

Stabilisierung von Tetrafluorbutatrien durch Komplexbildung**

Floris A. Akkerman und Dieter Lentz*

Professor Neil Bartlett zum 75. Geburtstag gewidmet

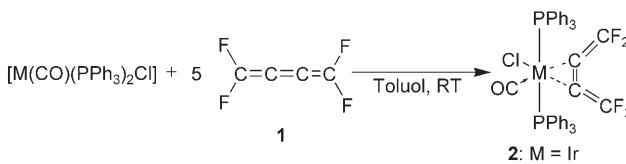
1,1,4,4-Tetrafluorbutatrien (**1**) wurde zuerst 1959 von Martin und Sharkey synthetisiert und durch IR- und $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektroskopie charakterisiert.^[1] Später kamen noch Raman- und PE-Spektroskopie hinzu.^[2] Die Verbindung ist sehr instabil, sie polymerisiert noch bei -85°C langsam und soll bei Erwärmen auf -5°C oder Kontakt mit Luft heftig explodieren. Diese Eigenschaften haben dazu geführt, dass sich die Chemie von **1** bisher auf einige Derivate beschränkt, die Martin und Sharkey durch Addition von Brom und Chlor sowie durch Oxidation erhielten.^[1]

Nach der Entwicklung einer effizienteren Synthese von 1,1,4,4-Tetrafluorbutatrien gelang uns im Jahre 2002 die Bestimmung seiner Kristallstruktur und Ladungsdichte durch Hochauflösungs-Röntgenbeugung.^[3]

Die Handhabung des Triens ist relativ aufwändig. Einmal hergestellt, kann es nur noch unter verminderter Druck umkondensiert oder bei -196°C aufbewahrt werden. Diese Vorgehensweise hat während unserer Arbeiten bisher Explosionen, aber auch Polymerisation der Substanz verhindert. Da sich **1** auch in absoluten Lösungsmitteln bei Raumtemperatur innerhalb einiger Stunden zersetzt, müssen Umsetzungen, Charakterisierung usw. von Lösungen sofort durchgeführt werden.

Durch Umsetzung einer Lösung des Vaska-Komplexes ($[\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]^{[5]}$) in absolutem Toluol mit 3 bis 5 Äquivalenzen **1** bei Raumtemperatur konnte zum ersten Mal ein Übergangsmetallkomplex (**2**) direkt aus dem freien Cumulen hergestellt werden. Das Rhodiumanalogon reagiert ebenfalls unter Bildung des 2,3- n^2 -Trien-Komplexes **3** (Schema 1).

Im Jahre 1994 konnten Hughes et al. mit $[\text{IrCp}^*(\text{PMe}_3)_2(\text{C}_4\text{F}_4)]$ (**4**; $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) die erste Koordinationsverbindung



Scheme 1. Synthese der Tetrafluorbutatrienkomplexe **2** und **3**

[*] Dipl.-Chem. F. A. Akkerman, Prof. Dr. D. Lentz

Institut für Chemie und Biochemie

Institut für Chemie und Biochemie
Anorganische und Analytische Chemie

Anorganische und An
Freie Universität Berlin

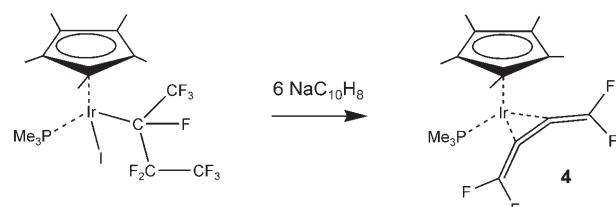
Fabeckstraße 34/36, 14195 Berlin (Deutschland)

Fabdeckstraße 34/36, 141

E-Mail: lantz@chemie.fu-berlin.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Wir danken Solvay Fluor und Derivate für die Bereitstellung einiger Ausgangsstoffe.

von **1** herstellen.^[4] Der Cumulenligand wurde hier in der Koordinationssphäre des Iridiums durch Reduktion eines *sec*-Perfluorbutylliganden mit sechs Äquivalenten Natrium-naphthalid erzeugt (Schema 2). Analog zu anderen Iridiumkomplexen reaktiver ungesättigter Verbindungen wird der Komplex als relativ stabil beschrieben.



Schema 2. Synthese von $[\text{IrCp}^*(\text{PMe}_3)(\text{C}_4\text{F}_9)]$ nach Hughes et al.^[4]

Von **2** und **3** konnten durch Kristallisation aus Dichlormethan geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (Abbildung 1).^[6] In beiden Fällen kris-

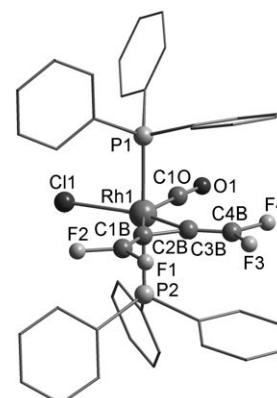


Abbildung 1. Molekülstruktur von $3\text{-CH}_2\text{Cl}_2$.^[6] Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome der Übersicht wegen weggelassen; ausgewählte Bindungslängen [Å]: Rh1-Cl1 2.491(10), Rh1-P1/P2 2.361(5)/2.373(6), Rh1-ClO1 1.911(8)

tallisieren die Verbindungen als Dichlormethansolvate mit einem (**2**) bzw. zwei (**3**) Lösungsmittelmolekülen. Im Chlo-roformsolvat der Iridiumverbindung **2** ist eines der drei Solvatmoleküle stark fehlgeordnet. Die Molekülstrukturen der Komplexe sind sehr ähnlich, in beiden ist das Metall verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert. Die Triphenylphosphan-liganden nehmen die axialen Positionen ein.

Durch die Koordination an die Metallzentren ist die zentrale Doppelbindung des Trienliganden stark aufgeweitet.

und die C-C-C-Bindungswinkel sind deutlich kleiner als 180° (Abbildung 2, Tabelle 1). Auffallend ist die im Vergleich zu freiem **1** starke Verkürzung der beiden übrigen Doppelbindungen. Die Metall-Kohlenstoff-Bindung zu dem zum

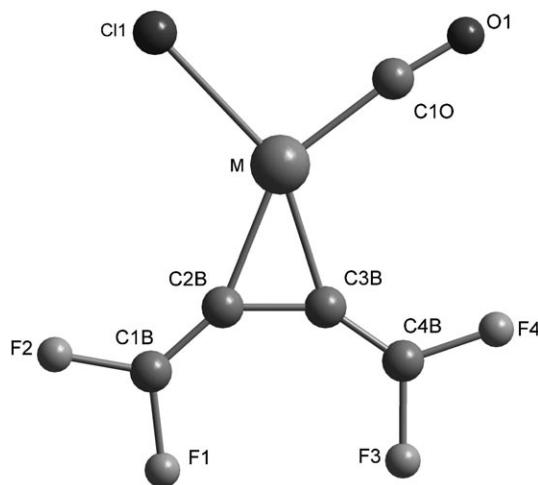


Abbildung 2. Struktur des Butatrienliganden in **2** und **3**. Restliche Liganden weggelassen, Bindungslängen und Winkel in Tabelle 1.

Tabelle 1: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] im Butatrienliganden in **2**-CH₂Cl₂, **3**-2CH₂Cl₂,^[6] **4**,^[4] und in **1**.^[3]

Abstand	2 ^[6]	3 ^[6]	4 ^[4]	1 ^[3]
C1B-C2B	1.275(12)	1.298(9)	1.279(4)	1.3162(3)
C3B-C4B	1.297(12)	1.287(9)	1.283(4)	1.3162(3) ^[b]
C2B-C3B	1.412(12)	1.390(9)	1.418(5)	1.2679(5)
C1B-F1	1.352(10)	1.358(8)	1.352(4)	1.3198(3)
C4B-F3	1.336(10)	1.353(7)	1.346(3)	1.3198(3) ^[b]
C1B-F2	1.323(11)	1.326(9)	1.348(4)	1.3222(3)
C4B-F4	1.329(11)	1.324(8)	1.343(4)	1.3222(3) ^[b]
C2B-M ^[a]	2.112(9)	2.072(7)	2.039(3)	—
C3B-M ^[a]	2.072(8)	2.034(8)	2.042(3)	—
F1-F3	3.199(5)	3.246(10)	3.356(3)	—
Winkel	2 ^[6]	3 ^[6]	4 ^[4]	C ₄ F ₄ ^[3]
C1B,2B,3B	139.0(9)	137.5(6)	142.3(3)	122.3(1) ^[b]
C2B,3B,4B	142.0(9)	145.4(5)	140.4(3)	122.3(1) ^[b]
F1,C1B,F2	106.6(8)	107.7(6)	106.9(3)	109.7(1)
F3,C4B,F4	108.2(8)	108.3(5)	106.6(3)	109.7(1) ^[b]

[a] M = Ir (**2**, **4**), M = Rh (**3**); In **2** und **3** stehen C1B und C2B *cis* zum Chlorliganden, C3B und C4B stehen *cis* zum Carbonylliganden, die Umgebung des Trienliganden in **4** ist symmetrisch. [b] Symmetrieerzeugt.

Chlorliganden *trans*-ständigen C-Atom (C3B) ist ca. 0.04 Å kürzer als die Bindung zu dem zum Carbonylliganden *trans*-ständigen C2B. Die *trans*-Effekte der beiden äquatorialen Liganden wirken sich auch in den ¹⁹F- und ¹³C-NMR-Spektren aus, da ihr Einfluss auf die chemische Verschiebung aber nicht quantitativ vorhergesagt werden konnte, lassen sich die beiden Gruppen von NMR-Signalen nicht eindeutig einer bestimmten Seite des Trienliganden zuweisen. Die Zuordnung der Fluoratome zu den jeweiligen Kohlenstoffatomen wurde durch zweidimensionale NMR-Spektroskopie bestätigt. Alle Atome des Trienliganden sind chemisch inäquiva-

lent, in **2** haben allerdings die ¹³C-Signale der CF₂-Gruppen dieselbe chemische Verschiebung. Auch in **3** unterscheiden sich diese Signale nur um $\delta = 0.21$ ppm. Die ¹³C-Signale der Phenylringe zeigen Pseudo-Triplettaufspaltung durch Kopplung mit dem Phosphoratom, an das die Ringe gebunden sind. Dieser Effekt ist auf die große Kopplungskonstante zwischen den *trans*-ständigen Phosphoratomen zurückzuführen und wurde schon bei vielen *trans*-Bis(phosphan)komplexen beobachtet.^[8] In den ¹⁹F-NMR-Spektren zeigt sich eine große Kopplungskonstante zwischen F1 und F3 (32 Hz für **2**, 34 Hz für **3**), erklärbar nur über eine Wechselwirkung durch den Raum.^[9] In **4** wird eine derartige Kopplung ebenfalls beobachtet.^[4] Das ¹⁹F-NMR-Spektrum von **2** zeigt im Temperaturbereich von −60 bis +120°C (in [D₆]Toluol) keine nennenswerte Veränderung. Daraus schließen wir, dass der Trienligand bei diesen Temperaturen keine Propellerrotation ausführt. Die Verbindungen **2** und **3** sind in Substanz und in Lösung stabil gegen Luft und Wasser.

Experimentelles

2: 83 mg Vaska-Komplex ([Ir(CO)(PPh₃)₂Cl], 0.107 mmol) werden in einem ausgeheizten Schlenk-Kolben mit Magnetrührstab eingewogen. Unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff werden über die Vakuumapparatur 8 mL abs. Toluol und ca. 0.5 mmol (volumetrisch) **1** aufkondensiert. Beim Aufwärmen auf Raumtemperatur löst sich der gelbe Ausgangsstoff vollständig, und nach ca. 10 min ist die zunächst gelbe Lösung klar und fast farblos. Es wird weitere vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die nun etwas dunklere Lösung enthält einen farblosen Niederschlag. Sie wird im Hochvakuum eingedampft, der Rückstand wird zusammen mit dem Niederschlag in Dichlormethan aufgenommen, über einen 5-µm-Spritzenfilter filtriert und nach Zugabe der etwa dreifachen Menge *n*-Hexan langsam auf −35°C abgekühlt. Die Verbindung kristallisiert innerhalb von sieben Tagen in Form feiner Nadeln und Plättchen der Zusammensetzung [Ir(CO)(C₄F₄)(PPh₃)₂Cl] \cdot CH₂Cl₂, die beim Trocknen das eingesetzte Lösungsmittel verlieren. Man erhält 70 mg im Hochvakuum getrocknete Substanz (0.077 mmol, 72%).

Elementaranalyse (IrP₂F₄OC₄H₃₀): C 54.95 (ber. 54.46); H 3.01 (ber. 3.34) %. Schmp. 239–241°C (Zers.); ¹H-NMR (399.65 MHz, 21°C, [D₂]Dichlormethan, TMS): $\delta = 7.67$ –7.62 (m, 12H; *meta*-PPh₃), 7.49–7.39 ppm (m, 18H; *ortho/para*-PPh₃); ¹³C{¹H, ¹⁹F}-NMR (100.40 MHz, 20°C, [D₂]Dichlormethan, TMS): $\delta = 176.30$ (t, ²J(C,P) = 9.1 Hz; CO), 148.50 (s; 2=CF₂), 134.69 (*ortho*-PPh₃), 131.83 (*para*-PPh₃), 129.09 (*ipso*-PPh₃), 128.43 (*meta*-PPh₃), 66.66 (=C=C=), 59.06 ppm (=C=C=); ¹⁹F-NMR (376.00 MHz, 20°C, [D₂]Dichlormethan, CFCl₃): $\delta = -68.03$ (d, ¹A¹ ²J(gem-F,F) = 65.2 Hz, 1F; =CF₂), −81.48 (d, ¹A¹ ²J(gem-F,F) = 74.1 Hz, 1F; =CF₂), −91.21 (ddtd, ²J(gem-F,F) = 65.2, ⁵J(F,F) = 32.1, ¹B¹ ⁴J(F,P) = 4.0, ⁵J(F,F) = 3.5 Hz, 1F; =CF₂), −96.90 ppm (ddtd, ²J(gem-F,F) = 74.1, ⁵J(F,F) = 32.1, ¹B¹ ⁵J(F,F) = 7.0, ⁴J(F,P) = 2.1 Hz, 1F; =CF₂); ³¹P{¹H}-NMR (161.70 MHz, 21°C, [D₂]Dichlormethan, 70% H₃PO₄): $\delta = 0.49$ ppm (m; PPh₃); IR (CHCl₃): $\tilde{\nu} = (\text{C}\equiv\text{O}) 2018 \text{ cm}^{-1}$ (s); IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu} = (\text{C}\equiv\text{O}) 2015 \text{ cm}^{-1}$ (s); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3057$ (w), 2012 (vs), 1960 (w), 1870 (vw), 1820 (s), 1700 (vs), 1588 (vw), 1573 (w), 1482 (m), 1435 (s), 1383 (w), 1332 (vw), 1315 (w), 1289 (vw), 1265 (vw), 1237 (m), 1204 (m), 1189 (m), 1159 (w), 1096 (s), 1074 (w), 1028 (w), 999 (w), 974 (m), 849 (vw), 815 (m), 743 (m), 723 (w), 710 (m), 694 (s), 618 (vw), 605 (vw), 581 (w), 559 (vw), 536 (w), 520 (vs), 506 (m), 456 (vw), 424 cm^{−1} (vw); Raman (Substanz): 3172 (w), 3146 (w), 3060 (vs), 3006 (w), 2957 (w), 2006 (s), 1821 (m), 1586 (m), 1573 (w), 1482 (vw), 1436 (w), 1188 (w), 1159 (w), 1097 (m), 1074 (w), 1028 (m), 1000 (vs), 722 (vw), 710 (w), 688 (w), 616 (m), 604 (w), 558 (w), 537 (m), 517 (w), 472 (w), 455 (vw), 435 (vw), 424 (vw), 382 (vw), 304 (w), 276 (s), 258 (m), 230 (m), 203 (m),

161 cm⁻¹ (s); MS (70 eV): *m/z* (%) = 904 (0.1) [M⁺], 876 (10) [M⁺-CO], 780 (2) [M⁺-C₄F₄], 752 (4) [M-CO, -C₄F₄], 716 (2) [Ir-(PPh₃)₂⁺], 637 (3), 387 (6), 365 (4), 336 (2), 262 (100), [PPh₃⁺], 183 (33) [PPh₂⁺], 108 (13) [PPh⁺].

3: Analog zur Synthese von **2** werden 60 mg [Rh(PPh₃)₂(CO)Cl] (0.085 mmol) mit 0.26 mmol **1** (volumetrisch) umgesetzt. Man erhält 25 mg (0.032 mmol, 38%) **3** nach Umkristallisieren aus Dichlormethan/Hexan 1:2 (gelbe Nadeln von **3**-2CH₂Cl₂) und Trocknen der Kristalle im Hochvakuum.

Elementaranalyse (RhP₂F₄OC₄₁H₃₀): C 59.41 (ber. 60.42); H 3.48 (ber. 3.71)%; Schmp. 218–220°C (Zers.); ¹H-NMR (399.65 MHz, 21°C, [D₂]Dichlormethan, TMS) δ = 7.67–7.62 (m, 12H; *meta*-PPh₃), 7.49–7.39 ppm (m, 18H; *ortho/para*-PPh₃); ¹³C{¹H,¹⁹F}-NMR (100.40 MHz, 24°C, [D₂]Dichlormethan, TMS): δ = 190.87 (m; CO), 150.13 (s; =CF₂), 149.98 (s, =CF₂) 134.68 (*ortho*-PPh₃), 131.27 (*para*-PPh₃), 130.46 (*ipso*-PPh₃), 128.44 (*meta*-PPh₃) 86.26 (m; =C=C=), 72.45 ppm (m; =C=C=); ¹⁹F-NMR (376.00 MHz, 20°C, [D₂]Dichlormethan, CFCl₃): δ = -66.14 (d, ^[a]J(gem-F,F) = 65.5 Hz, 1F; =CF₂), -79.87 (dd, ^[a]J(gem-F,F) = 76.2, ³J(F,Rh) = 8.5 Hz, 1F; =CF₂), -90.61 (dd, ^[a]J(gem-F,F) = 65.5, ⁵J(F,F) = 34.3 Hz, ^[b] 1F; =CF₂), -95.93 ppm (dd, ^[a]J(gem-F,F) = 76.2, ⁵J(F,F) = 34.3 Hz, ^[b] 1F; =CF₂); ³¹P{¹H}-NMR (161.70 MHz, 26°C, [D₂]Dichlormethan, 70% H₃PO₄): δ = -30.91 (d, ^[a]J(P-Rh) = 86.5 Hz; PPh₃); IR (CH₂Cl₂): ν = (C≡O) 2044 cm⁻¹ (s); IR (KBr): ν = 3143 (vw), 3089 (vw), 3058 (w), 3024 (vw), 3005 (vw), 2989 (vw), 2960 (vw), 2045 (vs), 2006 (m), 2000 (m), 1984 (m), 1909 (vw), 1887 (vw), 1778 (vw), 1854 (m), 1843 (s), 1745 (vw), 1703 (vs), 1587 (w), 1574 (w), 1541 (vw), 1483 (m), 1436 (s), 1398 (vw), 1385 (vw), 1332 (w), 1314 (w), 1289 (vw), 1261 (m), 1248 (s), 1208 (s), 1191 (m), 1178 (m), 1157 (m), 1093 (s), 1090 (s), 1071 (m), 1028 (m), 999 (w), 960 (s), 168 (vw), 852 (vw), 790 (m), 755 (m), 746 (m), 739 (m), 619 (w), 604 (w), 569 (m), 519 (vs), 506 (s), 475 (m), 451 (w), 439 (w), 429 (w), 419 cm⁻¹ (w); Raman (Substanz, 70 mW): 3173 (vw), 3143 (vw), 3089 (w), 3061 (m), 3005 (vw), 2990 (vw), 2959 (vw), 2906 (vw), 2047 (w), 2005 (vw), 1842 (vw), 1586 (m), 1573 (w), 1437 (w), 1190 (m), 1072 (vw), 1029 (m), 1001 (vs), 751 (vw), 707 (w), 686 (w), 617 (w), 604 (w), 533 (m), 527 (m), 518 (w), 510 (w), 473 (vw), 449 (m), 441 (m), 428 (w), 416 (w), 406 (w), 384 (vw), 324 (w), 283 (w), 263 (s), 224 (m), 194 (m), 173 (m), 153 cm⁻¹ (vs); MS (70 eV): *m/z* (%) = 786 (0.2) [M⁺-CO], 663 (1) [M⁺-CO-C₄F₄], 626 (0.1) [Rh-(PPh₃)₂⁺-H], 400 (0.1) [Rh(PPh₃)Cl⁺], 364 (0.1) [Rh(PPh₃)⁺], 262 (100) [PPh₃⁺], 183 (37) [PPh₂⁺-2H] 108 (7) [PPh⁺].

[a]: Weitere Kopplungen sichtbar, aber nicht eindeutig zuzuordnen; [b]: Kopplung durch den Raum.

Eingegangen am 12. März 2007
Online veröffentlicht am 18. Mai 2007

Stichwörter: π-Komplexe · Carbonylkomplexe · Cumulene · Fluor · Übergangsmetalle

- [1] E. L. Martin, W. H. Sharkey, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5256.
- [2] a) F. A. Miller, W. F. Elbert, W. Pingitore, *J. Mol. Struct.* **1977**, *40*, 25; b) H. Basch, G. Bieri, E. Heilbronner, T. B. Jones, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 46.
- [3] A. Bach, D. Lentz, P. Luger, M. Messerschmidt, C. Olesch, M. Patzschke, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 311; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 296.
- [4] R. P. Hughes, R. B. Laritchev, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2308.
- [5] J. P. Collman, J. W. Kang, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 844.
- [6] Kristallstrukturanalysen (SMART-CCD, Bruker): **2**·CH₂Cl₂: Strukturlösung: SHELXS-97,^[7] Direkte Methoden und Kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung (SHELXL-97)^[7] monoklin, *P*₂/*n*, *a* = 12.092(3), *b* = 23.019(5), *c* = 13.640(3) Å, β = 90.031(6)°, *V* = 3796.5(16) Å³, *Z* = 4, ρ_{ber.} = 1.731 g cm⁻³, *T* = 173 K, 30 098 gemessene, 6885 kristallographisch unabhängige (*R*_{int} = 0.0956) und 4706 Reflexe mit *I* > 2σ(*I*), Mo_{Kα}, λ = 0.71073 Å, 2θ_{max} = 50.10°, *R*₁ = 0.0454, *wR*₂ = 0.1161, 478 Parameter, anisotrope thermische Parameter, H-Atome isotrop. **2**·3CHCl₃: Strukturlösung: SHELXS-97,^[7] Direkte Methoden und Kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung (SHELXL-97)^[7] monoklin, *P*₂/*c*, *a* = 14.577(5), *b* = 12.233(5), *c* = 27.982(5) Å, β = 101.746(5)°, *V* = 4885(3) Å³, *Z* = 4, ρ_{ber.} = 1.712 g cm⁻³, *T* = 173 K, 39 494 gemessene, 8632 kristallographisch unabhängige (*R*_{int} = 0.1012) und 5333 Reflexe mit *I* > 2σ(*I*), Mo_{Kα}, λ = 0.71073 Å, 2θ_{max} = 50.08°, *R*₁ = 0.0519, *wR*₂ = 0.1526, 556 Parameter, anisotrope thermische Parameter, H-Atome isotrop. **3**·2CH₂Cl₂: Strukturlösung: SHELXS-97,^[7] Direkte Methoden und Kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung (SHELXL-97)^[7] triklin, *P*ī, *a* = 10.47(4), *b* = 13.78(3), *c* = 16.20(4) Å, α = 72.91(9)°, β = 73.41(14)°, γ = 74.1(2)°, *V* = 2095(10) Å³, *Z* = 2, ρ_{ber.} = 1.561 g cm⁻³, *T* = 173 K, 18 835 gemessene, 8431 kristallographisch unabhängige (*R*_{int} = 0.0747) und 5242 Reflexe mit *I* > 2σ(*I*), Mo_{Kα}, λ = 0.71073 Å, 2θ_{max} = 52.86°, *R*₁ = 0.0609, *wR*₂ = 0.1586, 505 Parameter, anisotrope thermische Parameter, H-Atome isotrop. CCDC-637685 (**2**·CH₂Cl₂), CCDC-637686 (**2**·3CHCl₃) und CCDC-637687 (**3**·2CH₂Cl₂) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [7] SHELX-97 (Release 97-2): G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, Deutschland, **1998**.
- [8] J. P. Fackler, J. A. Fetchin, J. Mayhew, W. C. Seidel, T. J. Swift, M. Weeks, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1941.
- [9] I. E. Kareev, G. Santiso Quiñones, I. V. Kuvychko, P. A. Khavrel, I. N. Ioffe, I. V. Goldt, S. F. Lebedkin, K. Seppelt, S. H. Strauss, O. V. Boltalina, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11497.