

- [3] S. Sklenak, Y. Apeloig, Z. Rappoport, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10359–10364.
- [4] R. E. Rosenberg, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5562–5567.
- [5] N. Heinrich, G. Frenking, W. Koch, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 593–600.
- [6] „Gas Phase Ion and Neutral Thermochemistry“: S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard, , *J. Phys. Chem. Ref. Data Suppl.* **1988**, *1*, 17.
- [7] D. Kuck, *Int. J. Mass Spectrom.* **2002**, *213*, 101–144, zit. Lit.
- [8] a) G. Bouchoux, *Mass Spectrom. Rev.* **1988**, *7*, 1–39; b) G. Bouchoux, *Mass Spectrom. Rev.* **1988**, *7*, 203–255.
- [9] Zur Tautomerie im Enolat-Ion von Acetamid, siehe: M. C. Hare, S. S. Marimanikkupam, S. R. Kass, *Int. J. Mass Spectrom.* **2001**, *210/211*, 153–163.
- [10] P. Mourgues, J. Chamot-Rooke, H. Nedev, H.-E. Audier, *J. Mass Spectrom.* **2001**, *36*, 102–104.
- [11] H.-E. Audier, D. Leblanc, P. Mourgues, T. B. McMahon, S. Hammarum, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2329–2330.
- [12] T. D. Fridgen, J. M. Parnis, *Int. J. Mass Spectrom.* **1999**, *190/191*, 181–194, zit. Lit.
- [13] M. A. Trikoupis, P. C. Burgers, P. J. A. Ruttink, J. K. Terlouw, *Int. J. Mass Spectrom.* **2001**, *210/211*, 489–502.
- [14] Diese Experimente wurden von der Arbeitsgruppe von H.-E. Audier, Palaiseau, in analoger Weise wie die in Lit. [10] beschriebenen durchgeführt.
- [15] Im entsprechenden ICR-Experiment mit thermalisierten Ionen ist das Hauptprodukt der Reaktion des Enols 2^{+} mit MVE eine $C_3H_8NO_2^{+}$ -Spezies, die dem Verlust eines Methylradikals aus dem Begegnungskomplex $[2^{+}\cdot MVE]$ entspricht. Bei den in CERISES relevanten kinetischen Energien der Ionen verschwindet dieses Produkt jedoch zugunsten von $[MVE+H]^+$.
- [16] Die Experimente wurden mit der Apparatur CERISES durchgeführt, die an das Strahlrohr SA 63 der Synchrotronstrahlungsquelle Super-ACO im LURE, Orsay, montiert war. CERISES ist ein Photoionisierungs-Massenspektrometer mit einem Detektor für Schwellen-Elektronen und einem Quadrupol/Octopol/Quadrupol (QOO) Aufbau für die Manipulation und Detektion der Photokationen.^[17] In den hier beschriebenen Experimenten wurde Acetamid in der Ionenquelle von CERISES durch monochromatische Photonen ionisiert, das Molekülion mit Q1 massenselektiert, im Octopol mit einem Neutralgas zur Reaktion gebracht, wobei der Druck im mTorr-Bereich, die Stoßenergie bei 0.25 ± 0.15 eV lag, und schließlich die Enol-spezifischen Produktionen mit Q2 analysiert. Da diese Experimente mit CERISES keine Koinzidenz-Methoden anwenden, weisen die in der Quelle gebildeten Molekülionen eine Verteilung der inneren Energie (E_{int}) auf, die von $E_{int}=0$ bis $E_{int}=E_{hv}-IE(1)$ reicht, wobei E_{hv} für die Photonenenergie steht.
- [17] O. Dutuit, C. Alcaraz, D. Gerlich, P. M. Guyon, J. W. Hepburn, C. Metayer-Zeitoun, J. B. Ozanne, T. Weng, *Chem. Phys.* **1996**, *209*, 177–194.
- [18] Die Schwellenwerte wurden durch Extrapolation des linearen Teils des Anstiegs auf die Basislinie bestimmt. Die im Text und in den Abbildungen angegebenen Werte sind Mittel mehrerer Messungen.
- [19] Die in Abbildung 1a gezeigten Daten beinhalten eine Korrektur des ^{13}C -Anteils der Elektronentransfer-Reaktion der Keto-Form 1^{+} mit $[D_2]MVE$.
- [20] Siehe: J. Loos, D. Schröder, W. Zummack, H. Schwarz, R. Thissen, O. Dutuit, *Int. J. Mass Spectrom.* **2002**, *214*, 105–128, zit. Lit.
- [21] Deuterierte Substrate, wie [4,4-D₂]Valeramid, wurden zur Erzeugung des [O-D]Enols eingesetzt.
- [22] Siehe: Chemistry WebBook database of NIST: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [23] T. Drewello, N. Heinrich, W. P. M. Maas, N. M. M. Nibbering, T. Weiske, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4810–4818.
- [24] a) F. Fernandez-Alonso, B. D. Bean, J. D. Ayers, A. E. Pomerantz, R. N. Zare, L. Banares, F. J. Aoiz, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2860–2864; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2748–2752; b) S. De Feyter, E. W.-G. Diau, A. H. Zewail, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 263–266; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 257–260.
- [25] *Quantum-mechanical prediction of thermochemical data*, (Hrsg.: J. Ciosowski), Kluwer, Dordrecht, **2001**.

Synthese von 1,1,1-Trifluorpropan aus Hexafluorpropen durch Rhodium-vermittelte C-F-Aktivierung**

Thomas Braun,* Daniel Noveski, Beate Neumann und Hans-Georg Stammler

Das Interesse an der Aktivierung von Kohlenstoff-Fluor-Bindungen hat im zurückliegenden Jahrzehnt immer mehr zugenommen.^[1] Neuere Untersuchungen beschäftigen sich mit der stöchiometrischen^[2] und katalytischen^[3, 4] Derivatisierung aromatischer Verbindungen durch C-F-Aktivierung.^[1] Einer der größten Fortschritte war dabei die katalytische Überführung von Hexafluorbenzol in Pentafluorbenzol unter Verwendung von $[HRh(PMe_3)_4]$ als Katalysator.^[4] Es sind allerdings nur wenige Beispiele zur Aktivierung einer C-F-Bindung an einem fluorierten Olefin in der Literatur zu finden.^[1c, 5–8] Darunter ist die Aktivierung von Hexafluorpropan mit $[H_2Ir(PPh_3)_2]_3PW_{12}O_{40}$ unter Bildung eines Propenylkomplexes.^[5b] Über die Herstellung von Organofluorverbindungen durch C-F-Aktivierung von Olefinen und nachfolgende Derivatisierungs- und Abspaltungsreaktionen in der Koordinationssphäre des Metalls ist sogar noch weniger bekannt.^[1c, 6–8] Was die „Defluorierung“ perfluorierter Olefine betrifft, berichteten Jones et al. über die Überführung von Hexafluorpropan in Propan durch Reaktion des Olefins mit sieben Äquivalenten $[(\eta^5-C_5Me_5)_2ZrH_2]$ unter Bildung des Komplexes $[(\eta^5-C_5Me_5)_2ZrHC_3H_7]$, der mit Wasserstoff zu Propan reagiert.^[6] Weiterhin beschrieben Whittlesey et al. kürzlich die Umsetzung von Hexafluorpropan mit einem Rutheniumdihydridokomplex zu einem Gemisch teilweise fluorierter Olefine.^[7]

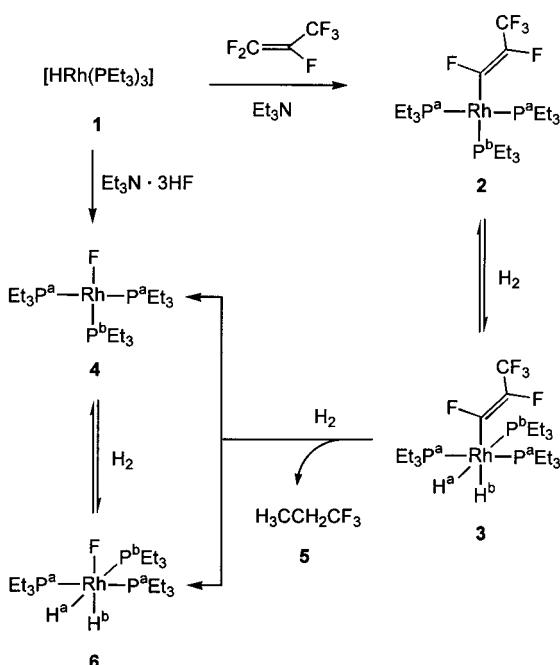
Wir berichten hier über die selektive Reaktion eines perfluorierten Olefins zu einem teilweise fluorierten Alkan, wobei die Metall-vermittelte „Hydrodefluorierung“ nur an der Doppelbindung stattfindet.^[2c] Wir zeigen, dass Hexafluorpropan selektiv und unter sehr milden Bedingungen an einem Rhodium-Zentrum unter Bildung des Propenylkomplexes **2** aktiviert werden kann (Schema 1). Durch Umsetzung von **2** mit Wasserstoff lässt sich die fluorierte Vinyl- in eine nicht-fluorierte Alkylgruppe überführen. Dabei wird 1,1,1-Trifluorpropan und der Rhodiumfluorokomplex **4** erhalten.

Versetzt man eine Lösung des Rhodiumhydridokomplexes **1** in Benzol mit Hexafluorpropan in Gegenwart von Triethylamin, so erhält man in einer spontanen und regioselektiven

[*] Dr. T. Braun, Dipl.-Chem. D. Noveski, B. Neumann, Dr. H.-G. Stammler
Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld
Postfach 100131, 33501 Bielefeld (Deutschland)
Fax: (+49) 521-106-6026
E-mail: thomas.braun@uni-bielefeld.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (BR-2065/1-2) und dem Fonds der Chemischen Industrie finanziell gefördert. Wir danken Professor G.-V. Röschenthaler für die Überlassung von Hexafluorpropan und der Firma DMC² für eine Spende von $RhCl_3$. Ein herzlicher Dank gilt Professor P. Jutzi für seine großzügige Unterstützung unserer Forschung.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Schema 1. Synthese und Reaktivität von **2**.

Reaktion des C-F-Aktivierungsprodukts **2** (Schema 1). Erwähnenswert ist in dem Zusammenhang, dass bei einer Reaktion von $[HRh(CO)(PPh_3)_3]$ mit Tetrafluorethen eine Insertion des Olefins in die Rhodium-Wasserstoff-Bindung beobachtet wird.^[9] ^{31}P - und ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten stützen den Strukturvorschlag für **2** (Tabelle 1). Die Spektren sind von höherer Ordnung, wobei ein Teil der Kopplungskonstanten durch Simulation des ^{31}P -NMR-Spektrums mit dem Programm g-NMR bestimmt werden konnte (Abbildung 1).^[10] Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt drei Resonanzsignale bei $\delta = -64.5$, -95.4 und -174.4 ppm im Verhältnis 3:1:1 und belegt damit die Anwesenheit des Propenylliganden. Die chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstanten der olefinischen Fluoratome ($J = 117.1$ Hz) weisen

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten von **2–6**; 1H -NMR: 500 MHz, ^{19}F -NMR: 470.4 MHz, ^{31}P -NMR: 202.4 MHz; zur Bezeichnung der Atome siehe Schema 1.

2: ^{19}F -NMR (C_6D_6): $\delta = -64.5$ (m, 3F; CF_3), -95.4 (dm, $^3J(F,F) = 117.7$ Hz, 1F; CF), -174.4 ppm (dm, $^3J(F,F) = 117.1$ Hz, 1F; CF); ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 18.5$ (m; P^b), 15.5 ppm (m; P^a).

3: 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = -11.3$ (dm, $^2J(P^b,H) \approx 150$ Hz, 1H; H^a), -12.0 ppm (dm, $^1J(Rh,H) \approx 20$ Hz, 1H; H^b); ^{19}F -NMR (C_6D_6): $\delta = -63.6$ (m, 3F; CF_3), -87.2 (dm, $^3J(F,F) = 118.9$ Hz, 1F; CF), -166.2 ppm (dm, $^3J(F,F) = 118.2$ Hz, 1F; CF); ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 28.5$ (dm, $^1J(Rh,P)$ ≈ 98 Hz; P^a), 11.8 ppm (m; P^b).

4: ^{19}F -NMR ([D_8]Toluol, 213 K): $\delta = -277$ ppm (dm, br, $^1J(P^b,F) \approx 188$ Hz); ^{31}P -NMR ([D_8]Toluol, 213 K): $\delta = 45.2$ (ddt, $^2J(P,F) = 187.0$, $^1J(Rh,P) = 180.2$, $^2J(P,P) = 42.2$ Hz; P^b), 25.1 ppm (ddd, $^1J(Rh,P) = 138.3$, $^2J(P,F) = 22.0$, $^2J(P,P) = 42.2$ Hz; P^a).

5: 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.58$ (t, $^3J(H,H) = 7.5$ Hz, 3H; CH_3), 1.45 ppm (m, 2H; CH_2); ^{19}F -NMR (C_6D_6): $\delta = -69.1$ ppm (t, $^3J(F,H) = 10.4$ Hz).

6: 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = -9.6$ (dm, $^2J(P^b,H) = 154.7$ Hz, 1H; H^a), -24.9 ppm (ddm, $^2J(F,H) \approx 94$, $^1J(Rh,H) = 20$ Hz, 1H; H^b); ^{19}F -NMR (C_6D_6): $\delta = -274$ ppm (m, br); ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 28.9$ (ddm, $^1J(Rh,P) = 107.7$, $^2J(P,P) = 18.4$ Hz; P^a), 12.2 ppm (m; P^b).

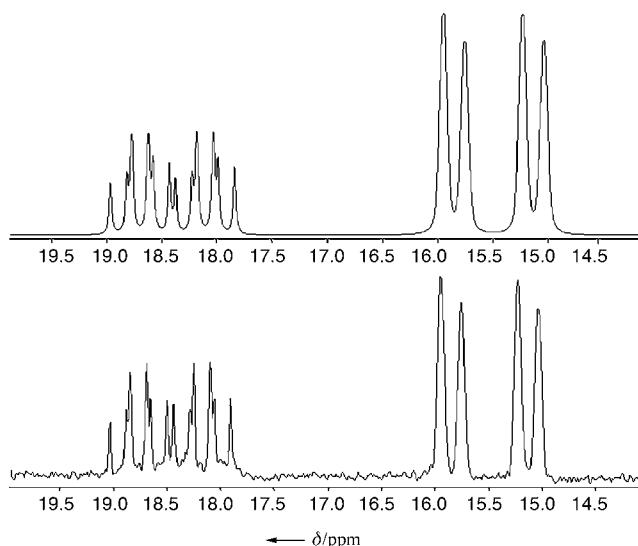


Abbildung 1. ^{31}P -NMR-Spektrum von **2**; gemessen (unten) und simuliert (oben) unter Verwendung der folgenden Kopplungskonstanten: $^1J(Rh,P^a) = 145.7$, $^3J(P^a,F) = 6.0$, $^4J(P^a,F) = 4.6$, $^5J(P^a,F) = 4.0$, $^2J(P^a,P^b) = 39.1$, $^1J(Rh,P^b) = 119.3$, $^3J(P^b,F) = 27.2$, $^4J(P^b,F) = 0.2$, $^5J(P^b,F) = 0.1$ Hz; zur Bezeichnung der Atome siehe Schema 1.

auf eine *trans*-Anordnung hin.^[5b, 11] Die Konfiguration an der Doppelbindung in **2** wurde auch durch eine Röntgenstrukturanalyse bei tiefer Temperatur bestätigt (Abbildung 2).^[12] Die Rhodium-Kohlenstoff-Bindung in **2** (2.029(4) Å) ist kürzer als

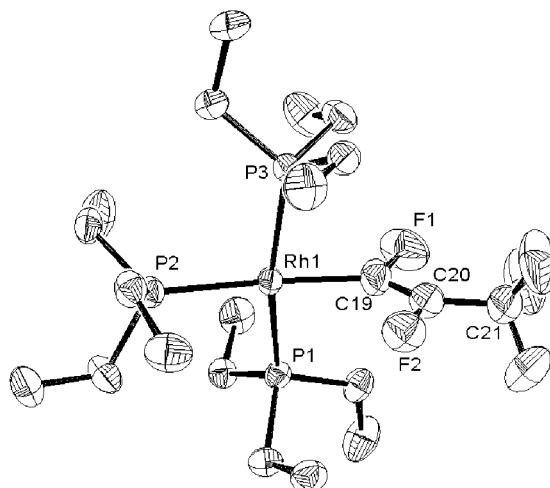


Abbildung 2. Molekülstruktur von **2** (ORTEP-Darstellung) im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Rh1-C19 2.029(4), C19-C20 1.303(7), C19-F1 1.429(5), C20-F2 1.423(6); Rh1-C19-F1 120.8(3), Rh1-C19-C20 130.5(4), C20-C19-F1 108.7(4), C19-C20-F2 114.0(4), C19-C20-C21 136.8(6), C21-C20-F2 109.2(5).

die entsprechende Bindung im Rhodium(i)-Komplex *trans*- $[Rh\{C(CN)=C(C_6H_4OMe)_2\}(CO)(PiPr_3)_2]$ **7** (2.106(4) Å), der einen nichtfluorierten Vinylliganden trägt.^[13] Die C-C-Doppelbindung in **2** ist mit 1.303(7) Å ebenfalls kürzer als die C-C-Doppelbindung in **7** (1.367(3) Å).^[13] Sie ähnelt allerdings der C-C-Bindungslänge in Hexafluorpropen (1.31 Å), die durch Elektronenbeugung in der Gasphase bestimmt wurde.^[14]

Nach Zugabe von Wasserstoff zu einer Lösung von **2** in C₆D₆ bei 300 K erhält man einen neuen Signalsatz in den NMR-Spektren, der dem Dihydridokomplex **3** zuzuordnen ist. **3** konnte nicht im festen Zustand isoliert werden und ist auch in Lösung bei Raumtemperatur nur für etwa 30 Minuten stabil. Im Vakuum gibt **3** Wasserstoff ab, und eine Rückreaktion zu **2** wird beobachtet. Das ¹H-NMR-Spektrum von **3** zeigt zwei Signale für die Hydridoliganden bei $\delta = -11.3$ (²J(P,H_{trans}) ≈ 150 Hz) und -12.0 ppm. Dieser Befund bestätigt das Vorliegen einer *cis-mer*-Konfiguration und weist auf einen anionisch gebundenen Kohlenstoffliganden in *trans*-Stellung zu einem Hydridoliganden hin.^[4, 15, 16] Das ³¹P-NMR-Spektrum ist von höherer Ordnung und zeigt zwei Multipletts bei $\delta = 28.5$ und 11.8 ppm mit einer Phosphor-Phosphorkopplungskonstanten ²J(P,P) von ca. 25 Hz, vereinbar mit der Anwesenheit einer Rh^{III}-Verbindung (Tabelle 1).^[15–17]

Nach 30 Minuten Reaktionszeit in Gegenwart von Wasserstoff wird die Bildung der Verbindungen **4**–**6** beobachtet. Die Anwesenheit einer Base (Et₃N oder Cs₂CO₃) hat nahezu keinen Einfluss auf die Produktverteilung. Die Zuordnungen in den NMR-Spektren basieren teilweise auf ³¹P-¹H-COSY- und ¹H-¹H-COSY-NMR-Spektren. Das ¹⁹F-NMR-Spektrum von **4** bei 213 K zeigt ein breites Dublett bei $\delta = -277$ ppm mit einer Kopplung von ²J(P,F_{trans}) ≈ 188 Hz, was auf einen nichtverbrückenden Fluoroliganden in *trans*-Stellung zu einem Phosphorliganden hindeutet.^[18] Das ³¹P-NMR-Spektrum enthält zwei Signale mit dem erwarteten Kopplungsmuster bei $\delta = 45.2$ und 25.1 ppm, die den Phosphorkernen zuzuordnen sind (Tabelle 1).^[15, 16, 18a] Die ¹H- und ³¹P-NMRspektroskopischen Daten für **6** ähneln denen von *cis-mer*-[RhCl(H)₂(PEt₃)₃.^[15] Das Rhodium-gebundene Fluoratom zeigt sich anhand einer zusätzlichen Kopplung von ²J(H,F_{trans}) ≈ 94 Hz im ¹H-NMR-Spektrum und eines breiten Signals bei $\delta = -274$ ppm im ¹⁹F-NMR-Spektrum.^[18] Die Bildung von 1,1,1-Trifluorpropan **5** wurde ¹H- und ¹⁹F-NMR-spektroskopisch durch Vergleich mit einer authentischen Probe belegt. Die Ausbeute beträgt laut ¹⁹F-NMR-Spektrum 80 %.

4 kann auch auf unabhängigem Weg durch Reaktion von **1** mit der milden HF-Quelle Et₃N·3HF hergestellt werden.^[2c, 21] Die Umsetzung einer Lösung von **4** mit Wasserstoff führt zu dem Komplex **6**, der im Vakuum zu **4** zurückreagiert.

Mechanistisch könnte die C-F-Aktivierung des perfluorierten Olefins über eine Eliminierung von HF aus einer durch Insertion gebildeten Alkylverbindung verlaufen.^[1c, 5b] Auch ein Elektronentransfermechanismus oder ein baseninduzierter nucleophiler Reaktionsverlauf sind u. a. in Betracht zu ziehen.^[19] Die Entstehung von **5** kann durch α -Fluor- und β -Fluor-Eliminierungen unter gleichzeitiger Bildung von HF und anschließender Hydrierung des gebildeten Propinyl liganden oder Trifluorpropins erklärt werden.^[2e, 6, 20] Denkbar ist allerdings auch eine Spaltung der Rhodium-Kohlenstoff-Bindung mit Wasserstoff und nachfolgende weitere C-F-Aktivierungen sowie analoge Rh-C-Spaltungen durch Wasserstoff.^[4] Mechanistische Untersuchungen sowohl hinsichtlich der Aktivierung der C-F-Bindung in Perfluorpropen als auch bezüglich der Bildung von **5** werden zurzeit durchgeführt.

Wie konnten zeigen, dass eine direkte Überführung einer fluorierten Alkenyl- in eine nichtfluorierte Alkylgruppe

durch selektive Rhodium-vermittelte C-F-Aktivierung ausgehend von Hexafluorpropen möglich ist. Es gibt keine Hinweise auf eine Defluorierung der Trifluormethylgruppe. Unseres Wissens handelt es sich um das erste Beispiel für eine selektive und vollständige „Hydrodefluorierung“ eines perfluorierten Olefins, bei der nur die Fluoratome an der Doppelbindung entfernt werden.^[6, 22] Darüber hinaus wurde, nach der Aktivierung des Olefins mit einem Rhodiumhydridokomplex, ausschließlich Wasserstoff zur Reduktion des Perfluorvinyl liganden verwendet. In der Zirconium-vermittelten Überführung von Hexafluorpropen in Propan wurde demgegenüber ein Zirconiumhydrid als Wasserstoffquelle eingesetzt.^[6] Wir glauben, dass die beschriebene Reaktion einen neuen und allgemeinen Weg zur Synthese von Fluorkohlenwasserstoffen aufzeigt, die wegen ihres nicht vorhandenen oder geringen Ozonabbau-Potenzials von Interesse sind.^[23]

Eingegangen am 5. April 2002 [Z19051]

- [1] a) J. Burdeniuc, B. Jedlicka, R. H. Crabtree, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 145–154; b) T. G. Richmond, *Top. Organomet. Chem.* **1999**, *3*, 243–269; c) J. L. Kiplinger, T. G. Richmond, C. E. Osterberg, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 373–431; d) E. F. Murphy, R. Murugavel, H. W. Roesky, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3425–3468.
- [2] a) R. Dagani, *Chem. Eng. News* **2001**, *79*(9), 40–43; b) B. L. Edelbach, B. M. Kraft, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10327–10331; c) T. Braun, S. P. Foxon, R. N. Perutz, P. H. Walton, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3543–3545; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3326–3329; d) M. I. Sladek, T. Braun, B. Neumann, H.-G. Stammler, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 297–299; e) B. M. Kraft, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10973–10979.
- [3] a) C. W. K. Gstöttmayr, T. Weskamp, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3500–3503; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3387–3389; b) Y. Kiso, K. Tamao, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *50*, C12–C13; c) Y. Ishii, N. Chatani, S. Yorimitsu, S. Murai, *Chem. Lett.* **1998**, 157–158; d) T. Braun, R. N. Perutz, M. I. Sladek, *Chem. Commun.* **2001**, 2254–2255.
- [4] M. Aizenberg, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8674–8675.
- [5] a) H. Peterson, J. T. Golden, R. G. Bergman, *Organometallics* **1999**, *18*, 2005–2020; b) A. R. Siedle, R. A. Newmark, *Organometallics* **1989**, *8*, 1442–1450.
- [6] B. M. Kraft, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8559–8560.
- [7] M. S. Kirkham, M. F. Mahon, M. K. Whittlesey, *Chem. Commun.* **2001**, 813–814.
- [8] a) P. L. Watson, T. H. Tulip, I. Williams, *Organometallics* **1990**, *9*, 1999–2009; b) L. A. Watson, D. V. Yandulov, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 603–611; c) S. A. Strazisar, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4728–4740.
- [9] G. Yagupsky, C. K. Brown, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1969**, 1244–1245.
- [10] P. H. M. Budzelaar, g-NMR, Version 4.1, Adept Scientific plc, Letchworth, **2001**.
- [11] T. Braun, B. Blöcker, V. Schorlemer, B. Neumann, A. Stammler, H.-G. Stammler, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 2213–2218.
- [12] Kristallstrukturanalyse von **2**: C₂₁H₄₅F₅P₃Rh ($M_r = 588.39$): Kristallabmessungen 0.40 × 0.10 × 0.08 mm, monoklin, $P2_1/n$, $a = 10.1568(6)$, $b = 14.5420(9)$, $c = 19.5829(12)$ Å, $\beta = 104.311(10)$ °, $Z = 4$, $V = 2802.6(3)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.394$ g cm⁻³, $T = 183(2)$ K, $\theta_{\text{max.}} = 24.99$ °, Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), 12 648 Reflexe gemessen, davon waren 4808 unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.0403$), Siemens-Smart-CCD-Diffraktometer, semiempirische Absorptionskorrekturen mit Äquivalenten (min./max. Transmission 0.9373/0.7350), $\mu = 0.820$ mm⁻¹. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXTL PLUS) und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 verfeinert (SHELX-97). R_1 , wR_2 (Werte für alle Daten): 0.0508, 0.1019. R_1 ,

wR_2 (Werte für 3852 Reflexe mit $I_o > 2\sigma(I_o)$): 0.0388, 0.0953, GOF auf F^2 1.067, Reflex-Parameter-Verhältnis 13.1, Restelektronendichte +0.755/-0.722 e Å⁻³. CCDC-179384 (**2**) enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [13] M. Laubender, H. Werner, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 158–160; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 150–152.
- [14] P. W. Allen, L. E. Sutton, *Acta Crystallogr.* **1950**, *3*, 46–72.
- [15] A. Koch, J. Bargon, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 533–539.
- [16] B. A. Messerle, C. L. Sleigh, M. G. Partridge, S. B. Duckett, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1429–1436.
- [17] Bisher ist es uns nicht gelungen, das ³¹P-NMR-Spektrum von **4** zu simulieren, da die Signalstrukturen durch die Resonanzsignale eines kleinen Anteils von **6** verfälscht sind.
- [18] a) J. Gil-Rubio, B. Weberdörfer, H. Werner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1437–1444; b) J. Vicente, J. Gil-Rubio, D. Bautista, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2636–2637.
- [19] Zum Mechanismus von C-F-Aktivierungen siehe z.B.: a) T. Braun, L. Cronin, C. L. Higgitt, J. E. McGrady, R. N. Perutz, M. Reinhold, *New J. Chem.* **2001**, *25*, 19–21; b) M. K. Whittlesey, R. N. Perutz, M. H. Moore, *Chem. Commun.* **1996**, 787–788; c) L. Edelbach, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7734–7742.
- [20] T. G. Richmond, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3378–3380; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3241–3244.
- [21] N. A. Jasim, R. N. Perutz, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8685–8639.
- [22] a) C. G. Krespan in *Chemistry of Organic Fluorine Compounds II* (Hrsg.: M. Hudlicky, E. E. Pavlath), American Chemical Society, Washington, **1995**, S. 297–320.
- [23] a) T. Hiyama, *Organofluorine Compounds*, Springer, Berlin, **2000**, S. 196; b) A. R. Ravishankara, A. A. Turnipseed, N. R. Jensen, S. Barone, M. Mills, C. J. Howard, S. Solomon, *Science* **1994**, *263*, 71–75.

2,3,5,6-Tetrafluorophenylnitren-4-yl: ein Nitrenradikal mit Quartett-Grundzustand**

Hans Henning Wenk und Wolfram Sander*

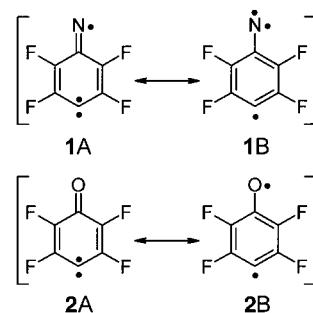
Professor Walter Siebert zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Wechselwirkung ungepaarter Elektronen, die über ein π -konjugiertes System gekoppelt sind, wurde im letzten Jahrzehnt intensiv untersucht.^[1–3] Auch einige Heterospinsysteme, bei denen verschiedene spintragende Einheiten in einem Molekül vereinigt sind, wurden beschrieben. Da diese Arbeiten auf die Entwicklung molekularer Magnete abzielen,^[4] kamen hier vor allem stabile organische Radikale zur Anwendung, die mit photochemisch erzeugten Nitren-^[5, 6] oder Carbengruppen^[7–9] über *m*- oder *p*-Phenyleneinheiten

[*] Prof. Dr. W. Sander, Dipl.-Chem. H. H. Wenk
Lehrstuhl für Organische Chemie II
Ruhr-Universität Bochum
44780 Bochum (Deutschland)
Fax: (+49) 234-321-4353
E-mail: wolfram.sander@ruhr-uni-bochum.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Prof. W. T. Borden für die Diskussion des High-Spin-Systems.

verknüpft waren. Bislang nicht untersucht wurden Verbindungen, die neben einem Nitren oder Carben ein hochreaktives Radikal, z.B. das Phenylradikal, enthalten. Ein solches Moleköl ist 2,3,5,6-Tetrafluorophenylnitren-4-yl **1**, das formal durch Ersatz des Sauerstoffatoms in Tetrafluoroxocyclohexadienyliden **2** durch ein Stickstoffatom entsteht.



Für **2** wurde sowohl experimentell durch ESR-^[10] und IR-Spektroskopie^[11] als auch durch Berechnungen^[11] ein Triplett-Grundzustand bestimmt. Die elektronische Struktur von **2** kann durch die beiden Resonanzstrukturen **2A** (Carben) und **2B** (Phenyl/Phenoxy-Diradikal) wiedergegeben werden. Für das Nitrenradikal **1**, das gegenüber **2** ein zusätzliches ungepaartes Elektron besitzt, sagen DFT-Rechnungen einen Quartett-Zustand voraus, der um 2.7 kcal mol⁻¹ (UB3LYP/6-311G(d,p) + ZPE) unter dem niedrigsten Dublett-Zustand liegt. Die elektronische Struktur von **1** lässt sich ebenfalls durch zwei Resonanzstrukturen qualitativ beschreiben: Struktur **1A** entspricht der Kombination eines Carbens mit einem Iminylradikal und Struktur **1B** der eines Nitrens mit einem Phenylradikal. Am Stickstoffatom und an C4 des Benzolrings ist jeweils ein ungepaartes Elektron in der σ -Ebene lokalisiert, was einem Iminyl- bzw. Phenylradikal entspricht. Das dritte ungepaarte Elektron ist über das π -System delokalisiert mit hohen Spindichten sowohl am Stickstoffatom als auch an C4. Damit lässt sich in **1** sowohl die elektronische Struktur eines delokalisierten Carbens (**1A**) nachweisen als auch die eines delokalisierten Nitrens (**1B**), die über ein gemeinsames π -Elektron verfügen. Da sowohl Carbene als auch Nitrene mit ähnlichen Strukturen als offenschalige Systeme Triplett-Grundzustände haben, ist die parallele Ausrichtung der Spins aller drei ungepaarten Elektronen energetisch am günstigsten: es kommt zu einem Quartett-Grundzustand.

Die Photolyse von Arylaziden in kryogenen Matrices ist eine etablierte Methode zur Erzeugung von Triplett-Arylnitrenen.^[12–14] Durch Bestrahlung entsprechender Aryliodide mit kurzwelligem Licht konnten kürzlich verschiedene fluorierte Phenylradikale und Didehydrobenzole erzeugt werden, die anschließend durch Matrixisolationspektroskopie untersucht wurden.^[15, 16] Daher wurde von uns 4-Iod-2,3,5,6-tetrafluorazidobenzol **7** (siehe Schema 2) als Vorstufe für **1** eingesetzt. Das perfluorierte System wurde gewählt, da für 2,6-difluorierte Phenylnitrendervivate – im Unterschied zu unsubstituiertem Phenylnitren **3**^[12, 17] – die irreversible Ringweiterung zum Analogon von Didehydroazepin **4** (Schema 1) unter Matrixisolationsbedingungen nicht beobachtet