

3.2.4 Aromaten – Möglichkeiten zur weiteren Vernetzung

3.2.4.1 Motivation

Die Chemie hochungesättigter Verbindungen mit konjugierten π -Systemen hat in den letzten Jahren große Aufmerksamkeit bekommen. Gerade diese Verbindungen besitzen ein großes Potential für mögliche Anwendungen in den Materialwissenschaften.^[161,162]

Eine große Vielfalt an konjugierten Systemen, wie Polyphenylene, Polyphenylacetylene, genauso wie Derivate, die metallorganische Einheiten beinhalten sind von Interesse. Deren Verwendungen als Flüssigkristalle^[163], als Zentralstruktur für Dendrimere^[164], als Bausteine für zweidimensionale Kohlenstoffnetzwerke^[165], für elektronische und optoelektronische Anwendungen^[166] und als molekulare Drähte^[162] wurden intensiv untersucht.

3.2.4.2 Fluorierte Aromaten

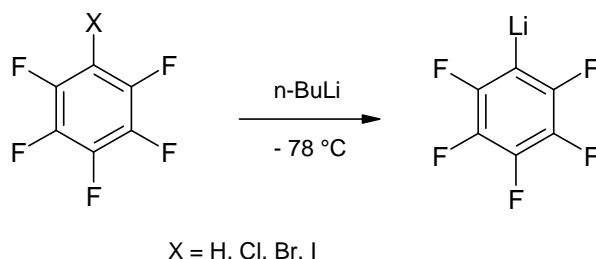
Fluorierte organometallische Verbindungen bedürfen einer generellen Methode zur Einführung des Fluors in die organische Komponente. Aufgrund der geringen thermischen Stabilität vieler dieser fluorhaltigen metallorganischen Verbindungen ist deren Chemie viel weniger untersucht als die der Kohlenwasserstoffanaloga.

Selektive Aktivierung von polyfluorierten organischen Verbindungen ist eine wichtige synthetische Herausforderung und ein schnell voranschreitendes Forschungsgebiet.^[167] Übergangsmetallkomplexe bieten unterschiedliche Mechanismen zur C-F-Aktivierung.^[168]

3.2.4.3 Pentafluorphenylderivat

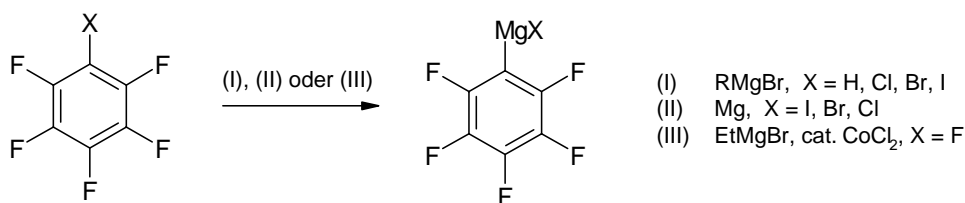
Es ist weitgehend bekannt, dass die nucleophile Substitution an mehrfach fluorierten Aromaten eine effiziente Methode darstellt, um Substituenten am Ring einzuführen.^[169] Pentafluorphenyllithium kann durch Lithium-Wasserstoff-Austausch^[170] oder

Lithium-Halogen-Austausch mit Alkylolithium-Verbindungen ausgehend von Pentafluorbenzol bzw. Pentafluorphenylhalogeniden^[171] erhalten werden.



Schema 53: Darstellung von Pentafluorphenyllithium.^[171]

Die Pentafluorphenylgruppe kann auch über das entsprechende GRIGNARD-Reagenz eingeführt werden. Dieses lässt sich entweder direkt mit Magnesium in Diethylether aus dem Pentafluorphenylhalogenid oder durch Umsetzung mit einer Alkylmagnesiumhalogenid-Verbindung darstellen^[170,172]. Es wird auch berichtet, dass Hexafluorbenzol in Gegenwart von Cobalt(II)chlorid als Katalysator mit Ethylmagnesiumbromid die entsprechende GRIGNARD-Verbindung liefert.^[173]



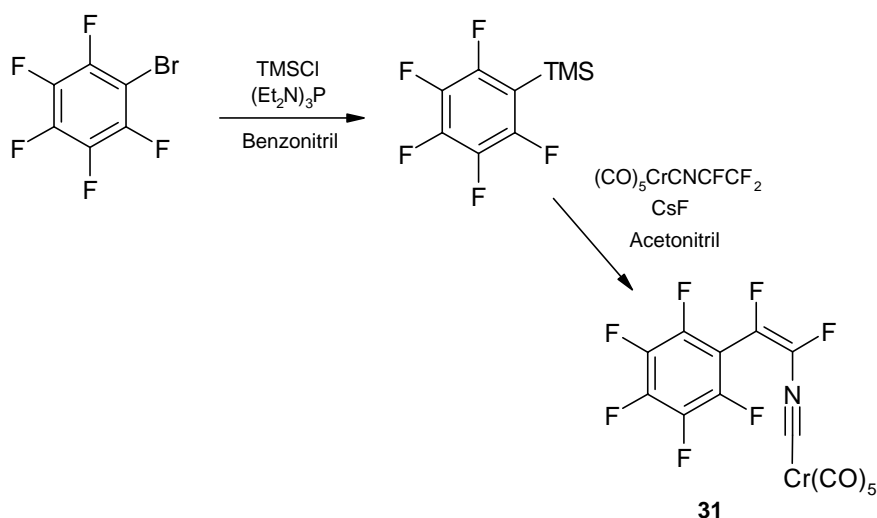
Schema 54: Mögliche Darstellungsweisen für Pentaphenylmagnesiumhalogenid-Verbindungen.

Pentafluorphenyllithium und die entsprechende GRIGNARD-Verbindung unterscheiden sich in ihrer Reaktivität und damit auch Selektivität. Von beiden Verbindungen ist Pentafluorphenyllithium das stärkere Nucleophil, während die Umsetzung mit dem GRIGNARD-Reagenz die sanftere Methode der Einführung einer Pentafluorphenylgruppe darstellt.

Pentafluorphenyllithium reagiert wie auch andere Aryllithiumverbindungen mit perfluoriertem Ethen und Butadien.^[95] Dabei kommt es zur überwiegenden Bildung der

Bisaryl-derivate, weil die zuerst gebildeten Monosubstitutionsprodukte leichter nucleophil angegriffen werden können als die unsubstituierten Fluorolefine. Bei Verwendung weniger reaktiver Arylmagnesiumhalogeniden z. B. ist der Anteil an isolierbarem monoaryliertem Produkt größer.^[174]

Ziel ist die Einführung eines Pentafluorphenylrestes als endständige Funktionalität in den Trifluorvinylisocyanidchromkomplex **2**. Das zu erwartende Reaktionsprodukt **31** wurde bereits zuvor auf einem alternativen, etwas aufwändigeren Syntheseweg von LENTZ und Mitarbeitern^[175] dargestellt.



Schema 55: Alternative Darstellungsmöglichkeit des Pentafluorphenylderivats **31**.^[175]

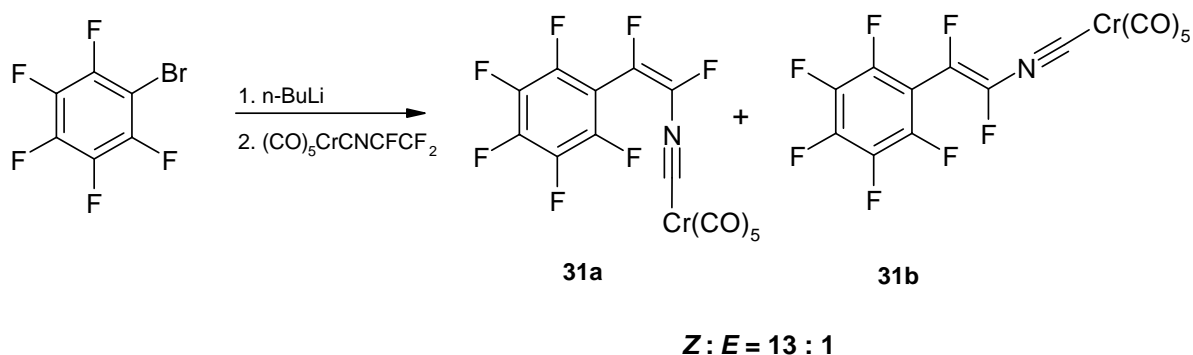
Als Reagenz zur Einführung der Pentafluorphenylgruppe dient dabei Trimethylpentafluorphenylsilan. Trimethylsilylspezies haben sich als Reagenz bewährt, um elektronenziehende Substituenten wie Halogenide und Pseudohalogenide in elektrophile Zentren einzuführen. Auch Perfluoralkyl- und Perfluorphenylgruppen können so eingeführt werden.^[176] Das Trimethylpentafluorphenylsilan wird durch Umsetzung von Trimethylsilylchlorid und Brompentafluorbenzol in Gegenwart von Tris(diethylamin)-phosphin dargestellt.

Der 1,2-Difluor-2-(pentafluorphenyl)vinylisocyanidchrom-Komplex **31** entsteht bei der Umsetzung des Trifluorvinylisocyanidchromkomplexes **2** mit Pentafluortrimethylsilan in Gegenwart von Cäsiumfluorid in Acetonitril. Bei dieser Reaktion werden sowohl das (*Z*)- als auch das (*E*)-Isomer **31a** und **31b** erhalten. Das Isomerenverhältnis wurde aus dem ^{19}F -NMR-Spektrum auf etwa **31a** (*Z*) : **31b** (*E*) = 1 : 2 bestimmt. Eine

dünnschichtchromatographische Trennung der beiden Isomeren ist aufgrund der ähnlichen R_f -Werte nicht gelungen.

Ausgehend vom Brompentafluorbenzol liefert die Synthese Pentafluorphenyltrimethylsilan nach Destillation in etwa 70 %iger Ausbeute. Die zweite Stufe führt zu 32 % zum gewünschten Komplex **31** bezogen auf die Menge an eingesetztem Trifluorvinylisocyanidchromkomplex **2**, insgesamt also etwa in 22 %iger Ausbeute über beide Stufen.^[177]

Als Mechanismus wird ein fluoridkatalysierter nucleophiler Angriff postuliert, bei dem ein Fluoridion an das Pentafluorphenyltrimethylsilan koordiniert. Der dabei entstehende fünffach koordinierte Komplex greift am terminalen Kohlenstoffatom der Trifluorvinylgruppe an. Es kommt zur Bildung eines Carbanions und Trimethylsilylfluorid, das eine sehr stabile Fluor-Silizium-Bindung besitzt. Als letzten Schritt bildet sich die Doppelbindung unter Eliminierung eines Fluoridions zurück.



Schema 56: Einführung einer Pentafluorphenylgruppe durch Umsetzung der Trifluorvinylisocyanidchromkomplexes **2** mit Pentafluorphenyllithium.

Die Lithiierung des Pentafluorbrombenzols erfolgt in Diethylether mit *n*-Butyllithium bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Anschließende Zugabe des Trifluorvinylisocyanidchromkomplexes **2** führt zur augenblicklichen Bildung des Pentafluorphenylderivats **31** (Schema 56).

Nach kurzer Aufarbeitung durch Filtration an Kieselgel und Einengen der Lösung wurde das Kupplungsprodukt **31** in 73 %iger Ausbeute als hellgelber Feststoff erhalten. Es liegt als Isomerengemisch der beiden möglichen Isomeren im Verhältnis **31a** (*Z*) : **31b** (*E*) = 13 : 1 vor. Das Isomerenverhältnis wurde durch Auswertung des ^{19}F -NMR-Spektrums bestimmt. Es unterscheidet sich deutlich durch Gewichtung und

Selektivität von dem zuvor gefundenen Isomerenverhältnis, bei dem der Komplex **31** durch Desilylierung von Pentafluorphenyltrimethylsilan dargestellt wurde (s. o.).

Während zuvor bei der alternativen Syntheseroute das (*E*)-konfigurierte Produkt **31b** im Verhältnis **31a** (*Z*) : **31b** (*E*) = 1 : 2 deutlich bevorzugt gebildet wurde, liegt bei der Darstellung von **31** durch Umsetzung des Trifluorvinylisocyanidchromkomplexes **2** mit Pentafluorphenyllithium der Schwerpunkt eindeutig auf der Generierung des (*Z*)-konfigurierten Komplexes **31a**, dessen Anteil am Reaktionsprodukt hier das Minderisomer **31b** um das 13-fache übersteigt. Die Reaktion verläuft mit einer ausgeprägten Selektivität zugunsten der energetisch günstigeren *cis*-substituierten Doppelbindung (*cis*-Effekt). Bei der alternativen Darstellungsmethode wird, wie oben schon erwähnt, das *trans*-Produkt **31b** bevorzugt, bei dem durch räumliche Entfernung die sterische Abstoßung zwischen dem Pentacarbonylchromfragment und dem Pentafluorphenylring geringer ist. Die Ursachen für die unterschiedlichen Isomerenverhältnisse sind in den verschiedenen Reaktionsmechanismen, die zur Bildung von Verbindung **31** führen, zu suchen. Die einstufige Synthese über das Lithiumorganyl benötigt eine kürzere Reaktionsdauer, tiefere Temperaturen und liefert den gewünschten Komplex **31** in wesentlich besserer Ausbeute; der Weg über die Trimethylsilyl-Verbindung erfordert mehrere Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur. Beide Synthesen werden als Additions-Eliminierungs-Mechanismus postuliert^[177], bei dem das austretende Fluoridion über die Konfiguration der gebildeten Doppelbindung entscheidet.

Die Isomeren lassen sich weder säulenchromatographisch noch durch präparative Dünnschichtchromatographie trennen bzw. anreichern. Nach Einengen der Lösung kristallisiert die Verbindung **31a** in Form von blassgelben Plättchen. Die Kristalle schmelzen bei 48 – 49 °C unzersetzt.

Die Struktur des (*Z*)-Isomers **31a** konnte durch Kristallstrukturanalyse aufgeklärt werden (Tabelle 38). Die Kristalle wurden in der Kälte bei – 30 °C aus Petrolether erhalten. Das Ergebnis der Strukturverfeinerung ist in Abbildung 20 in Form einer ORTEP-Darstellung abgebildet.

Das (*Z*)-Isomer **31a** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$. Das Chromatom ist nahezu oktaedrisch von den fünf Carbonylgruppen und dem Isocyanidliganden umgeben. Es gibt keine signifikanten Unterschiede der Cr-C-Abstände zu den Carbonylliganden. Die Abstände zwischen dem Chromatom und den Carbonylkohlenstoffstoffen variieren zwischen 1.899(3) und 1.922(3) Å mit einem Cr-C_{*trans*}-Abstand von 1.912(3) Å.

Der Abstand des Chromatoms zum Isocyanidliganden liegt mit 1.924(3) Å wieder eher im unteren Längenbereich bei den Messwerten für Pentacarbonylisocyanidchromkomplexe. Der Beitrag der Rückbindung in der Metall-Kohlenstoff-Bindung zum Isocyanid-Liganden scheint nicht unerheblich zu sein. Die Isocyanidgruppe ist nur leicht gewinkelt (C6-N-C7 174.7(3)°). Die Fluoratome sind mit einem Torsionswinkel von 44.5° aus der Ebene des Pentafluorphenylrings gedreht.

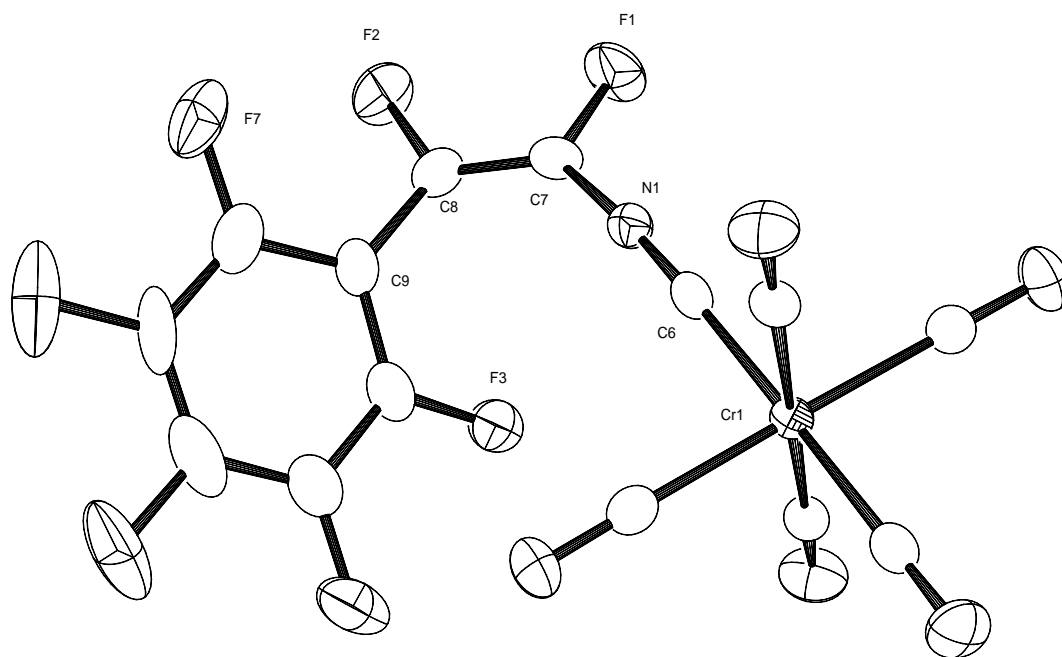


Abbildung 20: ORTEP^[62]-Darstellung der Kristallstruktur vom (*Z*)-Isomer **31a**.

Die Isomere **31a** und **31b** wurden durch ihre spektroskopischen und analytischen Daten eindeutig charakterisiert. Das ¹⁹F-NMR-Spektrum ist aufgrund der vielfältig miteinander koppelnden Fluoratome entsprechend komplex. Zum einen koppeln die Fluoratome der Seitenkette miteinander wie auch die der Pentafluorphenylgruppe (ABCA'B'-System) und diese zusätzlich noch untereinander. Die Zuordnung der F,F-Kopplungen erfolgte u. a. mit Hilfe von korrelierten 2D-NMR-Spektren (COSY). Die Bestimmung der δ-Werte der dazugehörigen Kohlenstoffatome erfolgte über ¹⁹F-¹³C-Korrelationsspektren (HMQC).

Für das (*Z*)-Isomer **31a** wird ein Singulett bei δ = - 108.5 für das Fluoratom an C-1 und ein Doppeltriplett bei δ = - 130.4 ppm mit einer *ortho*-Kopplung von ⁴J_{FF} = 8.5 Hz und einer zweiten Kopplungskonstante ⁶J_{FF} = 2.5 Hz zum *para*-ständigen Fluoratom für das dem Pentafluorphenylring benachbarte zweite Fluoratom der *cis*-Doppelbin-

ung beobachtet. Die drei Multipletts der Fluoratome der Pentafluorphenylgruppe befinden sich zwischen $\delta = -133.5$ und $\delta = -157.6$ ppm.

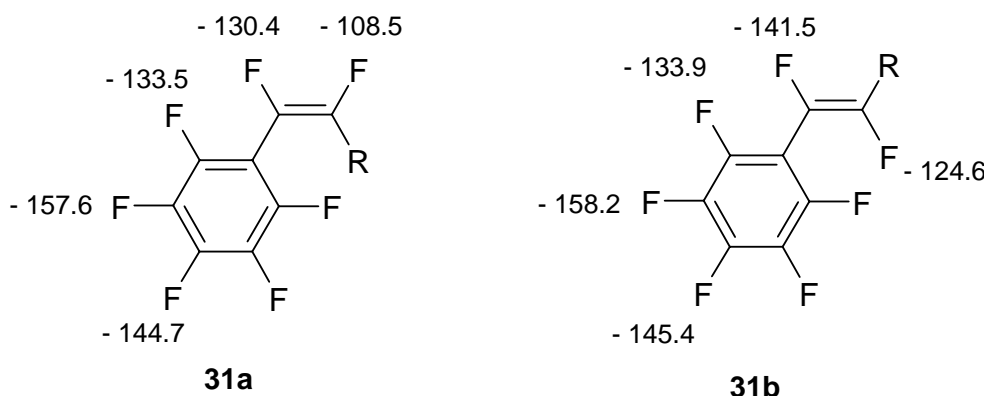


Abbildung 21: ^{19}F -Chemische Verschiebungen der Komplexe **31a** und **31b**
(R = $\text{NCCr}(\text{CO})_5$).

Das (*E*)-Isomer **31b** zeigt ein Doppeltriplett bei $\delta = -124.6$ mit $^3J_{\text{FF}} = 129.7$ Hz resultierend aus der Kopplung zum *trans*-ständigen Fluoratom und einer kleineren Kopplung mit $^5J_{\text{FF}} = 14.0$ Hz zu den *ortho*-Fluoratomen und einem Multiplett bei $\delta = -141.5$ ppm mit den Kopplungskonstanten $^3J_{\text{FF}} = 129.7$ Hz, $^4J_{\text{FF}} = 8.3$ Hz zu den *ortho*-Fluoratomen und $^5J_{\text{FF}} = 2.5$ Hz zu den *meta*-Fluoratomen. Die Signale für die Fluoratome des Rings erscheinen im Bereich zwischen $\delta = -133.9$ und $\delta = -158.2$ ppm. In Abbildung 21 werden die ^{19}F -chemischen Verschiebungen der Konfigurationsisomere **31a** und **31b** vergleichend gegenübergestellt.

Neben den Kopplungskonstanten, die sich durch Wechselwirkung der am Aromaten befindlichen Fluoratome ergeben, finden sich auch noch geringe Kopplungen zu den beiden Fluoratomen an C-1 und C-2, die aber nur teilweise aufgelöst sind. Die vollständige Zuordnung aller Kopplungskonstanten ist hier nur begrenzt möglich. Die Simulation des ^{19}F -NMR-Spektrums mit Hilfe eines geeigneten Computerprogramms würde eine komplette Zuordnung ermöglichen. In Abbildung 22 sind die dem 2D-F,F-Korrelationsspektrum entnommenen Kopplungen dargestellt. Zusätzliche Kopplungen konnten aus dem Aufspaltungsmuster des ^{19}F -NMR-Spektrums entnommen werden.

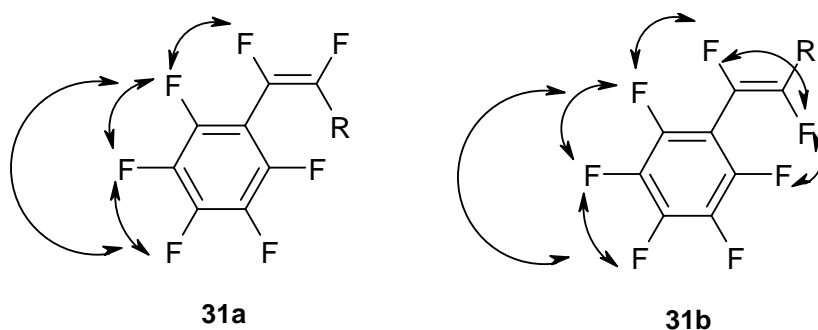
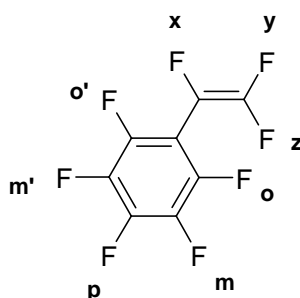


Abbildung 22: Auftretende F,F-Kopplungen entsprechend der F,F-Korrelation für **31a** und **31b**.

Das ^{19}F -NMR-spektroskopisch sehr gut untersuchte Octafluorstyrol^[178,179] wurde zum direkten Vergleich mit den Komplexen **31a** und **31b** herangezogen. Formal unterscheiden sie sich nur durch die Substitution eines endständigen Fluoratoms der Trifluorvinylgruppe durch das Pentacarbonylisocyanidchromfragment. Dadurch lassen sich Rückschlüsse auf den elektronischen Effekt der Pentacarbonylisocyanidchromgruppe auf die Größe der chemischen Verschiebungen und die der Kopplungskonstanten ziehen.

Wie aus Tabelle 17 ersichtlich unterscheiden sich die Fluoratome der Pentafluorphenylgruppen der Isomere **31a** und **31b** in ihren chemischen Verschiebungen nur gering. Die Signale des (*E*)-Isomers **31b** liegen jeweils um etwa 0.5 ppm zu höherem Feld verschoben, während sich die Ringfluoratome beim Octafluorstyrol um 4 bis 5 ppm weiter im Hochfeldbereich befinden. Es fällt auf, dass sich der Effekt gleichmäßig über alle Positionen des Rings bemerkbar macht.

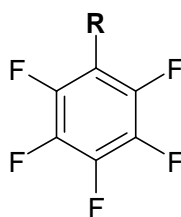
Die Fluoratome der Seitenkette zeigen größere Unterschiede in den δ -Werten. Die *cis*-ständigen Fluoratome der Verbindung **31a** sind charakteristischerweise geringer abgeschirmt als die des (*E*)-Isomers **31b**. Die Trifluorvinylgruppe des Octafluorstyrols zeigt, wie an den δ -Werten erkennbar, eine andere Verteilung der Elektronendichte. Ein Fluoratom anstelle des Pentacarbonylisocyanidchromfragments führt zu einer extremen Hochfeldverschiebung des Fluoratoms an C-2 benachbart zum Aromaten um etwa 30 bzw. 40 ppm. Die beiden endständigen Fluoratome an C-1 liegen jeweils um 12 ppm weiter im Tieffeld als die vergleichbaren Fluoratome der Komplexe **31a** und **31b**.



	δ_{F_x}	δ_{F_y}	δ_{F_z}	δ_{F_o}	δ_{F_m}	δ_{F_p}
Octafluorstyrol	- 171.0	- 96.4	- 112.7	- 137.4	- 161.6	- 149.7
(<i>Z</i>)- 31a ($F_z = \text{NCCr}(\text{CO})_5$)	- 130.4	- 108.5	-	- 133.5	- 157.6	- 144.7
(<i>E</i>)- 31b ($F_y = \text{NCCr}(\text{CO})_5$)	- 141.5	-	- 124.6	- 133.9	- 158.2	- 145.4

Tabelle 17: ^{19}F -Chemische Verschiebungen der Pentafluorphenylverbindung **31** im Vergleich zu denen des Octafluorstyrols.^[179]

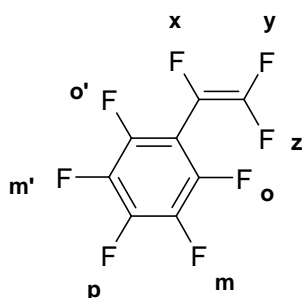
Die ^{19}F -chemischen Verschiebungen substituierter Pentafluorphenyllderivate zeigen gerade bei den δ -Werten der *ortho*-ständigen Fluoratome eine große Variationsbreite in einem Bereich von 50 ppm. Stark elektronenziehende Substituenten führen tendenziell eher zu hochfeldverschobenen *ortho*-Fluoratomen. Der Substituenteneinfluss auf die Fluoratome in *meta*-Position ist am geringsten. Die δ -Werte variieren hier für die in Tabelle 18 gegebenen Beispiele nur in einem Bereich von 10 ppm. Tendenziell lässt sich mit zunehmender Tieffeldverschiebung der *ortho*-Fluoratome mit einigen Abweichungen auch eine, wenn auch geringere Tieffeldverschiebung der übrigen Fluoratome beobachten.



R	δ_{ortho}	δ_{meta}	δ_{para}
OH	- 166.3	- 167.8	- 173.1
NH ₂	- 163.6	- 165.7	- 174.1
F	- 162.9	- 162.9	- 162.9
OCH ₃	- 158.5	- 164.9	- 164.0
NO ₂	- 148.8	- 161.1	- 150.1
CH ₃	- 144.0	- 164.3	- 159.3
Cl	- 140.9	- 161.1	- 150.1
CF ₃	- 140.0	- 160.6	- 147.9
H	- 139.1	- 162.6	- 154.0
(E)-CF=CFNCCr(CO) ₅	- 133.9	- 158.2	- 145.4
(Z)-CF=CFNCCr(CO) ₅	- 133.5	- 157.6	- 144.7
Br	- 132.7	- 160.9	- 154.9
CN	- 132.5	- 159.2	- 143.5
I	- 119.3	- 159.9	- 152.8

Tabelle 18: ¹⁹F-chemische Verschiebungen von Pentafluorbenzolen^[180] im Vergleich zu den Pentacarbonylisocyanidchromdifluorethenyl-Derivaten **31a** und **31b**.

In Tabelle 19 sind die Kopplungskonstanten der Komplexe **31a** und **31b** denen des Octafluorstyrols gegenübergestellt. Das (Z)-Isomer **31a** besitzt wie die meisten Pentacarbonylisocyanidchrom-1,2-difluorethenyl-Derivate keine ³J_{FF,cis}-Kopplungskonstante nennenswerter Größe. Die Kopplungskonstante der *trans*-ständigen Fluoratome des Isomers **31b** übersteigt die des Octafluorstyrols um einen Betrag von mehr als 10 Hz. Der Vergleich der Ring-internen Kopplungskonstanten wird durch die Komplexität der entsprechenden Signale erschwert. Erkennbare Kopplungskonstanten wurden in Analogie zu denen des Octafluorstyrols zugeordnet und entsprechen diesen weitgehend mit geringen Abweichungen. Auch die Ring-Vinyl-Kopplungen liegen für die unterschiedlichen Verbindungen in der gleichen Größenordnung.



Intra-Vinyl	$^3J_{xy}$	$^3J_{xz}$	$^2J_{yz}$
Octafluorostyrol	35.4	- 118.3	62.5
(Z)-31a ($F_z = \text{NCCr}(\text{CO})_5$)	(0)	-	-
(E)-31b ($F_y = \text{NCCr}(\text{CO})_5$)	-	129.7	-

Intra-Ring	$^3J_{om}$	$^4J_{op}$	$^5J_{om'}$	$^4J_{oo'}$	$^4J_{mm'}$	$^3J_{mp}$
Octafluorostyrol	- 20.0	4.0	8.5	- 6.1	- 0.7	- 19.0
(Z)-31a ($F_z = \text{NCCr}(\text{CO})_5$)	?	3.1	?	?	?	21.0
(E)-31b ($F_y = \text{NCCr}(\text{CO})_5$)	14.0	(0)	9.5	?	?	20.8

Ring-Vinyl	$^4J_{ox}$	$^5J_{oy}$	$^5J_{oz}$	$^5J_{mx}$	$^6J_{my}$	$^6J_{mz}$	$^6J_{px}$	$^7J_{py}$	$^7J_{pz}$
Octafluorostyrol	7.1	2.2	10.4	- 0.8	0.2	- 0.4	3.2	0.8	1.5
(Z)-31a ($F_z = \text{NCCr}(\text{CO})_5$)	8.5	(0)	-	(0)	(0)	-	2.5	(0)	-
(E)-31b ($F_y = \text{NCCr}(\text{CO})_5$)	8.3	-	14.0	(0)	-	(0)	2.5	-	(0)

Tabelle 19: F,F-Kopplungskonstanten von Octafluorostyrol^[179] und Verbindung 31.

Polyfluorbenzole weisen mit $^3J_{FF}$ -Werten zwischen - 18 und - 21 Hz nur eine geringe Variation auf, die allerdings durch andere Substituenten merklich vergrößert wird (- 15 bis - 33 Hz), hier sogar bis - 14 Hz. Auch die J_{FF} -Kopplungen über vier und fünf Bindungen lassen normalerweise eine starke Substituentenabhängigkeit erkennen, wobei *meta*-Kopplungen sowohl besonders große als auch relativ kleine Beträge mit beiderlei Vorzeichen annehmen können (Tabelle 20).^[96]

R	J(2,3)	J(2,4)	J(2,5)	J(2,6)	J(3,4)	J(3,5)
H	- 20.6	+ 1.2	+ 8.8	- 2.0	- 18.8	- 1.2
CH ₃	- 20.9	- 0.1	+ 8.6	- 0.6	- 19.4	- 2.3
CN	- 20.1	+ 5.9	+ 8.1	- 7.9	- 19.5	+ 0.3
NH ₂	- 20.5	- 7.3	+ 5.1	+ 4.6	- 20.8	- 2.4
NO ₂	- 21.2	+ 5.4	+ 6.7	- 10.0	- 19.9	- 0.4
Cl	- 20.6	+ 0.5	+ 6.0	- 5.3	- 19.8	- 2.0
F	- 20	3	+ 4	3	- 20	3

Tabelle 20: F,F-Kopplungen in substituierten Pentafluorbenzolen^[181]

Im ¹³C-NMR-Spektrum erscheinen die Signale für die Carbonylkohlenstoffatome zwischen 213.6 und 212.5 ppm, wobei die des (*E*)-Isomers **31b** bei tieferem Feld liegen. Die Isocyanid-Kohlenstoffatome befinden sich im typischen Bereich bei 201.0 für **31b** und 197.4 ppm für **31a**. Zwischen 146 bis 125 ppm liegen typischerweise die Kohlenstoffatome der Difluorethenylgruppe. Bei den Komplexen **31a** und **31b** fällt auf, dass sich die Difluorethenylkohlenstoffatome in ihren chemischen Verschiebungen nicht so stark unterscheiden. Ihnen können die Signale zwischen 135.3 bis 130.8 ppm zugeordnet werden. Die aromatischen Kohlenstoffatome treten im Bereich von 144.7 bis 137.9 ppm auf. Die Signale mit der niedrigsten Frequenz bei 102.7 ppm gehören zu den *ipso*-Kohlenstoffatomen der Pentafluorphenylringe.

Das Massenspektrum bestätigt den Molpeak bei $m/z = 447$. Auch hier wird das für die Pentacarbonylchromkomplexe typische Fragmentierungsmuster im Abstand von 28 amu für das sukzessive Abspalten der fünf Carbonylgruppen beobachtet.

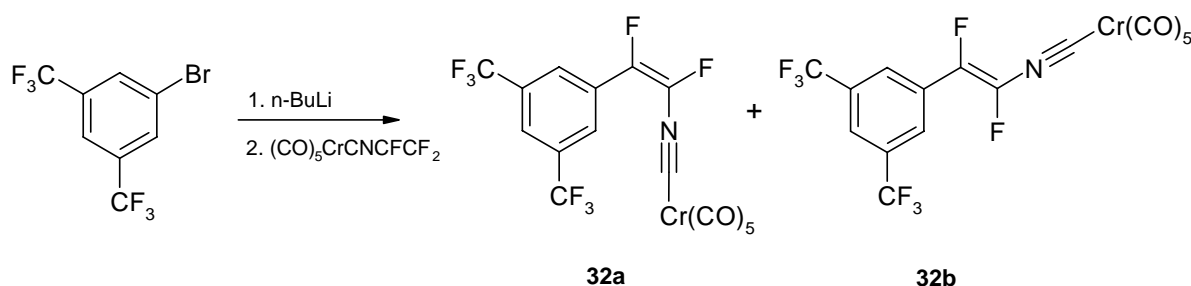
3.2.4.4 Bis(trifluormethyl)phenylderivat

Die Einführung einer Trifluormethylgruppe in eine organische Verbindung kann zu bemerkenswerten Veränderungen in ihren physikalischen, chemischen und biologischen Eigenschaften führen, so dass auf diese Weise ganz neue Anwendungen für diese Substanzen geschaffen werden. Trifluormethylderivate finden Anwendung in Gebieten wie z. B. den Materialwissenschaften, der Agrochemie und der biomedizinischen Chemie.^[182]

Zur Einführung des 3,5-Bis(trifluormethyl)phenylrests wurde 3,5-Bis(trifluormethyl)brombenzol in der Kälte mit *n*-Butyllithium durch Lithium-Brom-Austausch in die lithiorganische Verbindung überführt. Die Zugabe des Trifluorvinylisocyanidchromkomplexes **2** führt zur Bildung der intensiv gelbgefärbten Komplexe **32a** und **32b** als Isomerengemisch (Schema 57).

Die *cis-trans*-Selektivität ist hier noch ausgeprägter als beim entsprechenden Pentafluorphenylderivat **31**. Das gefundene Isomerenverhältnis beträgt hier etwa **32a** (*Z*) : **32b** (*E*) = 36 : 1, das Reaktionsprodukt besteht also nur zu knapp 3 % aus dem (*E*)-Isomer **32b**.

Der Reaktionsansatz wird wie üblich durch Filtration über Kieselgel von unlöslichen Komponenten befreit. Die so erhaltene Lösung liefert nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck ein gelbes Öl, das durch präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel mit Petrolether als Laufmittel mit einer Ausbeute von 58 % die Komplexe **32a** und **32b** ergibt. Es wurde keine Trennung oder Anreicherung der Isomere **32a** und **32b** erreicht. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten nicht isoliert werden.



Z : E = 36 : 1

Schema 57: Darstellung der Komplexe **32a** und **32b** durch Umsetzung des Trifluorvinylisocyanidchromkomplexes **2** mit Bis(trifluormethyl)phenyllithium.

Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt die erwarteten Signale, zwei Singulets bei $\delta = -142.9$ und $\delta = -109.6$ ppm für das (*Z*)-Isomer **32a** und zwei Dubletts bei $\delta = -151.3$ und $\delta = -128.5$ ppm mit einer großen Konstante für die *trans*-Kopplung von $^3J_{\text{FF}} = 122.5$ Hz für das (*E*)-Isomer **32b**. Auch hier sind die Signale des (*Z*)-Isomers **32a** gegenüber denen des (*E*)-Isomers **32b** zu tieferem Feld hin verschoben. Bei $\delta = -63.9$ ppm befindet sich das Signal für die Trifluormethylgruppen, die für beide Isomere **32a** und **32b** die gleiche chemische Verschiebung aufweisen.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum befinden sich die Signale der Carbonylkohlenstoffatome im Bereich zwischen 212 und 214 ppm und liegen relativ nah beieinander. Die Isocyanidkohlenstoffatome erscheinen bei vergleichsweise tiefem Feld bei 201.3 ppm. Im Bereich von 145 bis 129 ppm liegen die Kohlenstoffatome der Difluorvinylgruppe, die im ^1H -Breitband-entkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum zum Doppeldublett ($^2J_{\text{CF}} = 26$ Hz, $^1J_{\text{CF}} = 250$ Hz) aufspalten. Für das Kohlenstoffatom der Trifluormethylgruppe wird ein Quartett bei 132.9 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{CF}} = 34$ Hz gefunden. Die Signale für die übrigen aromatischen Kohlenstoffatome befinden sich zwischen 129 und 118 ppm. Verglichen mit denen der Pentafluorphenylgruppe von **31a** und **31b** liegt hier eine stärkere Abschirmung vor.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale zwischen 8.2 und 7.9 ppm, wobei die Protonen an C-2 und C-6 benachbart zum Pentacarbonyl(difluorethenylisocyanid)chrom-Substituenten zu tieferem Feld hin verschoben sind als das in *para*-Stellung.

Das Massenspektrum bestätigt den Molpeak bei $m/z = 493$ und zeigt die erwartete Abspaltungssequenz von fünf Carbonylgruppen und weiterer Fragmente.

3.2.4.5 Kupplungsprodukte - Bausteine und Baukastenprinzip

Acetyleneinheiten finden vielfach Verwendung und bieten sich geradezu optimal als Bausteine zum Aufbau kohlenstoffreicher, konjugierter Systeme an.^[183] Acetylene, v. a. terminale Acetylene stellen zur weiteren Modifizierung wertvolle Synthesebausteine dar. Die Entwicklung von neuen Methoden zur Einführung von Ethinylfunktionalitäten, z. B. an Aromaten ist schon lange Gegenstand der Forschung und immer noch von großem Interesse.^[184] Verschiedene effiziente Methoden zur Darstellung

von aromatischen Acetylenen stehen zur Verfügung.^[185] Die überwiegende Mehrzahl basiert auf der Bildung der C-C-Bindungen durch Übergangsmetallkatalyse^[186] Klassische Methoden zur Darstellung von terminalen Arylacetylenen erfordern meist die vorherige Einführung einer C₂-haltigen Seitenkettenfunktion.^[187] Gängige Methoden zur Generierung einer C-C-Dreifachbindung sind z. B. die VILSMEIER-Reaktion^[188], eine Halogenierung mit anschließender Dehydrohalogenierung von Vinyl-Derivaten^[189] oder Ketonen^[190] oder die Dehydrohalogenierung von β,β -dihalogenierten Olefinen^[191].

Eine Vielzahl von Reaktionen führt die Ethynleinheiten direkt am Aromaten ein. Eine weit verbreitete Methode war lange Zeit die STEPHENS-CASTRO-Reaktion^[192], die zwischen einem aromatischen Halogenderivat und einem geschützten Kupferacetylid in siedendem Pyridin stattfindet. Schwierigkeiten bei der Schutzgruppenentfernung sind hier der limitierende Faktor bei dieser Methode. Eine Alternative stellt die Kupplung zwischen Arylkupfer-Reagenzien und Iodethinyltrimethylsilan bei niedrigen Temperaturen dar.^[193] Begrenzender Faktor ist hier die Synthese der Organokupfer-Verbindung. Die palladiumkatalysierte Kupplung von Ethinylzinkverbindungen mit halogenierten Aromaten^[194] ist zur Darstellung terminaler und nicht terminaler Acetylene geeignet, benötigt keine Schutzgruppe an der Acetylenfunktionalität, funktioniert aber nur mit Aryliodiden oder aktivierten Arylbromiden. Ein System aus Palladium(0) und Kupfer(I) kuppelt katalytisch Acetylene mit Aryliodiden.^[195] HAGIHARA und LAU verbesserten die Methode durch Verwendung von Trimethylsilylacetylen^[196], die heute in der organischen Synthese breite Anwendung als HAGIHARA-SONOGASHIRA-Reaktion^[197] findet. Man erhält auf diese Weise stabile, trimethylsilylgeschützte Ethinylaromaten als Produkte, die leicht durch milde basische Hydrolyse zum freien Acetylen desilyliert werden können. Elektronenziehende Gruppen am Aromaten erleichtern die Reaktion, elektronenschiebende Gruppen erschweren sie. Die Methode ist einfach, liefert hohe Ausbeuten, gefolgt von einer vergleichsweise unkomplizierten Aufarbeitung der Produkte. Außerdem stellen die TMS-geschützten Acetylene eine stabile Lagerform dar. Es wurde auch von einigen Methoden zur Einführung von Acetylenen an fluorierten Aromaten berichtet.^[198] VOLLHARDT und Mitarbeiter^[199] nutzen erstmals diese Reaktion, um mehrere Ethinylgruppen in einer Verbindung gleichzeitig einzuführen. Wir wählten diese Methode aufgrund der guten Verfügbarkeit entsprechend halogensubstituierter Aromaten. Außerdem ermöglicht

sie sowohl die Verwendung fluorierter Aromaten, als auch Aromaten mit mehreren Funktionalitäten, die als Verzweigungspunkte dienen könnten.

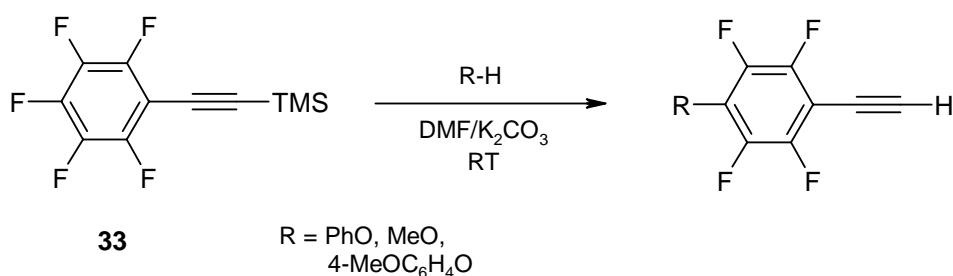
Die Kupplungsreaktion zwischen halogenierten Aromaten und Ethynyltrimethylsilan unter in situ hergestelltem Pd(0)-Katalyse gefolgt von der Behandlung des TMS-geschützten Kupplungsprodukts mit Kaliumcarbonat in Methanol bei Raumtemperatur stellt einen einfachen Zugang zu ethinylierten Phenylderivaten dar. Die Bedingungen für die Entfernung der TMS-Gruppe sind sehr mild, so dass basenempfindliche Funktionalitäten am Aromaten toleriert werden. Auf diese Weise ist eine Vielzahl von kohlenstoffreichen acetylen-substituierten Aromaten zugänglich.

Die meisten Übergangsmetallkatalysierten Kupplungsreaktionen von halogenierten Aromaten erfolgen mit Trimethylsilylacetylen und führen zu geschützten aromatischen Acetylenen, die vor ihrer weiteren Umsetzung entschützt werden müssen. Eine Ausnahme stellt die schon bei den Sandwichkomplexen verwendete STILLE-Kupplung^[147] dar. Sie liefert ausgehend von halogenierten Aromaten mit Tributyl(ethynyl)stannan direkt die freien aromatischen Acetylene. Freie Acetylene stellen eine empfindliche funktionelle Gruppe dar. Ihre Handhabung ist im Fall von aromatischen Poly- und Peracetylenen aufgrund der Explosionsgefahr nicht ungefährlich.^[185,200]

3.2.4.6 Pentafluorphenylacetylen als Substituent

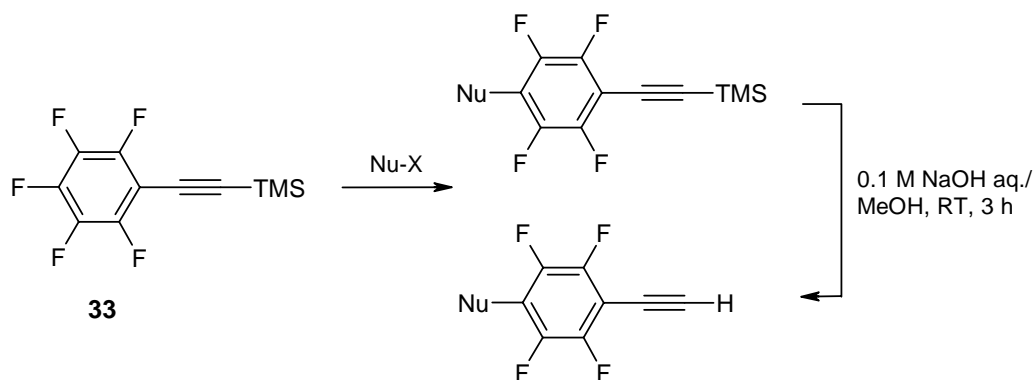
Nach der Synthese der Pentafluorphenylderivate **31a** und **31b** sollte nun die um eine C₂-Einheit verlängerte Verbindung dargestellt werden. Es ist weitgehend bekannt, dass die nucleophile Substitution an mehrfach fluorierten Aromaten eine effiziente Methode darstellt, um Substituenten am Ring einzuführen.^[169] Eine palladiumkatalysierte Kupplungsreaktion von Polyfluorid- oder Polyfluorbrombenzol und einem terminalen Acetylen ist prinzipiell für die Darstellung polyfluorierter aromatischer Acetylene geeignet.^[201] Die palladiumkatalysierte Kupplungsreaktion von Pentafluorbrombenzol mit einem geringen Überschuss an Trimethylsilylacetylen liefert das gewünschte Produkt **33** in guten Ausbeuten (Schema 58).^[202] Entgegen den Erwartungen führt die stark elektronenziehende Pentafluorphenylgruppe nicht zu einer höheren Reaktivität wie bei anderen elektronenarmen Aromaten. Verglichen mit anderen Bromphenylderivaten benötigt die Umsetzung längere Reaktionszeiten. Ähnliche

Reaktionsbedingungen zusätzlich ein weiteres Fluoratom in *ortho*-Stellung ersetzt wurde.^[202]



Schema 60: In Gegenwart von Kaliumcarbonat zeigt 1-Pentafluorphenyl-2-trimethylsilyl-acetylen **33** neben der erwarteten Desilylierung auch eine *para*-Substitution am Aromaten.^[202]

Die Substitution erfolgt bei Pentafluorphenylethynyltrimethylsilan **33** auch ohne Anwesenheit einer Base und liefert die entsprechenden *para*-substituierten Tetrafluorphenylderivate.^[204] Die Trimethylsilylgruppe kann im Anschluss leicht durch behandeln mit verdünnter Alkalilauge entfernt werden (Schema 61).

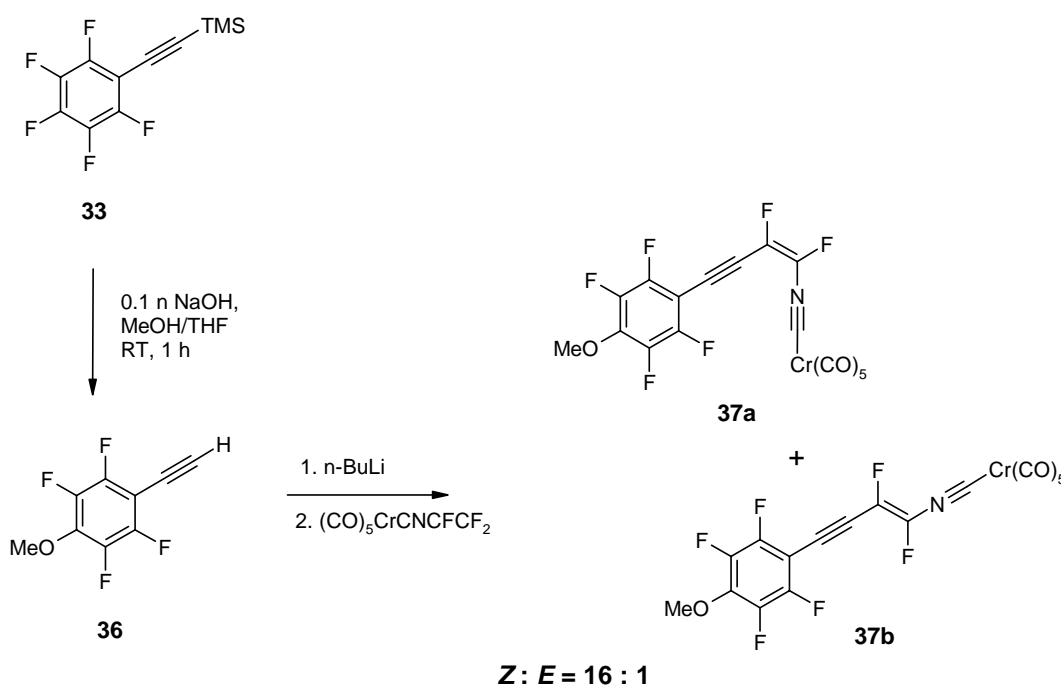


Schema 61: Pentafluorphenylethynyltrimethylsilan **33** lässt sich auch ohne zusätzliche Base nucleophil substituieren.^[201]

Die Metallierung des entschützten Acetylen mit Methylmagnesiumbromid und Umsetzung mit dem Komplex **2** führten in diesem Fall zu keinen einheitlichen bzw. isolierbaren Produkten.

Erst die Verwendung von *n*-Butyllithium als Metallierungsreagenz in Diethylether, das eine schnellere Reaktion bei tiefen Temperaturen ermöglicht und so die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten weitgehend unterdrückt, führt nach Zugabe des

Trifluorvinylisocyanidchromkomplexes **2** zur Bildung eines isolierbaren Produkts **37**. Die Ausbeute beträgt bezogen auf die Menge an eingesetztem Trifluorvinylisocyanidchromkomplexes **2** 43 %. Das Reaktionsprodukt **37** kann dünnenschichtchromatographisch an Kieselgel mit Petrolether als Eluent gereinigt werden. Aus dem ^{19}F -NMR-Spektrum lässt sich schnell erkennen, dass es sich bei dem Produkt **37** nicht um das gewünschte Pentafluorphenylethynderivat handeln kann, da für die Fluoratome am Aromaten entgegen den drei erwarteten nur zwei Fluorsignale mit gleicher Integralfläche auftreten. Das ^1H -NMR-Spektrum von **37** weist auf eine Methoxygruppe hin, die bei der Entschützung von Pentafluorphenylethynyltrimethylsilan **33** in einem Methanol-THF-Gemisch in *para*-Stellung am Phenylring eingeführt wurde. Die isolierten Komplexe **37** liegen als gelbbraunes Öl vor. Aus dem ^{19}F -NMR-Spektrum wurde ein Isomerenverhältnis von **37a** (*Z*) : **37b** (*E*) = 16 : 1 bestimmt. Auch hier zeigt sich wieder die vergleichsweise hohe *cis*-Selektivität bei Verwendung von lithiumorganischen Verbindungen als Metallierungsreagenz.



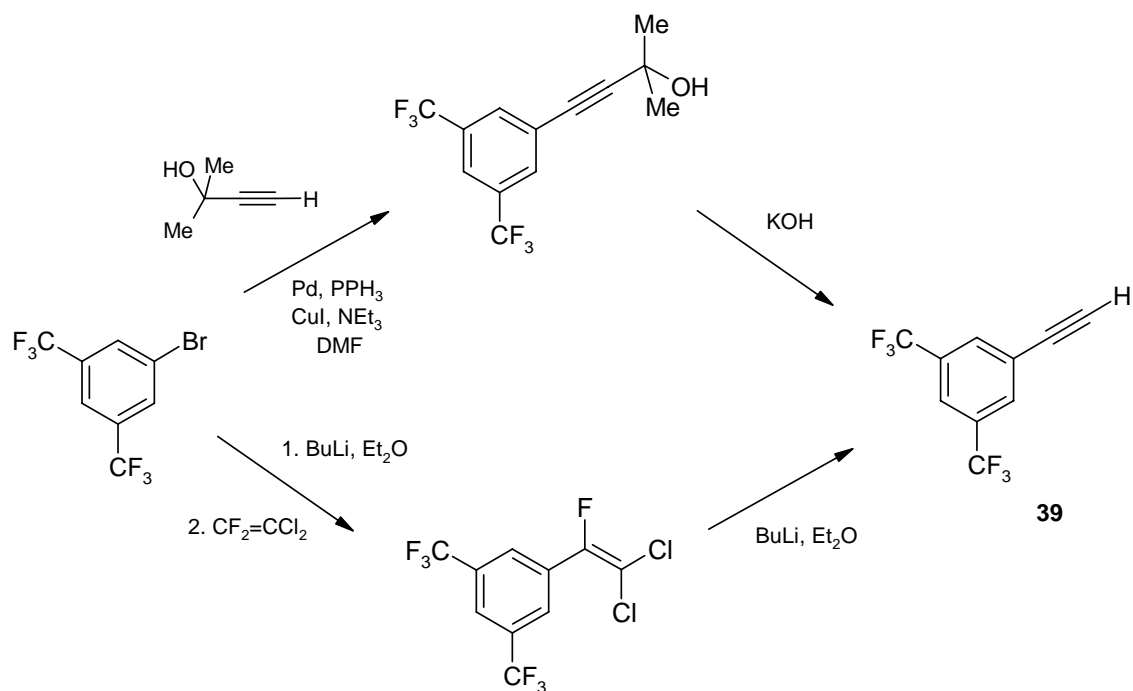
Schema 62: Darstellung der Komplexe **37a** und **37b** durch Lithiierung von **36** mit *n*-Butyllithium und Umsetzung mit dem Trifluorvinylisocyanidchromkomplex **2**.

Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt zwei Singulets für das (*Z*)-Isomer **37a** bei $\delta = -106.1$ und $\delta = -137.9$ ppm. Die beiden Dubletts des (*E*)-Isomers **37b** befinden sich bei

$\delta = -124.6$ und $\delta = -147.1$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^3J_{\text{FF}} = 126$ Hz. Die Signale für die Fluorsubstituenten am Ring liegen bei $\delta = -136.2$ und $\delta = -157.7$ ppm, wobei die des (*E*)-Isomers **37b** geringfügig zu höherem Feld verschoben sind. Das Massenspektrum bestätigt den Molpeak bei $m/z = 483$. Außerdem wurden zwei weitere charakteristische Fragmente durch hochaufgelöste Massenspektren eindeutig nachgewiesen.

3.2.4.7 Bis(trifluormethyl)phenylacetylen

Möglichkeiten für die Synthese von Bis(trifluormethyl)phenylacetylen **39** sind in der Literatur bereits beschrieben.^[205,206] Beiden Reaktionen dient 1-Brom-3,5-bis(trifluormethyl)benzol als Ausgangsverbindung (Schema 63).



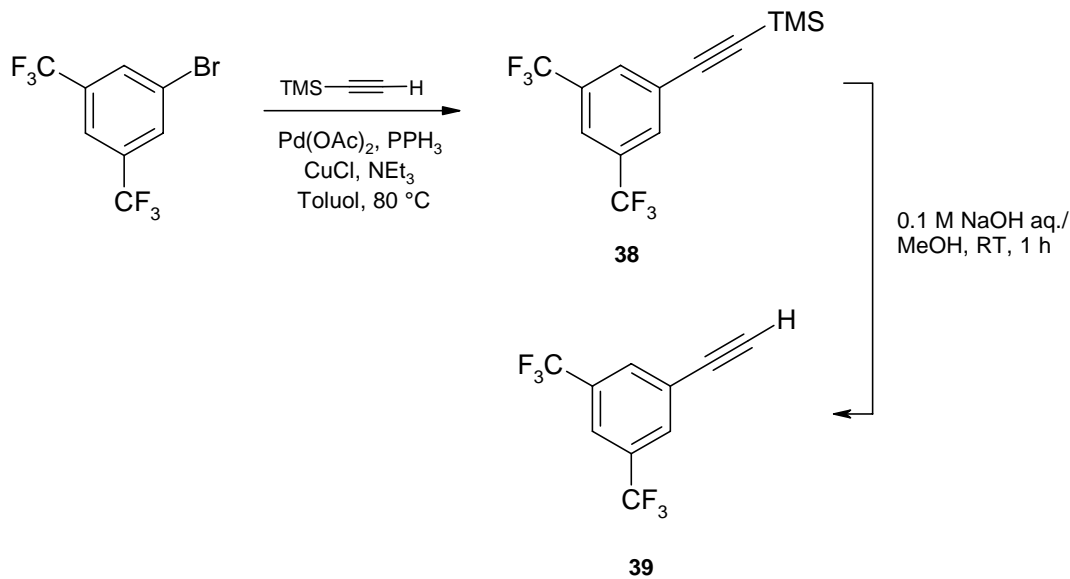
Schema 63: Möglichkeiten der Darstellung von Bis(trifluormethyl)phenylacetylen **39**. Die obere Variante liefert **39** in 82 % Ausbeute über beide Stufen^[205], die untere Reaktion liefert das Produkt **39** zu 85 %.^[206]

In der ersten Variante wird über eine palladiumkatalysierte Kupplungsreaktion nach Art der HAGIHARA-SONOGASHIRA-Reaktion^[197] das Bromatom durch 3-Methylbut-1-in-

3-ol substituiert. Anschließend wird durch Behandeln mit Kalilauge formal Aceton eliminiert.^[205] Die zweite Möglichkeit besteht in einer Lithiierung des Aromaten durch Lithium-Brom-Austausch und Umsetzung mit 1,1-Dichlor-2,2-difluorethen, das von der lithiumorganischen Verbindung unter Lithiumfluorid-Eliminierung nucleophil angegriffen wird. In einer zweiten Stufe werden die restlichen Halogensubstituenten der Vinylgruppe unter Bildung des freien Acetylens **39** mit *n*-Butyllithium entfernt.^[206]

Der Nachteil dieser Reaktionen ist darin zu sehen, dass sie direkt das freie Acetylen **39** liefern, das sich aufgrund mangelnder Stabilität nur begrenzt reinigen und lagern lässt.

Sinnvoller erscheint daher die Synthese der TMS-geschützten Verbindung **38** als lagerfähige Ausgangssubstanz, die sich nach Bedarf in einer Stufe zum freien Acetylen **39** entschützen lassen sollte. 3,5-Bis(trifluormethyl)phenylethynyltrimethylsilan **38** ist literaturbekannt.^[203] In Anlehnung daran wird 1-Brom-3,5-bis(trifluormethyl)benzol in einer palladiumkatalysierten Reaktion in Gegenwart von Kupfer(I) und Triethylamin mit Trimethylsilylacetylen gekuppelt^[207] (Schema 64). Triethylamin dient dabei gleichzeitig zur Deprotonierung des Acetylens und als Lösungsmittel. Falls das Kupplungsprodukt ein Feststoff ist, bietet sich wie hier die Zugabe von Toluol als zusätzliches Lösungsmittel an, um ein Festwerden des Reaktionsansatzes während der Reaktion zu verhindern. Die Umsetzung erfolgt unter absolutem Sauerstoffausschluss und in trockenen Lösungsmitteln. Durch mehrmaliges Einfrieren der Lösung vor Zugabe des Katalysators und des Trimethylsilylacetylens und anschließendem Anlegen von Unterdruck wird die Reaktionslösung sorgfältig entgast. Der Katalysator wird in situ aus Palladium(II)acetat, Triphenylphosphin und einem Kupfer(I)salz erzeugt. Nach Zugabe des Palladium(II)salzes färbt sich die Lösung zunehmend dunkel. Nach einer Reaktionszeit von etwa 10 Stunden bei 80 °C können die unlöslichen Bestandteile wie Katalysatorreste, Triphenylphosphin und Triethylammoniumsalze durch Filtrieren entfernt werden. Die Lösung wird eingeengt, mit Diethylether aufgenommen und mit wässrigen Lösungen unterschiedlicher pH-Werte gewaschen. Das Reaktionsprodukt **38** fällt nach dem Trocknen als leicht gefärbtes Öl an, das entweder säulenchromatographisch an Kieselgel mit Petrolether als Laufmittel oder im Hochvakuum durch Sublimation bei Raumtemperatur an einen auf – 20 °C gekühlten Kühlfinger gereinigt werden kann. Das Reaktionsprodukt **38** wird auf diese Weise in sehr guter Ausbeute von 97 % erhalten. Es kristallisiert in farblosen Nadeln, die bei 44 °C schmelzen.



Schema 64: Darstellung von 3,5-Bis(trifluormethyl)phenylethynyltrimethylsilan **38** durch eine palladiumkatalysierte Kupplungsreaktion und anschließende Entschützung zum freien Acetylen **39**.

Die spektroskopischen Daten von **38** entsprechen den Erwartungen. Das ¹⁹F-NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei $\delta = -64.0$ ppm für die Fluoratome der beiden Trifluormethylgruppen. Im ¹H-NMR-Spektrum erscheinen die Wasserstoffatome des Phenylrings bei etwa $\delta = 7.8$ ppm im Verhältnis 2 : 1, die der Trimethylsilylgruppe erwartungsgemäß stark hochfeldverschoben bei $\delta = 0.27$ ppm. Die Trifluormethylgruppen spalten im ¹H-Breitband-entkoppelten ¹³C-NMR-Spektrum zu einem Quartett mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{CF} = 34$ Hz auf. Auch bei den benachbarten *ipso*-Kohlenstoffatome und den übrigen Ringkohlenstoffatomen finden sich Wechselwirkungen zum Fluor in unterschiedlicher Größe. Die δ -Werte reichen von den Trifluormethylgruppen bei 132.0 ppm, über die aromatischen Kohlenstoffatome zwischen 131.9 bis 121.8 ppm, der Acetylengruppe bei 101.5 und 98.7 ppm und schließlich der Trimethylsilylgruppe im Hochfeld bei -0.46 ppm. Das Massenspektrum bestätigt den Molpeak bei $m/z = 310$, wie auch die Ergebnisse der Elementaranalyse.

Zur weiteren Umsetzung wurde die Verbindung **38** in einem 1 : 1-Gemisch aus Tetrahydrofuran und Methanol tropfenweise mit verdünnter Natronlauge versetzt (Schema 64). Die fortschreitende Desilylierung zu **39** kann dünnschichtchromatographisch verfolgt werden. Nach etwa einer Stunde ist die Reaktion beendet. Die Lösung wird wässrig aufgearbeitet und im Vakuum aufgrund geringer thermischer Belastbarkeit

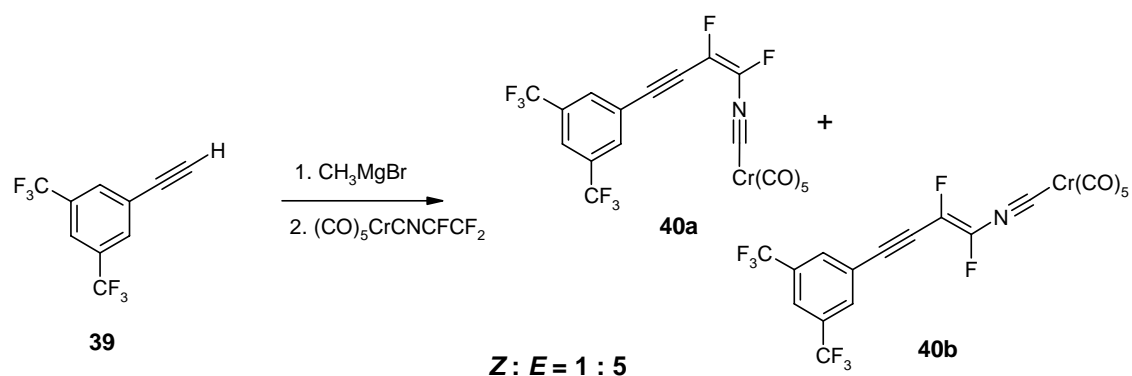
bei Raumtemperatur eingeeengt. Bis(trifluormethyl)phenylacetylen **39** ist ein farbloses Öl und wurde ohne weitere Reinigung in der nachfolgenden Stufe eingesetzt. Die Ausbeute ist direkt nach der Entschützung nahezu quantitativ. Schon nach kurzer Zeit wird eine schwache Rotfärbung durch gebildete Zersetzungsprodukte beobachtet. Die rote Komponente kann aber leicht durch Filtration über Kieselgel entfernt werden.

3.2.4.8 Bis(trifluormethyl)phenylethinylderivat

Um Bis(trifluormethyl)phenylacetylen **39** als Substituenten in den Trifluorvinylisocyanidchromkomplex **2** einzuführen, ist es notwendig, die Nucleophilie des acetylenischen Kohlenstoffatoms zu erhöhen. Eine Metallierung der aciden Ethinylgruppe analog der Vorgehensweise beim Ethinylferrocen **21** (Kap. 3.2.3.4) scheint für die Synthese der Bis(trifluormethyl)phenylethinylderivate **40a** und **40b** Erfolg versprechend.

Dazu wird das frisch entschützte Bis(trifluormethyl)phenylacetylen **39** in abs. Tetrahydrofuran vorgelegt und mit Methylmagnesiumbromid-Lösung versetzt. Bei Raumtemperatur wird der Reaktionsansatz drei Stunden gerührt, bevor der Trifluorvinylisocyanidchromkomplex **2** als Lösung dazugegeben wird. Die Reaktion ist an einer augenblicklichen Dunkelfärbung zu erkennen. Nach der Aufarbeitung in der üblichen Vorgehensweise werden die gewünschten Komplexe **40a** und **40b** als gelbes Öl mit einem Isomerenverhältnis von **40a** (*Z*) : **40b** (*E*) = 1 : 5 und einer Ausbeute von 58 % erhalten (Schema 65). Präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel mit Pentan als Laufmittel führte zu keiner Trennung oder Anreicherung der Isomeren **40a** und **40b**.

Wie schon bei der Darstellung des 1,2-Difluorbutadienylisocyanid-Komplexes **18** beobachtet wurde (Kap. 3.2.2.4), scheint die Verwendung von GRIGNARD-Reagenzien als nucleophile Spezies die Bildung der (*E*)-konfigurierten 1,2-Difluorethenylgruppe bei den Produkten zu fördern. Während bei den um eine C₂-Einheit kürzeren Homologen **32a** und **32b**, die durch Reaktion mit Lithiumorganylen hergestellt wurden, eine sehr gute *cis*-Selektivität (36 : 1) beobachtet wurde, wird hier das (*Z*)-Isomer **40a** nur zu etwa 17 % gebildet.



Schema 65: Darstellung der Komplexe **40a** und **40b** durch Umsetzung mit dem entsprechenden GRIGNARD-Ethinylderivat.

Die Umsetzung wurde ebenfalls mit *n*-Butyllithium als Metallierungsreagenz durchgeführt. Die Ausbeute liegt auch hier bei gut 50 %. Das gefundene Isomerenverhältnis unterscheiden sich aber deutlich von dem durch Umsetzung mit dem GRIGNARD-Ethinylderivat erhaltenen (s. Kap. 3.2.3.10). Das *cis/trans*-Verhältnis beträgt hierbei **40a** (*Z*) : **40b** (*E*) = 9 : 1.

In Tabelle 21 ist das Isomerenverhältnis für beide Umsetzungen in Prozent angegeben. Die Verwendung von *n*-Butyllithium anstelle von Methylmagnesiumbromid als Metallierungsreagenz führt annähernd zu einer Umkehrung der Selektivität bei der Bildung der Komplexe **40a** und **40b**.

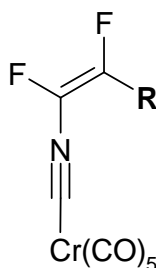
	40a (<i>Z</i>)	40b (<i>E</i>)
CH ₃ MgBr/THF ^[a]	17	83
<i>n</i> -BuLi/Ether	89	11

Tabelle 21: Anteil des jeweiligen Isomers in Prozent bei der Umsetzung des metallierten Acetylderivats **39** mit dem Trifluorvinylisocyanidchromkomplex **2** in Abhängigkeit unterschiedlicher Metallierungsreagenzien.

Im ¹⁹F-NMR-Spektrum werden die Fluoratome der Trifluormethylgruppen als Singulets für beide Komplexe **40a** und **40b** bei etwa $\delta = -64.2$ ppm beobachtet. Das (*Z*)-Isomer **40a** ist außerdem an den beiden Singulets bei $\delta = -106.4$ und $\delta = -137.8$ ppm für die beiden Fluoratome der Ethenylgruppe zu erkennen. Das (*E*)-Isomer **40b**

weist für die entsprechenden Fluoratome zwei Dubletts bei $\delta = -147.4$ und $\delta = -124.9$ ppm auf. Die Kopplungskonstanten betragen für beide Signale ${}^3J_{\text{FF}} = 126$ Hz. Das Massenspektrum bestätigt den Molpeak bei $m/z = 517$ und zeigt die erwartete Abspaltungssequenz von fünf Carbonylgruppen und weiterer Fragmente.

3.2.4.9 Vergleich



	R	δ ((Z)-CF=CF-R)	δ ((Z)-CF=CF-R)	δ ((E)-CF=CF-R)	δ ((E)-CF=CF-R)
31		- 108.5	- 130.4	- 124.6	- 141.5 ${}^3J_{\text{FF}} = 129.7$
32		- 109.6	- 142.9	- 128.5	- 151.3 ${}^3J_{\text{FF}} = 122.5$
37		- 106.1	- 137.9	- 124.6	- 147.1 ${}^3J_{\text{FF}} = 126.0$
40		- 106.4	- 137.8	- 124.9	- 147.4 ${}^3J_{\text{FF}} = 126.0$
		- 110.7	- 133.6	- 128.4	- 143.4 ${}^3J_{\text{FF}} = 126.0$

Tabelle 22: ${}^{19}\text{F}$ -Chemische Verschiebungen der Aromaten-substituierten Difluorethenylisocyanidchromkomplexe im Vergleich.

In Tabelle 22 sind die ^{19}F -NMR-Daten der Verbindungen **31**, **32**, **37**, **40** und dem von BARTEL synthetisierten Pentacarbonyl(1,2-difluor-4-phenylbut-1-en-3-ynylisocyanid)-chrom^[17] aufgeführt. Die Verbindungen unterscheiden sich nur durch die Art des Substituenten. Die Komplexe **31** und **32** tragen zwei unterschiedlich fluorsubstituierte Phenylreste, bei den anderen Substanzen wurde eine Ethinyleinheit als Verlängerung zwischen Aromat und der 1,2-Difluorethenylgruppe eingefügt.

Beim Vergleich der ^{19}F -chemischen Verschiebungen der Verbindungen **32** und **40** macht sich das verlängerte Kohlenstoffgerüst deutlich bemerkbar. Die C_2 -Erweiterung des konjugierten Systems führt beim (*Z*)-Isomer **40a** im Vergleich zu **32a** zu einem Tieffeldshift. Beim entsprechenden (*E*)-Isomer **40b** ist kein einheitlicher Effekt zu beobachten. Die beiden Fluoratome nähern sich in ihren δ_{F} -Werten einander an. Während die Fluorsubstituenten von **32b** eine Differenz von 33 ppm in ihren chemischen Verschiebungen aufweisen, schrumpft dieser Bereich bei **40b** auf knapp 10 ppm.

Ein Vergleich der Verbindungen **31** und **32** zeigt die erwartete Tieffeldverschiebung der Fluoratome der Pentafluorphenylderivate **31**. Aufgrund des stärker elektronenziehenden Substituenten ist hier die Elektronendichte an den Fluoratome geringer, was im ^{19}F -NMR-Spektrum zu einer Verschiebung zu höheren Frequenzen führt. Dieser Effekt ist bei den zur Pentafluorphenylgruppe benachbarten Fluoratomen noch stärker ausgeprägt.

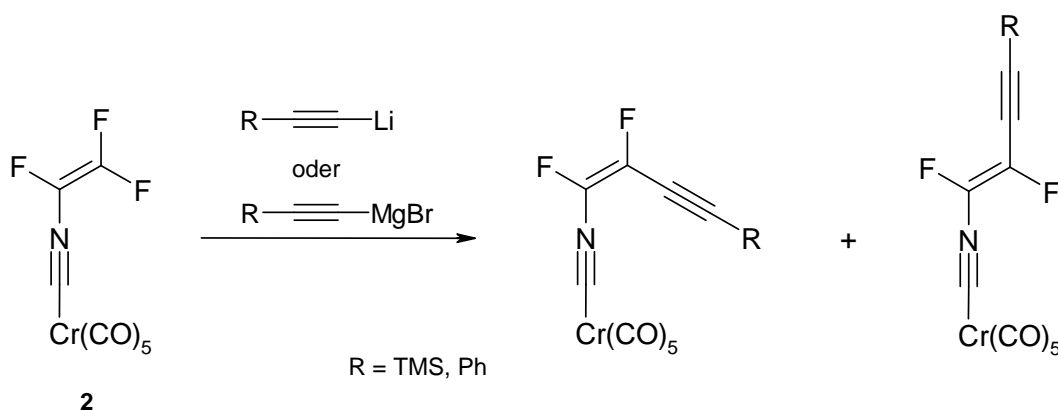
Die Komplexe **37** und **40** zeigen nahezu identische ^{19}F -chemische Verschiebungen. Beide Verbindungen unterscheiden sich nur durch die Substitution am Aromaten. Dabei scheinen die beiden Phenylreste sehr ähnliche elektronenziehende Eigenschaften zu besitzen. Der Vergleich mit der entsprechenden Verbindung mit unsubstituiertem Phenylrest zeigt für diese δ_{F} -Werte, die jeweils einen um etwa 8 ppm kleineren Bereich einschließen. Dieser Komplex weist demnach eine geringere Asymmetrie der Ladungsdichteverteilung im Molekül auf.

3.2.5 Einfluss unterschiedlicher Faktoren auf die *cis*-/*trans*-Selektivität

Wie vorangegangene Versuche zeigten, führt die Verwendung verschiedener Metallierungsreagenzien zur Einführung der Substituenten an der Trifluorvinylfunktionalität zu unterschiedlichen Isomerenverhältnissen bei der Generierung der difluorsubstituierten Doppelbindung. Energetisch bevorzugt ist aufgrund des *cis*-Effekts und der damit verbundenen Anziehung der Fluoratome die Ausbildung einer (*Z*)-Konfiguration an der fluortragenden Doppelbindung. Sterische Einflüsse durch sperrige Substituenten können das Isomerenverhältnis zugunsten der *trans*-Verbindung verschieben.

Um den Zusammenhang zwischen dem verwendeten Metallierungsreagenz und der daraus resultierenden Vorzugskonfiguration bei der Produktbildung näher zu untersuchen, wurde eine Versuchsreihe mit unterschiedlichen Edukten, Reagenzien und Lösungsmitteln durchgeführt (Tabelle 23).

Als Ausgangsstoffe für die Versuche wurden zwei leicht zugängliche, kommerziell erhältliche Acetylene verwendet, Trimethylsilylacetylen und Phenylacetylen (Schema 66). Die resultierenden Komplexverbindungen wurden bereits von BARTEL dargestellt.^[17,56]

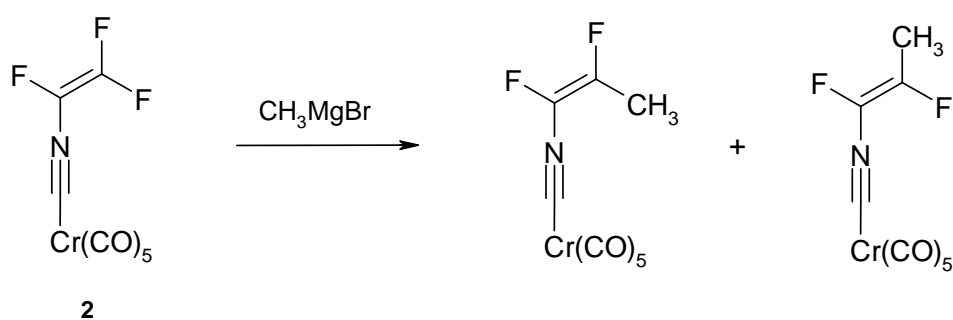


Schema 66: Die Umsetzung metallierter Acetylen-Derivate führt in Abhängigkeit von Reagenz und Lösungsmittel zu unterschiedlichen Selektivitäten bei der Produktbildung.

C,C-Knüpfungsreaktionen mit Acetylenen erfordern zumeist die Metallierung terminaler Acetylene durch Deprotonierung mit stark basischen Reagenzien oder

GRIGNARD-Verbindungen. Häufig werden Alkaliamide in flüssigem Ammoniak oder Alkyllithiumverbindungen in Diethylether oder Tetrahydrofuran verwendet.

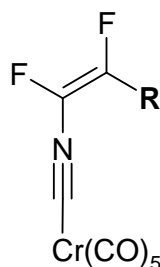
Um eine komplette Deprotonierung des Acetylen zu erreichen, muss das Metallierungsreagenz thermodynamisch eine wesentlich stärkere Base sein als das entsprechende Acetylid. Die Metallierung mit Alkyllithiumverbindungen ist normalerweise selbst in der Kälte und Lösungsmitteln mit geringer Polarität wie Diethylether eine sehr schnelle Reaktion. Im Gegensatz dazu erfolgt die Bildung der acetylenischen GRIGNARD-Derivate durch Umsetzung mit z. B. Ethylmagnesiumbromid eher langsam. Die Reaktionsdauer hängt dabei wesentlich von der Polarität des Lösungsmittels (Diethylether oder das stärker polare Tetrahydrofuran) und von der kinetischen Acidität des Acetylen ab. Induktive Effekte wie z. B. bei 1,3-Diinen und Phenylacetylen erhöhen die Acidität. Trimethylsilylacetylen ist ebenfalls ein vergleichsweise „saurer“ Acetylen. Dennoch reicht die Basizität von Methylmagnesiumbromid in Diethylether nicht aus, um die hier verwendeten Acetylene bei Raumtemperatur zu deprotonieren. Stattdessen wurde eine teilweise Umsetzung von Methylmagnesiumbromid mit dem Trifluorvinylisocyanidchromkomplex **2** zum Methylderivat beobachtet (Schema 67). Eine Metallierung von terminalen Acetylenen mit GRIGNARD-Reagenzien in Diethylether sind aber prinzipiell möglich, erfordern aber längere Reaktionszeiten bei höheren Reaktionstemperaturen.^[148]



Schema 67: Durch Umsetzung von unumgesetztem Grignard-Reagenz mit dem Trifluorvinylisocyanidchromkomplex **2** kommt es zur Bildung eines Methylderivats.

In Tabelle 23 sind die Ergebnisse der Versuchsreihe zur Untersuchung der Selektivitäten zusammengefasst. Mit Ausnahme der Reaktionen der acetylenischen GRIGNARD-Verbindungen in THF verlaufen die „schnelleren“ Reaktionen für beide Acetylene im Rahmen der Messgenauigkeit mit vergleichbaren Selektivitäten. Die

Umsetzungen mit den Lithiumacetylidien weisen in Diethylether eine etwas größere *cis*-Selektivität auf, während eine Erniedrigung der Polarität durch Zugabe großer Mengen Pentan das Verhältnis geringfügig zugunsten des (*E*)-Isomers verschiebt. In beiden Fällen wird aber die Bildung des (*Z*)-Isomers mit einem Anteil von 80 – 90 % deutlich bevorzugt.



	(<i>Z</i>)/(<i>E</i>)-Verhältnis	(<i>Z</i>)/(<i>E</i>)-Verhältnis
Edukt	R =	R =
CH ₃ MgBr/THF ^[a]	43/57	55/45
CH ₃ MgBr/Ether ^[b]	keine Reaktion 72/28	keine Reaktion 69/31
<i>n</i> -BuLi/Ether ^[c]	86/14	89/11
<i>n</i> -BuLi/Pentan ^[d]	81/19	81/19

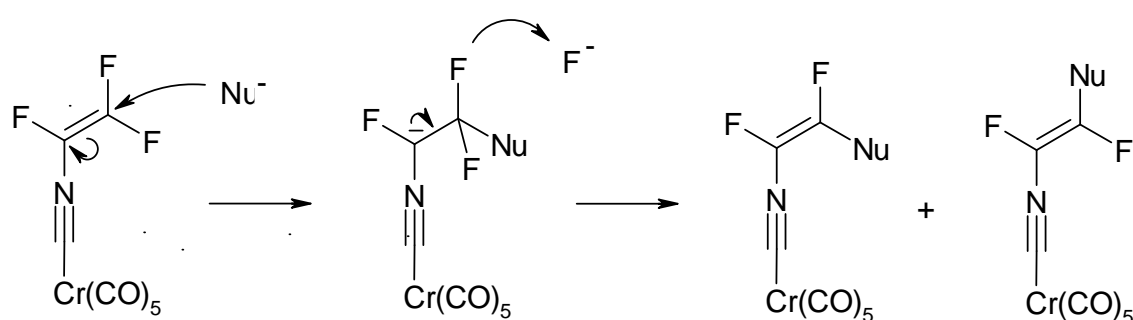
Tabelle 23: Isomerenverhältnisse in Prozent bei der Umsetzung metallierter Acetylderivate mit dem Trifluorvinylisocyanidchromkomplex **2** in Abhängigkeit unterschiedlicher Metallierungsreagenzien und Lösungsmittel.

Reaktionsbedingungen: jeweils 0.5 mmol, ^[a] 20 ml THF, RT, 3 h Reaktionszeit vor Zugabe von **2**, ^[b] 20 ml Diethylether, RT, 3 h Reaktionszeit vor Zugabe von **2**, ausschließliches Reaktionsprodukt ist das Methylderivat des Komplexes **2** durch direkte Reaktion mit nicht umgesetztem Methylmagnesiumbromid, ^[c] 20 ml Diethylether, -78 °C, 1 h Reaktionszeit vor Zugabe von **2**, danach bei Raumtemperatur, ^[d] 2 ml Diethylether, -78 °C, 1 h Reaktionszeit vor Zugabe von 40 ml Pentan und **2**, danach bei Raumtemperatur. Die Isomerenverhältnisse wurden durch Integration der Signale im ¹⁹F-NMR-Spektrum bestimmt.

Die Reaktionen des Trifluorvinylisocyanidchromkomplexes **2** mit den Magnesiumacetylen zeigen keine einheitliche Tendenz bei der Produktbildung. Während beim Phenylethynderivat das (*E*)-Isomer geringfügig überwiegt, findet sich beim Trimethylsilylethynderivat **5** das umgekehrte Isomerenverhältnis mit geringem Überschuss an (*Z*)-Isomer **5a**. Die Versuche in Diethylether, die zur Bildung des Methylderivates der Ausgangsverbindung **2** führten, lieferten das Produkt mit einem Verhältnis von (*Z*) : (*E*) = 7 : 3.

Eine eindeutige Umkehrung der Selektivitäten in Abhängigkeit vom Metallierungsreakanz findet sich bei den Bis(3,5-trifluormethyl)phenylacetylen-Derivaten **40a** und **40b** (S. Kap. 3.2.4.8).

Für die Substitution von Fluor in ungesättigten Systemen kann ein Additions-Eliminierungs-Mechanismus angenommen werden (Schema 68).^[208] In den überwiegenden Fällen ist dabei der Additionsschritt geschwindigkeitsbestimmend.^[209] Der Einfluss des Kohlenstoff-Halogen-Dipols auf das sich nähernde Nucleophil während der Reaktion wird oft unterschätzt. Die Polarität der Bindung ist einer der wichtigsten Faktoren für den Betrag der Aktivierungsenergie. Es gibt einige Beispiele, bei denen ein Fluoratom leichter ersetzt wird als andere Halogenatome in entsprechenden Verbindungen. Stellvertretend sei hier die nucleophile Substitution von *p*-Nitrohalogenstyrolen mit Natriummethanolat bei 25 °C genannt. Die Geschwindigkeitskonstante für den Additionsschritt ist für die Fluorverbindung in etwa um den Faktor 300 größer als für die entsprechenden Chlor- und Bromderivate.^[210]



Schema 68: Additions-Eliminierungs-Mechanismus für die nucleophile Substitution an Trifluorvinylverbindungen.

Trägt ein vinyllisches Kohlenstoffatom ein Fluor- und ein Chloratom, wird bei einer nucleophilen Substitution aufgrund der besseren Qualität als Abgangsgruppe selektiv das Chloratom ersetzt.^[211]

Die Substitution vinyllischer Chloratome erfolgt überwiegend stereoselektiv, während es beim Ersatz von Fluoratomen in Vinylen meist zur Bildung von Isomerengemischen kommt. Es wird diskutiert, dass die größere Stabilität der fluorierten carbanionischen Zwischenstufen im Vergleich zu z. B. den entsprechend chlorierten Derivaten verantwortlich ist. Diese ermöglicht aufgrund der längeren Lebensdauer des Carbanions vor dem Eliminierungsschritt die Bildung von Isomeren durch Rotation um die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung.^[212] Zum einen wirken Fluoratome durch ihren induktiven Effekt stabilisierend auf das Carbanion, zum anderen stoßen sich die freien Elektronenpaare des Fluoratoms und das nichtbindende Elektronenpaar des negativ geladenen Kohlenstoffatoms gegenseitig ab, was eher destabilisierend wirkt. Es besteht ein enger Zusammenhang zwischen den repulsiven Wechselwirkungen in fluorierten Carbanionen und der daraus folgenden Stereochemie des Produkts.^[209]

Die Ergebnisse der Versuchsreihe in Tabelle 23 zeigen bezüglich des Isomerenverhältnisses in Abhängigkeit von der Polarität des verwendeten Lösungsmittels keinen einheitlichen Trend. Die Polarität der verwendeten Lösungsmittel nimmt in der Reihenfolge Tetrahydrofuran > Diethylether > *n*-Pentan ab. Die Umsetzungen mit den Lithiumacetylen weisen im polarerer Diethylether verglichen mit Pentan eine geringfügig bessere *cis*-Selektivität auf. Die Verwendung von Tetrahydrofuran müsste demzufolge die Selektivität noch erhöhen. Aufgrund der guten Löslichkeit von Fluoridionen und den damit einhergehenden Ausbeuteverlusten ist dieses als Lösungsmittel für Umsetzungen mit Lithiumorganylen nicht geeignet. Die Ausbildung der Vorzugskonformation des Carbanions hängt im Wesentlichen von der Lebensdauer der anionischen Zwischenstufe ab. Je mehr Moleküle aus der Vorzugskonformation heraus eliminieren, desto größer ist der Anteil an energetisch günstigerem (*Z*)-Isomer. Polare Lösungsmittel wirken auf die carbanionische Zwischenstufe stabilisierend.

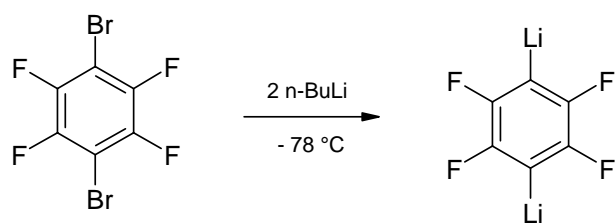
Der nucleophile Charakter der GRIGNARD-Acetylide ist viel weniger ausgeprägt als der der entsprechenden Lithiumorganylen. Mit steigender Polarität der verwendeten Lösungsmittel wächst auch die Nucleophilie und damit die Reaktionsgeschwindigkeit. Die durchgeführten Umsetzungen mit Tetrahydrofuran als Solvens zeigen keine ein-

deutigen Selektivitäten. Vielmehr kann man eine nahezu statistische Produktverteilung annehmen. Daraus lässt sich folgern, dass hier die Eliminierung des Fluoridions in Tetrahydrofuran aus allen Konformationen des Carbanions gleichermaßen erfolgt.

3.2.6 Aromaten mit mehreren Funktionalitäten – Auf dem Weg zur Vernetzung

3.2.6.1 Dibromtetrafluorbenzol als überbrückender Baustein

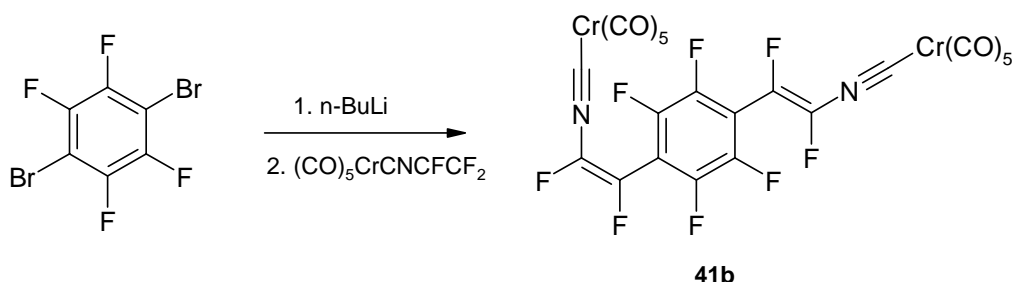
Dimetallierung von 1,4-Dibromtetrafluorbenzol mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium in Diethylether liefert das 1,4-Dilithiumtetrafluorbenzol innerhalb weniger Minuten (Schema 69).



Schema 69: Lithierung von 1,4-Dibromtetrafluorbenzol.

Anschließende Umsetzung mit zwei Äquivalenten des Trifluorvinylisocyanidchromkomplexes **2** führt zur Bildung des gewünschten Kupplungsprodukts **41** (Schema 70). Der zweikernige Komplex fällt als Isomerengemisch aller drei möglichen Isomere im Verhältnis **41a** (*ZZ*) : **41b** (*EZ*) : **41c** (*EE*) = 5 : 9 : 2 an. Der Überschuss an (*EZ*)-Isomer **41b** hat statistische Gründe. Bei gleicher Bildungswahrscheinlichkeit der (*Z*)- und (*E*)-konfigurierten difluorsubstituierten Doppelbindung wäre die Menge an entstehendem (*EZ*)-Isomer **41b** im Vergleich zu der Menge der beiden anderen Isomeren **41a** und **41c** doppelt so groß. Für die vorliegende Reaktion folgt daraus eine *cis-trans*-Selektivität bei der Generierung der Doppelbindung von etwa (*Z*) : (*E*) = 10 : 3. Die Ausbeute beträgt 57 % bezogen auf die Menge an eingesetztem 1,4-Dibromtetrafluorbenzol. Die Komplexe **41** sind intensiv gelb gefärbt und liegen nach dem Trocknen als feinkristalliner Feststoff vor. Präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel mit Petrolether als Eluent ermöglicht keine Trennung oder Anreicherung

einzelner Isomere. Auch für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden nicht erhalten.



Schema 70: Darstellung der zweikernigen Komplexe **41a**, **41b** und **41c**.

Aufgrund der Symmetrie des (*ZZ*)-Isomers **41a** und (*EE*)-Isomers **41c** werden für diese jeweils im ^{19}F -NMR-Spektrum nur drei Signale erwartet, während das unsymmetrisch substituierte (*EZ*)-Isomer **41b** sechs chemisch inäquivalente Fluoratome besitzt. Die *cis*-ständigen Fluoratome besitzen wie üblich eine Kopplungskonstante nahe Null, so dass sie eindeutig bestimmt werden können. Das (*ZZ*)-Isomers **41a** zeigt demnach drei Singulets. Die Kopplungskonstante der Fluoratome an der (*E*)-konfigurierten C,C-Doppelbindung beträgt für alle Verbindungen $^3J_{\text{FF}} = 128$ Hz. Daneben wurden noch einige Fernkopplungen zu den Fluoratomen des Aromaten mit Kopplungskonstanten zwischen $J_{\text{FF}} = 9$ bis 16 Hz beobachtet. Das ^{19}F -NMR-Spektrum des (*EZ*)-Isomers **41b** ist im Bereich der aromatischen Fluoratome aufgrund vielfältiger Kopplungen sehr komplex und erscheint als Multiplett.

	41a (ZZ)	41b (EZ)	41c (EE)
δ ((<i>Z</i>)-CF=CF-C)	- 107.9	- 108.5	-
δ ((<i>Z</i>)-CF=CF-C)	- 134.7	- 134.1	-
δ (Ar-F)	- 133.7	- 134.0	- 134.2
δ ((<i>E</i>)-CF=CF-C)	-	- 123.6	- 123.8
δ ((<i>E</i>)-CF=CF-C)	-	- 145.7	- 145.4

Tabelle 24: ^{19}F -Chemische Verschiebungen der Komplexe **41**.

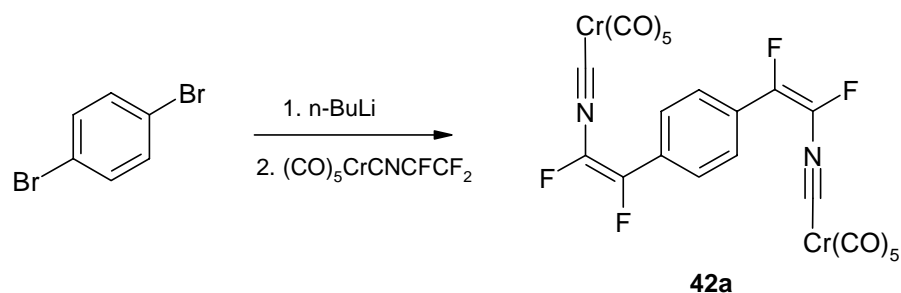
In Tabelle 24 sind die ^{19}F -chemischen Verschiebungen der einzelnen Isomere **41a**, **41b** und **41c** zusammengestellt. Es lassen sich geringe Unterschiede in den δ_{F} -Werten der Fluoratome mit gleicher Konfiguration beobachten. Die Molekülhälften „spüren“ trotz der räumlichen Entfernung die elektronischen Unterschiede, die durch die Konfiguration der Fluoratome an der Doppelbindung der jeweils anderen Hälfte hervorgerufen wird. Eine (*E*)-konfigurierte Molekülhälfte hat für die gegenüberliegende (*Z*)-konfigurierte Hälfte eine Verkleinerung des Verschiebungsbereichs der beiden *cis*-ständigen Fluoratome zur Folge. Den gleichen Effekt, wenn auch nicht so ausgeprägt, findet man für die Fluoratome des (*EE*)-Isomers **41c**.

Die δ_{C} -Werte der jeweiligen Isomere **41a**, **41b** und **41c** unterscheiden sich auch im ^{13}C -NMR-Spektrum, sogar bis hin zu den Carbonylkohlenstoffatomen der Pentacarbonylchromfragmente und können aufgrund des vorliegenden Isomerenverhältnisses zugeordnet werden.

Das Massenspektrum zeigt das bekannte Fragmentierungsmuster, das durch sukzessives Abspalten der Carbonylliganden zustande kommt. Neben dem Molekülion bei $m/z = 708$ wurden außerdem Signale kleinerer Fragmente beobachtet.

3.2.6.2 Die „nicht-fluorierte“ Variante

Um einen konkreten Vergleich zu führen, wurde mit der Verbindung **42** ein zweikerniger Komplex mit nicht fluoriertem Aromaten als überbrückendes Element synthetisiert. Die Vorgehensweise ist analog.



ZZ : EZ : EE = 51 : 15 : 1

Schema 71: Darstellung der zweikernigen Komplexe **42a**, **42b** und **42c**.

1,4-Dibrombenzol wird in etherischer Lösung mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium zur Dilithioverbindung metalliert, die ein geeignetes Nucleophil für die Reaktion mit dem Trifluorvinylisocyanidchromkomplex **2** darstellt.

Nach Aufarbeitung erhält man in 63 %iger Ausbeute den Komplex **42** als Isomerenmisch der drei möglichen Konfigurationsisomeren **42a**, **42b** und **42c**. Das aus dem ^{19}F -NMR-Spektrum berechnete Verhältnis beträgt **42a** (*ZZ*) : **42b** (*EZ*) : **42c** (*EE*) = 51 : 15 : 1 mit einem *cis-trans*-Verhältnis von (*Z*) : (*E*) = 11 : 1. Die hier vorliegende höhere *cis*-Selektivität führt zu einem veränderten Isomerenverhältnis im Vergleich zum Komplex **41**. Hauptisomer ist die (*ZZ*)-konfigurierte Verbindung **42a**, die zu 76 % das Produkt **42** ausmacht. Die übrigen spektroskopischen Daten entsprechen den Erwartungen.

	42a (<i>ZZ</i>)	42b (<i>EZ</i>)	42c (<i>EE</i>)
δ ((<i>Z</i>)-CF=CF-C)	- 119.7	- 119.8	-
δ ((<i>Z</i>)-CF=CF-C)	- 139.1	- 139.1	-
δ ((<i>E</i>)-CF=CF-C)	-	- 134.8	- 112.6
δ ((<i>E</i>)-CF=CF-C)	-	- 150.7	- 157.6

Tabelle 25: ^{19}F -Chemische Verschiebungen der Komplexe **42**.

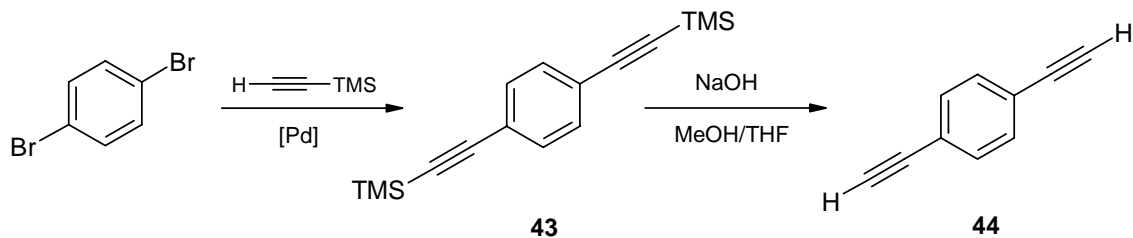
3.2.6.3 1,4-Bis(ethinyl)benzol als überbrückender Baustein

1,4- Bis(trimethylsilylethynyl)benzol **43** ist kommerziell erhältlich (ABCR), wurde aber in einer Stufe aus dem wesentlich preiswerteren 1,4-Dibrombenzol hergestellt. Durch palladiumkatalysierte Reaktion können die Bromatome durch TMS-geschützte Acetylene ersetzt und anschließend in einem Methanol/Tetrahydrofuran-Gemisch mit Natronlauge zum 1,4-Bis(ethinyl)benzol^[213] **44** entschützt werden (Schema 72).

Die zweifach TMS-geschützte Substanz **43** stellt hierbei die Lagerform dar. Sie kann durch Umkristallisieren in Petrolether gereinigt werden. Die Ausbeuten betragen mehr als 80 %. Bei der anschließenden Entschützung sind Sicherheitsvorkehrungen

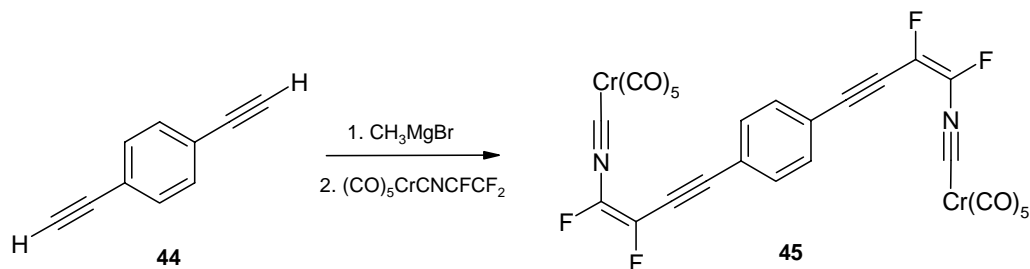
zu treffen. Vor allem bei thermischer Belastung wurden schon explosionsartige Zersetzungen in Substanz^[214] beim 1,4-Bis(ethinyl)benzol **44** beobachtet.

Die Entschützung verläuft quantitativ und kann dünnschichtchromatographisch verfolgt werden. Das freie Acetylen **44** wird nach der Extraktion in der Kälte eingeeengt und sofort weiterverwendet. Das farblose Öl zeigt bei längerem Stehen eine zunehmende Dunkelfärbung.



Schema 72: Darstellung von 1,4-Bis(ethinyl)benzol **44** ausgehend von *para*-Dibrombenzol.

Durch Umsetzung von 1,4-Bis(ethinyl)benzol **44** mit zwei Äquivalenten Methylmagnesiumbromid in Tetrahydrofuran entsteht das Bis(acetylid), das zwei Trifluorvinylisocyanidchromkomplexe **2** nucleophil angreifen kann und so zum zweikernigen Komplex **45** führt (Schema 73).



Schema 73: Darstellung der zweikernigen Komplexe **45a**, **45b** und **45c**.

Nach Aufarbeitung durch Filtration über Kieselgel wird das eingeeengte Rohprodukt durch präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel mit Pentan als Laufmittel isoliert. In einer Ausbeute von 43 % wird ein Isomerengemisch erhalten. Die Auswertung des ¹⁹F-NMR-Spektrums lässt aber keine eindeutige Bestimmung des Isomerenverhältnisses zu, da aufgrund des großen räumlichen Abstands der beiden Difluorethenylgruppen deren Einfluss aufeinander innerhalb des Moleküls zu gering

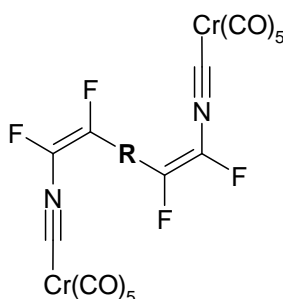
ist. Das *cis-trans*-Verhältnis aller Isomere summiert sich zu einem Verhältnis von (*Z*) : (*E*) = 9 : 11.

Die ^{19}F -chemischen Verschiebungen der Konfigurationsisomere **45a**, **45b** und **45c** sind in Tabelle 26 zusammengefasst. Die Kopplungskonstante für die *trans*-Kopplung beträgt jeweils $^3J_{\text{FF}} = 126.0$ Hz.

	45a (ZZ)	45b (EZ)	45c (EE)
δ ((<i>Z</i>)- $\text{CF}=\text{CF}$ -C)	- 109.6	- 109.5	-
δ ((<i>Z</i>)- $\text{CF}=\text{CF}$ -C)	- 134.4	- 134.4	-
δ ((<i>E</i>)- $\text{CF}=\text{CF}$ -C)	-	- 127.4	- 126.5
δ ((<i>E</i>)- $\text{CF}=\text{CF}$ -C)	-	- 144.2	- 144.9

Tabelle 26: ^{19}F -Chemische Verschiebungen der Komplexe **45**.

3.2.6.4 Vergleich



	R	δ ((<i>Z</i>)- $\text{CF}=\text{CF}$ -)	δ ((<i>Z</i>)- $\text{CF}=\text{CF}$ -)	δ ((<i>E</i>)- $\text{CF}=\text{CF}$ -)	δ ((<i>E</i>)- $\text{CF}=\text{CF}$ -)
41		- 107.9	- 134.7	- 123.8	- 145.4 $^3J_{\text{FF}} = 128$ Hz
42		- 119.7	- 139.1	- 112.6	- 157.6 $^3J_{\text{FF}} = 126$ Hz
45		- 109.6	- 134.4	- 126.5	- 144.9 $^3J_{\text{FF}} = 126$ Hz

Tabelle 27: Vergleich der ^{19}F -chemischen Verschiebungen.

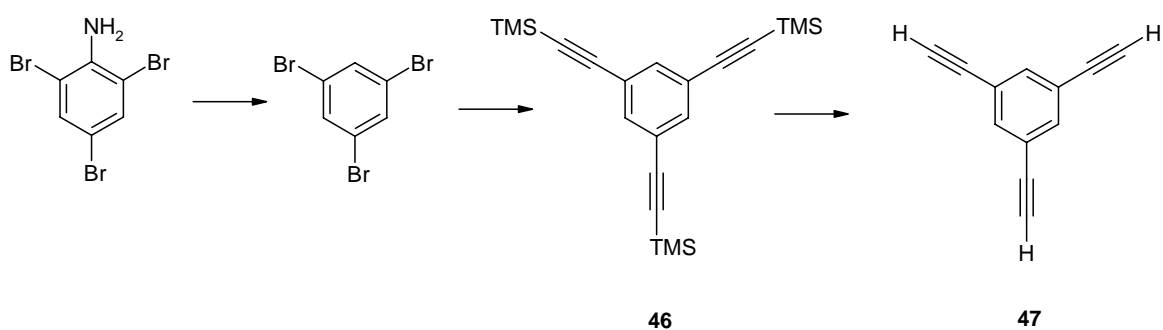
Tabelle 27 zeigt, dass die Fluorierung des überbrückenden Aromaten einen ganz ähnlichen Effekt auf die δ_F -Werte hat wie die Einführung zweier C_2 -Einheiten als Verlängerung verglichen mit dem unsubstituierten Phenylring. In beiden Fällen wandern die Fluoratome im ^{19}F -NMR-Spektrum zu tieferem Feld.

3.2.6.5 Tris(ethinyl)benzol – Auf dem Weg zu dendrimerartigen Strukturen

Auf dem Weg von der Linearität zu räumlich mehr komplexeren kohlenstoffreichen Isocyanidkomplexen bietet sich die Darstellung einer „zweidimensionalen“ Variante der Bis(ethinyl)benzol-verbrückten Komplexe **45** an. Statt einer 1,4-Substitution dient eine 1,3,5-substituierte Kernverbindung als strukturgebendes Element.

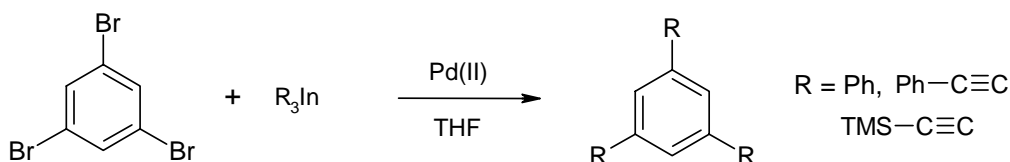
Mögliche Synthesen für 1,3,5-Tris(trimethylsilylethinyl)benzol **46** und 1,3,5-Tris(ethinyl)benzol **47** sind literaturbekannt.^[215] Verbindungen dieser Art werden oft als Ausgangssubstanz für die Darstellung von Dendrimeren verwendet.²¹⁶ 1,3,5-Tris(ethinyl)benzol **47** stellt dabei meist als Kernstück die nullte Generation dar. Die Ethinylgruppen sind bestens für eine weitere Funktionalisierung geeignet und dienen bei räumlich anspruchsvollen Molekülen als Abstandshalter, damit der nächsten Generation genügend Raum zur Verfügung steht. Abgesehen von den rein organischen Varianten sind vom Bis(ethinyl)- **44** und Tris(ethinyl)benzol **47** auch dendrimerartige Rhodiumkomplexe durch Koordination an die Dreifachbindungen^[217] beschrieben worden. Des Weiteren besitzen 1,3,5-Triphenylbenzol und acetylenische Derivate interessante physikalische Eigenschaften und finden Verwendung als Flüssigkristalle^[218] bzw. nichtlineare optische Materialien.^[219]

Die Synthese erfolgt ausgehend vom leicht zugänglichen 2,4,6-Tribromanilin, das nach Überführung in ein Diazoniumsalz und anschließender Umsetzung mit Kupfer(I)oxid in Ethanol^[220] quantitativ 1,3,5-Tribrombenzol liefert. Die anschließende palladiumkatalysierte Kreuz-Kupplung mit drei Äquivalenten Trimethylsilylacetylen erfolgt wie in vorangegangenen Synthesen in Anlehnung an Synthesevorschriften von LAU und Mitarbeitern^[221] und liefert problemlos 1,3,5-Tris(trimethylsilylethinyl)benzol **46** in guten Ausbeuten (Schema 74).



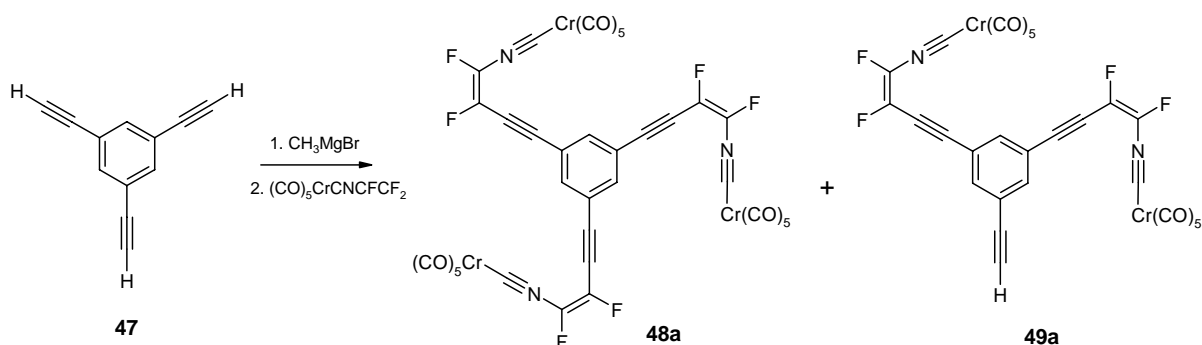
Schema 74: Darstellung von 1,3,5-Tris(ethynyl)benzol **47** ausgehend von 2,4,6-Tribromanilin.

Eine neuere Darstellungsmöglichkeit stellt die Kreuz-Kupplung über Indiumorganyle dar.^[222]



Schema 75: Alternative Synthesemethode zur Darstellung von Tris(trimethylsilylethynyl)-benzol **46** mit $Pd(dppf)Cl_2$ als Katalysator.

Die farblose kristalline Substanz **46** ist ausreichend stabil und lässt sich auch bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss längere Zeit lagern. Die Entschützung unter basischen Bedingungen liefert quantitativ 1,3,5-Tris(ethynyl)benzol **47**, dass in Substanz gerade bei thermischer Belastung wie 1,4-Bis(ethynyl)-benzol **44** zu spontanen Zersetzungen neigt.



Schema 76: Darstellung der dreikernigen Komplexe **48** und deren Nebenprodukte **49**.

Nachfolgende Umsetzung mit drei Äquivalenten Methylmagnesiumbromid-Lösung und Zugabe von entsprechend drei Äquivalenten des Trifluorvinylisocyanidchromkomplexes **2** sollte erwartungsgemäß zu einem dreikernigen Triisocyanidchromkomplex **48** führen (Schema 76).

Grundsätzlich sind aufgrund der *cis-trans*-Isomerie vier Isomere denkbar, **48a** (*ZZZ*), **48b** (*ZZE*), **48c** (*ZEE*) und **48d** (*EEE*). Von entsprechender Komplexität ist das zu erwartende ^{19}F -NMR-Spektrum des Isomerengemisches. Tabelle 28 zeigt die zu erwartenden Signale im ^{19}F -NMR-Spektrum bei Bildung aller vier möglichen Isomere.

	(<i>ZZZ</i>)- 48a	(<i>EZZ</i>)- 48b	(<i>EEZ</i>)- 48c	(<i>EEE</i>)- 48d
^{19}F -NMR	2 s	2 s + 2 d	2 s + 2 d	2 d
Verhältnis	-	2 : 1	1 : 2	-

Tabelle 28: Zu erwartende Signalaufspaltungen im ^{19}F -NMR-Spektrum für ein Gemisch aller vier möglichen Konfigurationsisomere von **48**.

Nach mehrfacher präparativer Dünnschichtchromatographie an Kieselgel mit Pentan als Laufmittel wurde ein Substanzgemisch erhalten, das aufgrund seiner ähnlichen R_f -Werte chromatographisch nicht weiter getrennt werden konnte. Das dazugehörige ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt vier Bereiche mit jeweils vier Signalen, die sich aber anhand ihrer Integralverhältnisse nicht eindeutig zu einzelnen Verbindungen zuordnen lassen. Nur die Zuordnung der Signalaare der beiden Fluoratome jeweils einer Doppelbindung ist möglich. Die Anzahl der Signale lässt auf etwa vier verschiedene Verbindungen bzw. Konfigurationsisomere schließen, die ihrem Muster nach aber nicht denen in Tabelle 28 entsprechen (Tabelle 29). Das Massenspektrum zeigte neben dem Triisocyanidkomplex **48** auch den Molpeak eines zweikernigen Diisocyanidkomplexes **49**, der durch unvollständige Umsetzung während der Reaktion entstanden ist. Auch die Wiederholung des Versuchs mit Überschüssen an Methylmagnesiumbromid (> 3.5 eq) und Trifluorvinylisocyanidchromkomplex **2** (> 4.5 eq) und längeren Reaktionszeiten führte nicht zur ausschließlichen Bildung des dreikernigen Komplexes **48**. Vermutlich wird der Eintritt des dritten Substituenten durch die beiden anderen aufgrund des räumlichen Anspruchs erschwert. Die Summe aller Signale zeigt eine Bevorzugung der (*E*)-Konfiguration im Verhältnis von etwa

(*E*) : (*Z*) = 2 : 1, wie es für die Verwendung von Methylmagnesiumbromid als Metallisierungsreagenz schon öfter beobachtet wurde.

	δ ((<i>Z</i>)-CF=CF)		δ ((<i>E</i>)-CF=CF)
A	- 109.25, - 135.55	D	- 126.23, - 146.16
B	- 108.12, - 136.41	E	- 126.28, - 146.22
C	- 108.09, - 136.28	F	- 127.19, - 145.31

Tabelle 29: Gefundene Signalpaare im ^{19}F -NMR-Spektrum eines Isomerengemisches von **48** und **49**.

Auch die Auswertung des ^{13}C -NMR-Spektrums führt zu keiner weiteren Klärung. Die Signale weisen auf fünf unterschiedliche Pentacarbonylchromgruppen hin. Allein die vier Konfigurationsisomere von **48** müssten schon sechs unterschiedliche Pentacarbonylchromgruppen besitzen, hinzu kommt das Nebenprodukt **49** mit seinen drei möglichen Isomeren und vier unterschiedlichen Pentacarbonylchromgruppen. Folglich kann man zumindest sagen, dass nicht alle möglichen Konfigurationsisomere gebildet wurden. Weiterhin stellt sich die Frage, über welche Entfernungen Informationen im Molekül ausgetauscht werden, „weiß“ z. B. ein Pentacarbonylchromrest, ob die beiden anderen Substituenten (*ZZ*)- oder (*EZ*)-konfiguriert sind.