylamin **4d**<sup>[17]</sup>.

Die beiden Diaryl-substituierten Derivate **4a** und **4b** fallen als mäßig stabile, violette Nadeln an. Hingegen sind **4c** und **4d** nur in verdünnten, roten Lösungen beständig; aufkonzentriert polymerisierten sie leicht. Die Dehydroannulene **4** weisen die typischen Eigenschaften von Arenen auf (Tabelle 1). In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren treten alle Signale bei relativ tiefem Feld auf, was auf einen diatropen Ringstrom hinweist, der das gebräuchlichste Kriterium für die Aromatizität ist. Die Signale von H-10 und H-11 des vierzehngliedrigen Rings in **4a**, **4b**, **4c** und **4d** liegen beispielsweise bei  $\delta = 8.18, 8.13, 8.23$  bzw. 7.80 und sind damit um 2 ppm zu tieferem Feld verschoben als das entsprechende Signal von **11** ( $\delta = 6.04$ ). In guter Übereinstimmung mit den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren spiegelt sich die Symmetrie der Moleküle ( $C_{2v}$ ) in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von **4** wider, die nur halb so viele Signale wie Ring-Kohlenstoffatome aufweisen. Man findet jeweils neun Signale, die dem Benzoannulen-Gerüst von **4a**, **b**, **d** entsprechen; im Bereich von  $132 \geq \delta \geq 98$ . In den für acetylenische (z.B.  $88 \geq \delta \geq 81$  in **11**) oder cumulierte, sp-hybridisierte Kohlenstoffatome (z.B.  $\delta = 156$  in 1,4-Diphenylbutatrien) typischen Gebieten wurden keine Signale gefunden. Diese Beobachtung deutet darauf hin, daß **4** trotz der Inäquivalenz der zwei Grenzstrukturen als Resonanzhybrid dargestellt werden sollte (Schema 3).



Schema 3. Grenzstrukturen von **4**.

Die neuartigen Dehydroannulene **4** wurden mit einer neuen Synthesestrategie zum Aufbau cyclischer Endiine hergestellt. Trotz der relativen Instabilität zeigen die Verbindungen beträchtliche Aromatizität.

Eingegangen am 29. März 1995 [Z 7845]

**Stichworte:** Dehydroannulene · Endiine · Pinacol-Kupplung

- [1] Übersicht: F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1101; R. Gleiter, D. Kratz, *ibid.* **1993**, *105*, 884 bzw. **1993**, *32*, 842; U. H. F. Buntz, *ibid.* **1994**, *106*, 1127 bzw. **1994**, *33*, 1073; F. Diederich, *Nature (London)* **1994**, *369*, 199; R. H. Baughman, H. Eckhardt, M. Kertesz, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 6687.
- [2] T. J. Sworski, *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 550.
- [3] Verschiedene Typen von Dehydroannulenen wurden eingehend untersucht. Übersicht: M. Nakagawa *Cyclic Acetylenes in The Chemistry of Carbon-Carbon Triple Bond, Part II* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, Chichester, **1978**, Kap. 15.
- [4] Y. Kuwatani, N. Watanabe, I. Ueda, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 119.
- [5] Übersicht: K. C. Nicolaou, W.-M. Dai, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1453; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1387.

- [6] K. J. H. Kruithof, R. F. Schmitz, G. W. Klumpp, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 3073.
- [7] Diese Verbindung wurde durch Silylierung aus 3-Brom-2-propin-1-ol unter den üblichen Reaktionsbedingungen hergestellt (Umsetzung mit *tBuMe<sub>2</sub>SiCl* und NEt<sub>3</sub> in Gegenwart von 4-Dimethylaminopyridin in Dichlormethan).
- [8] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *50*, 4467; S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, 627.
- [9] D. B. Dess, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7277; *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4155.
- [10] A. S. Raw, S. F. Pederson, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 830; A. G. Myers, P. S. Dragovich, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5859. Bei dieser Methode ist es wichtig, THF als Lösungsmittel zu verwenden.
- [11] Die direkte Kupplung von **9** zu **11** nach McMurray gelang nicht.
- [12] Über eine verwandte Strategie bei der Verwendung cyclischer Diindole als Vorläufer für cyclische Endiine wurde berichtet: M. F. Semmelhack, J. Gallagher, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 4121.
- [13] M. Iyoda, Y. Kuwatani, M. Oda, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3761.
- [14] Der Grund für die niedrige Ausbeute dieser Umsetzung war der erste Reaktionsschritt, in dem aufgrund der Empfindlichkeit von **5** gegenüber einer Reduktion, ähnlich wie bei Chinonen, wahrscheinlich ein Elektronentransfer erfolgte.
- [15] J.-L. Luche, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2226; A. L. Gemel, J.-L. Luche, *ibid.* **1981**, *103*, 5454; J.-L. Luche, L. Rodriguez-Hahn, P. Crabbe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 601.
- [16] Über ähnliche Umsetzungen wurde bereits berichtet: M. Iyoda, Y. Onishi, M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 3645.
- [17] Die Ausbeuten der Verbindungen **4c** und **4d** wurden wegen ihrer Instabilität nicht bestimmt.

## Fluorocarbonat, $[\text{FCO}_2]^-$ : Synthese und Struktur\*\*

Xiongshi Zhang, Udo Groß und Konrad Seppelt \*

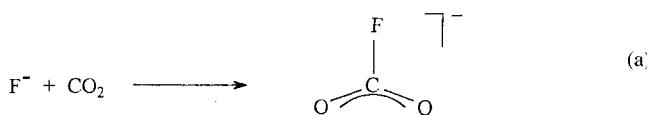
Fluorocarbonat (Fluorformiat),  $[\text{FCO}_2]^-$ , sollte, da isoelektronisch mit Nitrat, ein stabiles Anion sein. Bisher wurde aber nur über die Matrixreaktionen von CO<sub>2</sub> mit verdampftem CsF und von COF<sub>2</sub> mit verdampftem Tl<sub>2</sub>O in Argon zu  $[\text{FCO}_2]^-$ <sup>[1, 2]</sup> sowie über die Ionen-Cyclotron-Resonanz-spektroskopische Untersuchung der Reaktion von F<sup>-</sup> mit CO<sub>2</sub> in der Gasphase berichtet<sup>[3]</sup>. Die postulierte Durckreaktion von CO<sub>2</sub> mit CsF in CH<sub>3</sub>CN konnte nicht bestätigt werden<sup>[4, 5]</sup>. Die zur Base  $[\text{FCO}_2]^-$  korrespondierende Fluorameisensäure ist nach Berechnungen immerhin metastabil hinsichtlich des Zerfalls in CO<sub>2</sub> und HF<sup>[6]</sup>, was jedoch nichts über eine intermolekulare Zerfallsreaktion aussagt. Ganz kürzlich wurde das Photoelektronenspektrum von  $[\text{FCO}_2]^-$ , erzeugt durch die Reaktion F<sup>-</sup> mit CO<sub>2</sub> im Molekularstrahl, vermessen<sup>[7]</sup>.

Wir konnten – in Ergänzung zu früheren Angaben<sup>[5]</sup> – zeigen, daß weder kristallines CsF noch AgF auch mit flüssigem CO<sub>2</sub> nach langen Kontaktzeiten unter Druck bei Raumtemperatur eine nennenswerte Gewichtszunahme erfährt. Das gleiche gilt für NOF. Dagegen reagiert CO<sub>2</sub> spontan mit wasserfreien quartären Ammoniumfluoriden wie Tetramethylammoniumfluorid<sup>[8]</sup>, Neopentyl(trimethyl)ammoniumfluorid und 1,1,3,3,5,5-Hexamethylpiperidiniumfluorid (pip<sup>+</sup>F<sup>-</sup>)<sup>[9]</sup> sowohl ohne Lösungsmittel wie auch in den besonders für das Piperidiniumfluorid

[\*] Prof. Dr. K. Seppelt, Dipl.-Chem. X. Zhang, Dr. U. Groß  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
der Freien Universität Berlin  
Fabeckstraße 34–36, D-14195 Berlin  
Telefax: Int. + 30/838-2424

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Dank gilt auch der Hoechst AG für die Fluorkohlenwasserstoffe, Herrn Dr. Simon, Fa. Varian, Darmstadt, und Prof. Limbach und seiner Arbeitsgruppe, FU Berlin, für die Messung des Festkörper-NMR-Spektrums.

rid gut geeigneten Lösungsmitteln  $\text{CH}_2\text{F}_2$  und  $\text{CF}_3\text{CHFCF}_3$ . Erhalten werden die  $[\text{FCO}_2]^-$ -Salze [Gl. (a)] gibt die Reaktionsgleichung für die Synthese des Anions als farblose, nahezu unlösliche Feststoffe. Wegen der Schwerlöslichkeit in allen denkbaren Lösungsmitteln gelang die Züchtung von Einkristallen bisher nicht, so daß die Strukturuntersuchung sich anderer Methoden bedienen mußte.



Neben der vollständigen Elementaranalyse von pip $[\text{FCO}_2]$  ist das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal von  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{FCO}_2]$  ein weitgehend eindeutiger Beweis für das Vorliegen des Anions von  $[\text{FCO}_2]^-$  (Abb. 1), da es eine  $J_{\text{CF}}$ -Kopplung von 292 Hz zeigt. Die Aufspaltung ist NMR-frequenzunabhängig (100.55 bzw. 75.41 MHz), verschwindet aber beim  $\{{}^{19}\text{F}\}\text{C}^{13}\text{C}$ -Entkopplungsversuch.

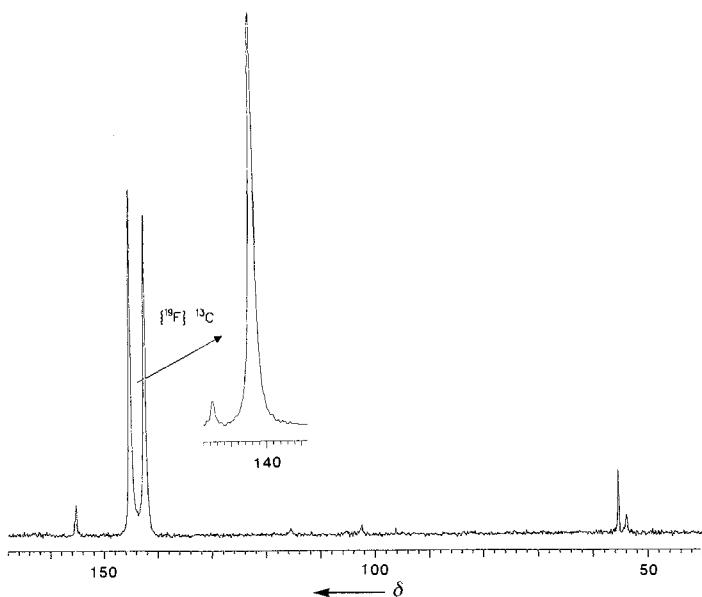


Abb. 1.  $\{{}^1\text{H}\}\text{C}^{13}\text{C}$ -Festkörper-MAS-NMR-Spektrum von  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{FCO}_2]$ , hergestellt aus  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}] \text{F}$  und  $^{13}\text{CO}_2$ .  $B_0 = 100.557 \text{ MHz}$ , 5000 Hz Drehgeschwindigkeit.  ${}^1J({}^{19}\text{F}-{}^{13}\text{C}) = 280.8 \text{ Hz}$ . Das Signal bei  $\delta = 55.39$  zeigt die  $\text{CH}_3$ -Gruppen mit natürlicher Häufigkeit von  $^{13}\text{C}$ , das Signal bei  $\delta = 155.21$  zeigt eine  $\text{CO}_3\text{H}^-$ -Verunreinigung an. Einschub:  $\{{}^{19}\text{F}\}\text{C}^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektrum.

In frisch bereiteten Lösungen von  $[\text{FCO}_2]^-$  in reinstem  $\text{CH}_3\text{CN}$ <sup>[10]</sup> wird im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum ein Singulett beobachtet. Je nach dem Fluoridgehalt der Probe taucht dieses Signal zwischen  $\delta = -65$  und  $+18$  auf, was auf Austauschprozesse zwischen  $\text{F}^-$ -Ionen und  $[\text{FCO}_2]^-$  hindeutet; die chemische Verschiebung des Fluorid-Ions in  $\text{CH}_3\text{CN}$  beträgt  $\delta = -71$ . Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{FCO}_2]^-$  im  $\text{CH}_3\text{CN}$  findet man ein Singulett bei  $\delta = 134.4$ ; die erwartete Dublettaufspaltung wird wegen der erwähnten Austauschvorgänge hier nicht beobachtet.

Die Anwesenheit von Feuchtigkeit führt spontan zur Bildung von Hydrogencarbonat<sup>[11]</sup>, Hydrogenfluorid und gasförmigem  $\text{CO}_2$ . Protische Lösungsmittel, z.B. Alkohole, spalten die C-F-Bindung sofort unter Freisetzung von  $\text{CO}_2$  und Solvatisierung von Fluorid.

Hinweise auf die Struktur von  $[\text{FCO}_2]^-$  ergeben sich aus den IR- (Abb. 2) und Raman-Spektren. Vier der sechs für eine  $C_{2v}$ -

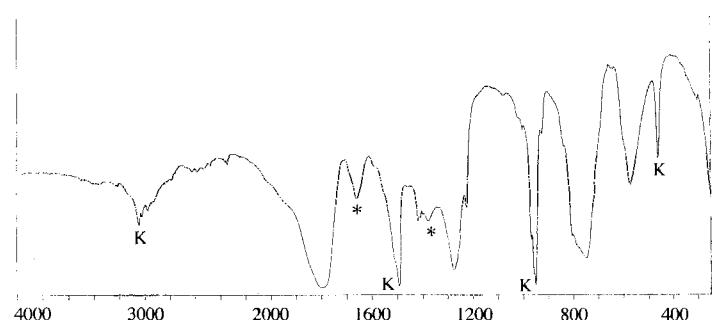


Abb. 2. IR-Spektrum von  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{FCO}_2]$  (KBr [ $\text{cm}^{-1}$ ]). K = Kationenbanden; die beiden Sterne markieren die Banden der  $\text{HCO}_3^-$ -Verunreinigung.

Struktur zu erwartenden Banden werden sicher gefunden, zwei weitere sind erwartungsgemäß von geringer Intensität und teilweise unter den intensiven Banden von  $\nu_{\text{CF}}$  und  $\delta_s\text{CO}_2$  verborgen (Tabelle 1). Das Raman-Spektrum wird von den Kationenbanden dominiert, die gut beschrieben sind<sup>[8]</sup>; die Raman-Emissionen des Anions mit seinen stark polaren Bindungen sind sehr schwach. Bei den Valenzschwingungen fallen der große Unterschied zwischen  $\nu_{\text{as}}\text{CO}_2(1798 \text{ cm}^{-1})$  und  $\nu_s\text{CO}_2(1275 \text{ cm}^{-1})$  sowie der niedrige Wert für  $\nu_{\text{CF}}(570 \text{ cm}^{-1})$  auf. Qualitativ läßt sich das mit einem sehr großen O-C-O-Winkel und einer nur schwachen C-F-Bindung deuten. Zur Klärung dieses Problems haben wir die Struktur mit ab-initio-Methoden berechnet (Tabelle 2). Selbst mit kleinen Basissätzen wird gefunden, daß  $[\text{FCO}_2]^-$  ein stabiles Teilchen und offensichtlich das globale Minimum auf der Potentialhyperfläche ist. Es hat nach den Rechnungen (siehe Tabelle 1) tatsächlich einen sehr großen O-C-O-Winkel von  $136-138^\circ$  und eine auffallend lange C-F-Bindung ( $144-150 \text{ pm}$ )<sup>[12]</sup>. Diese Ergebnisse stimmen mit denen, die kürzlich publiziert wurden<sup>[7]</sup> gut überein.

Tabelle 1. Anionenbanden in den IR- und Raman-Spektren von  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{FCO}_2]$ .

$\nu_{\text{as}}\text{CO}_2(\text{B}_2)$	$\nu_s\text{CO}_2(\text{A}_1)$	$\gamma(\text{B}_1)$	$\delta_s\text{CO}_2(\text{A}_1)$	$\nu_{\text{CF}}(\text{A}_1)$	$\delta_{\text{as}}\text{CO}_2(\text{B}_2)$
IR ( $[\text{F}^{12}\text{CO}_2]^-$ )	1798vs	1275s	795sh	752s	570s
IR ( $[\text{F}^{13}\text{CO}_2]^-$ )	1748vs	1261s		734s	567s
Raman ( $[\text{F}^{12}\text{CO}_2]^-$ )	1795sh	1277m			570w
Raman ( $[\text{F}^{13}\text{CO}_2]^-$ )	1750sh	1259m			569w
MP2 ( $[\text{F}^{12}\text{CO}_2]^-$ )	1804(100)	1362(25)	760(2.5) 701(28)	483(20)	523(1.3)
MP3 ( $[\text{F}^{12}\text{CO}_2]^-$ )	1771	1262	788 763	574	551

Tabelle 2. Bindungslängen und -winkel der  $C_{2v}$ -Struktur von  $[\text{FCO}_2]^-$  (berechnet) und  $\text{NO}_2\text{F}$  (berechnet und experimentell).

$[\text{FCO}_2]^-$	MP2	MP3	$\text{NO}_2\text{F}$	MP2	MP3	exp. [13]
C-F [pm]	150.5	144.6	N-F	153.6	141.2	146.7(15)
C-O [pm]	122.5	122.0	N-O	117.9	117.4	118.0(5)
O-C-O [°]	137.9	136.2	O-N-O	137.9	134.5	136.0(15)

Die durch die ab-initio-Rechnungen gefundenen Schwingungsfrequenzen sind nach einer Skalierung in Einklang mit den experimentell gefundenen. Auch die Intensitäten der IR-Banden werden richtig vorhergesagt. Die Schwäche der C-F-Bindung in  $[\text{FCO}_2]^-$  kommt auch in der auffallend kleinen  $\text{F}^-$ -Affinität von  $\text{CO}_2$  zum Ausdruck. Diese wurde durch Ionen-Cyclotron-Resonanz-Spektroskopie im Gaszustand zu  $-132.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  gemessen<sup>[3]</sup> und von uns zu  $-110.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  berechnet. Zum Vergleich wurde auch  $\text{NO}_2\text{F}$  berechnet, dessen Struktur im Gaszu-

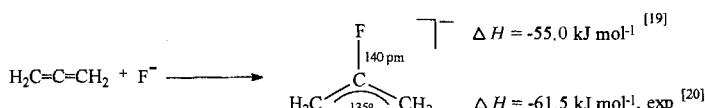
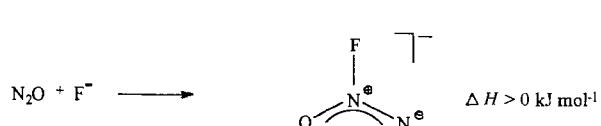
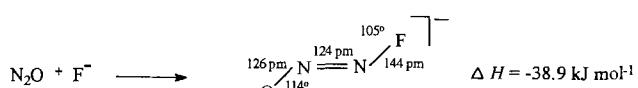
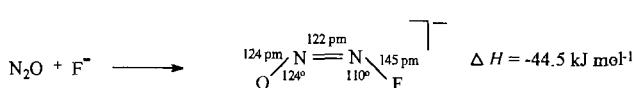
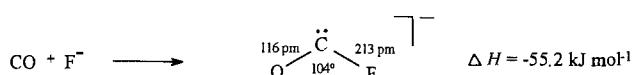
stand durch Mikrowellenspektroskopie zuverlässig bestimmt wurde<sup>[13]</sup>. Dabei erweist sich, daß insbesondere die C-F- und N-F-Bindungslängen merklich vom Basissatz und der Näherungsmethode für die Elektronenkorrelation abhängen. Dennoch werden immer sehr lange C-F- bzw. N-F-Bindungen und große O-C-O- bzw. O-N-O-Winkel vorhergesagt; entsprechende Werte wurden für NO<sub>2</sub>F experimentell gefunden.

[FCO<sub>2</sub>]<sup>-</sup> kann im Grenzfall als ein durch CO<sub>2</sub> solvatisiertes F<sup>-</sup>-Ion betrachtet werden, und chemisch verhält es sich auch so. Nach längerer Zeit in CH<sub>3</sub>CN findet basischer Angriff auf das Lösungsmittel unter Bildung von [NC-C(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H]<sup>-</sup><sup>[14]</sup> und HF<sup>-</sup> statt. [FCO<sub>2</sub>]<sup>-</sup> gehört also zu den Fluoridoxiden wie NO<sub>2</sub>F, NOF, NOF<sub>3</sub> und [COF<sub>3</sub>]<sup>-</sup><sup>[15, 16]</sup>, die ausgeprägte negative Hyperkonjugation zeigen. Das um ein Elektron ärmere Radikal FCO<sub>2</sub>, welches eine Rolle in der Atmosphärenchemie der C-F-Cl-Verbindungen spielt, hat dagegen offensichtlich eine normalere Struktur: C-F 130–140 pm, C-O 121–127 pm, O-C-O ≈ 120°<sup>[7, 17]</sup>. Die Besonderheit des [FCO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>-Ions kommt auch beim Vergleich mit [HCO<sub>2</sub>]<sup>-</sup> zum Ausdruck, das einen O-C-O-Winkel von 125.5° und C-O-Bindungslängen von 125.6 pm hat<sup>[18]</sup>.

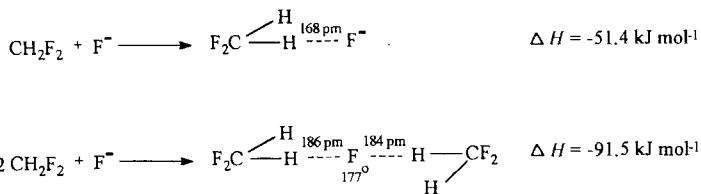
Für die Existenz des bereits postulierten<sup>[2, 4]</sup>, aber gleichfalls angezweifelten<sup>[6]</sup> Anions [CO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> haben wir bislang keinen Hinweis. Produkte, die dessen korrekte analytische Zusammensetzung haben, erweisen sich schwingungsspektroskopisch als Mischungen von [FCO<sub>2</sub>]<sup>-</sup> und F<sup>-</sup>. Ab-initio-Rechnungen für [CO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> mit mehreren Basissätzen ergeben kein Minimum auf der Potentialhyperfläche.

Die dem CO<sub>2</sub> verwandten Moleküle N<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub>C=C=CH<sub>2</sub>, aber auch CO, reagieren nicht mit pip<sup>+</sup>F<sup>-</sup>. Offensichtlich sind die Fluoridaffinitäten dieser Moleküle bereits so klein, daß sie diejenigen des Lösungsmittels oder des Kations nicht mehr übertrifft.

Unsere Berechnungen ergaben für die Gleichgewichtsstrukturen und die Fluoridaffinitäten die in Schema 1 angegebenen Werte. Die kleinen Fluoridaffinitäten führen dazu, daß in Lösung der Angriff des F<sup>-</sup>-Ions am Substrat mit der Solvatation durch das Lösungsmittel, z.B. CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> (siehe Schema 2) konkurriert. Da die Fluoridaffinität eines CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>-Moleküls ähnlich



Schema 1.



Schema 2.

groß ist wie die von CO, N<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub>C=C=CH<sub>2</sub>, verwundert es nicht, daß in kondensierter Phase keine Reaktion stattfindet, zumal hier durch eine Kristallstrukturuntersuchung gezeigt werden konnte, daß ein F<sup>-</sup> von bis zu fünf CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>-Molekülen solvatisiert ist<sup>[9]</sup>.

Um die Reaktion von CO, N<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub>C=C=CH<sub>2</sub> mit F<sup>-</sup> zu erzwingen, bedürfte es eines noch weniger sauren Lösungsmittels und Kations, da nach der Kristallstrukturanalyse Kation und CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> etwa gleich stark an F<sup>-</sup> assoziieren<sup>[7]</sup>. Die Fluoridaffinität von CO<sub>2</sub> scheint in bislang existierenden Systemen mit „nackten“ Fluorid-Ionen etwa die untere Grenze für eine Reaktion zu sein.

Eingegangen am 15. März,  
ergänzte Fassung am 24. Mai 1995 [Z 7797]

**Stichworte:** Ab-initio-Rechnungen · Fluorid-Ionen · Fluorocarbonat · Kohlendioxid · Nichtmetallchemie

- [1] B. S. Ault, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 756–759.
- [2] S. J. David, B. S. Ault, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1238–1241.
- [3] T. B. McMahon, C. J. Northcott, *Can. J. Chem.* **1978**, *56*, 1069–1074.
- [4] E. Martineau, J. B. Milne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 1327.
- [5] L. Lawlor, J. Passmore, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2923–2930.
- [6] Z. Havlas, T. Kovar, R. Zahradnik, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7243–7246.
- [7] D. W. Arnold, S. E. Bradforth, E. H. Kim, D. M. Newmark, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 3439–3509.
- [8] K. O. Christe, W. W. Wilson, R. D. Wilson, R. Bau, J. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7619–7625.
- [9] A.-R. Mahjoub, X. Zhang, K. Seppelt, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 261–265.
- [10] J. M. Winfield, *J. Fluorine Chem.* **1984**, *25*, 91–98.
- [11] Strukturanalyse von 1,1,3,3,5,5-Hexamethylpiperidiniumhydrogencarbonat · CH<sub>3</sub>CN: *a* = 1210.6(2), *b* = 830.7(2), *c* = 1715.8(2) pm,  $\beta$  = 109.98(1) $^\circ$ , *P*2<sub>1</sub>/c, *Z* = 4. Schön ausgebildete Kristalle von pip<sup>+</sup>FCO<sub>3</sub>H<sup>-</sup> können einkristallstrukturanalytisch leicht mit pip<sup>+</sup>[FCO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> verwechselt werden.
- [12] Gaussian 92, Basissatz 6-311 + G(d,p), Möller-Plesset-Näherung MP2 und MP3 für die Elektronenkorrelation.
- [13] A. C. Legon, D. J. Millen, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1736–1740.
- [14] Cyanmalonsäure ist unseres Wissens nicht bekannt, lediglich der Halbester der Cyanmalonsäure ist beschrieben: E. Lehman, B. Züge, *Chem. Ber.* **1954**, *87*, 443.
- [15] J. Arlt, M. Jansen, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 321–327.
- [16] W. B. Farnham, B. E. Smart, W. J. Middleton, J. C. Calabrese, D. A. Dixon, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4565–4567.
- [17] G. A. Argüello, H. Grothe, M. Kronenberg, H. Willner, *J. Phys. Chem.*, im Druck.
- [18] H. Fuess, J. W. Bats, H. Damöhl, H. Meyer, A. Schweig, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, *38*, 736–743.
- [19] Vgl. auch: S. M. Khalil, H. M. Jarjis, *Z. Naturforsch. A* **1987**, *42*, 761–766; zur relativen Stabilität von [H<sub>2</sub>C=CF-CH<sub>2</sub>]<sup>-</sup> und H<sub>2</sub>C=C=CH-H<sup>-</sup> · F<sup>-</sup> siehe auch: M. Roy, T. B. McMahon, *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 708–715.
- [20] Über die durch Ionen-Cyclotron-Resonanzspektroskopie gemessene Acidität von CH<sub>2</sub>-CF=CH<sub>2</sub> wurde die Fluoridaffinität von H<sub>2</sub>C=C=CH<sub>2</sub> zu 15 kcal mol<sup>-1</sup> berechnet [3].