

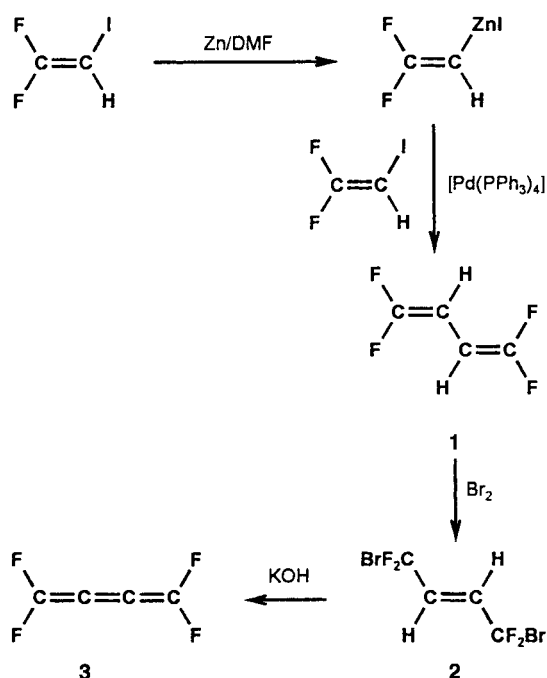
Kristallstrukturanalyse von 1,1,4,4-Tetrafluorbutadien und experimentelle Bestimmung der Ladungsdichte von 1,1,4,4-Tetrafluorbutatrien**

Ansgar Bach, Dieter Lentz,* Peter Luger,*
Marc Messerschmidt, Christian Olesch und
Mona Patzschke

1,1,4,4-Tetrafluorbutatrien **3** ist eine extrem reaktive Verbindung, die nahe am Siedepunkt von etwa -5°C – an der Luft auch darunter – heftig explodieren soll.^[1] Darüber hinaus enthalten die mehrstufigen Synthesen einige Schritte mit sehr niedrigen Ausbeuten,^[2, 3] was eine detaillierte Untersuchung der Reaktivität und der Struktur von **3** zusätzlich behindert. Trotz dieser ungünstigen Voraussetzungen gelang die Aufnahme von ^{19}F -NMR-,^[1] IR-,^[1, 4] Raman-^[4] und PE^[5]-Spektren.

Auf der Basis palladiumkatalysierter C-C-Kupplungen^[6] entwickelten wir zunächst eine effektive Synthese für 1,1,4,4-Tetrafluorbutadien **1** (Schema 1), der Schlüsselverbindung für die Synthese von **3**. Dabei wird 2,2-Difluoriodethen mit Zink in DMF zu $\text{F}_2\text{C}=\text{CZnI}$ umgesetzt.^[7] Durch nachfolgende palladiumkatalysierte C-C-Kupplung erhält man **1** in hohen Ausbeuten; die Ausbeuten der übrigen Reaktionsschritte sind ebenfalls gut.^[1] Wegen der Instabilität von **1** haben wir die anschließende Dehydrobromierung modifiziert: 1,2-Dibrom-1,1,4,4-tetrafluorbut-2-en **2** wird im Hochvakuum über heißes Kaliumhydroxid (100°C) geleitet und **3** in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfalle aufgefangen. **3** zersetzt sich bei -80°C langsam unter Bildung eines farblosen Feststoffs und wurde daher bei -196°C aufbewahrt. In Gegenwart von α -Terpinen entsteht beim Erwärmen auf Raumtemperatur ein viskoses Öl.

Wegen der niedrigen Siede- und Schmelzpunkte mussten die Kristalle in situ auf dem Diffraktometer gezüchtet werden. Dazu wurden **1** bzw. **3** mit einer Glasvakuumapparatur in Röntgenkapillaren (0.5 mm Durchmesser) kondensiert; die Kapillaren wurden abgeschmolzen, unter Beibehaltung der tiefen Temperatur auf den Goniometerkopf montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht. Die Einkristalle wurden durch langsame Φ -Rotation der schräg



Schema 1.

stehenden Kapillaren knapp unterhalb der Schmelztemperatur (157.5 K für **1** und 143.0 K für **3**) gezüchtet.

1 kristallisiert monoklin mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit und weist C_i -Symmetrie auf (Abbildung 1).^[8] Im Festkörper liegt damit eine *s-trans*-Konformation vor, die trotz langreichweitiger Fluor-Kopplungen auch

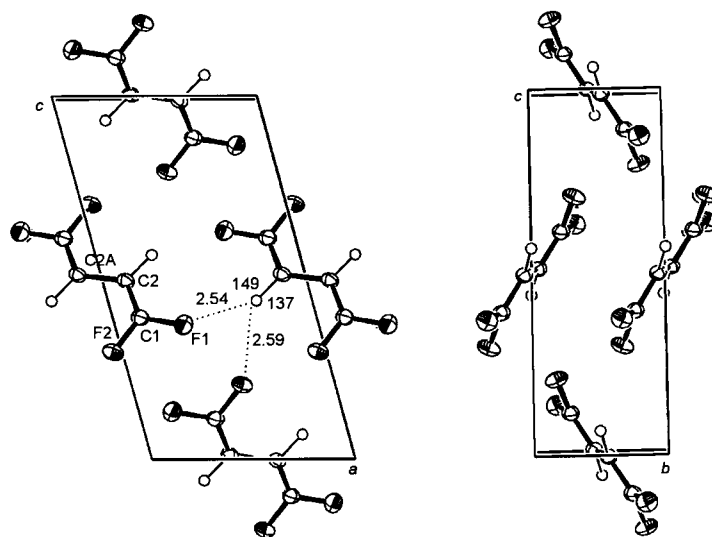


Abbildung 1. Elementarzelle von **1** (ORTEP,^[33] 50%-Ellipsoide). Links: Blick entlang (010); rechts: Blick entlang (100). Kurze H-F-Kontakte sind punktiert eingezeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: C1-F1 1.323(1), C1-F2 1.319(1), C1-C2 1.321(1), C2-C2A 1.450(2); F1-C1-F2 109.62(8), C1-C2-C2A 122.26(9).

in Lösung und in der Gasphase dominiert.^[9] Erwartungsgemäß alternieren die C-C-Bindungslängen, und der F1-C1-F2-Winkel liegt deutlich unter 120° . Die Packung von **1** im

[*] Priv.-Doz. Dr. D. Lentz, C. Olesch, Dipl.-Chem. M. Patzschke
Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie
Institut für Chemie – Anorganische und Analytische Chemie
Freie Universität Berlin
Fabeckstraße 34–36, 14195 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49)30-8385-2424
E-mail: lentz@chemie.fu-berlin.de

Prof. Dr. P. Luger, Dr. A. Bach, Dipl.-Chem. M. Messerschmidt
Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie
Institut für Chemie – Kristallographie
Freie Universität Berlin
Takustraße 6, 14195 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49)30-8385-3464
E-mail: luger@chemie.fu-berlin.de

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Kristall ist in Abbildung 1 dargestellt. Die Moleküle sind in Richtung der *a*-Achse durch kurze H-F-Kontakte miteinander verbunden. Ein Blick auf die *bc*-Ebene zeigt eine Fischgrätenanordnung der Moleküle.

3 kristallisiert ebenfalls monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Abbildung 2)^[8] und weist eine ähnliche Kristallpackung auf wie Ethen^[10] und Tetrafluorethen.^[11] Das gemeinsame Strukturmerkmal dieser Packungen ist die charakteristische Fischgrätenanordnung.^[12]

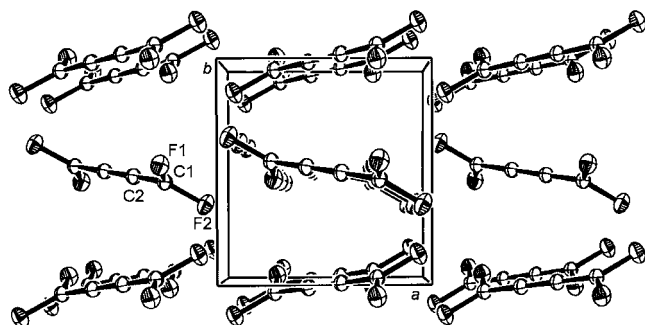


Abbildung 2. Elementarzelle (ORTEP,^[33] 50%-Ellipsoide) von **3**; Blick entlang (001).

Die Ladungsdichte $\rho(r)$ lässt sich sowohl theoretisch, durch Ab-initio-Rechnungen auf hohem Niveau, als auch experimentell, durch Hochauflösungs-Röntgenbeugung bei tiefen Temperaturen, erhalten.^[13] Die topologische Analyse der Ladungsdichte, die auf der von Bader entwickelten AIM-Theorie (AIM = atoms in molecules) beruht,^[14, 15] ermöglicht eine quantitative Beschreibung von Bindungen und von nichtbindenden Wechselwirkungen. Durch Segmentierung in submolekulare Fragmente (Atome oder funktionelle Gruppen) können wichtige atomare Eigenschaften (Atomvolumina und -ladungen) ermittelt werden. Da einfache fluoriierte Alkene bei Raumtemperatur gasförmig sind, liegen nur wenige Kristallstrukturanalysen oder gar Ladungsdichteuntersuchungen vor.^[16–19] Pionierarbeiten zur Messung der Ladungsdichte in hochsubstituierten Cumulen wurden von Irngartinger et al. durchgeführt.^[20]

Die Kristallstrukturanalyse von **3**^[8] lieferte einen hochauflösten Datensatz, mit dem auf der Basis des Hansen-Coppens-Formalismus^[21] eine Multipolverfeinerung mit dem Programm XD^[22] und eine topologische Analyse durchgeführt wurden.

Die Abbildungen 3a und b zeigen die experimentellen statischen Deformationsladungsdichten von **3** in zwei senkrecht zueinander angeordneten Ebenen, aus denen die orthogonalen π -Systeme deutlich sichtbar werden. In der Molekülebene ist die Bindungselektronendichte der zentralen Doppelbindung senkrecht zur Bindungsachse stärker elongiert als die der äußeren Doppelbindungen. Beim Schnitt senkrecht zur Molekülebene ist die Situation umgekehrt, wobei die Schwerpunkte der Bindungsdichten der äußeren Doppelbindungen zu den Fluorsubstituenten hin verschoben sind.

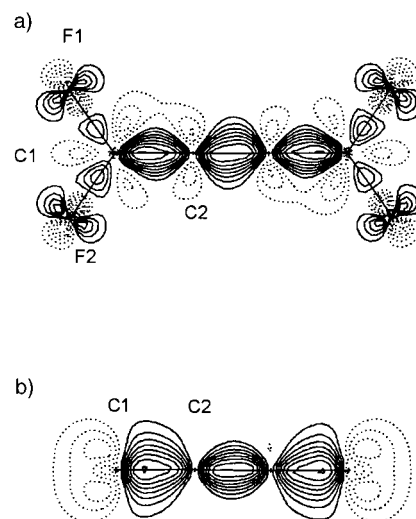


Abbildung 3. Experimentelle statische Deformationsdichten in der Molekülebene (a) sowie senkrecht zur Molekülebene und parallel zur Molekülachse (b). Die Intervalle der Konturlinien betragen $0.1 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$, Negativlinien gepunktet.

Die topologische Analyse von $\rho(r)$ an den bindungskritischen Punkten (BCPs; bond critical points am Ort r_b , definiert durch $\nabla\rho(r_b)=0$) ermöglicht eine quantitative Beschreibung der Bindungen. Die topologischen Parameter (Tabelle 1) zeigen für $\rho(r)$ eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie, mit der Ausnahme von $-\nabla^2\rho(r_b)$ der polaren C-F-Bindungen. Diese Abweichung wurde bereits bei früheren Untersuchungen an fluororganischen Verbindungen beobachtet.^[16, 18, 23, 24] Sie ist nach Coppens et al. im Wesentlichen auf Unzulänglichkeiten der verwendeten Radialfunktionen im Multipolmodell zurückzuführen.^[25]

Tabelle 1. Topologische Parameter an den BCPs von **3** (Experiment/Rechnung).^[a]

Bindung	Bindungslänge [Å]	d_i [Å] ^[b]	$\rho(r)$ [e Å ⁻³]	$-\nabla^2\rho(r)$ [e Å ⁻⁵]	ϵ
C1-F1	1.3198(3)/1.3189	0.518/0.444	2.13(1)/1.97	25.0(1)/3.05	0.13/0.23
C1-F2	1.3222(3)/1.3189	0.533/0.444	2.20(1)/1.97	24.3(1)/3.05	0.08/0.23
C1-C2	1.3162(3)/1.3089	0.654/0.680	2.43(2)/2.44	24.0(1)/27.39	0.32/0.50
C2-C2'	1.2679(5)/1.2584	0.634/0.629	2.63(2)/2.57	30.5(1)/29.12	0.14/0.20

[a] Energieminimierung mit dem B3LYP/6-311 + G(3df)-Basissatz.^[31] [b] d_i ist der Abstand vom ersten Atom einer Bindung zum BCP.

Besonders interessant sind die topologischen Parameter für die cumulierten Doppelbindungen C1-C2 und C2-C2' (die dritte Doppelbindung C2'-C1' ist symmetrieäquivalent zu C1-C2). Am BCP der zentralen, kürzeren Doppelbindung C2-C2' ist sowohl die Elektronendichte ($\rho(r_b)=2.63 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$) als auch der Betrag der Laplace-Funktion ($-\nabla^2\rho(r_b)=30.5 \text{ e } \text{\AA}^{-5}$) deutlich größer als bei der äußeren, längeren Doppelbindung ($\rho(r_b)=2.43 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ bzw. $-\nabla^2\rho(r_b)=24.0 \text{ e } \text{\AA}^{-5}$). Die Elektronendichte konzentriert sich demnach nicht nur an den elektronegativen Fluoratomen, sondern auch auf der zentralen Doppelbindung. Diese quantitativen Ergebnisse stimmen sehr gut mit den Ergebnissen der theoretischen topologischen Analyse^[14] überein (Tabelle 1). Auffallend sind die unterschiedlichen Elliptizitäten ϵ ^[26] der äußeren ($\epsilon=0.32$) und der

inneren Doppelbindungen ($\varepsilon = 0.14$). Die Befunde stützen die Annahme, dass die inneren C-Atome in Cumulenen sp-hybridisiert sind. Der stärkere s-Charakter der zentralen Bindung C2-C2' führt zu einer Verkürzung der Bindungslänge und damit zu einer höheren Bindungsdichte und geringeren Elliptizität.

Die Segmentierung von **3** in atomare Fragmente (Subsysteme) nach Bader^[14, 15] wird durch die Topologie der Ladungsdichte bestimmt. Die Subsysteme werden durch eine flusslose Oberfläche (ZFS; zero-flux surface) begrenzt, die vom Gradientenvektorfeld von $\rho(\mathbf{r})$ nicht durchdrungen wird. Für eine ZFS gilt die Bedingung (1) (\mathbf{n} = Einheitsvektor senkrecht zur Oberfläche).

$$\nabla\rho(\mathbf{r})\mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0 \text{ an jedem Punkt auf der Oberfläche} \quad (1)$$

Die Kernpositionen bilden als lokale Maxima der Elektronendichte die Attraktoren des $\nabla\rho(\mathbf{r})$ -Felds. Eine Trajektoriendarstellung des Gradientenvektorfelds $\nabla\rho(\mathbf{r})$ in der Molekülebene ist in Abbildung 4 gezeigt. Die ZFS liefern die atomaren Volumina. Die atomaren Ladungen werden aus der Integration der Ladungsdichte über die Volumina bestimmt.

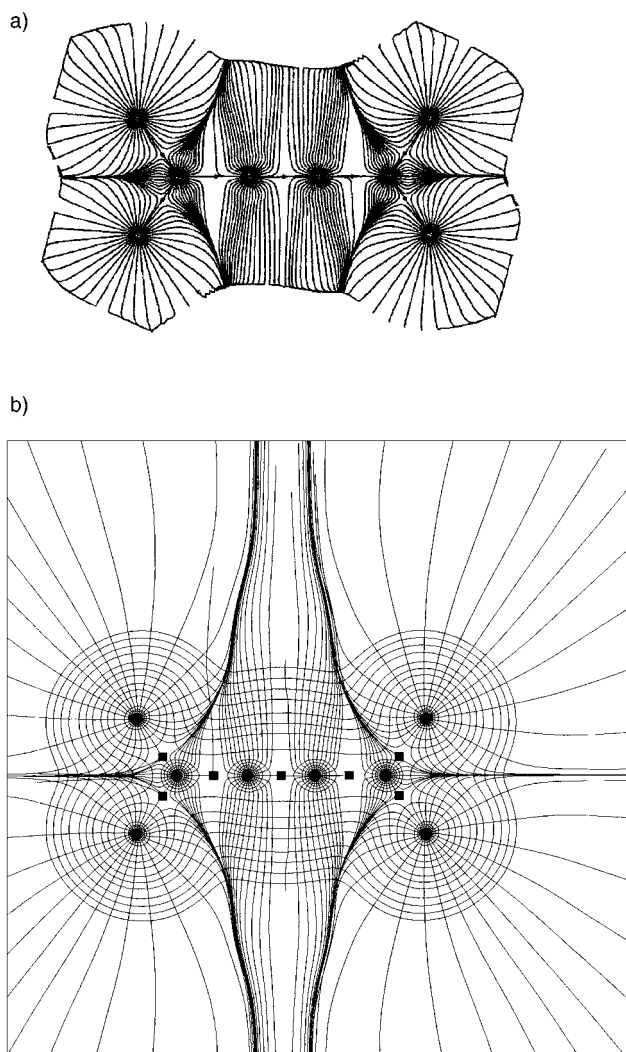


Abbildung 4. Verlauf der Trajektorien von $\nabla\rho(\mathbf{r})$ in der Molekülebene von **3**. a) Aus experimentellen Daten; b) aus Ab-initio-Rechnungen mit den Isolinen von $\nabla\rho(\mathbf{r})$, Kreise: Atompositionen, Quadrate: BCPs.

Diese auf experimentellen Daten beruhenden atomaren Ladungen wurden mit dem Programm TOPXD erhalten.^[27, 28] Ein Vergleich mit den Ergebnissen aus der theoretischen Berechnung der atomaren Volumina und Ladungen mit dem Programm MORPHY98^[29] zeigt eine erstaunliche Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie (Tabelle 2). Die Summe der mit beiden Methoden erhaltenen atomaren Volumina ist fast gleich dem Zellvolumen (0.1% Abweichung).^[8] Die hohe positive Ladung von +1.13 (Experiment) bzw. +1.267 (Rechnung) an C1 begünstigt einen nucleophilen Angriff an dieser Stelle und lässt auf eine hohe Reaktivität schließen.

Tabelle 2. AIM-Volumina und -Ladungen von **3** (Experiment/Rechnung).^[a]

Atom	Ladung [e]	Volumen [\AA^3]
F1	-0.593/ -0.636	15.58/15.94
F2	-0.591/ -0.636	15.96/15.95
C1	+1.130/ +1.267	7.86/7.47
C2	+0.053/ +0.002	15.51/15.56

[a] Energieminimierung mit dem B3LYP/6-311 + G(3df)-Basissatz.^[31]

Nach der Methode von Su und Coppens^[30] wurde die räumliche Verteilung des elektrostatischen Potentials für **3** auf der Grundlage der experimentellen Daten berechnet. Bei der Rechnung wird angenommen, dass ein Molekül aus dem Kristallverband herausgelöst wird, aber nach wie vor Polarisierungseffekten durch schwache intermolekulare Wechselwirkungen ausgesetzt ist. In Abbildung 5 sind die Isoflächen des elektrostatischen Potentials dargestellt. Erwartungsgemäß konzentriert sich das negative Potential an den F-Atomen und das positive Potential auf der Molekülachse; das elektrostatische Potential korrespondiert somit auch mit dem Packungsmuster (Fischgrätenmotiv) im Kristall.

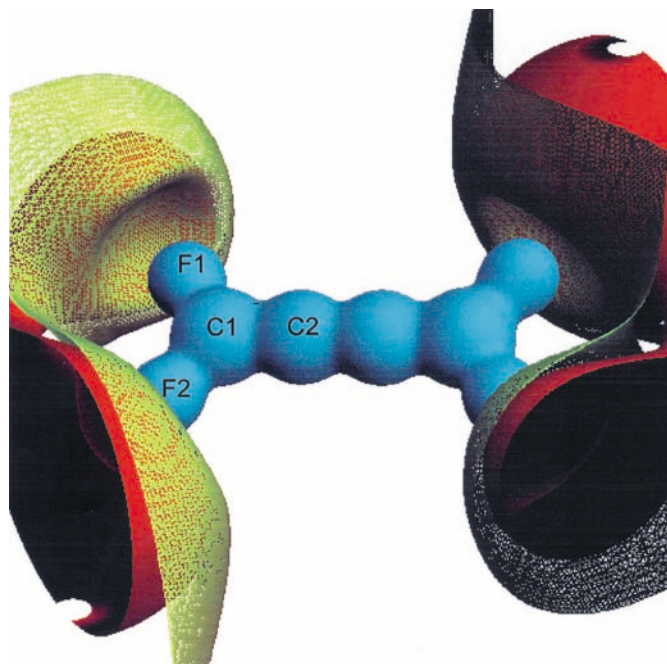


Abbildung 5. Dreidimensionale Verteilung des aus experimentellen Daten erhaltenen elektrostatischen Potentials, dargestellt durch drei Isopotentialflächen: blau 0.50, rot -0.03, genetzt 0.00 e Å⁻¹.

Experimentelles

1: 8 g (129 mmol) aktiviertem Zinkpulver in 50 mL DMF werden 13 g (68.45 mmol) 2,2-Difluoriodethen bei 60 °C tropfenweise zugefügt. Anschließend wird 1 h bei 60 °C bis zur vollständigen Umsetzung gerührt. Die Lösung wird zu 2 g (1.7 mmol) [Pd(PPh₃)₄] gegeben. Nach Erwärmen auf 75 °C werden weitere 13 g (68.45 mmol) 2,2-Difluoriodethen bei 5 °C tropfenweise zugegeben. Anschließend wird 4 h auf 75 °C erhitzt. Das Produkt kondensiert bei –78 °C in der Kühlfalle als farblose Flüssigkeit. Reinigung durch fraktionierende Kondensation (–120 °C, Kühlfalle) im Vakuum (0.1 Pa) ergibt 5.7 g (45 mmol) **1**. IR (Gas): $\tilde{\nu}$ = 3122vw, 1740sh, 1715vs, 1321s, 1172m 1140w, 949m, 922s, 826w 739vw, 548vw cm^{–1} (in Übereinstimmung mit Literaturdaten^[32]); die ¹⁹F- und ¹H-NMR-Spektren zeigen die Muster eines bereits früher beschriebenen^[9] AA'BB'XX'-Spinsystems. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.52 (m); ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –86.77 (m), –88.09 (m); ¹³C[¹H]-NMR (CDCl₃): δ = 72.3 (m), 155.6 (m).

2: Zu 6.7 g (42 mmol) Br₂ in 10 mL CH₂Cl₂ werden 5.4 g (42 mmol) **1** kondensiert. Anschließend wird 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Fraktionierende Kondensation (–60 °C, Kühlfalle) im Vakuum ergibt 6.2 g (51.5 %) **2** als hellgelbe Flüssigkeit. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.33 (m); ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –50.3 (m); ¹³C[¹H]-NMR (CDCl₃): δ = 114.2 (t, ¹J(¹⁹F–¹³C) = 301 Hz; CF₂), 129.3 (²J(¹⁹F, ¹³C) = 27, ³J(¹⁹F, ¹³C) = 7 Hz; CH).

3: 1 g (3.5 mmol) **2** werden im Vakuum durch ein mit festem KOH gefülltes und auf 90 °C erwärmtes U-Rohr gepumpt. **3** kondensiert in einer mit flüssigem Stickstoff, nichtumgesetztes **2** in einer auf –78 °C gekühlten Kühlfalle. Die Reaktion wird mit dem Inhalt der –78 °C-Falle so oft wiederholt, bis **2** fast komplett umgesetzt ist. Aus p/V/T-Messungen ergibt sich eine Ausbeute von 43 %. Schmp.: –130 °C; ¹⁹F-NMR (CD₂Cl₂, 193 K): δ = –96.1 (s); ¹³C[¹⁹F]-NMR (CD₂Cl₂, 193 K): δ = 147.8, 158.9; IR (Gas): $\tilde{\nu}$ = 1732, 1281, 973, 939, 536 cm^{–1}; Raman (250 mW, 193 K): $\tilde{\nu}$ = 2137m, 2103vw, 1374vw, 984w, 951w, 788w, 724m, 475vs, 374w, 351m, 185m cm^{–1}.

Eingegangen am 4. September 2001 [Z17852]

- [1] E. L. Martin, W. H. Sharkey, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5256.
- [2] J. D. Park, J. Abrams, M. Hein, D. N. Gray, J. K. Lacher, *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 1661.
- [3] J. L. Anderson, R. E. Putnam, W. H. Sharkey, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 382.
- [4] F. A. Miller, W. F. Elbert, W. Pingitore, *J. Mol. Struct.* **1977**, *40*, 25.
- [5] H. Barsch, G. Bieri, E. Heilbronner, T. B. Jones, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 46.
- [6] *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**; P. Knochel in *Transition Metals for Organic Synthesis, Vol. 1* (Hrsg.: M. Beller, C. Bolm), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [7] B. V. Nguyen, D. J. Burton, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7758.
- [8] Kristallstrukturanalysen (SMART-CCD, Bruker): **1**: Strukturlösung mit Direkten Methoden und Kleinst-Fehlerquadrat-Verfeinerung (SHELX 97^[34]); monoklin, $P2_1/n$, $a = 5.8897(11)$, $b = 3.8205(7)$, $c = 10.971(2)$ Å, $\beta = 105.145(4)^\circ$, $V = 238.28(8)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.757$ g cm^{–3}, $T = 120$ K, 4297 gemessene, 861 kristallographisch unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.087$) und 794 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073$ Å, $2\theta_{\text{max}} = 66^\circ$, $R(F_o) = 0.0374$, $wR(F^2)_{\text{alle}} = 0.1145$, 42 Parameter, anisotrope thermische Parameter, H-Atome isotrop. **3**: monoklin, $P2_1/c$, $a = 5.9421(2)$, $b = 6.3092(2)$, $c = 5.8648(2)$ Å, $\beta = 90.93(1)^\circ$, $V = 219.84(2)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.87$ g cm^{–3}, $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073$ Å (Graphitmonochromator), $T = 90$ K, $\sin \theta/\lambda_{\text{max}} = 1.29$ Å^{–1}, 25284 gemessene, 3686 kristallographisch unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.028$) und 2571 Reflexe mit $F_o > 3\sigma(F_o)$, $R(F_o) = 0.026$, $R_w(F_o) = 0.025$, Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELX 97^[34]). Bei der Multipolverfeinerung^[22] wurden nur Strukturfaktoren berücksichtigt, die die Bedingung $F_o(\mathbf{H}) > 3\sigma(F_o(\mathbf{H}))$ erfüllten. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication nos.“ CCDC-169644 (**1**) und CCDC-169643 (**3**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [9] K. L. Servis, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1339; R. A. Beaudet, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1390.
- [10] G. J. H. van Nes, A. Vos, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, *35*, 2995.
- [11] Tetrafluorethen kristallisiert monoklin; $P2_1/n$, $a = 4.551(2)$, $b = 6.210(4)$, $c = 5.7750(6)$ Å, $\beta = 104.35(1)^\circ$; A. Bach, J. Buschmann, D. Lentz, P. Luger, M. Messerschmidt, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [12] A. I. Kitaigorodski, *Molekülkristalle* (Hrsg.: H. Neels, G. Kühn), Akademie-Verlag, Berlin, **1979**; J. D. Wright, *Molecular Crystals*, Cambridge University Press, Cambridge, **1987**.
- [13] P. Coppens, *X-Ray Charge Densities and Chemical Bonding*, Oxford University Press, New York, **1997**; T. S. Koritsánszky, P. Coppens, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1583.
- [14] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules*, Clarendon, Oxford, **1994**; R. F. W. Bader in *The Encyclopedia of Computational Chemistry* (Hrsg.: P. von R. Schleyer, N. L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P. A. Kollman, H. F. Schaefer III, P. R. Schreiner), Wiley, Chichester, **1998**.
- [15] R. F. W. Bader, P. L. A. Popelier, T. A. Keith, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 647; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 620.
- [16] J. Buschmann, T. Koritsánszky, D. Lentz, P. Luger, N. Nickelt, S. Willemsen, *Z. Kristallogr.* **2000**, *215*, 487.
- [17] H. T. Aldo, I. L. Alberts, C. J. Attfield, R. E. Banks, A. J. Blake, P. T. Brain, A. P. Cox, C. R. Pulham, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, V. Murtagh, A. Heppeler, C. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 209.
- [18] A. Bach, J. Buschmann, D. Lentz, P. Luger, *Z. Kristallogr.* **2000**, *215*, 518.
- [19] A. Bach, J. Buschmann, D. Lentz, P. Luger, N. Nickelt, S. Willemsen, *Abstracts of the 16th International Symposium on Fluorine Chemistry* (Durham, Großbritannien, July 2000), **2000**.
- [20] H. Inngartinger, H.-U. Jäger, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 615; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 562.
- [21] N. K. Hansen, P. Coppens, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1978**, *34*, 909.
- [22] XD—a Computer Program Package for Multipol Refinement and Analysis of Electron Densities, T. Koritsánszky, S. Howard, T. Richter, Z. Su, P. R. Mallinson, N. K. Hansen, Freie Universität Berlin, Berlin, **1995**.
- [23] A. Bach, D. Lentz, P. Luger, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 7405.
- [24] S. Larsen, C. Flensburg, H. S. Bengtsson, H. O. Sørensen, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1999**, *55*, 38, supplement.
- [25] A. Volkov, Y. Abramov, P. Coppens, C. Gatti, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2000**, *56*, 332.
- [26] Die Elliptizität ϵ charakterisiert die Abweichung von einer kreisförmigen Elektronendichteverteilung senkrecht zur Bindungsachse und ist durch $\epsilon = \lambda_1/\lambda_2 - 1$ definiert; λ_1 und λ_2 sind die Hauptachsenkrümmungen am BCP.
- [27] TOPXD: A. Volkov, C. Gatti, Y. Abramov, P. Coppens, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2000**, *56*, 252.
- [28] Die für Verbindung **3** erhaltenen Fehler für die Lagrange-Terme $L(\Omega) = -\frac{1}{4} \int \Omega \nabla^2 \rho d\tau$ betragen für C-Atome <0.0005 und für F-Atome <0.00009. $L(\Omega)$ sollte nach Volkov et al.^[27] <0.001 sein und dient als Maß für die Genauigkeit der Ergebnisse.
- [29] MORPHY 98: P. L. A. Popelier; mit einem Beitrag von R. G. A. Bone, University of Manchester Institute of Science and Technology, **1998**.
- [30] Z. W. Su, P. Coppens, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1992**, *48*, 188.
- [31] Gaussian 98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- [32] R. M. Conrad, D. A. Downs, *Spectrochim. Acta* **1965**, *21*, 1039.
- [33] ORTEP-3 für Windows: L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565.
- [34] SHELX-97 (Release 97-2): G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, Deutschland, **1998**.