

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  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{phen})(3,5\text{-dtbsq})(2,5\text{-dtbcat})]$  vor, und oberhalb von ca. 270 K wandelt sich dieser Komplex wieder in  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{phen})(3,5\text{-dtbsq})_2]$  ( $= \mathbf{1}$ ) 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-<sup>[2]</sup> und gemischtkovalenten<sup>[1]</sup> 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  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplex einen  $S = 1/2$ -Grundzustand, bei höheren Temperaturen dagegen hat der  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Komplex eine  $S = 5/2$ -, einen  $S = 1/2$ - und zwei  $S = 3/2$ -Zustände, die aufgrund schwacher  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Semichinon-Radikal anion-Austauschwechselwirkungen<sup>[10]</sup> 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  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Komplex hat darüber hinaus höherenergetische  $\text{CoO}_4\text{N}_2$ -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 entgassten 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  $\text{N}_2$ -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. Gütlich, *Struct. Bonding (Berlin)* 1981, 44, 83; P. Gütlich in *Chemical Mössbauer Spectroscopy* (Hrsg.: R. H. Herber), Plenum, New York, 1984; C. N. R. Rao, *Int. Rev. Phys. Chem.* 1985, 4, 19; P. Gütlich, A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.* 1990, 97, 1; E. König, *Prog. Inorg. Chem.* 1987, 35, 527.
- [3] C. G. Pierpont, S. K. Larseon, 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. Krobart, 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. Gütlich, C. P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser *Chem. Phys. Lett.* 1984, 105, 1; P. Gütlich, 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**:  $\text{C}_{64}\text{H}_{56}\text{Co}_4$ :  $\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{CoN}_2\text{O}_4 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ , monoklin,  $P2_1/c$ ,  $a = 10.425(3)$ ,  $b = 32.226(8)$ ,  $c = 13.454(4)$  Å,  $\beta = 111.39(2)$ °,  $V = 4208.6(18)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.218 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo}_\text{K}) = 4.48 \text{ cm}^{-1}$ ,  $T = 238$  K. Von 4787 gemessenen (Siemens P4,  $4^\circ \leq 2\theta \leq 42^\circ$ ) und 4552 unabhängigen Reflexen wurden 2879 Reflexe als beobachtet eingestuft ( $F \geq 5\sigma F_0$ ). Die Lage des Co-Atoms wurde mit Direkten Methoden ermittelt. Alle Atome wurden wie in Lit. [8] beschrieben verfeinert [12].
- [8] Kristalldaten für **2**:  $\text{C}_{56}\text{H}_{48}\text{CoN}_2\text{O}_4$ , orthorhombisch,  $Ccc2$ ,  $a = 16.233(6)$ ,  $b = 26.894(10)$ ,  $c = 8.472(2)$  Å,  $V = 3698.6(13)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ .

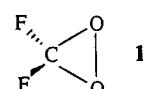
$\rho_{\text{ber.}} = 1.181 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo}_\text{K}) = 5.00 \text{ cm}^{-1}$ ,  $T = 296$  K. Von 1852 gemessenen Reflexen (Siemens P4,  $4^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ ), waren 1759 unabhängig und 1307 wurden als beobachtet eingestuft ( $F \geq 3\sigma F_0$ ). Wegen der Positionierung 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.

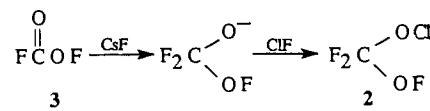
### Difluordioxiran \*\*

Von *Antonio Russo* und *Darryl D. DesMarteau\**

Dioxirane sind als Reagenzien zur selektiven Oxygenierung von theoretischem und experimentellem Interesse<sup>[1]</sup>. 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<sup>[2]</sup> und das verwandte Difluordiaziridin thermisch sehr stabil ist<sup>[3]</sup>, könnte es sich bei **1** um das stabilste Dioxiran handeln. **1** wird sowohl in einem Patent beschrieben<sup>[4]</sup> als auch als mögliches Zwischenprodukt bei der Pyrolyse von  $\text{CF}_3\text{O}_2\text{CF}_3$ <sup>[5]</sup> und bei der Reaktion von  $^3\text{CF}_2$  mit  $\text{O}_2$  in Gegenwart von Alkenen<sup>[6]</sup> 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 Chloromonofluorid 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  $\text{FOCF}_2^-$  mit  $\text{ClF}$  zugänglich sein, das wiederum bei einem nucleophilen Angriff von Fluorid-Ionen auf das instabile Molekül **3**<sup>[7]</sup> entstehen könnte. Für die Richtigkeit dieser



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

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

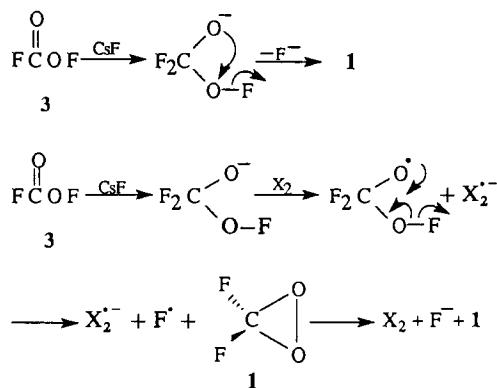
[+] Ständige Anschrift: Ausimont, Via S. Pietro 50, I-20021 Bollate (Italien)

Überlegungen sprach die Tatsache, daß **3** in **4** umgewandelt wird, wenn es in Gegenwart von CsF im Bombenrohr mit elementarem Fluor reagiert<sup>[7]</sup>.



**2**, das mit einem CsF-Katalysator tatsächlich hergestellt werden konnte<sup>[8]</sup>, zerfällt aber nicht leicht in das gewünschte **1**. Beim Versuch, die Synthese von **2** zu optimieren, bei der die Ausbeuten sehr stark schwankten (0–70%), erhielten wir auch kleine Mengen eines ungewöhnlich niedrig siedenden Produkts, das wir schließlich als Difluordioxiran **1** identifizierten. Wird die Reaktion in einem Fließsystem mit granuliertem CsF-Katalysator durchgeführt, erhält man **1** als Hauptprodukt (20–50%).

Der Mechanismus der Bildung von **1** war nun von Interesse, da, wie oben erwähnt, **2** nicht die Vorstufe sein konnte. Zuerst nahmen wir an, **1** würde durch einen intramolekularen nucleophilen Angriff ohne Beteiligung von ClF gebildet (Schema 1 oben). Doch bei allen Bedingungen ergab die Reaktion von **3** mit CsF nur COF<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> als flüchtige Produkte. **1** wurde nur in Gegenwart von ClF gebildet. Ersetzt man in dieser Reaktion ClF durch Cl<sub>2</sub>, so kann **1** ebenfalls in guten Ausbeuten erhalten werden. Da es bisher keine Beispiele für die Oxidation perfluorierter Alkoxide zu Hypochloriten durch Cl<sub>2</sub> gibt, belegt dieses Ergebnis zusätzlich, daß **2** keine Zwischenstufe der Bildung von **1** ist. Auch bei Verwendung von F<sub>2</sub> erhielt man **1**, allerdings nur in geringer Ausbeute. Wir schlagen deshalb den Elektronentransfermechanismus von Schema 1 unten vor, um die Bildung von **1** zu erklären.



Schema 1. Vorschläge für den Mechanismus der Bildung von **1**. Oben: Intramolekularer nucleophiler Angriff (verworfen); unten: Elektronentransfer; X<sub>2</sub> = Cl<sub>2</sub>, ClF, F<sub>2</sub>.

Bei der Reaktion von **3** mit CsF/ClF treten CF<sub>3</sub>OCl, COF<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> als Nebenprodukte auf, während es bei der Kombination CsF/Cl<sub>2</sub> nur COF<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> sind. Verwendet man CsF/F<sub>2</sub>, so bilden sich als weitere Produkte CF<sub>3</sub>OF, COF<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> und vielleicht geringe Anteile an **4**. Die Bildung von CF<sub>3</sub>OCl und CF<sub>3</sub>OF lässt sich durch die bekannte, CsF-katalysierte Oxidation von COF<sub>2</sub> durch Chloromonofluorid beziehungsweise F<sub>2</sub> erklären<sup>[9, 10]</sup>.

Das als Zwischenstufe bei der Bildung von **1** postulierte FOCF<sub>2</sub>O-Radikal wird durch die Ergebnisse der Reaktionen von **4** mit Halogenalkenen gestützt, die in Cycloadditionen zu 1,3-Dioxolanen führen<sup>[11]</sup>. Bei diesen Reaktionen werden unter bestimmten Bedingungen signifikante Mengen an Epoxiden beobachtet. Es wird vorgeschlagen, daß die Dioxolane über ein FOCF<sub>2</sub>O-Radikal gebildet werden, das entsteht, wenn im Überschuß vorhandenes Alken ein F-Atom von **4** abspaltet. Die Epoxide könnten bei dieser Reaktion

aus **1** als Produkt der Cyclisierung von FOCF<sub>2</sub>O<sup>•</sup> durch Reaktion mit dem im Überschuß vorhandenen Alken resultieren.

Nach theoretischen Berechnungen<sup>[6]</sup> ist die Dioxiranstruktur **1** wesentlich wahrscheinlicher als die isomere Carbonyloxidstruktur F<sub>2</sub>C = O<sub>2</sub>. Dies stimmt auch mit den von uns ermittelten Daten und der Reaktivität von **1** gegenüber Alkenen überein. Abbildung 1 zeigt das IR-Spektrum von **1**.

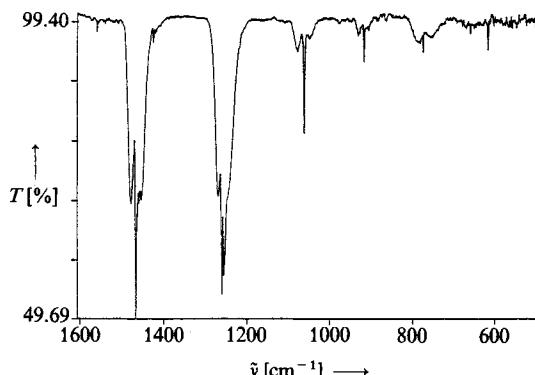


Abb. 1. Gasphasen-IR-Spektrum von **1** (6 Torr).

Es sind Banden der Typen A, B und C vorhanden, wie sie für ein cyclisches Dioxiran mit C<sub>2v</sub>-Symmetrie erwartet werden. In Tabelle 1 sind unsere vorläufigen experimentellen IR- und Raman-spektroskopischen Daten den von Francisco und Williams berechneten Werten<sup>[12]</sup> gegenübergestellt. Die Übereinstimmung für die neun beobachteten Grundschwingungen ist bemerkenswert gut.

Tabelle 1. Berechnete und experimentell ermittelte Schwingungsfrequenzen von **1** in cm<sup>-1</sup>.

Symmetrie	Schwingungsmodus	Schwingungsart	berechnet [a]	IR [b]	Raman [c]
A <sub>1</sub>	v <sub>1</sub>	CO-Streck. sym.	1543	1464 (vs)	
	v <sub>2</sub>	CF-Streck. sym	1033	1061 (s)	1048
	v <sub>3</sub>	CF <sub>2</sub> -Scher.	761	772 (m)	712 (?)
	v <sub>4</sub>	OCO-Deform	508	511 (vw)	
A <sub>2</sub>	v <sub>5</sub>	CF <sub>2</sub> -Twist	406	—	416
	v <sub>6</sub>	CF-Streck. antisym.	1285	1259 (vs)	
B <sub>1</sub>	v <sub>7</sub>	CF <sub>2</sub> -rocking	533	557 (w)	
	v <sub>8</sub>	CO-Streck. antisym.	964	911 (m)	
	v <sub>9</sub>	CF <sub>2</sub> -wagging	637	617 (w)	624

[a] Aus Lit. [12]. [b] In der Gasphase. [c] In CFCl<sub>3</sub>-Lösung.

Difluordioxiran ist unterhalb seines Siedepunkts von –80 bis –90 °C eine blaßgelbe Flüssigkeit. Der Schmelzpunkt liegt sehr niedrig (< –160 °C). Werden reine, gasförmige Proben von **1** bei 15 Torr und 22 °C in einer Glas-IR-Zelle untersucht, so zeigen sich auch nach 12 h noch keine Zersetzungerscheinungen. Sind die Proben von **1** dagegen unter diesen Bedingungen mit geringen Mengen ClF kontaminiert, so beobachtet man nach 1 h die Zerfallsprodukte COF<sub>2</sub> und O<sub>2</sub>. Wie erwartet handelt es sich bei **1** um ein starkes Oxidationsmittel. Die Verbindung überträgt beispielsweise Sauerstoff auf Alkene, wobei Epoxide und COF<sub>2</sub> in hoher Ausbeute gebildet werden. Mit CF<sub>3</sub>CF = CF<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>C = CFCI und F<sub>2</sub>C = CHF reagiert sie ohne Lösungsmittel in Ausbeuten von über 95% zu den jeweiligen Epoxiden. CFCl<sub>3</sub> als Lösungsmittel führt zu ähnlichen Ergebnissen. Dies sind die ersten Beispiele für die Synthese von Fluoralkenepoxiden mit Hilfe eines Dioxirans.

## Experimentelles

1: In einer typischen Reaktion werden bei reduziertem Druck äquimolare Mengen (0.5–2.0 mmol) 3 und ClF bei 23 °C durch einen Teflon-FEP-Schlauch (35 cm × 1 cm Außendurchmesser) geleitet, der 20 g eines granulierten CsF-Katalysators enthält. Die berechnete Fließgeschwindigkeit betrug 0.37 cm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend in einer Kühlzelle bei –196 °C unter angelegtem Vakuum ausgefroren. Die bei –196 °C kondensierten Gase wurden mehrmals im Vakuum über Fallen von –152 und –196 °C destilliert. Man erhielt in der auf –196 °C gekühlten Falle 1, das mit geringen Anteilen an COF<sub>2</sub> und nicht umgesetztem ClF verunreinigt war. Dieses ClF wurde von 1 abgetrennt, indem bei –196 °C SO<sub>2</sub> im Überschuß auf das Reaktionsgemisch auf kondensiert wurde und man die Probe dann auf etwa –100 °C kommen ließ. Dabei reagierte ClF mit SO<sub>2</sub> zu SO<sub>2</sub>ClF, das zusammen mit dem überschüssigen SO<sub>2</sub> leicht durch Vakuumdestillation über Fallen von –140 und –196 °C entfernt werden kann.

1: Fp < –160 °C/K, p ≈ –80 °C bis –90 °C; <sup>19</sup>F-NMR (188 MHz, CFCl<sub>3</sub>, 25 °C, CCl<sub>4</sub>): δ = 29.9 (s); IR (Gas): siehe Tabelle 1; Raman (CFCl<sub>3</sub>, ca. –100 °C): siehe Tabelle 1; MS (20 eV): m/z 82 (M<sup>+</sup>, Spuren), 66 (CF<sub>2</sub>O<sup>+</sup>, 84), 50 (CF<sub>2</sub><sup>+</sup>, 4), 47 (FCO<sup>+</sup>, 100), 44 (CO<sub>2</sub><sup>+</sup>, 28), 32 (O<sub>2</sub><sup>+</sup>, 6), 28 (CO<sup>+</sup>, 10), 16 (O<sup>+</sup>, 3). Der Molekülpeak wurde durch Ionen-selektive Aufnahme bestätigt.

Die Reaktionen von reinem 1 (0.2 mmol) mit CF<sub>3</sub>CFCF<sub>3</sub> (0.5 mmol), CF<sub>3</sub>CFCI (0.5 mmol) und CF<sub>2</sub>CFH (0.5 mmol) wurden in einem 50 mL-Glasreaktor durchgeführt, wobei 1 und das Alken bei 22 °C in dem 50 mL-Reaktor mischte, die Mischung auf –196 °C abkühlte und 1 durch Anlegen eines Vakuums in den Reaktor eingebracht wurden. Das Reaktionsgemisch wurde 4 h bei 22 °C stehen gelassen und die gebildeten Produkte IR- und NMR-spektroskopisch identifiziert. Die Reaktionen von 1 in CFCl<sub>3</sub> wurden im selben Maßstab durchgeführt, indem man CFCl<sub>3</sub> und das Alken bei 22 °C in dem 50 mL-Reaktor mischte, die Mischung auf –196 °C abkühlte und 1 durch Anlegen eines Vakuums auf kondensierte. Man ließ die Mischung dann 4 h bei 22 °C stehen und entfernte anschließend das Lösungsmittel durch Vakuumdestillation. Die <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopisch bestimmten Ausbeuten an den jeweiligen Epoxiden lagen für beide Reaktionsarten bei ca. 95%. Die Epoxide wurden nicht vom Alkenüberschuß abgetrennt.

Eingegangen am 7. Dezember 1992,  
ergänzte Fassung am 12. Februar 1993 [Z 5730]

- [1] a) R. W. Murray, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1187; b) W. Adam, R. Curci, J. O. Edwards, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 205.
- [2] a) D. Cremer, T. Schmidt, J. Gauss, T. R. Radhakrishnan, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 431; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 427; b) R. D. Bach, J. L. Andres, A. L. Owensby, H. B. Schlegel, J. J. W. McDowell, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7207.
- [3] a) R. A. Mitsch, *J. Heterocycl. Chem.* **1966**, *3*, 245; *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 1847; b) M. D. Meyers, S. Frank, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1455.
- [4] R. J. Talbott, P. J. Thompson (3M Co.), US-A 3632606, **1972**; *Chem. Abstr.* **1972**, *76*, P 99638.
- [5] K. O. Christe, D. Lipovitch, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 51.
- [6] M. Rahman, M. L. McKee, P. B. Shevlin, R. Sztyrbicka, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4002.
- [7] R. L. Caudle, G. H. Cady, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5161.
- [8] Details zur Synthese und zu den Eigenschaften von 2 werden getrennt veröffentlicht werden.
- [9] a) G. E. Gould, L. R. Anderson, D. E. Young, W. B. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1310; b) C. J. Schack, W. Maya, *ibid.* **1969**, *91*, 2902.
- [10] M. Lustig, A. R. Pitoichelli, J. K. Ruff, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2841.
- [11] W. Navarrini, S. Fontana (Ausimont, SpA), EP-B 499157, **1992**; *Chem. Abstr.* **1992**, *117*, 236286h; *J. Fluorine Chem.* **1992**, *58*, 290; W. Navarrini, V. Tortelli, A. Zedda, *ibid.* **1992**, *58*, 143.
- [12] J. S. Francisco, I. H. Williams, *Chem. Phys.* **1985**, *93*, 71.

## Addition von C-H-Bindungen an eine V=NR-Bindung: Aktivierung von Kohlenwasserstoffen durch ein sterisch belastetes Vanadiumsystem

Von Jan de With und Andrew D. Horton\*

Elektrophile Komplexe, deren Zentralatom ein Metall der Gruppen 3 und 4 oder ein f-Element ist, katalysieren Alken-polymerisationen<sup>[11]</sup> und aktivieren C-H-Bindungen<sup>[11 a, 2]</sup>; entsprechende Reaktionen mit V-Komplexen scheiterten bislang an der Instabilität von V<sup>V</sup>-Komplexen mit σ-gebundenen Kohlenwasserstoffliganden<sup>[3]</sup>. Kürzlich erschienene Be-

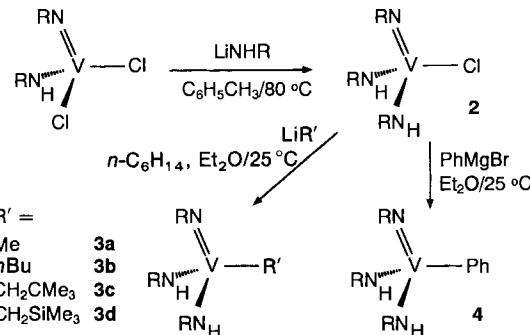
[\*] Dr. A. D. Horton, J. de With  
Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam (Shell Research B.V.)  
P.O. Box 3003, NL-1003 AA Amsterdam (Niederlande)  
Telefax: Int. + 20/630-8025

richte über die hohe Reaktivität von M=NR-Bindungen in koordinativ ungesättigten Imidokomplexen<sup>[4]</sup> und unsere eigenen Synthesen stabiler V<sup>V</sup>-Komplexe mit sterisch anspruchsvollen Stickstoffliganden<sup>[5]</sup> veranlaßten uns, die Herstellung von Imidovanadiumkomplexen mit dreifach koordiniertem Metallzentrum zu versuchen. Wir wollten Komplex 1 durch thermische Eliminierung von R'-H aus

[(RN=)<sub>2</sub>V–NHR] (R = tBu<sub>3</sub>Si) 1

[RN=V(NHR)<sub>2</sub>R'] herstellen. Dies sollte möglich sein, da das V-Atom einen kleinen Kovalenzradius hat und die V-C-Bindungen – wie M-C-Bindungen mit Metallen der ersten Übergangsmetallreihe – vergleichsweise schwach sind. Aufgrund der verstärkten Konkurrenz um die π-Acceptororbitale des Metallatoms in Bisimidokomplexen<sup>[6]</sup> wurden eine höhere Nucleophilie des Imido-N-Atoms und eine stärkere Polarisierung von C-H-Bindungen erwartet. Wir berichten hier über die erfolgreiche Addition einer Vielzahl unterschiedlicher C-H-Bindungen an eine reaktive V=N-Bindung.

Durch drei sterisch anspruchsvolle Stickstoffliganden stabilisierte kristalline Komplexe mit σ-gebundenen Kohlenwasserstoffliganden wurden in guten Ausbeuten in zwei Schritten aus den leicht zugänglichen Verbindungen [RN=V(NHR)Cl<sub>2</sub>]<sup>[5]</sup> erhalten (Schema 1). Daß die mono-



Schema 1. Synthese sterisch belasteter Vanadiumkomplexe mit σ-gebundenen Kohlenwasserstoffliganden. R = tBu<sub>3</sub>Si.

meren, pseudotetraedrisch gebauten Komplexe eine Symmetrieebene haben, deuten die Nichtunterscheidbarkeit der zwei Amidoliganden und das Auftreten nur eines einzigen Resonanzsignals für VCH<sub>2</sub> in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von 3b-d sowie 3e und 6 an (siehe Schema 2). In Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen werden die <sup>51</sup>V-NMR-Resonanzsignale der Komplexe [RN=V(NHR)<sub>2</sub>R'] mit zunehmender π-Donorfähigkeit des Liganden R' zu höherem Feld verschoben (Alkyl > Alkenyl, Ph > Cl > OR)<sup>[3 b, 5]</sup>.

Daß die Komplexe 3 C-H-Bindungen aktivieren können, bestätigte sich erstmals durch die glatte Bildung des Phenylkomplexes 4 bei der Thermolyse der Methylverbindung 3a in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (5 h, 80 °C). Komplex 3a bildet ohne Nebenreaktionen bei 80 °C mit einer Reihe von Substraten Aktivierungsprodukte im präparativen Maßstab (Schema 2). Dabei wird 3a entweder als reine Substanz oder gelöst in inertem Cyclohexan eingesetzt. Andere Alkylkomplexe zeigen ein ähnliches C-H-Aktivierungspotential; es gab keine Anzeichen für eine konkurrierende, sterisch anspruchsvollere β-H-Eliminierung aus den Komplexen mit β-Wasserstoffatomen (z. B. 3b).