

- Dissertation, Universität Stuttgart, 1989. h) M. Kaupp, P. von R. Schleyer, H. Stoll, H. Preuss, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6012.
- [9] Zur Erklärung der Quadratic-configuration-interaction-singles + doubles (QCISD)-Methode und ihrer Erweiterung durch störungstheoretische Berücksichtigung von Dreifachanregungen (QCISD(T)) siehe beispielsweise J. A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5968.
- [10] a) QCISD- und QCISD(T)-Rechnungen benutzten 8s7p5d2f-, 6s6p5d3f- und 7s7p3d1f-Valenzbasen auf Hg, Kr bzw. F, die in einem General-contraction-Verfahren auf 4s3p3d2f, 2s2p3d2f bzw. 3s3p2d1f kontrahiert wurden. Die Kontraktionskoeffizienten wurden aus den entsprechenden natürlichen Atomorbitalen (atomic natural orbitals, ANO, vgl. Lit. [10b]) erhalten. Alle Elektronen außerhalb der Pseudopotentialrümpfe wurden korreliert. Die QCI-Rechnungen wurden mit den MOLPRO92- (vgl. Lit. [10c]) und Gaussian-Programmen (vgl. Lit. [8c, d]) durchgeführt. b) J. Almlöf, P. R. Taylor, *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 4070. c) Ab-initio-Programmpaket MOLPRO von H.-J. Werner und P. J. Knowles. Siehe beispielsweise H.-J. Werner, *Adv. Chem. Phys.* **1987**, *69*, 1 (vgl. C. Hampel, K. Peterson, H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *190*, 1, zit. Lit. (QCI-Programm)).
- [11] Der ANO-QCISD (vgl. Lit. [9,10])-optimierte Kr-F Abstand in KrF_2 beträgt 1.873 Å, in guter Übereinstimmung mit dem Experiment (vgl. Lit. [7b]).
- [12] Siehe beispielsweise a) G. E. Scuseria, T. P. Hamilton, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 568; b) R. J. Gdanitz, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *143*, 413.
- [13] M. Kaupp, H. Stoll, H. G. von Schnering, unveröffentlicht.
- [14] HF-harmonische Schwingungsfrequenzen für HgF_2 : $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 159 (\Pi_u)$, 577 (Σ_g), und 648 (Σ_g); experimentelle IR- und Raman-Schwingungsfrequenzen (Matrixisolation): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 170$, 568 bzw. 642 (vgl. A. Given, A. Loewenschuss, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 3809).
- [15] C. E. Moore, *Ionization Potentials and Ionization Limits Derived from the Analysis of Optical Spectra (Nat. Stand. Ref. Data Ser. US Natl. Bur. Stand. 1970, 34)*.
- [16] M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 866.
- [17] M. W. Chase, C. A. Davies, J. R. Downey, Jr., D. J. Frunip, R. A. McDonald, A. N. Syverud, *J. Phys. Chem. Ref. Data Suppl.* **1985**, *14*, 695.

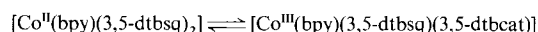
Kontrollierte Valenztautomerie bei Cobalt-Komplexen mit Semichinon-Anion-Liganden**

Von David M. Adams, Andrea Dei, Arnold L. Rheingold und David N. Hendrickson*

Mehrere Typen von Übergangsmetallkomplexen sind elektronisch labil, weil entartete oder nahezu entartete Elektronenzustände zu vibronischen Wechselwirkungen und einer erheblichen Empfindlichkeit gegenüber Einflüssen aus der molekularen Umgebung führen. Elektronische Labilität ist charakteristisch für gemischtvalente^[1], Spin-crossover-^[2] und valenztautomere Metallkomplexe^[3]. Elektronisch labile Komplexe werden als potentielle Bausteine für molekulare elektronische Funktionseinheiten diskutiert^[4]. Kleine Verbindungen dieser Moleküle könnten bistabil sein und die Moleküle durch eine externe Störung dazu veranlaßt werden, zwischen zwei Zuständen hin und her zu wechseln (Flip-Flop-Prozeß). Gütlich et al.^[5] haben gefunden, daß bei Fe^{II} -Spin-crossover-Komplexen durch Bestrahlung Bistabilität induziert werden kann (LIESST-Effekt, LIESST = light-induced excited spin state trapping). Wenn ein polykristalliner Spin-crossover-Komplex bei tiefen Temperaturen (< 50 K) gehalten

wird, kann die gesamte kristalline Probe mit Photonen verschiedener Wellenlänge vom stabilen Low-spin- in den metastabilen High-spin-Zustand und zurück überführt werden. Der metastabile High-spin-Zustand kann unbegrenzte Zeit aufrechterhalten werden, solange die Temperatur 50 K nicht übersteigt. Im folgenden werden wir zeigen, daß für valenztautomere Cobalt-Komplexe thermisch induzierte Bistabilität möglich ist.

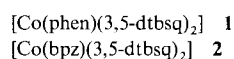
Komplexe von Übergangsmetall-Ionen und Semichinon-Anion- und Brenzcatechinato (Catecholato)-Liganden werden mit lokalisierten Bindungen beschrieben^[3]. Eine der bestechendsten Eigenschaften dieser Komplexe ist die thermisch induzierte Valenztautomerie, die für einige Komplexe in Lösung beobachtet worden ist^[6]. Ein Cobalt-Komplex liegt in Lösung in zwei valenztautomeren Formen vor (Schema 1). Ein Komplex enthält Co^{II} mit zwei Semichinon-



Schema 1.

Anion-Liganden ($3,5\text{-dtbsq}^- = 3,5\text{-Di-tert-butylbenzosemichinon-Anion}$) und einem 2,2'-Bipyridin(bpy)-Liganden, der andere enthält Co^{III} mit einem $3,5\text{-dtbsq}^-$ - und einem Catecholato-Liganden ($3,5\text{-dtbcat}^{2-} = 3,5\text{-Di-tert-butylcatecholato}$). Die bei Raumtemperatur durchgeführte Röntgenstrukturanalyse^[6] von $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bpy})(3,5\text{-dtbsq})(3,5\text{-dtbcat})]$ zeigt, daß die Liganden in zwei Oxidationszuständen vorliegen, und daß das Metall dreiwertig ist. Wir sind der Frage nachgegangen, ob valenztautomere Komplexe dieses Typs bistabil sein können und haben dazu den Bipyridin-Liganden systematisch gegen andere Liganden mit Diimin-Teilstruktur ausgetauscht. Ziel war eine Verbindung, die die Umwandlung $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$ im festen Zustand zeigt.

Es wurden eine Reihe von Komplexen der Formel $[\text{Co}(\text{N}\text{N})(3,5\text{-dtbsq})(3,5\text{-dtbq})]$ synthetisiert, wobei „3,5-dtbq“ entweder die Semichinon-Anion- oder die Catecholato-Form des Liganden repräsentiert, und NN für 2,2'-Bipyridin (dpbpy), 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin (dmbpy), 1,10-Phenanthrolin (phen, Komplex 1), 2,2'-Bipyrimidin (bpym) und 2,2'-Bipyrazin (bpz, Komplex 2) steht. Messungen der



magnetischen Suszeptibilität an polykristallinen Proben der dpbpy-, dmbpy- und bpy-Komplexe belegen, daß es sich um Co^{III} -Verbindungen mit einem am Semichinon-Anion-Liganden lokalisierten ungepaarten Elektron handelt (μ_{eff} liegt bei 100–300 K im Bereich zwischen 1.83 und 2.12 μ_B). Die phen-, bpym- und bpz-Komplexe dagegen haben bei 300 K μ_{eff} -Werte von 5.17, 5.03, bzw. 4.38 μ_B . Bei diesen drei Komplexen handelt es sich bei 300 K im festen Zustand eindeutig um $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N}\text{N})(3,5\text{-dtbsq})_2]$.

Von **1** $\cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ^[7] und **2**^[8] wurden bei 238 bzw. 296 K Röntgenstrukturanalysen durchgeführt. Nach den Ergebnissen der Strukturbestimmung von **2** bei 296 K weist der Komplex C_2 -Symmetrie auf, mit zwei äquivalenten Semichinon-Anion-Liganden. Die Co-O-Bindungen sind 2.046(4) und 2.057(4) Å lang, der Co-N-Abstand beträgt 2.130(4) Å. Diese Verbindung ist damit eindeutig ein High-spin- Co^{II} -Komplex mit zwei Semichinon-Anion-Liganden. Zum Vergleich: Die Co-O-Bindungslängen für den Co^{III} -Komplex $[\text{Co}(\text{bpy})(3,5\text{-dtbsq})(3,5\text{-dtbcat})]$ liegen im Bereich von 1.851(6) bis 1.906(6) Å, mit Co-N-Bindungslängen von 1.940(7) und 1.957(7) Å^[6]. Daß hier ein Bipyridin- Co^{III} -Komplex vorliegt,

[*] Prof. Dr. D. N. Hendrickson, D. M. Adams, Prof. A. Dei^[+]
Department of Chemistry-0506
University of California at San Diego
La Jolla, CA 92093-0506 (USA)
Telefax: Int. + 619/534-4864
Prof. Dr. A. L. Rheingold
Department of Chemistry, University of Delaware
Newark, DE 19716 (USA)

[+] Ständige Adresse: Università di Firenze, Firenze (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde von der US National Science Foundation (CHE 9115286, D.N.H.) und den US National Institutes of Health (HL 13652, D.N.H.) gefördert.

wurde aus den Bindungslängen des Liganden abgeleitet sowie aus der Intervalence-Charge-Transfer(IVCT)-Elektronenabsorptionsbande im nahen Infrarot, die für gemischtvalente Liganden typisch ist, und durch das Auftreten des relativ isotropen EPR-Signals eines organischen Radikals. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse des phen-Komplexes **1** ist in Abbildung 1 gezeigt. Die beiden Semichinon-

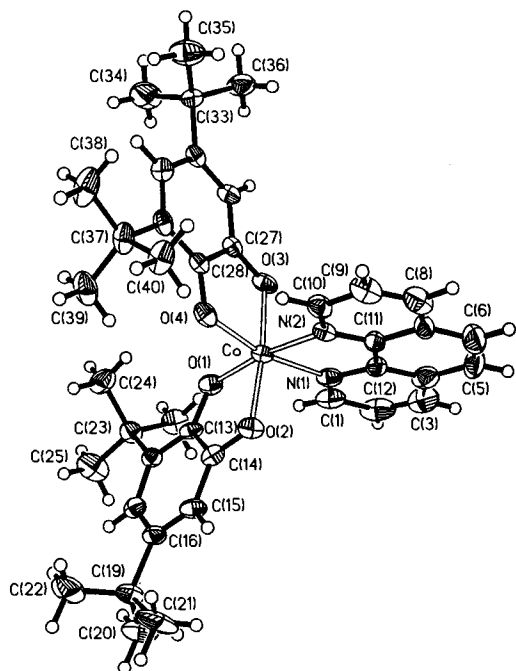


Abb. 1. Struktur von **1** · C₆H₅CH₃ im Kristall. Das Toluol-Solvatmolekül ist nicht abgebildet.

Anion-Liganden sind nicht symmetrieäquivalent. Der eine der beiden hat Co-O-Bindungslängen von 2.004(4) und 2.011(4) Å, der andere Werte von 2.002(4) und 1.987(4) Å. Zusammen mit dem Mittel der Co-N-Bindungslängen (2.082 Å) zeigen diese Werte, daß **1** bei 238 K zwischen der Co^{II}- und der Co^{III}-Form angesiedelt ist. Die Werte für die C-O-Bindungslängen von *o*-Chinon-Liganden spiegeln in gewisser Weise die Oxidationsstufe des Liganden wider: 1.29(1) Å für Semichinon-Anionen und 1.35(1) Å für Catecholate. Für den Fall **1** hat einer der Liganden C-O-Abstände von 1.291(8) und 1.294(8) Å, der andere von 1.302(7) und 1.305(7) Å. Diese beiden Liganden sind daher offenbar vom Semichinon-Anion-Typ. Möglicherweise ist der phen-Komplex **1** bei 238 K vom High-spin-Co^{II}-in den Low-spin-Co^{II}-Zustand übergegangen. Bei noch tieferen Temperaturen tritt dann schließlich die tautomere Verschiebung zum Co^{III}-Komplex ein.

Von den Komplexen des Typs [Co(NN')(3,5-dtbsq)(,3,5-dtbcac)] liegen drei Verbindungen bei Raumtemperatur im festen Zustand als Co^{II}- und drei als Co^{III}-Tautomere vor. Die verschiedenen Eigenschaften sind im Lichte der unterschiedlichen Reduktionspotentiale der NN'-Liganden verständlich: – 2.40 V (dmbpy), – 2.18 V (bpy), – 2.04 V (phen, Komplex **1**), – 1.80 V (bpym) sowie – 1.70 V (bpz, Komplex **2**). Ist der Ligand leichter reduzierbar (d. h. hat er ein positiveres Reduktionspotential), kann er durch Aufnahme von Elektronendichte in sein π -Orbital die Co^{II}-Form stabilisieren. Von Lösungen der Komplexe in Toluol wurden Elektronenabsorptionsspektren (320–820 nm) bei mehreren Temperaturen aufgenommen. In Lösung sind die Spektren aller Komplexe temperaturabhängig, was eine Valenztautomerisierung entsprechend Schema 1 anzeigt; das Elektronen-

spektrum von [Co(dpbpy)(3,5-dtbsq)(3,5-dtbcac)] in Toluol bei unterschiedlichen Temperaturen ist in Abbildung 2 wiedergegeben. Bei Raumtemperatur tritt eine für die Co^{III}-Form des Komplexes charakteristische Bande bei 600 nm auf. Bei Temperaturerhöhung auf 333 K nimmt die Intensität einer Bande bei ca. 770 nm zu, welche der Co^{II}-Form des Komplexes zuzuordnen ist. Die Temperatur, bei der die Co^{II}- und die Co^{III}-Formen der Komplexe in annähernd gleichen Mengen vorliegen, korreliert gut mit den unterschiedlichen Redoxpotentialen des NN'-Liganden.

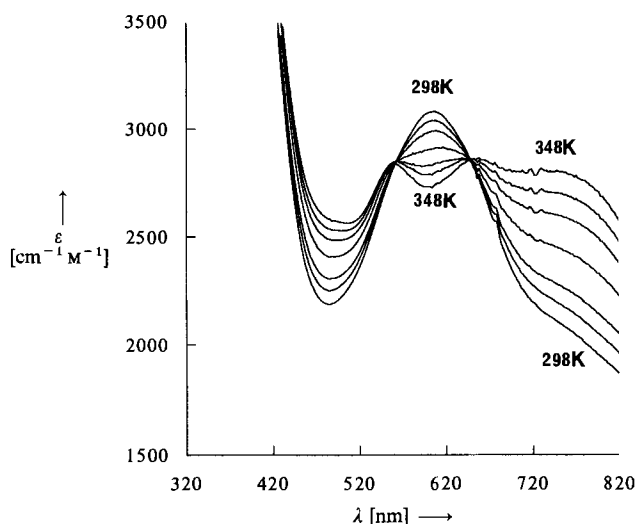


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit des Elektronenabsorptionsspektrums einer Lösung von [Co(dpbpy)(3,5-dtbsq)(3,5-dtbcac)] in Toluol; Meßtemperaturen 298, 303, 308, 318, 328, 338 und 348 K. Der molare Extinktionskoeffizient ϵ ist gegen die Wellenlänge λ aufgetragen.

Es ist schwieriger, einen Komplex zu finden, der diese Valenztautomerie im festen Zustand zeigt; wir haben nun den ersten derartigen Komplex entdeckt: In Abbildung 3 sind die Ergebnisse von Messungen der magnetischen Suszeptibilität an einer polykristallinen Probe des Co-phen-Komplexes **1** wiedergegeben. Bei tiefen Temperaturen (< 200 K) beträgt μ_{eff} /Molekül 1.7 μ_B , oberhalb von ca. 270 K dagegen 5.1 μ_B . Man

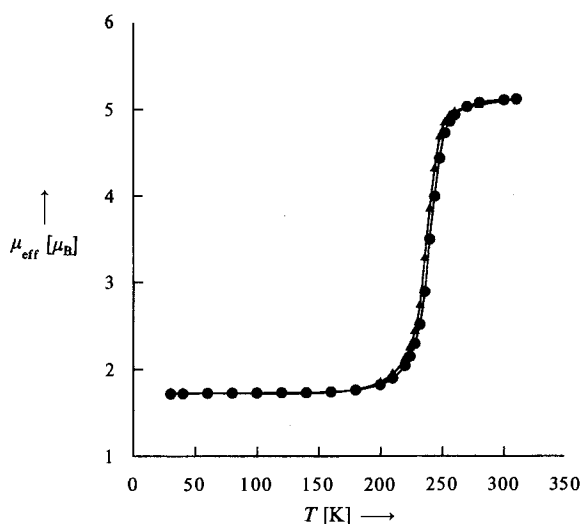


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit des effektiven magnetischen Moments pro Molekül einer polykristallinen Probe von **1** · C₆H₅CH₃. Die Probe wurde zunächst auf 30 K gekühlt; gemessen wurde während des Aufwärmens der Probe (●). Nach Beendigung der Datensammlung bei 320 K wurde die Messung wiederholt, wobei die Temperatur erneut bis auf 30 K erniedrigt wurde.

erkennt, daß sich dieser Komplex bei ca. 240 K plötzlich umwandelt; dies ist der Grund, weshalb die Röntgenstrukturanalyse bei 238 K durchgeführt wurde. Unterhalb von ca. 200 K liegt **1** folglich als $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{phen})(3,5\text{-dtbsq})(2,5\text{-dtbcac})]$ vor, und oberhalb von ca. 270 K wandelt sich dieser Komplex wieder in $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{phen})(3,5\text{-dtbsq})_2]$ (**1**) um. Der Gegenwart des Toluol-Solvensmoleküls kommt entscheidende Bedeutung zu, da ohne dieses die Umwandlung des Komplexes nicht stattfindet. Der starke Einfluß des Solvensmoleküls auf diese Valenztautomerie erinnert an den Solvenseinfluß, der bei Spin-crossover-^[2] und gemischtvalenten^[1] Komplexen gefunden wurde.

Die Umwandlung des Co-phen-Komplexes **1** (Abb. 2) verläuft so abrupt, daß vermutlich ein Phasenübergang stattfindet, der durch Auftreten einer kleinen (ca. 5 K) Hysterese bestätigt wird (siehe Abb. 3). Die $\text{Co}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}$ -Umwandlung ist entropiegetrieben. Bei niedrigen Temperaturen hat der Co^{III} -Komplex einen $S = 1/2$ -Grundzustand, bei höheren Temperaturen dagegen hat der Co^{II} -Komplex eine $S = 5/2$ -, einen $S = 1/2$ - und zwei $S = 3/2$ -Zustände, die aufgrund schwacher Co^{II} -Semichinon-Radikalanion-Austauschwechselwirkungen^[10] thermisch besetzt werden. Die $\text{Co}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}$ -Umwandlung läuft nicht nur in elektronischer Hinsicht unter Entropiegewinn ab, sondern der Co^{II} -Komplex hat darüber hinaus höherenergetische CoO_4N_2 -Schwingungsmoden, was eine Zunahme der Schwingungsentropie bedeutet. Wir suchen nun nach weiteren Komplexen, die im festen Zustand Valenztautomerie zeigen.

Experimentelles

Die zur Darstellung von **1** beschriebene Methode läßt sich auf die anderen Cobalt-Komplexe mit Semichinon-Anion-Liganden übertragen. Alle Reaktionen werden unter Ar mit Schlenk-Technik und entgastem Solventien (Aldrich) durchgeführt. Die tetramere Ausgangsverbindung $[\text{Co}_4(3,5\text{-dtbsq})_8]$ wird wie beschrieben [11] hergestellt.

1: $[\text{Co}_4(3,5\text{-dtbsq})_8]$ (0.646 g) und 0.220 g phen werden in je 100 mL Methylcyclohexan suspendiert. Lösungen beider Reaktanten erhält man durch Erhitzen der jeweiligen Gemische auf 100 °C. Die phen-Lösung wird dann innerhalb 30 min zur Lösung des Tetramers getropft. Nach Zugabe der Hälfte der Lösung wird ein mikrokristalliner violetter Niederschlag sichtbar. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung weitere 30 min bei 100 °C gerührt. Nach Abkühlen können 0.700 g eines violetten mikrokristallinen Feststoffs abgetrennt werden. Dieser wird zum Umkristallisieren durch Erwärmen in Toluol (0.200 g in 100 mL) gelöst, heiß filtriert und das Filtrat durch Überleiten eines N_2 -Gasstroms eingengt. Alle Co-Komplexe ergaben korrekte Elementaranalysen (C, H, N, Co).

Eingegangen am 25. Januar 1993 [Z 5826]

- [1] D. N. Hendrickson, *Mixed Valency Systems: Applications in Chemistry, Physics and Biology* (Hrsg.: K. Prassides), Kluwer, Dordrecht, **1991**, Kap. 5, S. 67–90; H. G. Jang, R. J. Wittebort, Y. Kaneko, M. Nakano, M. Sorai, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2265; M. S. Mashuta, R. J. Webb, J. K. McCusker, E. A. Schmitt, K. J. Oberhausen, J. F. Richardson, R. M. Buchanan, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3815; R. J. Webb, T.-Y. Dong, R. K. Chadha, C. G. Pierpont, D. N. Hendrickson, *ibid.* **1991**, *113*, 4806.
- [2] P. Gülich, *Struct. Bonding (Berlin)* **1981**, *44*, 83; P. Gülich in *Chemical Mössbauer Spectroscopy* (Hrsg.: R. H. Herber), Plenum, New York, **1984**; C. N. R. Rao, *Int. Rev. Phys. Chem.* **1985**, *4*, 19; P. Gülich, A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *97*, 1; E. König, *Prog. Inorg. Chem.* **1987**, *35*, 527.
- [3] C. G. Pierpont, S. K. Larsson, S. R. Boone, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1331; C. G. Pierpont, R. M. Buchanan, *Coord. Chem. Rev.* **1981**, *38*, 45.
- [4] O. Kahn, J. Krobert, C. Jay, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 718; O. Kahn, J.-P. Launay, *Chemtronics* **1988**, *3*, 140; J.-P. Launay in *Molecular Electronic Devices II* (Hrsg.: F. L. Carter), Dekker, New York, **1987**.
- [5] S. Decurtins, P. Gülich, C. P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *105*, 1; P. Gülich, A. Hauser, *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 849.
- [6] R. M. Buchanan, C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4951.
- [7] Kristalldaten für **1**: $\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{Co}_4$, $\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Co}_4 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$, monoklin, $P2_1/c$, $a = 10.425(3)$, $b = 32.226(8)$, $c = 13.454(4)$ Å, $\beta = 111.39(2)^\circ$, $V = 4208.6(18)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.218 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 4.48 \text{ cm}^{-1}$, $T = 238 \text{ K}$. Von 4787 gemessenen (Siemens P4, $4^\circ \leq 2\theta \leq 42^\circ$) und 4552 unabhängigen Reflexen wurden 2879 Reflexe als beobachtet eingestuft ($F \geq 5\sigma F_o$). Die Lage des Co-Atoms wurde mit Direkten Methoden ermittelt. Alle Atome wurden wie in Lit. [8] beschrieben verfeinert [12].
- [8] Kristalldaten für **2**: $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{CoN}_4\text{O}_4$, orthorhombisch, $Ccc2$, $a = 16.233(6)$, $b = 26.894(10)$, $c = 8.472(2)$ Å, $V = 3698.6(13)$ Å³, $Z = 4$,

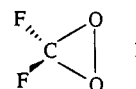
$\rho_{\text{ber.}} = 1.181 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 5.00 \text{ cm}^{-1}$, $T = 296 \text{ K}$. Von 1852 gemessenen Reflexen (Siemens P4, $4^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$), waren 1759 unabhängig und 1307 wurden als beobachtet eingestuft ($F \geq 3\sigma F_o$). Wegen der Positionierung des chiralen Tris-Chelat-Komplexes auf spezieller Lage wurde statt der zentrosymmetrischen Raumgruppe ($Cccm$) die azentrische Raumgruppe gewählt. Die Struktur wurde gelöst durch willkürliche Positionierung des Co-Atoms auf der zweizähligen Achse. Die Richtigkeit wurde durch Verfeinerung eines multiplikativen Terms (1.11(8)) für $\Delta F''$ bewiesen. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert, Wasserstoffatome wurden in idealisierter geometrischer Position miteinbezogen. $R(F) = 0.0461$, $R(wF) = 0.0504$. SHELXTL-PC Software (G. Sheldrick, Siemens, Madison, WI, USA) [12].

- [9] Y. Kawanishi, N. Kitamura, S. Tazuke, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2968–2975.
- [10] M. W. Lynch, R. M. Buchanan, C. G. Pierpont, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1038; A. Dei, D. Gatteschi, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198*–200, 813.
- [11] R. M. Buchanan, B. J. Fitzgerald, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3439.
- [12] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Union Road, Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

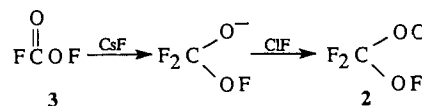
Difluordioxiran**

Von Antonio Russo und Darryl D. DesMarteau*

Dioxirane sind als Reagentien zur selektiven Oxygenierung von theoretischem und experimentellem Interesse^[1]. Alle bisher beschriebenen Dioxirane sind in Reinsubstanz bei 22 °C nicht stabil, und die beiden am besten untersuchten Dioxirane, Dimethyldioxiran und Methyl(trifluormethyl)dioxiran, können nur in einer Lösung der Ketone isoliert werden, aus denen sie hergestellt werden. Da für Difluordioxiran **1** eine relativ hohe thermodynamische Stabilität vorausgesagt wird^[2] und das verwandte Difluordiaziridin thermisch sehr stabil ist^[3], könnte es sich bei **1** um das stabilste Dioxiran handeln. **1** wird sowohl in einem Patent beschrieben^[4] als auch als mögliches Zwischenprodukt bei der Pyrolyse von $\text{CF}_3\text{O}_2\text{CF}_3$ ^[5] und bei der Reaktion von $^3\text{CF}_2$ mit O_2 in Gegenwart von Alkenen^[6] genannt. Es konnte jedoch bisher nicht isoliert werden. Wir berichten nun über die Synthese und Charakterisierung dieses recht stabilen Moleküls.



Wir dachten, daß die photochemische oder thermische Eliminierung von Chlormonofluorid aus der bisher unbekannten Verbindung $\text{CF}_2(\text{OF})\text{OCl}$ **2** ein möglicher Weg zur Synthese von **1** sein könnte. **2** sollte durch Oxidation des Anions FOCF_2O^- mit ClF zugänglich sein, das wiederum bei einem nucleophilen Angriff von Fluorid-Ionen auf das instabile Molekül **3**^[7] entstehen könnte. Für die Richtigkeit dieser



[*] Prof. Dr. D. D. DesMarteau, A. Russo^[+]
Howard L. Hunter Chemistry Laboratory
Clemson University
Clemson, SC 29634-1905 (USA)
Telefax: Int. + 803/656-0627

[**] Diese Arbeit wurde von Ausimont, Mailand, gefördert.

[+] Ständige Anschrift: Ausimont, Via S. Pietro 50, I-20021 Bollate (Italien)