

## Silberalkoxide und -siloxide

DOI: 10.1002/ange.200600805

**AgOC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und AgOSiPr<sub>3</sub> – Synthese und Charakterisierung eines donorfreien Silber(I)-Alkoxids und -Siloxids\*\***

Andreas Reisinger, Daniel Himmel und Ingo Krossing\*

Übergangsmetallalkoxide und -siloxide sind wichtige Reagentien in der metallorganischen Synthese sowie Ausgangsverbindungen für elektronische oder keramische Werkstoffe.<sup>[1]</sup> Informationen über Struktur und Eigenschaften donorfreier Münzmetall(I)-Alkoxide und -Siloxide sind jedoch immer noch rar und waren zudem bisher auf Cu beschränkt.<sup>[2–8]</sup> Mehrere dieser homoleptischen Cu<sup>I</sup>-Alkoxide und -Siloxide wurden jedoch erfolgreich bei CVD-Prozessen getestet (CVD = Gasphasenabscheidung, chemical vapor deposition).<sup>[6,9]</sup> Von diesen wurden allerdings nur CuOCR<sub>3</sub> und CuOSiR<sub>3</sub> (R = CH<sub>3</sub> und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) strukturell charakterisiert.<sup>[4–8]</sup> In allen Fällen liegen diese Verbindungen als Tetramer vor und bilden im Festkörper annähernd quadratisch planare Achtringe (wie sie auch für Cu- und Ag-Silylamide beobachtet wurden<sup>[24]</sup>), es sei denn, Donoren wie CO, Alkene oder Phosphane werden zur Verfügung gestellt. Interessanterweise werden in diesen Fällen die Ringstrukturen aufgegeben und, abhängig von R und dem Donor, heterocubanartige Tetramere<sup>[10,11]</sup> oder dimere Vierring-Strukturen gebildet.<sup>[7,11,12]</sup> Daneben sind auch monomere und dimere phosphanstabilisierte Au<sup>I</sup>-Alkoxide<sup>[13]</sup> und -Siloxide<sup>[2]</sup> mit aurophilen Wechselwirkungen bekannt; diese wurden jedoch nicht strukturell charakterisiert.

Donorfreie Kupfer(I)-Alkoxide und -Siloxide sind seit langem bekannt;<sup>[3]</sup> dagegen wurden mit Ausnahme zweier Phosphanaddukte bisher keine Homologen mit Silber oder Gold hergestellt.<sup>[2,14]</sup> Homoleptische Ag<sup>I</sup>-Alkoxide und -Sil-

[\*] A. Reisinger, Dr. D. Himmel, Prof. I. Krossing  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
Albert-Ludwigs-Universität  
79104 Freiburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 761/203-6001  
E-Mail: krossing@uni-freiburg.de

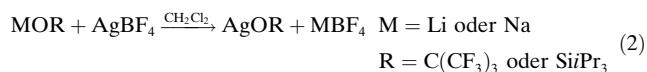
[\*\*] Die vorliegende Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, den Schweizerischen Nationalfonds (SNF), die EPFL und die Universität Freiburg unterstützt.

oxide könnten jedoch analog zu den Kupferverbindungen zu vielseitigen Reagentien für die metallorganische Synthese werden. Zum Beispiel könnten sie nützliche Ausgangsverbindungen für die Synthese neuer schwach koordinierender Anionen sein, die die gegenwärtig bekannten Alkoxyaluminate der allgemeinen Form  $[Al(OR^F)_4]^-$  ( $R^F$  = fluoriierte Alkyl- oder Aryl-Gruppe) ergänzen würden.<sup>[15]</sup> In den letzten Jahren wurden diese Verbindungen in unserer Arbeitsgruppe mit viel Erfolg in zahlreichen Anwendungen eingesetzt.<sup>[16]</sup> Des Weiteren könnten sie vielversprechende Ausgangsverbindungen für Ag-CVD-Prozesse sein, da gegenwärtig nur sehr wenige flüchtige Ag-Verbindungen bekannt sind.

Die meisten Cu<sup>I</sup>-Alkoxide und -Siloxide wurden durch Reaktion von Mesitylkupfer (CuMes) mit dem entsprechenden Alkohol oder Silanol und Abspaltung von MesH hergestellt [Gl. (1)]. Im Unterschied dazu wurden in der hier vor-



gestellten Arbeit die homologen Silberverbindungen mittels Metathese der entsprechenden Alkalimetallalkoxide  $LiO-C(CF_3)_3$  oder -siloxide  $NaOSiPr_3$  sowie eines geeigneten Silber(I)-Salzes erhalten. Dazu wurden die beiden Feststoffe im Handschuhkasten eingewogen, gemischt und unter Lichtausschluss in  $CH_2Cl_2$  suspendiert. Anfangs wurde die Synthese des Alkoxids mit dem relativ kostengünstigen AgF versucht. Es konnte jedoch keine Reaktion beobachtet werden, und lediglich nach Behandlung im Ultraschallbad über Nacht bei 50 °C färbte sich die Suspension dunkelbraun. Nach Abfiltrieren der Feststoffe und Entfernen des Lösungsmittels wurden drei bis fünf sehr kleine Kristalle isoliert. Diese konnten zwar als das gewünschte Produkt identifiziert werden, allerdings mit einer äußerst schlechten Ausbeute von weniger als 1 %. Aus diesem Grund wurde das unlösliche AgF durch das besser lösliche  $AgBF_4$  ersetzt, und die gewünschten Produkte  $AgOC(CF_3)_3$  (**1**)<sup>[17]</sup> und  $AgOSiPr_3$  (**2**)<sup>[18]</sup> wurden in guten Ausbeuten unter Rühren bei Raumtemperatur gebildet [Gl. (2)].



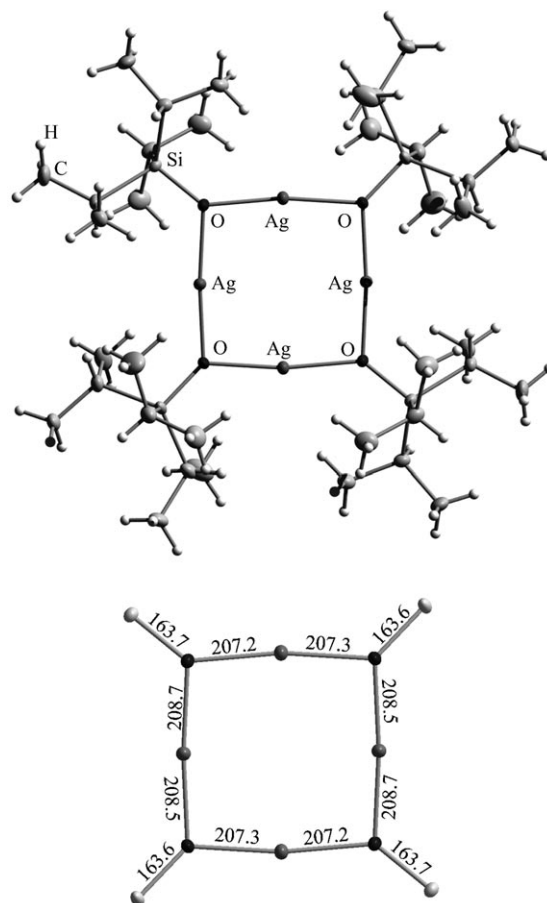
Nach Abfiltrieren und Einengen des Filtrats kristallisierten bei Abkühlen der Lösung große Mengen von farblosem und lichtempfindlichem **1**·0.5  $CH_2Cl_2$  und **2**. Diese wurden durch NMR-, IR- und Raman-Spektroskopie sowie durch Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert.<sup>[17,18]</sup> Das Alkoxid **1** kristallisierte aus  $CH_2Cl_2$  als schwach gebundenes Hemisolvat, während das Siloxid **2** lösungsmittelfrei kristallisierte.<sup>[19]</sup> Lösungsmittelfreie Kristalle von **1** wurden durch Trocknen der Substanz im Vakuum und anschließende Sublimation bei 130 °C und  $10^{-2}$  mbar erhalten. Unter denselben Bedingungen wurde **2** dagegen unter Bildung eines Silberspiegels zersetzt.

Die erfolgreiche Sublimation von **1** belegt, dass eine Verwendung als Ausgangsverbindung für CVD-Prozesse prinzipiell möglich sein sollte. Eine thermogravimetrische Untersuchung von **1** ergab zudem, dass das Alkoxid bei Erwärmen unter Abspaltung des flüchtigen Epoxids  $C_4F_8O$ <sup>[25,26]</sup>

und Bildung von festem AgF zersetzt wird.<sup>[20]</sup> Die Bildung des bei Normalbedingungen gasförmigen  $C_4F_8O$  wurde zudem durch eine unabhängige Zersetzungsreaktion und Analyse der flüchtigen Materialien durch Gasphasen-IR-Spektroskopie belegt.<sup>[20]</sup> Da das lösungsmittelfreie Silberalkoxid lichtempfindlich ist, wird es vorzugsweise als Hemisolvat in einem lichtundurchlässigen Gefäß in einem Kühlschrank bei –20 °C aufbewahrt. Unter diesen Bedingungen ist die Verbindung über Monate hinweg stabil, andernfalls färbt sich das Alkoxid innerhalb von 30 Minuten braun und wird über Nacht vollständig schwarz. Das Siloxid ist ebenfalls lichtempfindlich, kann jedoch unter Lichtausschluss mehrere Stunden lang ohne Zersetzung bei Raumtemperatur aufbewahrt werden. Für eine längere Lagerung sollte es allerdings ebenfalls im Kühlschrank bei –20 °C aufbewahrt werden.

Im Festkörper<sup>[21,22]</sup> besteht das strukturbestimmende Element von **2** aus quadratisch planaren zentrosymmetrischen achtegliedrigen (Ag-O)<sub>4</sub>-Ringen mit O-Ag-O-Winkeln nahe 180° (gemittelt 173.1°) und Ag-O-Ag-Winkeln nahe 90° (gemittelt 96.5°; Abbildung 1).

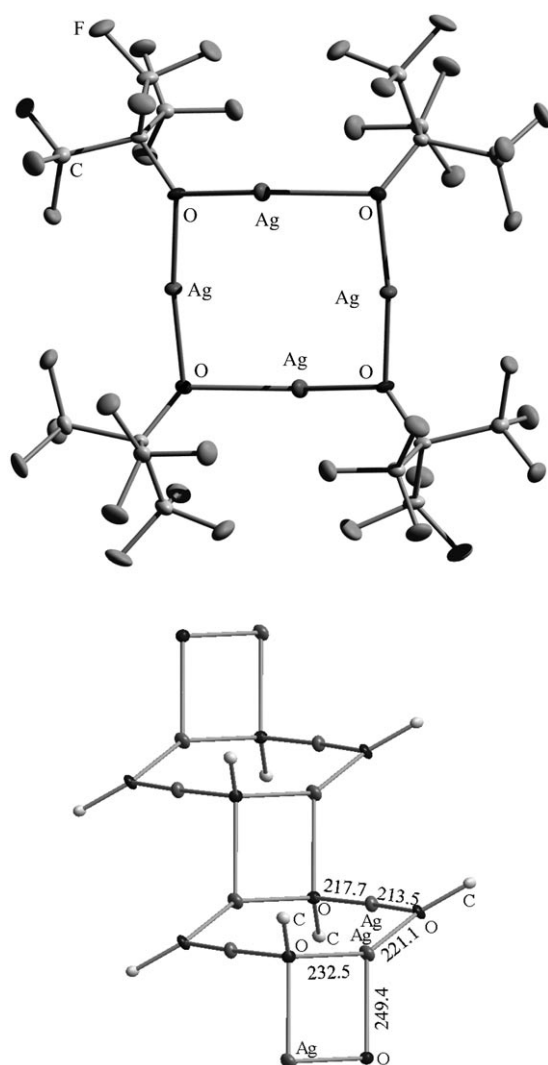
Im Unterschied zu den Cu-Verbindungen und dem Siloxid **2**<sup>[4,7,8]</sup> bildet das Alkoxid **1** keine isolierten quadratisch planaren Ringe, sondern eine eindimensionale Polymerstruktur, aufgebaut aus verzerrten achtegliedrigen Ringen, die untereinander durch rechteckige viergliedrige Ringe verbunden



**Abbildung 1.** Ausschnitte aus der Festkörperstruktur von **2** (Thermal-ellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit dargestellt, Bindungslängen sind in pm angegeben).

sind (Abbildung 2).<sup>[21,23]</sup> Innerhalb der achtegliedrigen Ringe sind die Ag-O-Bindungen (gemittelt 221.2 pm) im Vergleich zu denen des Siloxids (gemittelt 207.9 pm) um 13.3 pm aufgeweitet. Diese Aufweitung ist jedoch für die T-förmig gebundenen Silberatome in **1** (221.1 und 232.5 pm) deutlich stärker ausgeprägt als für die linear gebundenen (213.5 und 217.7 pm; Abbildung 2). Dieser Unterschied lässt sich durch die Verbindung der einzelnen Ringe über Ag-O-Bindungen (249.4 pm) erklären, die kürzer als die entsprechenden Cu-O-Bindungen der verwandten CuOtBu-Struktur (251.5 pm) sind. Entsprechend weichen auch die O-Ag-O- und Ag-O-Ag-Winkel von den idealen Werten 180° und 90° ab (162.5° und 100.6°, Tabelle 1).

Die Synthese und vollständige Charakterisierung des Silberalkoxids AgOC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und des Siloxids AgOSiPr<sub>3</sub> liefert die ersten Strukturinformationen für diese einfachen Verbindungen, die aber äußerst interessant und möglicherweise sehr nützlich sind. Ihre einfache Synthese macht **1** und **2**



**Abbildung 2.** Ausschnitte aus der Festkörperstruktur von **1**: achtegliedriger Ring (links) und polymere Ringstruktur (rechts, CF<sub>3</sub>-Gruppen sind zur besseren Übersicht weggelassen; Thermalellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit dargestellt, Bindungslängen sind in pm angegeben).

**Tabelle 1:** Ausgewählte durchschnittliche Bindungslängen  $d$  [pm] und -winkel  $\angle$  [°] von **1** und **2** im Vergleich zu denen von CuOtBu<sup>[8]</sup> und CuOSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.<sup>[5]</sup>

	CuOtBu	<b>1</b>	CuOSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	<b>2</b>
$d_1$ (M-O)	181.2	221.2	184.4	207.9
$d_2$ (M-O)	251.5	249.4	–	–
$d_{\text{kov}}$ (M-O) <sup>[a]</sup>	183	200	183	200
$d$ (O-(C,Si))	145.6	138.4	163.8	163.6
$\angle$ (O-M-O)	175.6	162.5	175.8	173.1
$\angle$ (M-O-M)	93.6	100.6	93.9	96.5

[a]  $d_{\text{kov}}$  = Summe der Kovalenzradien.

zu attraktiven Reagentien für CVD-Prozesse und die präparative Chemie. Dazu zählt unter anderem die Synthese von neuen Alkoxy- oder Siloxymetallaten durch Reaktion mit Lewis-Säuren der Form M(OR<sup>F</sup>)<sub>n</sub> oder von Metallhalogeniden wie SbCl<sub>5</sub>. Eine ausführlichere Diskussion der spektroskopischen Daten und zusätzlichen quantenchemischen Rechnungen über Bildung und Stabilität beider Verbindungen sowie erste Anwendungen sollen in Kürze im Rahmen ausführlicher Veröffentlichungen folgen.<sup>[19]</sup>

## Experimentelles

Sämtliche Arbeiten wurden mit (fettfreien) Schlenk- oder Handschuhkastentechniken in Stickstoffatmosphäre durchgeführt (H<sub>2</sub>O und O<sub>2</sub> < 1 ppm). CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde vor Verwendung sorgfältig durch mehrfache Zugabe von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet und anschließend destilliert und entgast. Lösungsmittel wurden durch Kondensation zugegeben. NMR-Spektren wurden in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei Raumtemperatur auf einem BRUKER-AVANCE-400-Spektrometer aufgenommen, chemische Verschiebungen sind in ppm relativ zu den Lösungsmittelsignalen (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C), wässriger AlCl<sub>3</sub>-Lösung (<sup>27</sup>Al) sowie CFCl<sub>3</sub> (<sup>19</sup>F) angegeben. IR-Spektren wurden als Nujolverreibung zwischen CsI-Fenstern auf einem BRUKER-VERTEX-70-IR-Spektrometer aufgenommen, Raman-Spektren wurden auf einem BRUKER-RAM-II-Raman-Modul mit flüssigstickstoffgekühltem hochempfindlichem Ge-Detektor gemessen. Einkristallstrukturbestimmungen erfolgten auf einem BRUKER-KAPPA-APEX-II-Diffraktometer mit Graphit-monochromatisierter MoK<sub>α</sub>-Strahlung.

Eingegangen am 1. März 2006

Online veröffentlicht am 22. September 2006

**Stichwörter:** Fluorierte Liganden · Röntgenbeugung · Silber · Strukturaufklärung

- [1] L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178–180, 967; L. G. Hubert-Pfalzgraf, H. Guillon, *Appl. Organomet. Chem.* **1998**, 12, 221; D. C. Bradley, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1317; M. Veith, S. Weidner, K. Kunze, D. Kaefer, J. Hans, V. Huch, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 137, 297.
- [2] H. Schmidbaur, J. Adlkofer, A. Shiotani, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 3389.
- [3] T. Tsuda, T. Hashimoto, T. Saegusa, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 958.
- [4] T. Greiser, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 3142.
- [5] M. J. McGeary, R. C. Wedlich, P. S. Coan, K. Folting, K. G. Caulton, *Polyhedron* **1992**, 11, 2459.
- [6] K. W. Terry, C. G. Lugmair, P. K. Gantzel, T. D. Tilley, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 274.

- [7] C. Lopes, M. Hakansson, S. Jagner, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3232.
- [8] M. Hakansson, C. Lopes, S. Jagner, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *304*, 178.
- [9] I. J. Drake, K. L. Fajdala, S. Baxamusa, A. T. Bell, T. D. Tilley, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 18421; K. L. Fajdala, I. J. Drake, A. T. Bell, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10864; P. M. Jeffries, G. S. Girolami, *Chem. Mater.* **1989**, *1*, 8.
- [10] R. L. Geerts, J. C. Huffman, K. Folting, T. H. Lemmen, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3503; M. Hakansson, C. Lopes, S. Jagner, *Organometallics* **1998**, *17*, 210.
- [11] C. Lopes, M. Hakansson, S. Jagner, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *254*, 361.
- [12] T. H. Lemmen, G. V. Goeden, J. C. Huffman, R. L. Geerts, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3680.
- [13] B. R. Sutherland, K. Folting, W. E. Streib, D. M. Ho, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3489; S. Komiyama, M. Iwata, T. Sone, A. Fukuoka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1109.
- [14] D. A. Edwards, R. M. Harker, M. F. Mahon, K. C. Molloy, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 3509.
- [15] T. J. Barbarich, S. T. Handy, S. M. Miller, O. P. Anderson, P. A. Grieco, S. H. Strauss, *Organometallics* **1996**, *15*, 3776; S. M. Ivanova, B. G. Nolan, Y. Kobayashi, S. M. Miller, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 503; I. Krossing, H. Brands, R. Feuerhake, S. Koenig, *J. Fluorine Chem.* **2001**, *112*, 83; I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 490; I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2116; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066.
- [16] I. Krossing, A. Reisinger, *Inorg. Chem. Focus II* **2005**, 65; I. Krossing, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4603; I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4544; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4406; T. S. Cameron, A. Decken, I. Dionne, M. Fang, I. Krossing, J. Passmore, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3386; I. Krossing, A. Bihlmeier, I. Raabe, N. Trapp, *Angew. Chem.* **2003**, *42*, 1569; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1531; I. Krossing, A. Reisinger, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5725; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5725; M. Gonsior, I. Krossing, L. Müller, I. Raabe, M. Jansen, L. Van Wüllen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4475.
- [17] Die Reaktion wurde in einem Doppel-Schlenk-Kolben mit zwei ungefetteten YOUNG-Hähnen durchgeführt, dessen Seiten mit einem Glassteg, in dem sich eine Frittenplatte befindet, verbunden sind.  $\text{LiOC}(\text{CF}_3)_3$  (1.35 g, 5.136 mmol) und  $\text{AgBF}_4$  (1.00 g, 5.137 mmol) wurden in der Handschuhbox gemischt und auf einer Seite eingewogen. Der Kolben wurde zum Schutz vor Licht sorgfältig in Aluminiumfolie eingeschlagen. Die Mischung wurde in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (ca. 30 mL) suspendiert und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Am folgenden Tag wurde die Lösung abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt. Anschließend wurde das weiße Produkt möglichst schnell (max. 15 min) im Hochvakuum getrocknet, da Trocknen über einen längeren Zeitraum (1 h) bereits zu Zersetzung führt, höchstwahrscheinlich durch Licht verursacht. Einkristalle wurden durch Sublimation bei etwa 130 °C und  $10^{-2}$  mbar erhalten. Ausbeute an isoliertem Produkt: 1.71 g, 4.437 mmol (86 %).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (63 MHz):  $\delta = 82.0$  (dez,  $^2J_{\text{CF}} = 26.9$  Hz), 122.9 ppm (q,  $^1J_{\text{CF}} = 293.3$  Hz);  $^{19}\text{F}$ -NMR (376 MHz):  $\delta = -75.94$  ppm (s). IR (CsI-Platten, Nujol):  $\tilde{\nu} = 405$  (w), 435 (vw), 493 (mw), 510 (vw), 537 (m), 573 (w), 726 (ms), 767 (m), 801 (mw), 966 (vs), 1135 (m), 1163 (ms), 1240 (vs), 1261 (s), 1303 (ms), 1377 (ms), 1460 (s), 2726 (w), 2850 (vs), 2900 (vs), 2947  $\text{cm}^{-1}$  (vs). Raman:  $\tilde{\nu} = 108$  (mw), 168 (w), 220 (mw), 300 (m), 329 (m), 361 (w), 506 (vw), 539 (m), 573 (vw), 680 (w), 726 (vw), 770 (ms), 806 (vw), 984 (w), 1008 (vw), 1114 (vw), 1165 (w), 1240 (vw), 1262 (vw), 1290 (vw), 1315 (m), 2757 (m), 2845 (vw), 2909 (m), 2937  $\text{cm}^{-1}$  (m).
- [18]  $\text{NaOSi}(\text{iPr})_3$  (392 mg, 2.00 mmol) und  $\text{AgBF}_4$  (395 mg, 2.03 mmol) wurden im Handschuhkasten gemischt und auf einer Seite eines Doppel-Schlenk-Kolbens mit zwei ungefetteten YOUNG-Hähnen und Glassteg eingewogen. Der Kolben wurde zum Schutz vor Licht sorgfältig in Aluminiumfolie eingeschlagen. Die Mischung wurde in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (ca. 20 mL) suspendiert und etwa eine Stunde bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Die Lösung wurde abfiltriert und alles Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Ausbeute an isoliertem Produkt: 368 mg, 1.31 mmol (65 %).  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz):  $\delta = 0.97$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz), 0.81 ppm (sept.,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (63 MHz):  $\delta = 19.8$  (s), 15.0 ppm (s). IR (CsI-Platten):  $\tilde{\nu} = 409$  (w), 466 (w), 511 (m), 657 (vs), 878 (m), 952 (vs), 991 (m), 1070 (m), 1156 (vw), 1237 (s), 1361 (s), 1377 (s), 1462 (s), 2717 (vw), 2858 (vs), 2929  $\text{cm}^{-1}$  (vs).
- [19] A. Reisinger, I. Krossing, unveröffentlichte Ergebnisse. Eine detaillierte Diskussion der Solvatstruktur soll demnächst Teil einer ausführlichen Veröffentlichung sein.
- [20] Die differentiellen Temperaturanalysen erfolgten mit einem NETZSCH-STA-429-DSC/DTA-Gerät. Etwa 20 mg von **1** wurden für einen Versuch eingesetzt, die Vorbereitung der Messung und Einwaage fanden im Handschuhkasten statt. Die Differentialthermoanalyse (DTA)-Kurven wurden mit einer Heizgeschwindigkeit von 5  $\text{K min}^{-1}$  aufgenommen. Während der Heizphase konnten keine klaren Stufen beobachtet werden, es fand lediglich ein gleichmäßiger Gewichtsabfall zwischen 110 und 240 °C statt. Der dunkle, bräunlich schwarze Rückstand hatte etwa 39 % des ursprünglichen Gewichts. Dies lässt sich am besten mit der Bildung von gasförmigem Epoxid  $\text{C}_4\text{F}_8\text{O}$  (63 %) und festem  $\text{AgF}$  (37 %) erklären. Bildung von  $\text{Ag}_2\text{O}$  (33 %) oder  $\text{Ag}$  (31 %) wäre mit einem höheren Massenverlust verbunden und ist daher unwahrscheinlich.
- [21] CCDC 299939 und CCDC 299940 enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.
- [22] Kristallstrukturbestimmung von  $\text{AgOSi}(\text{iPr})_3$ : BRUKER KAPPA APEX II, Graphit-monochromatisierte  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung,  $T = 100(2)$  K, 85655 Reflexe, Lorentz-, Polarisierungs- und numerische Absorptionskorrekturen,  $\mu = 1.728 \text{ mm}^{-1}$ , direkte Methoden mit SHELXS-97 (G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, 1997), Verfeinerung gegen  $F^2$  mit SHELXL-97 (G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, 1997); orthorhombisch, Raumgruppe  $Pbca$ ,  $Z = 8$ ,  $a = 1515.4(3)$ ,  $b = 1306.5(3)$ ,  $c = 2440.3(5)$  pm;  $V = 4.8314(17) \text{ nm}^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.546 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 55.06^\circ$ , Reflexe: 85655 aufgenommen, 5530 eindeutige ( $R_{\text{int}} = 0.0206$ ), 18 Beschränkungen, 430 Parameter,  $R1 = 0.0190$ ,  $wR2(\text{gesamter Datensatz}) = 0.0404$ ,  $\text{GOF} = 1.275$ .
- [23] Kristallstrukturbestimmung von  $\text{AgOC}(\text{CF}_3)_3$ : BRUKER KAPPA APEX II, Graphit-monochromatisierte  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung,  $T = 100(2)$  K, 19041 Reflexe, Lorentz-, Polarisierungs- und numerische Absorptionskorrekturen,  $\mu = 2.825 \text{ mm}^{-1}$ , direkte Methoden mit SHELXS-97, Verfeinerung gegen  $F^2$  mit SHELXL-97; triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 681.08(14)$ ,  $b = 1012.2(2)$ ,  $c = 1092.0(2)$  pm;  $\alpha = 85.76(3)$ ,  $\beta = 89.62(3)$ ,  $\gamma = 88.93(3)^\circ$ ,  $V = 3.9901(11) \text{ nm}^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 3.034 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 61.24^\circ$ , Reflexe: 19041 aufgenommen, 4000 eindeutige ( $R_{\text{int}} = 0.0475$ ), 271 Parameter,  $R1 = 0.0352$ ,  $wR2(\text{gesamter Datensatz}) = 0.0493$ ,  $\text{GOF} = 1.133$ .
- [24] M. Veith, K. L. Woll, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2383.
- [25] Das Silberalkoxid wurde zersetzt, und die flüchtigen Bestandteile wurden IR-spektroskopisch charakterisiert. Der Vergleich der beobachteten Banden mit denen von  $\text{C}_4\text{F}_8\text{O}$ <sup>[26]</sup> ergibt insgesamt eine sehr gute Übereinstimmung:  $\tilde{\nu} = 720$  (w), 799 (m), 984 (m), 1027 (s), 1092 (s), 1202 (mw), 1225 (w), 1262 (m), 1289 (w), 1316 (w), 1339  $\text{cm}^{-1}$  (w).
- [26] J. T. Hill, *J. Fluorine Chem.* **1977**, *9*, 97.