

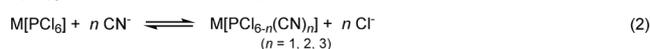
Tetracyanido(difluorido)phosphate $M^+[PF_2(CN)_4]^{-*}$

Jonas Bresien, Stefan Ellinger, Jörg Harloff, Axel Schulz,* Katharina Sievert, Alrik Stoffers, Christoph Täschler, Alexander Villinger und Cornelia Zur Täschler

Abstract: Die Untersuchung der Reaktion von $M[PF_6]$ -Salzen mit Me_3SiCN führte zu einem einfachen Syntheseprotokoll für die Isolierung einer Reihe von Salzen des zuvor unbekanntem $[PF_2(CN)_4]^{-}$ -Anions. Reaktionstemperatur und -druck sowie stöchiometrisches Verhältnis wurden optimiert, und die Kristallstrukturen von $M[PF_2(CN)_4]$ ($M = [nBu_4N]^+, Ag^+, K^+, Li^+, H_5O_2^+$) wurden bestimmt. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse zeigte, in Übereinstimmung mit den ^{31}P - und ^{19}F -NMR-Daten, ausschließlich die Bildung des cis-Isomers. Ausgehend vom $K[PF_2(CN)_4]$ konnte $EMIm[PF_2(CN)_4]$, eine ionische Flüssigkeit mit sehr niedriger Viskosität, hergestellt werden.

Auf der Suche nach neuen Materialien mit verbesserten Eigenschaften sind Salze mit robusten schwach koordinierenden Anionen von allgemeinem Interesse. Diese Anionen können in ionischen Flüssigkeiten (ILs),^[1–6] in Elektrolyten^[2,7–12] und für die Stabilisierung ungewöhnlicher Kationen^[10,11,13] oder kurzlebiger Spezies^[3] verwendet werden. Ein großer Bereich in der Entwicklung neuer robuster Anionen beschäftigt sich mit der Synthese von cyanidbasierten Anionen^[4,14–26] und deren Verwendung in ILs. Salze des Tetracyanidoborat-Anions $[B(CN)_4]^-$ wurden erstmals von Willner et al. durch die Reaktion von $[Bu_4N]X$, BX_3 ($X = Br, Cl$) und KCN in Toluol erhalten.^[27] Eine effizientere Synthese der Tetracyanidoborate im größeren Maßstab, ausgehend von den leicht verfügbaren Reagentien $K[BF_4]$, LiCl und KCN, wurde 2003^[23] in Zusammenhang mit Untersuchungen zum thermischen Verhalten der gemischten Cyanidfluoridoborate $K[BF_n(CN)_{4-n}]$ ($n = 1–3$) von der gleichen Arbeitsgruppe publiziert. ILs mit dem $[B(CN)_4]^-$ -Ion werden in elektrochemischen Anwendungen (z. B. Solarzellen und Batterien)^[28] verwendet. Aufgrund der aufwendigen Synthese, die überstöchiometrische Mengen an Lithiumchlorid in einem

Sinterprozess benötigt, sodass große Mengen an Abfall entstehen, bestand die Notwendigkeit für Alternativen zu den Cyanidoborat-Derivaten (z. B. Cyanido(fluorido)phosphate) oder effizientere Syntheserouten für Tetracyanidoborate. Bereits 1930 wurde der Versuch von Gall und Schüppen^[29] unternommen, Phosphor(V)-Cyanide (z. B. $P(CN)_5$) über die Reaktion von $P(CN)_3$ mit $(CN)_2$ herzustellen. Die Autoren vermuteten die In-situ-Erzeugung von $P(CN)_5$, das jedoch schnell unter Standardbedingungen zerfällt [Schema 1,

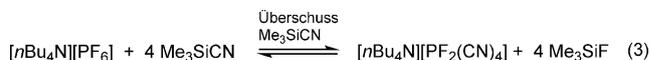


Schema 1. Synthese von $P^V(CN)_5$ und Cyanido(chlorido)phosphaten.

Gl. (1)]. In einer Reihe von Publikationen wurde die Synthese von Cyanido(chlorido)phosphat-Salzen des Typs $M-[PCl_{6-n}(CN)_n]^-$ ($n = 1–3$) beschrieben, aber keines dieser Salze wurde vollständig charakterisiert.^[30,31] Die bisher publizierten Synthesen gehen von PCl_6^- -Salzen (oder von in situ aus PCl_5 und MCl erzeugten PCl_6^- -Salzen; $M = R_4N^+$, $R = nBu, Et$) und Cyanido-Chlorido-Austauschreagentien wie $AgCN$ oder KCN aus [Schema 1, Gl. (2)].

1980 publizierten Chevrier et al. ^{19}F -NMR-Daten des $[PF_5CN]^-$ -Ions. Kurz darauf veröffentlichten Dillon et al. ^{31}P -NMR-Daten von Reaktionsgemischen, die $[PF_{6-n}(CN)_n]^-$ ($1 \leq n \leq 4$) und $[PF_3Cl_{3-n}(CN)_n]^-$ ($1 \leq n \leq 3$) enthielten.^[32,33] Diese Reaktionsgemische wurden durch Behandlung von PF_5 mit $[Et_4N]CN$ bzw. von $[PCl_4(CN)_2]^-$ mit AgF hergestellt. Erst kürzlich wurde $BMIm[PF_3(CN)_3]$ durch die Umsetzung von $BMIm[PCl_3(CN)_3]$ und $Ag[BF_4]$ nach 4 Tagen Reaktionszeit erhalten ($BMIm = 1$ -Butyl-3-methylimidazolium).^[34] Unseres Wissens wurden bisher noch keine Salze der einfachen CN-funktionalisierten Phosphate des Typs $[PF_2(CN)_4]^-$ isoliert und vollständig charakterisiert. Im Folgenden beschreiben wir die Synthese von Salzen mit dem $[PF_2(CN)_4]^-$ -Ion, die durch Salzmetathese leicht in Raumtemperatur-ILs umgewandelt werden können.

$[nBu_4N][PF_2(CN)_4]$ (**1**) konnte über die Reaktion von $[nBu_4N][PF_6]$ mit einem Überschuss an Me_3SiCN unter autogenem Druck in einem Stahllautoklaven bei hohen Temperaturen [180–210 °C, Gleichung (3)] erhalten werden.^[35] Wie in Tabelle S8 (siehe die Hintergrundinformationen) zusammengefasst, waren die optimierten Bedingungen 10 Äquiv. an Me_3SiCN bei 200 °C für 16–18 h, um nahezu reines **1** in 40 % Ausbeute zu isolieren. Als der Überschuss an



[*] J. Bresien, Dr. J. Harloff, Prof. Dr. A. Schulz, K. Sievert, A. Stoffers, Dr. A. Villinger
Institut für Chemie, Universität Rostock
Albert-Einstein-Straße 3a, 18059 Rostock (Deutschland)
E-Mail: axel.schulz@uni-rostock.de
Homepage: <http://www.schulz.chemie.uni-rostock.de/>

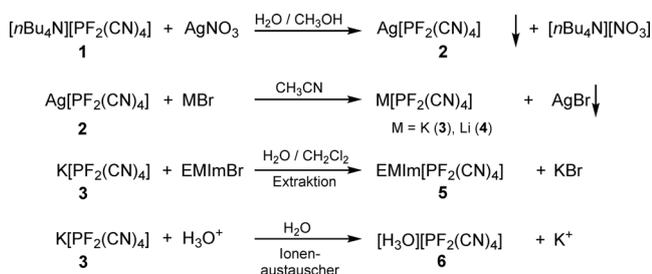
Prof. Dr. A. Schulz
Abteilung Materialdesign, Leibniz-Institut für Katalyse e.V.
an der Universität Rostock
Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock (Deutschland)
Dr. S. Ellinger, Dr. C. Täschler, Dr. C. Zur Täschler
Lonza Ltd, Valais Works
Lonzastrasse, CH-3930 Visp (Schweiz)

[**] K.S. ist der Lonza Group Ltd für die finanzielle Unterstützung zu großem Dank verpflichtet. Wir danken auch der DFG.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201412209> zu finden.

Me₃SiCN auf 8 Äquiv. verringert wurde, reduzierte sich diese Ausbeute auf 33 % (und mehr Verunreinigungen in Form von [PF_{6-n}(CN)_n]⁻-Spezies traten auf), wohingegen eine Steigerung des Überschusses über 10 Äquiv. nicht zu höheren Ausbeuten führte. Jedoch sollte angemerkt werden, dass eine Steigerung des Überschusses an Me₃SiCN auf 20 Äquiv. bereits das Vorhandensein kleiner Mengen von [PF(CN)₅]⁻ anzeigt, wie durch ¹⁹F/³¹P-NMR-Experimente nachgewiesen wurde (siehe die Hintergrundinformation). Die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf über 200 °C führte zur Polymerisation des Me₃SiCN und der Zersetzung des Produktes, wie durch die Bildung eines schwarzen hochviskosen Öls angezeigt wurde. Die analoge Reaktion ausgehend von K-[PF₆]⁻ anstelle von [nBu₄N][PF₆]⁻ ergab ein Gemisch aus verschiedenen K[PF_{6-n}(CN)_n]⁻-Spezies (*n* = 0, 1, 2 und 3). Da die gesamten Optimierungsversuche mit geringen Mengen an PF₆⁻-Salz (450 mg, 1.16 mmol) durchgeführt wurden, folgte eine Maßstabsvergrößerung mit der 20-fachen Menge an Ausgangsverbindung (9.52 g, 24.57 mmol). In diesem Experiment wurden die Temperatur und der Druck in Abhängigkeit von der Zeit aufgezeichnet. Die Temperatur war während des Heizens auf 200 °C innerhalb von 30 min annähernd konstant (199–205 °C). Es konnten keine Hotspots detektiert werden. Der Druck stieg während der Heizphase stetig an, bis schließlich ein Maximum von 13 bar erreicht wurde, das im Verlauf der Reaktion auf 10 bar abfiel. Die Aufarbeitung beinhaltet die Zersetzung der verbleibenden freien Cyanide durch H₂O₂ und anschließendes Extrahieren des Produktes mit Acetonitril. Das braune Rohprodukt wurde aus Ethanol umkristallisiert, wobei 5.93 g (58 %, 14.27 mmol) von **1** als leicht beigegefärbte kristalline Substanz erhalten wurden (Smp.: 64–66 °C). Wie in der Strukturanalyse und in den ¹⁹F/³¹P-NMR-Ergebnissen zu sehen ist, wurde ausschließlich das *cis*-Isomer gebildet. **1** ist thermisch bis 315 °C stabil, löst sich in Acetonitril, Tetrahydrofuran und Ethanol, ist jedoch in Wasser und Hexan nahezu unlöslich. Mit Ether und Toluol wird bei Raumtemperatur die Bildung eines Zweiphasensystems beobachtet.

Ausgehend von **1** lassen sich durch nachträgliche Kationenaustauschreaktionen (Schema 2) Salze des *cis*-[PF₂(CN)₄]⁻-Anions mit M⁺ = Ag⁺ (**2**), K⁺ (**3**), Li⁺ (**4**), H₃O⁺ (**6**)/H₅O₂⁺ (**6**·H₂O) und EMIm⁺ (**5**) in guten Ausbeuten (80–90 %) herstellen. Ausgewählte Eigenschaften der Salze **1–6** sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Alle Salze sind thermisch bis über 100 °C stabil (117–334 °C). Das weiße Silbersalz **2** ist fast unlöslich in Et₂O, MeOH und Aceton, jedoch sehr gut löslich in CH₃CN. Die farblosen Kristalle von Kaliumsalz **3**



Schema 2. Kationenaustauschreaktionen von [PF₂(CN)₄]⁻-Salzen (*cis*-Isomer).

Tabelle 1: Eigenschaften der M[PF₂(CN)₄]-Salze und ausgewählte Strukturparameter.

M	nBu ₄ N	Ag	K	Li	H ₃ O ^[c]	EMIm
Smp. [°C]	64–66	–	229	–	–	–32
T _{zers.} [°C]	316	184	250	334	117	201
vCN ^[d]	2202	2235	2212br	2226br	2229	2202
	2193	2219	–	–	2218	2195
C-N [Å] ^[a]	1.18(1)	1.135(8)	1.142(1)	1.142(3)	1.135(5)	–
C-N [Å] ^[a]	1.16(2)	1.134(8)	1.142(1)	1.142(3)	1.133(5)	–
C-N [Å] ^[b]	1.129(6)	1.140(5)	1.142(1)	1.142(3)	1.139(5)	–
C-N [Å] ^[b]	1.152(5)	1.140(5)	1.142(1)	1.142(3)	1.133(5)	–
P-F [Å]	1.591(2)	1.586(3)	1.6032(6)	1.5880(9)	1.583(3)	–
P-F [Å]	1.603(2)	1.586(3)	1.6032(6)	1.5880(9)	1.588(2)	–

[a] Mit einer *trans*-CN-Gruppe. [b] Mit einem *trans*-F-Atom. [c] Nach dem Trocknen im Vakuum bei RT wurde das H₃O⁺-Salz erhalten, indem ein Wassermolekül von (**6**·H₂O) entfernt wurde. [d] CN-Streckschwingung aus den IR/ATR-Spektren, Wellenzahlen in cm⁻¹.

und Lithiumsalz **4** lösen sich leicht in Wasser (das Lithiumsalz ist extrem hygroskopisch) und in organischen Lösungsmitteln wie CH₃CN und EtOH und nur sehr wenig in Et₂O. Das 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium(EMIm)-Salz **5** ist eine Raumtemperatur-IL (Smp.: –32 °C) mit einer recht niedrigen Viskosität von 21 mPas (vgl. EMIm[B(CN)₄]: 21 mPas),^[28] wodurch es eine sehr interessante Verbindung für die Anwendung z. B. als Elektrolyt in Farbstoffsolarzellen darstellt. IL **5** ist unter Bildung eines Zweiphasensystems nicht mischbar mit Wasser, Et₂O, Toluol oder *n*-Hexan. Jedoch mischt sich **5** gut mit CH₂Cl₂, Aceton, CH₃CN, THF oder Alkoholen.

Die ¹⁹F-NMR-Daten (CD₃CN) aller [PF₂(CN)₄]⁻-Salze zeigen ein Dublett bei δ = –6.1 ppm mit einer Kopplungskonstante ¹J(¹⁹F-³¹P) = 730 Hz. In den ³¹P-NMR-Spektren wird ein Triplett bei δ = –263.7 ppm mit ¹J(³¹P-¹⁹F) = 730 Hz beobachtet. Eine Zusammenfassung aller experimentell und theoretisch ermittelten NMR-Daten der [PF_{6-n}(CN)_n]⁻-Spezies (*n* = 0–6) befindet sich in Tabelle S10. Das berechnete IR-Spektrum des [PF₂(CN)₄]⁻-Ions weist vier verschiedene CN-Streckschwingungen im erwarteten Bereich 2235–2193 cm⁻¹ auf, zwei „in-phase“ (v_{CN,ip}) und zwei „out-of-phase“ (v_{CN,op}), von denen nur zwei im IR- bzw. Raman-Spektrum zu sehen sind. Die kleinsten Wellenzahlen der v_{CN,ip} bzw. v_{CN,op} werden für die nBu₄N⁺- und EMIm⁺-Salze mit nahezu identischen Werten (Tabelle 1) gefunden, was auf sehr schwache Kation-Anion-Wechselwirkungen zurückzuführen ist. Wie zuvor gezeigt, verursacht die Koordination einer CN-Spezies an Lewis-sauren Zentren eine signifikante Verschiebung zu höheren Wellenzahlen.^[36] Die höchste Wellenzahl (Δv_{CN} = 33 cm⁻¹ im Vergleich zu **1**) ist im Silbersalz **2** zu beobachten, somit kann dort die stärkste Wechselwirkung mit den CN-Gruppen angenommen werden. Die Verschiebung hin zu höheren Wellenzahlen korreliert auch mit den etwas kleiner werdenden (mittleren) C-N-Abständen (Tabelle 1), die gemäß Ag⁺ ≈ H₅O₂⁺ < Li⁺ ≈ K⁺ < nBu₄N⁺ abnehmen. Weiterhin wurden die Strukturen von M[PF₂(CN)₄]⁻ (M = nBu₄N, Ag, Li, K, H₅O₂) bestimmt. Ausgewählte Molekülparameter sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Alle Strukturösungen zeigen eindeutig das Vorhandensein des nahezu C_{2v}-symmetrischen *cis*-[PF₂(CN)₄]⁻-Anions

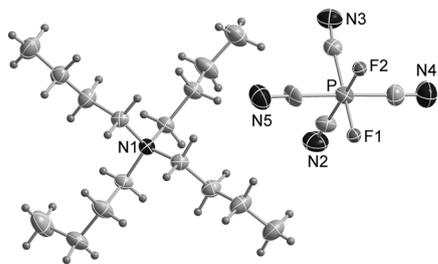


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von dem Ionenpaar in $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_2(\text{CN})_4]$. Thermische Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K.

(Abbildung 1), bestehend aus dem sechsfach koordinierten Phosphor-Atom mit vier Cyanido- und zwei Fluorido-Liganden mit Bindungswinkeln nahe 90 und 180°. Interessanterweise werden immer zwei kürzere (1.83–1.85 Å für die *trans*-CN-Gruppen) und zwei etwas längere P-C Bindungslängen (1.85–1.87 Å, vgl. $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{P-C}) = 1.86 \text{ \AA}$,^[37] für die *cis*-Cyanido-Liganden) bestimmt. Die P-F-Bindungslängen liegen im typischen Bereich (1.586–1.603 Å) einer P-F-Einfachbindung ($[\text{Me}_4\text{N}][\text{PF}_6]$: 1.568–1.592 Å).^[38] $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_2(\text{CN})_4]$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Struktur besteht, wie für ein schwach koordinierendes Kation zu erwarten, aus separaten Ionen ohne signifikante Kation...Anion-Kontakte.

Da das $[\text{PF}_2(\text{CN})_4]^-$ -Ion zur Koordination entweder über alle sechs (2F⁻ und 4CN⁻) oder nur über vier Liganden zu Lewis-sauren Zentren befähigt ist, war es von Interesse, die Metallsalze (Ag, Li, K) sowie das Oxonium-Salz herzustellen. Interessanterweise kristallisieren das Ag- und Li-Salz isotyp in der Raumgruppe *Pbcm* und zeichnen sich durch abschließliche Cyanid-Verknüpfung mit einer tetraedrischen Koordination um das Metall-Kation aus (Abbildung 2). Das Kalium-Salz hingegen kristallisiert in der Raumgruppe *Pnna* und weist sowohl Cyanid- als auch Fluorid-Kontakte auf, was zu sechsfach koordinierten K⁺-Ionen führt (Abbildung S1). Die beiden tetraedrisch koordinierten Kationen Ag⁺ und Li⁺ sind von vier $[\text{PF}_2(\text{CN})_4]^-$ -Anionen, das $[\text{PF}_2(\text{CN})_4]^-$ -Ion ist umgekehrt von vier Metall-Ionen, verknüpft über alle vier CN-Gruppen, umgeben (Abbildung 2). Die Fluorido-Liganden bleiben unkoordiniert. Die $\text{M}(\text{CN})_4$ -Tetraeder (M = Ag, Li) sind leicht verzerrt (*C*₁-symmetrisch) mit Ag-N-Abstän-

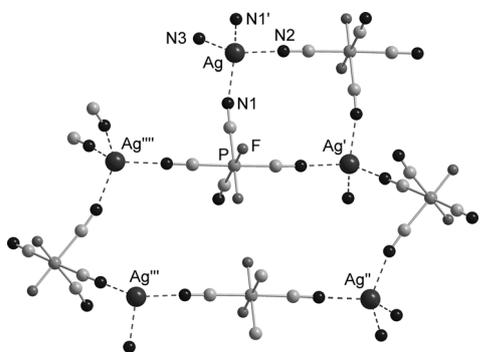


Abbildung 2. 12- und 24-gliedrige Ringe als wichtigstes Strukturmotiv in $\text{Ag}[\text{PF}_2(\text{CN})_4]$. Das gleiche Motiv wird auch in $\text{Li}[\text{PF}_2(\text{CN})_4]$ gefunden.

den im Bereich von 2.260–2.281 Å (vgl. 2.286(2) Å in $\text{Ag}[\text{Al}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})_4]$ ^[26] bzw. Li-N-Abständen von 2.033–2.057 Å (vgl. 2.054(1) Å in $\text{Li}[\text{Al}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})_4]$).^[26] Entweder zwei oder vier dieser Tetraeder sind immer so verknüpft, dass entweder ein leicht gefalteter 12-gliedriger Ring, bestehend aus zwei M⁺-Ionen, vier CN-Gruppen und zwei P-Atome (transannularer Ag...Ag-Abstand von 6.906(6) Å; Li...Li 7.898(4) Å), oder ein gefalteter 24-gliedriger Ring entsteht (Abbildung 2). Diese miteinander verbundenen 12- und 24-gliedrigen Ringe bilden das wichtigste Strukturmotiv innerhalb eines 3D-Netzwerkes (Abbildung 3, links). Eine

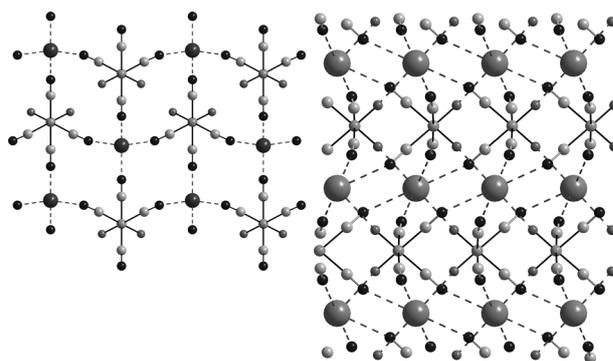


Abbildung 3. Sicht auf die Elementarzelle von $\text{Ag}[\text{PF}_2(\text{CN})_4]$ entlang der *a*-Achse (links) und entlang der *c*-Achse für $\text{K}[\text{PF}_2(\text{CN})_4]$.

nähere Betrachtung der 3D-Netzwerke offenbart eine interpenetrierte Struktur für beide Metall-Salze, wodurch sie über keine großen freien Kanäle oder Hohlräume verfügen. Für $\text{M}[\text{PF}_2(\text{CN})_4]$ (M = Ag, Li) werden zwei durchdrungene Netzwerke (Abbildung S2) beobachtet.

$[\text{H}_5\text{O}_2][\text{PF}_2(\text{CN})_4]$ wurde aus Wasser bei pH 6 kristallisiert und enthält das typische Zundel-Ion $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$, in dem zwei Wassermoleküle durch starke Wasserstoffbrücken (O1...O2 2.385(7) Å) über ein Proton verknüpft sind. Wie in Abbildung 4 dargestellt, koordiniert jedes Zundel-Ion $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ über vier O-H...NC-Wasserstoffbrücken an vier $[\text{PF}_2(\text{CN})_4]^-$ -Ionen (O...N-Abstände zwischen 2.74–2.78 Å) und jedes $[\text{PF}_2(\text{CN})_4]^-$ -Ion ist von vier Zundel-Ionen umgeben, was zu einem zweifach durchdrungenen 2D-Netzwerk führt. Da alle F...O-Abstände größer als 3 Å sind, können nur sehr schwache F...H-Wechselwirkungen angenommen werden. Das wichtigste Strukturmotiv besteht aus einem 18-gliedrigen Ring, der zwei $[\text{H}_5\text{O}_2][\text{PF}_2(\text{CN})_4]$ -Ionenpaare beinhaltet (Abbildung 4).

Bei Rechnungen auf dem M06-2X/avg-cc-pvDZ-Niveau werden zwei Isomere für das $[\text{PF}_2(\text{CN})_4]^-$ -Ion (*cis*-*C*_{2v} und *trans*-*D*_{4h}) gefunden, wobei das *cis*-Isomer mit 2.71 kcal mol⁻¹ (ΔG^{298}), in Einklang mit dem Experiment, energetisch etwas begünstigt ist. Experimentell konnten wir zeigen, dass die *cis*- $[\text{PF}_2(\text{CN})_4]^-$ -Anionen enthaltenen Salze ausgehend von PF₆⁻ und Me₃SiCN hergestellt werden können. In Einklang mit diesen Ergebnissen sind die Gibbs-Energien der Gasphase für die konsekutiven Substitutionsreaktionen [Gl. (4)] alle exergonisch, aber abnehmend für *n* = 0–4 (ΔG^{298} : -9.12, -6.83, -3.07, -2.47, -0.09 kcal mol⁻¹), jedoch bereits schwach endergonisch für *n* = 5 (2.48 kcal mol⁻¹, Tabelle S11–12).

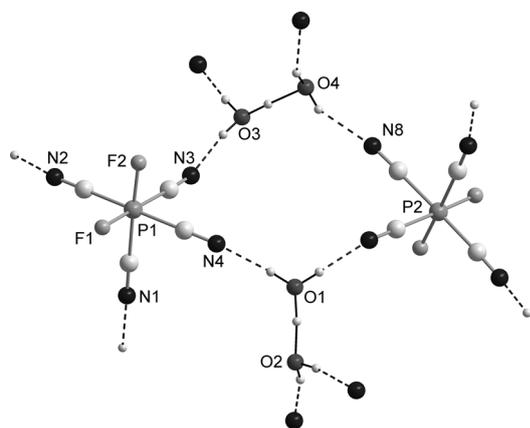


Abbildung 4. 18-gliedriger Ring als wichtigstes Strukturmotiv in $[\text{H}_2\text{O}_2]\text{[PF}_2(\text{CN})_4]$.



Zusammenfassend lässt sich sagen, dass erstmalig eine einfache Synthese und Isolierung von wasserstabilen $[\text{PF}_2(\text{CN})_4]^-$ -Salzen mit hohen Ausbeuten gelungen ist. Das $[\text{PF}_2(\text{CN})_4]^-$ -Ion kann für die Synthese von niedrig viskosen ILs verwendet werden und als Baustein für die Konstruktion von Koordinationspolymeren, wenn Lewis-saure Metalle als Gegenion eingesetzt werden. Daher erwarten wir, dass Salze des $[\text{PF}_2(\text{CN})_4]^-$ -Ions möglicherweise als Elektrolyte, Bausteine für den Aufbau neuer Koordinationspolymere und für die Untersuchung von grundlegenden physikalischen Eigenschaften (z.B. magnetische Eigenschaften) mit Übergangsmetall-Kationen als Gegenionen angewendet werden.

Experimentelles

Vorsicht! Cyanidhaltige Verbindungen sind potenziell giftig! Sachgemäße Schutzmaßnahmen (HCN-Detektor) sollten eingesetzt werden. Experimentelle Einzelheiten können in den Hintergrundinformationen nachgelesen werden.

Stichwörter: Anorganische Synthesen · Cyanide · Festkörperstrukturen · Ionische Flüssigkeiten · Phosphate

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4474–4477
Angew. Chem. **2015**, *127*, 4556–4559

- [1] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772–3789; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3926–3945.
- [2] Q. Zhang, K. De Oliveira Vigier, S. Royer, F. Jérôme, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7108–7146.
- [3] D. Freudenmann, S. Wolf, M. Wolff, C. Feldmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11050–11060; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11244–11255.
- [4] H. Xue, R. Verma, J. M. Shreeve, *J. Fluorine Chem.* **2006**, *127*, 159–176.
- [5] I. Krossing, J. M. Slattery, C. Daguinet, P. J. Dyson, A. Oleinikova, H. Weingärtner, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13427–13434.
- [6] H. Weingärtner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 654–670; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 664–682.

- [7] N. Madria, T. a. Arunkumar, N. G. Nair, A. Vadapalli, Y.-W. Huang, S. C. Jones, V. P. Reddy, *J. Power Sources* **2013**, *234*, 277–284.
- [8] S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927–942.
- [9] X. Li, D. Zhao, Z. Fei, L. Wang, *Sci. China Ser. B* **2006**, *49*, 385–401.
- [10] I. Krossing, A. Reisinger, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2721–2744.
- [11] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066–2090; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2116–2142.
- [12] S. Körbe, P. J. Schreiber, J. Michl, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5208–5249.
- [13] Siehe Lit. [11].
- [14] R. Wang, H. Gao, C. Ye, B. Twamley, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 932–938.
- [15] J. Harloff, M. Karsch, H. Lund, A. Schulz, A. Villinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 4243–4250.
- [16] K. Voss, M. Becker, A. Villinger, V. N. Emel'yanenko, R. Hellmann, B. Kirchner, F. Uhlig, S. P. Verevkin, A. Schulz, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13526–13537.
- [17] D. Zhao, Z. Fei, R. Scopelliti, P. J. Dyson, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2197–2205.
- [18] J. Harloff, M. Karsch, A. Schulz, A. Villinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 896–907.
- [19] K. Sasaki, S. Matsumura, K. Toshima, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 7043–7047.
- [20] T. Küppers, M. Köckerling, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 280–284.
- [21] A. Bernsdorf, H. Brand, R. Hellmann, M. Köckerling, A. Schulz, A. Villinger, K. Voss, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8958–8970.
- [22] C. Nitschke, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 503–507.
- [23] T. Küppers, E. Bernhardt, H. Willner, H. W. Rohm, M. Köckerling, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1015–1022.
- [24] M. Becker, J. Harloff, T. Jantz, A. Schulz, A. Villinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 5658–5667.
- [25] N. Malek, T. Maris, M. Simard, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5910–5916.
- [26] M. Karsch, H. Lund, A. Schulz, A. Villinger, K. Voss, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 5542–5553.
- [27] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 560–568.
- [28] V. Armel, J. M. Pringle, M. Forsyth, D. R. Macfarlane, D. L. Officer, P. Wagner, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3146–3148.
- [29] H. Gall, J. Schüppen, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1930**, *63*, 482–487.
- [30] K. B. Dillon, A. W. G. Platt, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 1199.
- [31] H. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 363–363; *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 316–316.
- [32] P. J. Chevrier, S. Brownstein, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1980**, *42*, 1397–1405.
- [33] K. B. Dillon, A. W. G. Platt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 780, 1089.
- [34] a) A1 The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd, EP2410601, **2010**; b) Lonza LTD, WO2014/167035 & WO2014/167034 **2014**.
- [35] Die Hintergrundinformationen beinhalten experimentelle Details, Strukturdaten und Details zu den quantenchemischen Rechnungen.
- [36] H. Jacobsen, H. Berke, S. Döring, G. Kehr, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, *Organometallics* **1999**, *18*, 1724–1735.
- [37] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770–12779.
- [38] Y. Wang, L. D. Calvert, S. K. Brownstein, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, *36*, 1523–1523.

Eingegangen am 19. Dezember 2014
Online veröffentlicht am 20. Februar 2015