

- [10] M. Bäumer, H.-J. Freund, *Prog. Surf. Sci.* **1999**, *61*, 127.
 [11] K. Wolter, O. Seiferth, H. Kühlenbeck, M. Bäumer, H.-J. Freund, *Surf. Sci.* **1998**, *399*, 190.
 [12] M. Frank, M. Bäumer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 4265.
 [13] I. Meusel, J. Hoffmann, J. Hartmann, M. Heemeier, M. Bäumer, J. Libuda, H.-J. Freund, *Catal. Lett.* **2001**, *71*, 5.
 [14] S. Shaikhutdinov, M. Frank, M. Bäumer, S. D. Jackson, R. Oldman, J. C. Hemminger, H.-J. Freund, *Catal. Lett.*, im Druck.
 [15] M. P. D'Evelyn, R. J. Madix, *Surf. Sci. Rep.* **1984**, *3*, 413.
 [16] M. Asscher, G. A. Somorjai in *Atomic and Molecular Beam Methods*, Vol. 2 (Hrsg.: G. Scoles), Oxford University Press, Oxford, **1988**, S. 489.
 [17] J. Libuda, I. Meusel, J. Hartmann, H.-J. Freund, *Rev. Sci. Instrum.* **2000**, *71*, 4395.
 [18] J. Libuda, I. Meusel, J. Hoffmann, J. Hartmann, L. Piccolo, C. R. Henry, H.-J. Freund, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 4669.
 [19] I. Meusel, J. Hoffmann, J. Hartmann, J. Libuda, H.-J. Freund, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 3567.
 [20] V. Matolin, M. Rebholz, N. Kruse, *Surf. Sci.* **1991**, *245*, 233.
 [21] F. M. Hoffmann, *Surf. Sci. Rep.* **1983**, *3*, 107.
 [22] P. Hollins, *Surf. Sci. Rep.* **1992**, *16*, 51.
 [23] Wegen des Fragmentierungsmusters von CH₃OH, das wie CO *m/z* 28 als ein Hauptfragment liefert, und der niedrigen Reaktionswahrscheinlichkeiten ist eine direkte quadrupolmassenspektrometrische Messung der Reaktionswahrscheinlichkeiten nicht möglich.
 [24] S. Shaikhutdinov, M. Heemeier, J. Hoffmann, I. Meusel, B. Richter, M. Bäumer, H. Kühlenbeck, J. Libuda, H.-J. Freund, R. Oldman, S. D. Jackson, C. Konvicka, M. Schmid, P. Varga, *Surf. Sci.* **2002**, *501*, 270.

Anti-Markownikow-Hydroaminierung terminaler Alkine**

Annegret Tillack, Ivette Garcia Castro,
Christian G. Hartung und Matthias Beller*

Professor Lutz F. Tietze zum 60. Geburtstag gewidmet

Als Intermediate bei der Synthese von Aminen und Carbonylverbindungen sind Imine von großer Bedeutung. Sie sind im Allgemeinen durch Aminierung eines Aldehyds oder Ketons leicht zugänglich. Eine atomeffizientere Route ist die direkte Hydroaminierung von Alkinen,^[1] die ohne Bildung von Wasser als Nebenprodukt verläuft und daher Folgereaktionen wie die direkte nucleophile Addition von Organometallverbindungen ermöglicht, die in Gegenwart von Wasser nicht stattfinden.

[*] Prof. Dr. M. Beller, Dr. A. Tillack, Dr. I. Garcia Castro,
Dr. C. G. Hartung
Institut für Organische Katalysforschung (IfOK)
Universität Rostock e.V.
Buchbinderstraße 5–6, 18055 Rostock (Deutschland)
Fax: (+49) 381-466-9324
E-mail: matthias.beller@ifok.uni-rostock.de

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Land Mecklenburg-Vorpommern für finanzielle Unterstützung sowie C. Mewes, Dr. C. Fischer, H. Baudisch und S. Buchholz für ihre ausgezeichnete technische Unterstützung.

Es ist bekannt, dass die homogen katalysierte intermolekulare Hydroaminierung von Alkinen in Gegenwart von Hg- und Tl-Salzen,^[2] Alkalimetallen (Cs),^[3] Ti-,^[4] Zr-,^[5] Nd-,^[6] U- und Th-Komplexen^[7] verläuft. Auch Komplexe später Übergangsmetalle (z. B. Ru, Pd^[8] und Rh^[9]) wurden als Katalysatoren für diese Reaktionen eingesetzt. Preiswerte und leicht zugängliche Titan- und Zirkonium-Katalysatoren sind natürlich solchen mit toxischen (Hg, Tl) oder teuren Metallen (U, Th, Ru, Pd und Rh) vorzuziehen.

Johnson und Bergman^[10] sowie Doye et al.^[4] erzielten kürzlich wichtige Fortschritte auf dem Gebiet der intermolekularen Hydroaminierung von Alkinen mit Titan-Komplexen. Die Arbeitsgruppe um Bergman synthetisierte den modifizierten Titanocenkomplex [Cp(ArNH)(py)Ti=NAr] (Cp = Cyclopentadienyl; py = Pyridyl) und testete ihn in der Reaktion von Diphenylacetylen und 2,6-Dimethylanilin. Doye et al. berichteten über ein effizientes und breit anwendbares Verfahren zur katalytischen Hydroaminierung von disubstituierten Alkinen unter Verwendung von Dimethyltitanocen als Katalysator. Bytschkov und Doye^[4c] konnten zeigen, dass die Turnover-Frequenzen durch Mikrowellenbestrahlung drastisch erhöht werden. Anhand kinetischer Untersuchungen^[10, 11] wurde der Mechanismus der Dimethyltitanocen-katalysierten intermolekularen Hydroaminierung von Alkinen weitgehend geklärt. Überraschenderweise wurde der Hydroaminierung terminaler Alkine mit Titan-Katalysatoren^[12] wenig Aufmerksamkeit geschenkt, obwohl die regioselektive Aminierung und Hydroxylierung terminaler ungesättigter Verbindungen unter Bildung der linearen Produkte eine der größten Herausforderungen für die industrielle Katalyse ist. Wir berichten hier über ein erstes Beispiel der Titanocen-katalysierten Anti-Markownikow-Hydroaminierung terminaler Alkine.

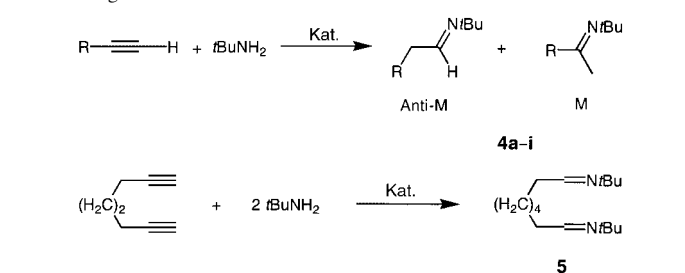
Wir beschäftigen uns bereits seit einigen Jahren mit der katalytischen Aminierung von Olefinen und Alkinen^[13, 9] und dehnten unsere Forschungen – inspiriert durch die Arbeiten von Doye et al. und Bergman et al. – nun auf die Hydroaminierung aliphatischer Alkine mit primären aliphatischen und aromatischen Aminen in Gegenwart von Titanacyclopropen-Komplexen des Typs [Cp₂Ti(η²-Me₃SiC≡CR)] (Rosenthal-Katalysatoren) aus.^[14, 15] Die hier verwendeten Komplexe [Cp₂Ti(η²-Me₃SiC≡CSiMe₃)] **1**^[14a] und [Cp₂Ti(η²-Me₃-SiC≡CPh)] **2**^[14b] sind durch Umsetzung von Titanocendichlorid mit silylierten Alkinen leicht zugänglich.

Anders als die früher verwendeten Titanocen-Präkatalysatoren lassen sich die Titanacyclopropenkomplexe **1** und **2** bei Raumtemperatur unter Argon gut handhaben und sind mehrere Monate stabil. Unsere Ergebnisse zeigen, dass die Hydroaminierung interner Alkine (Diphenylacetylen, 1-Phenylpropin) mit Anilin oder *tert*-Butylamin in Gegenwart von **1** mit ausgezeichneten Ausbeuten (81–98 % nach Hydrolyse mit HCl; Tabelle 1) verläuft. Terminale aliphatische Alkine reagieren mit *tert*-Butylamin und **1** als Katalysator (0.5–2.5 Mol-%) mit hohen Regioselektivitäten (>98 %) und Ausbeuten (84–98 %) innerhalb kurzer Reaktionszeiten (2–24 h) zu den Iminen **4a–e**, **5** (Tabelle 2). Bei niedrigeren Konzentrationen an Katalysator verlaufen die Reaktionen langsamer. Überraschenderweise bilden sich fast ausschließlich die Anti-Markownikow-Produkte, ein Befund, der mit

Tabelle 1. Hydroaminierung interner Alkine in Gegenwart von **1**.^[a]

$\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R} + \text{H}_2\text{NR}' \xrightarrow{\text{Kat.}} \xrightarrow{\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}} \text{Ph}-\text{CH}=\text{C}(\text{R})-\text{R}'$					
3a–d					
R	R'	Mol-% Kat.	T [°C]	Umsatz [%]	Ausbeute [%] ^[b]
Ph	<i>t</i> Bu	3.0	100	100	84 (3a)
Ph	Ph	3.0	140	95	92 (3b)
CH ₃	<i>t</i> Bu	3.0	100	100	81 (3c)
CH ₃	Ph	2.0	140	100	98 (3d)

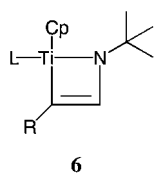
[a] Toluol, 24 h, Amin/Alkin = 1.5:1. [b] Bestimmt nach Hydrolyse (5 % HCl) durch Gaschromatographie mit internem Standard.

Tabelle 2. Hydroaminierung terminaler aliphatischer Alkine mit *tert*-Butylamin in Gegenwart von **1**.

Eintrag	Alkin	Mol-% Kat.	T [°C]	t [h]	Amin/Alkin	Ausbeute [%] (Anti-M/M) ^[a]
1		2.5	85	2	1.5:1	90 (>99:1) 4a
2		2.5	85	2	1.5:1	97 (87:1) 4b
3		1.0	85	24	1.5:1	98 (89:1) 4b
4		0.5	85	24	1.5:1	60 (75:1) 4b
5		2.5	85	24	1.5:1	92 (83:1) 4b
6		2.5	85	24	1.5:1	93 (63:1) 4c
7		2.5	85	24	1.2:1	84 (63:1) 4d
8		2.5	85	24	1.5:1	88 (100:0) 4e
9		5.0	100	2	4.0:1	92 (100:0) 5

[a] Bestimmt durch Gaschromatographie mit internem Standard (Hexadecan oder Dodecan); Anti-M: Anti-Markownikow-Produkt. [b] 64 % Umsatz. [c] Katalysator **2**.

der selektiven Bildung von Azatitanacyclobuten **6** als Zwischenstufe erklärt werden kann. Bei **L** handelt es sich um den zweiten Cyclopentadienylliganden oder aber – belegt durch den gaschromatographischen Nachweis von freiem Cyclopentadien in der Reaktionsmischung – um einen Amin- oder Alkinliganden.



In Übereinstimmung mit den Bindungskonstanten der Alkine ist **1** ein geringfügig aktiverer Katalysator als **2** (Tabelle 2, Eintrag 2 und 5). Interessant ist, dass die Dihydroaminierung von Diinen wie 1,7-Octadiin (Eintrag 9) glatt verläuft. In Gegenwart von Amin im Überschuss ([Amin]/

[Alkin] = 4:1) werden beide Dreifachbindungen selektiv unter Bildung von 1,8-Bisimin **5** aminiert. Weiterhin reagieren Phenylacetylen ebenso wie die aliphatischen terminalen Alkine mit hoher Regioselektivität zum Anti-Markownikow-Produkt. Leider war die Isolierung des entsprechenden linearen Imins im Falle des Phenylacetylens nicht möglich, weil sich das entstehende Imin während der Destillation zersetzt.

Andere aliphatische (*sec*-Butylamin, 3,3-Dimethyl-2-butylamin) und benzylische Amine (α -Methylbenzylamin) sowie Anilin reagieren analog zu *tert*-Butylamin mit 1-Hexin zu den entsprechenden Iminen mit hohen Ausbeuten (Tabelle 3). Außer bei Verwendung von Anilin werden bevorzugt die Anti-Markownikow-Produkte gebildet, allerdings mit schlechterer Regioselektivität als mit *tert*-Butylamin. Dies belegt die Bedeutung von sterischen Faktoren bei der selektiven Bildung der Zwischenstufe **6**. Dass auch andere Faktoren eine Rolle spielen, zeigt dagegen die Hydroaminierung von 1-Hexin mit Anilin.

Tabelle 3. Hydroaminierung von 1-Hexin in Gegenwart von **1**.

$\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} + \text{RNH}_2 \xrightarrow{\text{Kat.}} \text{C}_4\text{H}_9-\text{CH}=\text{CH}-\text{NR} + \text{C}_4\text{H}_9-\text{C}(\text{NR})=\text{CH}_2$					
Anti-M M					
4a,f–i					
Amin	Mol-% Kat.	T [°C]	t [h]	Amin/Alkin	Ausbeute [%] (Anti-M/M) ^[a]
	2.5	85	2	1.5:1	90 (>99:1) 4a
	5.0	85	24	1.5:1	86 (3:1) 4f
	2.5	85	24	1.5:1	96 (4:1) 4g
	5.0	100	24	1.2:1	79 (2:1) 4h
	5.0	100	24	1.2:1	94 (1:3) 4i

[a] Bestimmt durch Gaschromatographie mit internem Standard (Hexadecan oder Dodecan); Anti-M: Anti-Markownikow-Produkt.

Für die Hydroaminierung interner und terminaler Alkine wurden Titanocen-Alkin-Komplexe als neue Katalysatoren erfolgreich eingeführt. Die Komplexe sind leicht zugänglich, stabil und sicher in der Handhabung. Die Reaktionen terminaler Alkine mit aliphatischen Aminen verlaufen in Gegenwart der Katalysatoren **1** und **2** hochselektiv und in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten zu den entsprechenden primären Anti-Markownikow-funktionalisierten Iminen. Bessere Selektivitäten für die Bildung der Anti-Markownikow-Produkte werden bei Verwendung sterisch anspruchsvollerer Titanocenkomplexe erwartet.

Experimentelles

Sämtliche Chemikalien wurden von den Firmen Aldrich, Fluka (Lösungsmittel), Acros oder Strem bezogen. Die Amine wurden vor ihrer Verwendung über CaH₂ destilliert, Alkine entgast und unter Argon und

Molsieb (4 Å) aufbewahrt, alle übrigen Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Experimente wurden unter Argon durchgeführt.

1 und **2**^[14a,b] sowie **4a**^[16] und **4i**^[9] wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert. Die Imine **4b–h** und **5** wurden aus der Reaktionsmischung nach Destillation isoliert und durch NMR- und IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert. Die übrigen Produkte wurden durch Vergleich mit bereits früher charakterisierten Proben identifiziert.

Allgemeine Versuchsvorschrift für die Hydroaminierungsexperimente am Beispiel von **4b** (Tabelle 2, Eintrag 2): Zu einem Gemisch aus 1-Octin (3.2 mL, 2.4 g, 21.5 mmol) und *tert*-Butylamin (3.5 mL, 2.4 g, 32.2 mmol) wurde eine Lösung von **1** (0.15 g, 0.43 mmol; 2 Mol-%) in 6 mL Toluol gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 24 h bei 85 °C erhitzt und anschließend im Vakuum destilliert. **4b** wurde bei 48–49 °C (0.1 mbar) erhalten; Ausbeute: 2.9 g (75 %, >98 % Anti-Markownikow-Produkt (GC)). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.85 (t, 3 H; CH₃), 1.14 (s, 9 H; C-CH₃), 1.21–1.34 (m, 8 H; CH₂), 1.46 (m, 2 H; CH₂), 2.20 (m, 2 H; CH₂), 7.56 ppm (t, *J* = 5.35 Hz, 1 H; CH); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.0 (CH₃), 22.6, 26.4, 29.1, 29.2 (CH₂), 29.6 (C-CH₃), 31.7, 36.4 (CH₂), 56.4 (C_q), 159.3 ppm (CH); IR (kapillar): ν_{C=N}: 1671 cm⁻¹; MS (EI, 70 eV): *m/z*: 184 [*M*⁺+1], 183 [*M*⁺], 168 [*M*⁺–CH₃], 99 [C₇H₁₅⁺], 84 [C₄H₉NCH⁺], 57 [C₄H₉⁺]; Elementaranalyse ber. (%) für C₁₂H₂₅N: C 78.62, H 13.74, N 7.64; gef.: C 78.19, H 13.99, N 7.42.

Eingegangen am 21. Dezember 2001 [Z18425]

- [1] Übersichten: a) M. Nobis, B. Drießen-Hölscher, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4105–4108; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3983–3986; b) T. E. Müller, M. Beller, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 675–703; c) J.-J. Brunet, D. Neibecker in *Catalytic Heterofunctionalization* (Hrsg.: A. Togni, H. Grützmaier), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, S. 91–141; d) T. E. Müller, M. Beller in *Transition Metals for Organic Synthesis*, Vol. 2 (Hrsg.: M. Beller, C. Bolm), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 316–330; e) E. Haak, S. Doye, *Chem. Unserer Zeit* **1999**, *33*, 296–303; f) J. J. Brunet, D. Neibecker, F. Niedercorn, *J. Mol. Catal.* **1989**, *49*, 235–259; g) R. Taube in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Vol. 1 (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), Wiley-VCH, Weinheim, **1996**, S. 507–520.
- [2] a) J. Barluenga, F. Aznar, *Synthesis* **1975**, 704–705; b) J. Barluenga, F. Aznar, *Synthesis* **1977**, 195–196; c) J. Barluenga, F. Aznar, R. Liz, R. Rodes, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1980**, 2732–2737.
- [3] D. Tzalis, C. Koradin, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 6193–6195.
- [4] a) E. Haak, I. Bytschkov, S. Doye, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3584–3586; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3389–3391; b) E. Haak, S. Doye, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1935–1937; c) I. Bytschkov, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 4411–4418; d) E. Haak, I. Bytschkov, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 457–463.
- [5] a) A. M. Baranger, P. J. Walsh, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2753–2763; b) P. J. Walsh, A. M. Baranger, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1708–1719.
- [6] Y. Li, T. J. Marks, *Organometallics* **1996**, *15*, 3770–3772.
- [7] a) A. Haskel, T. Straub, M. S. Eisen, *Organometallics* **1996**, *15*, 3773–3775; b) M. S. Eisen, T. Straub, A. Haskel, *J. Alloys Compd.* **1998**, *271*–273, 116–122; c) T. Straub, A. Haskel, T. G. Neyroud, M. Kapon, M. Botoshansky, M. S. Eisen, *Organometallics* **2001**, *20*, 5017–5035.
- [8] a) M. Tokunaga, M. Eckert, Y. Wakatsuki, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3416–3419; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3222–3225; b) M. Tokunaga, Y. Wakatsuki, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **2000**, *58*, 587–596; c) M. Heider, J. Henkelmann, T. Ruehl, *Eur. Pat. Appl.* EP 646571, **1995** [*Chem. Abstr.* **1995**, *123*, 22925s]; d) Y. Uchimaru, *Chem. Commun.* **1999**, 1133–1134; e) I. Kadota, A. Shibuya, L. Mpaka Lutete, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4570–4571.
- [9] C. G. Hartung, A. Tillack, H. Trauthwein, M. Beller, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 6339–6343.
- [10] J. S. Johnson, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2923–2924.
- [11] F. Pohlki, S. Doye, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2361–2364; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2305–2308.

- [12] a) Y. Shi, J. T. Ciszewski, A. L. Odom, *Organometallics* **2001**, *20*, 3967–3969; b) C. Cao, J. T. Ciszewski, A. L. Odom, *Organometallics* **2001**, *20*, 5011–5013.
- [13] a) M. Beller, M. Eichberger, H. Trauthwein, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2306–2308; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2225–2227; b) M. Beller, H. Trauthwein, M. Eichberger, C. Breindl, T. E. Müller, A. Zapf, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *566*, 277–285; c) M. Beller, H. Trauthwein, M. Eichberger, C. Breindl, T. E. Müller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1121–1132; d) M. Beller, O. R. Thiel, H. Trauthwein, C. G. Hartung, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2513–2522; e) A. Tillack, H. Trauthwein, C. G. Hartung, M. Eichberger, S. Pitter, A. Jansen, M. Beller, *Monatsh. Chem.* **2000**, *131*, 1327–1334; f) M. Beller, H. Trauthwein, M. Eichberger, C. Breindl, J. Herwig, T. E. Müller, O. R. Thiel, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1306–1319; g) H. Trauthwein, A. Tillack, M. Beller, *Chem. Commun.* **1999**, 2029–2030.
- [14] a) V. V. Burlakov, U. Rosenthal, P. V. Petrovskii, V. B. Shur, M. E. Vol'pin, *Organomet. Chem. USSR* **1988**, *1*, 526; b) V. V. Burlakov, U. Rosenthal, R. Beckhaus, A. V. Polyakov, Y. T. Struchkov, G. Oehme, V. B. Shur, M. E. Vol'pin, *Organomet. Chem. USSR* **1990**, *3*, 237–238; c) A. Tillack, C. Lefebvre, N. Peulecke, D. Thomas, U. Rosenthal, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1533–1534; d) N. Peulecke, D. Thomas, W. Baumann, C. Fischer, U. Rosenthal, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 6655–6656; e) N. Peulecke, A. Ohff, P. Kosse, A. Tillack, A. Spannenberg, R. Kempe, W. Baumann, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1852–1861; f) S. Pulst, F. G. Kirchbauer, B. Heller, W. Baumann, U. Rosenthal, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2029–2031; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1915–1927; g) P. Arndt, A. Spannenberg, W. Baumann, S. Becke, U. Rosenthal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2885–2890; Rosenthal-Katalysatoren sind bei Fluka erhältlich.
- [15] Die Aminierung von Trimethylsilylacetylen und Phenylacetylen mit Anilin in Gegenwart von **1** mit Ausbeuten bis 50 % ist beschrieben (N. Peulecke, Dissertation, Universität Rostock, **1997**). Andere Amine wie *tert*-Butylamin reagieren in diesem Fall nicht.
- [16] N. Y. Grigor'eva, I. M. Avrutov, O. A. Pinsker, O. N. Yudina, A. I. Lutsenko, A. M. Moiseenko, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1985**, *8*, 1824–1835.

Hydrolytische Aktivierung von C-F-Bindungen in der Gasphase durch intrinsisch unreaktive Chrom-Kationen**

Ulf Mazurek, Detlef Schröder und Helmut Schwarz*

Professor Hans-Friedrich Grützmaier
zum 70. Geburtstag gewidmet

Die hydrolytische Aktivierung von C-F-Bindungen in der Gasphase nach Komplexierung eines Kations war unseres Wissens bisher unbekannt.^[1] Vergegenwärtigt man sich außerdem, dass a) thermalisierte Chrom-Kationen in der Gasphase in der Regel unreaktiv sind,^[2–6] b) die C-F-Bindung mit einer Dissoziationsenergie von 105–110 kcal mol⁻¹^[7, 8] stabiler als alle anderen C-X-Bindungen ist und c) Hexafluoracetone als Sesqui- und Trihydrat handelsüblich und mithin gegen

[*] Prof. Dr. H. Schwarz, Dipl.-Chem. U. Mazurek, Dr. D. Schröder
Institut für Chemie, Technische Universität Berlin
Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-314-21102
E-mail: Helmut.Schwarz@www.chem.tu-berlin.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.