

Titankatalysierte C-F-Aktivierung von Fluoralkenen**

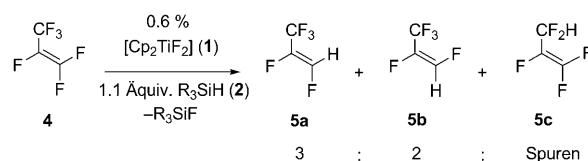
Moritz F. Kühnel und Dieter Lentz*

Die thermodynamische und kinetische Stabilität von Kohlenstoff-Fluor-Bindungen hat sich zu einem zweischneidigen Schwert für die Menschheit entwickelt. In zahlreichen praktischen Anwendungen sind fluororganische Verbindungen Teil unseres Alltags geworden, so etwa in chemisch inerten Polymeren wie Polytetrafluorethen (PTFE) oder in der pharmazeutischen Chemie, wo man sich die positiven Auswirkungen der Fluorsubstitution auf die physikalisch-chemischen und physiologischen Eigenschaften organischer Moleküle zunutze macht.^[1] Allerdings sind Fluorchlorkohlenwasserstoffe auch Teil der oberen Erdatmosphäre geworden, wo sie wegen ihrer hohen Lebensdauer eine verheerende Wirkung auf die Ozonschicht ausüben und zum Treibhauseffekt beitragen.^[2] Infolgedessen ist das Interesse an der selektiven Aktivierung der reaktionsträgen Kohlenstoff-Fluor-Bindung groß; entsprechende katalytische Systeme sind jedoch noch immer selten.^[3,4] Die meisten dieser Katalysatoren beruhen auf späten Übergangsmetallen, in jüngerer Zeit haben sie allerdings zunehmend Konkurrenz durch 3d-Metalle sowie Lewis-saure Hauptgruppenverbindungen erhalten.^[5,6]

Den wenigen Beispielen katalytischer Aktivierung von Fluoralkenen ist gemein, dass sie entweder kostspielig oder langsam und ineffizient bezüglich Turnover-Zahl (TON) und Turnover-Frequenz (TOF) sind, ganz zu schweigen von der Empfindlichkeit der meisten Katalysatoren, die ihre praktische Anwendung weiter einschränkt.^[7] Auch die weniger teuren Metalle der vierten Gruppe bilden gegen Fluoralkene hochreaktive Komplexverbindungen, wie von Jones et al. bei ihrer stöchiometrischen Hydrodefluorierung (HDF) mithilfe von Zirkonium- und Hafniumhydriden gezeigt wurde.^[8] Katalytische C-F-Aktivierung basierend auf Metallen der Gruppe 4 ist nur für Fluorarene bekannt.^[9] Überraschenderweise spielt Titan trotz seiner weiten Verbreitung in der homogenen Katalyse in der C-F-Aktivierung praktisch keine Rolle;^[10] es finden sich nur zwei Beispiele katalytischer C-F-Aktivierung in der Literatur.^[11] Zum Beispiel haben Richmond und Kiplinger gezeigt, dass Titanocendihalogenide unter reduktiven Bedingungen perfluorierte Cycloalkane katalytisch zu per- und teilfluorierten Arenen defluorieren können.^[11b]

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Hydrometal-lierung fluorierter Substrate^[12] möchten wir hier die erste Titan-katalysierte HDF von Fluoralkenen zu Hydrofluoralkenen bei Raumtemperatur vorstellen.

Wie bereits berichtet wurde,^[13] bildet sich aus luftstabilem Titanocendifluorid (**1**) durch Umsetzung mit Silanen **2a–c** ein Titan(III)-hydrid **3**. Bei Zugabe von Hexafluorpropen (**4**) schlägt die grüne Farbe der Lösung innerhalb einiger Minuten nach Rot um, und man erhält 1,2,3,3,3-Pentafluorpropen (**5a,b**) in guter Ausbeute (Schema 1).



Scheme 1. Hydrodefluorierung von Hexafluorpropen (**4**) zu (Z)-Pentafluorpropen (**5a**) und (E)-Pentafluorpropen (**5b**); $R_3SiH = Ph_2SiH_2$ (**2a**), $PhSiH_3$ (**2b**), Poly(methylhydrosiloxan) (PMHS, **2c**).

Die Reaktion ist sehr schnell: Es werden TOFs bis zu 26 min^{-1} bei 20°C beobachtet, und sogar bei -25°C läuft sie noch mit einer TOF von 0.1 min^{-1} ab; mehr als 125 Turnovers sind möglich (Tabelle 1). Diese Werte übertreffen die der spärlichen vergleichbaren Reaktionen aus der Literatur bei Weitem: Eine TOF von 0.05 min^{-1} bei 100°C und eine $\text{TON} < 10$ werden bei der HDF von **4** in Gegenwart eines β -Diketiminatoeisen(II)-fluorid-Katalysators gemessen,^[7g] eine TOF von 0.2 min^{-1} bei 35°C und eine TON von 8 bei der verwandten HDF von Fluorethen unter Verwendung des Wilkinson-Katalysators.^[7e] Die kürzlich beschriebene Rhodium-katalysierte Funktionalisierung von **4** zu Fluoralkylboronaten erreicht eine TOF von 12.5 min^{-1} bei Raumtemperatur mit einer TON von bis zu 250.^[7a] Das Fehlen jeglicher Spuren von 1,1,3,3,3-Pentafluorpropen (**6**) in der Reaktionsmischung belegt, wie chemoselektiv der Titankatalysator ist.

Um die Anwendung der Titan-katalysierten C-F-Aktivierung auszuweiten, haben wir die kommerziell bedeutsamen Verbindungen **6** und 3,3,3-Trifluorpropen (**8**) identischen Reaktionsbedingungen ausgesetzt (Schema 2). Die Hydrodefluorierung von **6** gelingt bei Raumtemperatur, wobei 1,3,3,3-Tetrafluorpropen (**7a,b**) und 1,1,3,3-Tetrafluorpropen (**7c**) entstehen. Die Reaktion läuft mit einer TOF von 0.69 min^{-1} zwar deutlich langsamer ab, man beobachtet jedoch eine hohe Selektivität zugunsten des E-Isomers **7a** (90%) gegenüber dem Z-Isomer **7b** (6%) und **7c** (4%; Schema 2).

Obwohl **8** keine olefinischen Fluorsubstituenten trägt, ist auch seine HDF möglich, die Reaktion verläuft jedoch weniger glatt. Eine drastisch verringerte TOF von nur 0.04 min^{-1} , die Bildung großer Mengen an Hydrierungspro-

[*] M. F. Kühnel, Prof. Dr. D. Lentz

Freie Universität Berlin

Institut für Chemie und Biochemie, Anorganische Chemie

Fabeckstraße 34–36, 14195 Berlin (Deutschland)

Fax: (+49) 30-838-52440

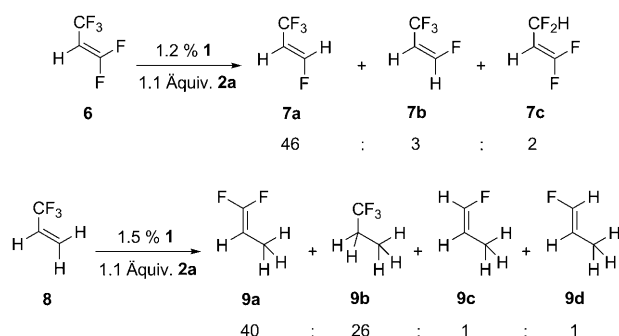
E-Mail: lentz@chemie.fu-berlin.de

[**] Wir danken Solvay Deutschland und Hoechst für die Bereitstellung von Hexafluorpropen bzw. Trifluorpropen. Diese Arbeit wurde von der DFG im Rahmen des Graduiertenkollegs GRK 1582/1 „Fluor als Schlüsselement“ finanziell unterstützt. Wir danken S. Matthies, D. Nitsch und M. Sparenberg für ihre Unterstützung.

Tabelle 1: Katalytische Hydrodefluorierung von Fluoralkenen mit Titanocendifluorid (**1**).^[a]

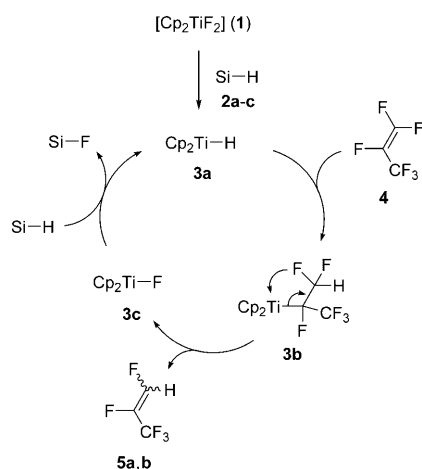
[1] [μmol]	Substrat (mmol)	Solvens (mL)	<i>t</i> [min]	Silan (mmol)	Ausbeute nach Aufarbeitung ^[b]	zurückgew. Substrat ^[b] [%]	TON ^[c]
6.9	4 (1.09)	Diglyme (2.0)	15	2a (1.08)	5a : 47%, 5b : 32%	4 (0)	125
6.0	4 (0.98)	Diglyme (2.0)	15	2b (1.11)	5a : 8%, 5b : 6%	4 (61)	22
6.5	4 (1.02)	Diglyme (2.0)	15	2c (1.21)	5a : 8%, 5b : 6%	4 (60)	22
0.0	4 (1.05)	Diglyme (2.0)	3600	2a (1.07)	0%	4 (91)	
13.9 ^[d]	4 (1.14)	Diglyme (2.0)	75	2a (1.06)	5a : 5%, 5b : 3%	4 (60)	6
2.8	4 (0.49)	Diglyme (0.5)	3	2a (0.54)	5a : 26%, 5b : 18%	4 (0)	79
6.5	4 (0.96)	Toluol (2.0)	15	2a (1.09)	5a , 5b : Spuren	4 (76)	< 1
13.0	6 (1.05)	Diglyme (2.0)	60	2a (1.11)	7a : 46%, 7b : 3%, 7c : 2%	6 (46)	42
16.2	8 (1.05)	Diglyme (2.0)	1130	2a (1.07)	9a : 39%, 9b : 25%, 9c : 1%, 9d : 1%	8 (7)	43

[a] Reaktionsführung bei Raumtemperatur. [b] Ausbeuten wurden durch Integration der ¹⁹F-Signale im Produktgemisch nach Aufarbeitung gegen eine interne Fluorbenzolreferenz ermittelt. [c] Die TON ist definiert als die Stoffmenge der Produkte dividiert durch die Stoffmenge des Präkatalysators. [d] Reaktionsführung bei –25 °C.


Schema 2. Katalytische Hydrodefluorierung von **6** und **8**.

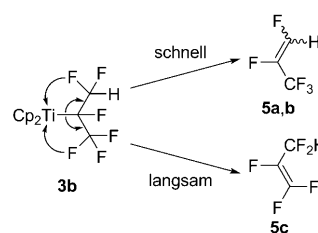
dukt **9b** sowie die Entstehung sekundärer HDF-Produkte **9c,d** vor dem kompletten Umsatz der Ausgangsverbindung zu den primären HDF-Produkten machen diese Reaktion zum Gegenstand weiterer Optimierungen. Die Hydrierung kann mit der Gegenwart von Wasserstoff erklärt werden, der bei der konkurrierenden, ebenfalls von **1** katalysierten Dehydrokupplung von Silanen entsteht.^[13c–e]

Wir vermuten, dass der Reaktionsmechanismus dem anerkannten Muster Alkeninsertion/β-Fluorideliminierung folgt (Schema 3), wie er bereits für die stöchiometrische Reaktion von Zirkoniumhydriden mit **4** zu **5b** beschrieben

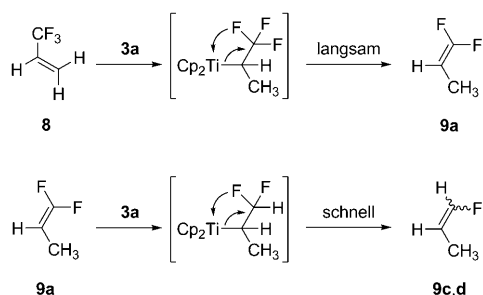

Schema 3. Vorgeschlagener Mechanismus der Hydrodefluorierung von **4** in Gegenwart von **1**.

wurde.^[8b–e] Im Aktivierungsschritt reagiert der Präkatalysator **1** mit einem Silan **2** zum katalytisch aktiven Titan(III)-hydrid (oder Silylhydrid) **3a**, einer Zwischenstufe, die auch bei der Hydrosilylierung von Iminen und der Dehydropolymerisation von Silanen postuliert wird.^[13] Die Insertion von **4** in die Metall-Wasserstoff-Bindung führt zu einer Fluoralkyltitanverbindung **3b**, die leicht eine β-Fluorideliminierung eingehen kann.^[14] Dabei bilden sich **3c**, das eine starke Titan-Fluor-Bindung aufweist, sowie die Hydrodefluorierungsprodukte **5a,b**. Das Fluorid **3c** kann anschließend durch Reaktion mit einem Silan **2** zur aktiven Spezies **3a** regeneriert werden, wobei die Bildung des Fluorsilans die thermodynamische Triebkraft darstellt.^[13f]

Diese Annahmen werden durch die Tatsache gestützt, dass außer den Hauptprodukten **5a,b** auch Spuren des isomeren 1,1,2,3,3-Pentafluorpropens (**5c**) im Produktgemisch ¹⁹F-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden können. Dieses entsteht durch Fluorideliminierung aus der weniger reaktiven CF₃-Gruppe anstatt der reaktiveren CF₂H-Gruppe in **3b** (Schema 4).


Schema 4. Bildung von **5c** bei der HDF von **4** zu **5a,b**.

Die Bildung von 1,1-Difluorpropen (**9a**) aus **8** muss über eine Insertion verlaufen, weil nur so die Bildung einer Methylgruppe erklärt werden kann (Schema 5). Die darauf folgende β-Fluorideliminierung aus der CF₃-Gruppe im Intermediat sollte wiederum nur langsam ablaufen. Dagegen sollte die HDF des primären Produkts **9a** deutlich schneller sein, weil die dazu notwendige Eliminierung aus einer reaktiveren CF₂H-Gruppe erfolgt. Diese Überlegung passt sehr gut zu der Beobachtung, dass die Monofluorpropene **9c,d** bereits vor dem vollständigen Umsatz der Ausgangsverbindung **8** gebildet werden.



Schema 5. Bildung von 9a und 9c,d aus 8.

Wir haben hier gezeigt, dass luftstables Titanocendifluorid als effektiver Katalysator für die Hydrodefluorierung von Fluoralkenen fungieren kann. Die HDF von Hexafluorpropen läuft schon bei Raumtemperatur in hohen Ausbeuten und mit zuvor unerreichten Turnover-Frequenzen bis zu 26 min⁻¹ und Turnover-Zahlen bis zu 125 ab. 1,1,3,3,3-Pentafluorpropen und 3,3,3-Trifluorpropen können ebenfalls effektiv zu Tetrafluorpropen bzw. Difluorpropen umgesetzt werden. Diese Arbeit ist eines der wenigen Beispiele katalytischer Aktivierung von Fluoralkenen zu weniger fluorierten Verbindungen mit vernachlässigbarem Treibhauseffekt.^[15] Darüber hinaus ergibt sich damit ein vielversprechender Weg zur Beseitigung hochtoxischer Perfluoralkene wie Perfluorobuten und Perfluorcyclobuten.^[16] Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus und zur Ausweitung der Titan-katalysierten C-F-Aktivierung auf weitere Substrate sind derzeit im Gang.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter Luftausschluss mit Vakuumapparatertechnik oder unter Verwendung eines mit Argon gefüllten Handschuhkastens durchgeführt. Diglyme und Toluol wurden vor der Verwendung von Natrium/Benzophenon destilliert, Diphenylsilan (2a) und Phenylsilan (2b) von Calciumhydrid; PMHS (2c) wurde über Molekularsieb getrocknet. Titanocendifluorid (1) wurde nach der Methode von Roesky et al. synthetisiert.^[17] Hexafluorpropen (4; Solvay), 1,1,3,3,3-Pentafluorpropen (6; SynQuest Labs) und 3,3,3-Trifluorpropen (8; Hoechst) wurden wie erhalten verwendet.

Die Reaktionsbedingungen sind Tabelle 1 zu entnehmen. In einem 50-mL-Einhalskolben mit PTFE-Ventil wird eine Lösung von Silan 2a–c und Titanocendifluorid (1) bis zu einem Farbumschlag nach Grün erhitzt (1–5 min). Nach mehrfachem Entgasen wird Fluorpropen 4, 6 oder 8 dazukondensiert und die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur für die gewünschte Zeit gerührt. Nach fraktionierender Kondensation in zwei auf –80 bzw. –196 °C gekühlte Kühlfallen im Hochvakuum wird der Inhalt der zweiten Kühlfalle in ein NMR-Rohr kondensiert, das eine Maßlösung von Fluorbenzol in CDCl₃ enthält. Die Hydrodefluorierungsprodukte werden anhand ihrer charakteristischen NMR-Spektren identifiziert.^[18,19]

Eingegangen am 18. Dezember 2009

Online veröffentlicht am 12. März 2010

Stichwörter: C-F-Aktivierung · Alkene · Homogene Katalyse · Hydrodefluorierungen · Titan

- [1] a) B. E. Smart in *Molecular Structure and Energetics*, Vol. 3 (Hrsg.: J. F. Liebman, A. Greenberg), VCH, Weinheim, **1986**, S. 141; b) M. Hudlicky, A. Pavlath, *Chemistry of Organic Fluorine Compounds II, a Critical Review*, American Chemical Society, Washington, DC, **1995**; c) B. E. Smart, *J. Fluorine Chem.* **2001**, 109, 3–11.
- [2] a) D. G. Victor, G. J. MacDonald, *Clim. Change* **1999**, 42, 633–662; b) C. M. Roehl, D. Boglu, C. Brühl, G. K. Moortgat, *Geophys. Res. Lett.* **1995**, 22, 815–818; c) M. J. Molina, F. S. Rowland, *Nature* **1974**, 249, 810–812.
- [3] Übersichtsartikel zur C-F-Aktivierung: a) H. Amii, K. Uneyama, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 2119–2183; b) R. N. Perutz, T. Braun in *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, Vol. 1 (Hrsg.: R. T. Crabtree, M. P. Mingos), Elsevier, Oxford, **2007**, S. 725; c) H. Torrens, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 1957; d) U. Mazurek, H. Schwarz, *Chem. Commun.* **2003**, 1321–1326; e) T. Braun, R. N. Perutz, *Chem. Commun.* **2002**, 1818–1822; f) J. Burdeniuc, B. Jedlicka, R. H. Crabtree, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 145–154; g) J. L. Kiplinger, T. G. Richmond, C. E. Osterbert, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 373.
- [4] Aktuelle Arbeiten zur C-F-Aktivierung: a) A. Nova, R. Mas-Balleste, G. Ujaque, P. Gonzalez-Duarte, A. Lledos, *Dalton Trans.* **2009**, 5980–5988; b) W. Gu, M. R. Haneline, C. Douvris, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 11203–11212; c) S. P. Reade, A. L. Acton, M. F. Mahon, T. A. Whittlesey, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1774–1785; d) G. B. Deacon, C. M. Forsyth, P. C. Junk, J. Wang, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 3082–3092; e) S. P. Reade, M. F. Mahon, M. K. Whittlesey, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 1847–1861; f) A. Nova, S. Erhardt, N. A. Jasim, R. N. Perutz, S. A. Macgregor, J. E. McGrady, A. C. Whitwood, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 15499–15511; g) S. Erhardt, S. A. Macgregor, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 15490–15498; h) A. Nova, R. Mas-Balleste, G. Ujaque, P. Gonzalez-Duarte, A. Lledos, *Chem. Commun.* **2008**, 3130–3132; i) T. Wang, J. A. Love, *Organometallics* **2008**, 27, 3290–3296; j) L. Schwartsburd, R. Cohen, L. Konstantinovski, D. Milstein, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 3659–3662; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3603–3606; k) R. J. Lindup, T. B. Marder, R. N. Perutz, A. C. Whitwood, *Chem. Commun.* **2007**, 3664–3666; l) T. Braun, D. Noveski, M. Ahijado, F. Wehmeier, *Dalton Trans.* **2007**, 3820–3825; m) W. Liu, K. Welch, C. O. Trindle, M. Sabat, W. H. Myers, W. D. Harman, *Organometallics* **2007**, 26, 2589.
- [5] Aktuelle Beispiele: a) S. A. Johnson, E. T. Taylor, S. J. Cruise, *Organometallics* **2009**, 28, 3842–3855; b) T. Zheng, H. Sun, Y. Chen, X. Li, S. Durr, U. Radius, K. Harms, *Organometallics* **2009**, 28, 5771–5776; c) N. Y. Adonin, S. A. Prikhod'ko, V. V. Bardina, V. N. Parmon, *Mendeleev Commun.* **2009**, 19, 260–262; d) S. A. Prikhod'ko, N. Y. Adonin, D. E. Babushkin, V. N. Parmon, *Mendeleev Commun.* **2008**, 18, 211–212; e) S. Camadanli, R. Beck, U. Floerke, H.-F. Klein, *Dalton Trans.* **2008**, 5701–5704; f) T. Schaub, P. Fischer, A. Steffen, T. Braun, U. Radius, A. Mix, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 9304–9317; g) T. Schaub, M. Backes, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2680–2690.
- [6] Aktuelle Beispiele: a) W. Gu, M. R. Haneline, C. Douvris, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 11203–11212; b) G. Meier, T. Braun, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 1575–1577; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 1546–1548; c) M. Ali, L.-P. Liu, G. B. Hammond, B. Xu, *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 4078–4080; d) C. Douvris, O. V. Ozerov, *Nature* **2008**, 321, 1188–1190; e) J. Terao, S. A. Begum, Y. Shinohara, M. Tomita, Y. Naitoh, N. Kambe, *Chem. Commun.* **2007**, 855–857; f) M. Klahn, C. Fischer, A. Spannenberg, U. Rosenthal, I. Krossing, *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 8900–8903; g) R. Panisch, M. Bolte, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9676–9682.
- [7] a) T. Braun, M. A. Salomon, K. Altenhöner, M. Teltewskoi, S. Hinze, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 1850–1854; *Angew. Chem. Int.*

- Ed.* **2009**, *48*, 1818–1822; b) T. Braun, F. Wehmeier, K. Altenhöner, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5415–5418; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5321–5324; c) S. Yamada, T. Takahashi, T. Konno, T. Ishihara, *Chem. Commun.* **2007**, 3679–3681; d) S. Yamada, M. Noma, T. Konno, T. Ishihara, H. Yamanka, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 843–845; e) A. A. Peterson, K. McNeill, *Organometallics* **2006**, *25*, 4938–4940; f) T. Saeki, Y. Takashima, K. Tamao, *Synlett* **2005**, 1771–1774; g) J. Vela, J. M. Smith, Y. Yu, N. A. Ketterer, Ch. J. Flaschenriem, R. J. Lachicotte, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7857–7870.
- [8] a) R. D. Rieth, W. W. Brennessel, W. D. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2839–2847; b) E. Clot, C. Mégret, B. M. Kraft, O. Eisenstein, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5647–5653; c) W. D. Jones, *Dalton Trans.* **2003**, 3991–3995; d) B. M. Kraft, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8681–8689; e) L. A. Watson, D. V. Yandulov, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 603–611; f) B. M. Kraft, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8559–8560.
- [9] a) U. Jäger-Fiedler, M. Klahn, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, *J. Mol. Catal. A* **2007**, *261*, 184–189; b) J. L. Kiplinger, T. G. Richmond, *Chem. Commun.* **1996**, 1115–1116.
- [10] a) B. C. Bailey, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5302–5303; b) P. A. Deck, M. M. Konaté, B. V. Kelly, C. Slebodnick, *Organometallics* **2004**, *23*, 1089–1097; c) M. W. Bouwkamp, J. de Wolf, I. D. H. Morales, J. Gercama, A. Meetsma, S. I. Troyanov, B. Hessen, J. H. Teuben, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12956–12957; d) C. Santamaría, R. Beckhaus, D. Haase, W. Saak, R. Koch, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 622–626; e) M. J. Burk, D. L. Staley, W. Tumas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 809–810; f) P. M. Treichel, M. A. Chaudhari, F. G. A. Stone, *J. Organomet. Chem.* **1963**, *1*, 98–100.
- [11] a) B.-H. Kim, H.-G. Woo, W.-G. Kim, S.-S. Yun, T.-S. Hwang, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2000**, *21*, 211–214; b) J. L. Kiplinger, T. G. Richmond, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1805–1806.
- [12] a) M. F. Kühnel, D. Lentz, *Dalton Trans.* **2009**, 4747–4755.
- [13] a) J. F. Harrod, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206–207*, 493–531; b) L. Bareille, S. Becht, J. L. Cui, P. Le Gendre, C. Moïse, *Organometallics* **2005**, *24*, 5802–5806; c) K. Selvakumar, K. Rangareddy, J. F. Harrod, *Can. J. Chem.* **2004**, *82*, 1244–1248; d) Q. Wang, J. Y. Corey, *Can. J. Chem.* **2000**, *78*, 1434–1440; e) F. Lunzer, C. Marschner, S. Landgraf, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *568*, 253–255; f) X. Verdaguer, U. E. W. Lange, M. T. Reding, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6784–6785, zit. Lit.
- [14] Fluoralkyl- und Fluoralkenyltitanverbindungen: a) N. A. Barnes, A. K. Brisdon, I. R. Crossley, R. G. Pritchard, J. E. Warren, *Organometallics* **2004**, *23*, 2680–2685; b) F. L. Taw, B. L. Scott, J. L. Kiplinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14712–14713; c) K. K. Banger, A. K. Brisdon, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *582*, 301–309; d) M. D. Rausch, D. J. Sikora, D. C. Hrnčir, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3817–3821.
- [15] a) V. C. Papadimitriou, R. K. Talukdar, R. W. Portmann, A. R. Ravishankara, J. B. Burkholder, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 808–820; b) M. D. Hurley, J. C. Ball, T. J. Wallington, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 9789–9795.
- [16] a) C. M. Timperley, *J. Fluorine Chem.* **2004**, *125*, 685–693.
- [17] a) A. Herzog, F. Q. Liu, H. W. Roesky, A. Demsar, K. Keller, M. Noltemeyer, F. Pauer, *Organometallics* **1994**, *13*, 1251–1256.
- [18] a) H. Koroniak, K. W. Palmer, W. R. Dolbier, Jr., H. Q. Zhang, *Magn. Reson. Chem.* **1993**, *31*, 748–751; b) R. N. Haszeldine, D. W. Keen, A. E. Tripping, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 414–421; c) V. W. Weiss, P. Beak, W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 981–988; d) M. Y. DeWolf, J. D. Baldeschwieler, *J. Mol. Spectrosc.* **1964**, *13*, 344–359; e) D. D. Elleman, L. C. Brown, D. Williams, *J. Mol. Spectrosc.* **1961**, *7*, 322–340.
- [19] **5c**: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 6.37 ppm (dddt, 1 H, $^3J_{\text{HF}}$ = 14.9 Hz, $^4J_{\text{HF}}$ = 2.7 Hz, $^4J_{\text{HF}}$ = 1.3 Hz, $^2J_{\text{HF}}$ = 51.1 Hz, CF_2H); ^{19}F -NMR (376 MHz, CDCl_3): δ = –93.7 (dddt, 1 F, $^2J_{\text{FF}}$ = 63.5 Hz, $^3J_{\text{FF}}$ = 34.9 Hz, $^4J_{\text{FH}}$ = 1.3 Hz, $^4J_{\text{FF}}$ = 12.2 Hz, $=\text{CF}_2$), –113.8 (dddt, 1 F, $^3J_{\text{FF}}$ = 118.1 Hz, $^2J_{\text{FF}}$ = 63.5 Hz, $^4J_{\text{FH}}$ = 2.8 Hz, $^4J_{\text{FF}}$ = 4.8 Hz, $=\text{CF}_2$), –123.0 (dddd, 2 F, $^2J_{\text{FH}}$ = 51.0 Hz, $^3J_{\text{FF}}$ = 17.7 Hz, $^4J_{\text{FF}}$ = 12.2 Hz, $^4J_{\text{FF}}$ = 4.8 Hz, CF_2H), –196.5 ppm (dddt, 1 F, $^3J_{\text{FF}}$ = 118.2 Hz, $^3J_{\text{FF}}$ = 34.9 Hz, $^3J_{\text{FF}}$ = 17.6 Hz, $^4J_{\text{FH}}$ = 14.8 Hz, $-\text{CF}=\text{}$). **7c**: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 4.69 (br. dq, 1 H, $^3J_{\text{HF}}$ = 23.1 Hz, $^3J_{\text{HF}}$ = 7 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 7 Hz, $^4J_{\text{FH}}$ = 0.9 Hz, $-\text{CH}=\text{}$), 6.46 ppm (dtt, 1 H, $^2J_{\text{FH}}$ = 54.5 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.3 Hz, CF_2H); ^{19}F -NMR (376 MHz, CDCl_3): δ = –78.7 (ddt, 1 F, $^2J_{\text{FF}}$ = 22.0 Hz, $^4J_{\text{FF}}$ = 0.8 Hz, $^4J_{\text{FF}}$ = 14.3 Hz, $^2J_{\text{FF}}$ = 22 Hz, $=\text{CF}_2$), –79.5 (ddtt, 1 F, $^2J_{\text{FF}}$ = 22.0 Hz, $^3J_{\text{FH}}$ = 23.0 Hz, $^4J_{\text{FF}}$ = 3.7 Hz, $^4J_{\text{FH}}$ = 0.9 Hz, $=\text{CF}_2$), –108.6 ppm (dddd, 2 F, $^2J_{\text{FH}}$ = 54.5 Hz, $^4J_{\text{FF}}$ = 14.3 Hz, $^3J_{\text{FH}}$ = 7.0 Hz, $^4J_{\text{FF}}$ = 3.7 Hz, CF_2H).