

5. Experimenteller Teil

5.1. Allgemeines

5.1.1. Geräte für Routinemessungen

Kernresonanzspektren wurden auf einem JEOL Lambda 400 – bzw. auf einem JEOL FX 90 Q - Spektrometer aufgenommen. Tabelle 13 zeigt die Resonanzfrequenzen und Referenzverbindungen.

Tab. 13: NMR-Frequenzen und Referenzverbindungen

Lambda 400		
Kern	Frequenz	Referenz
¹ H	399.65 MHz	Si(CH ₃) ₄ (TMS)
¹³ C	100.40 MHz	TMS
¹⁹ F	376.00 MHz	CFCl ₃
³¹ P	161.70 MHz	70% H ₃ PO ₄
¹¹⁹ Sn	148.95 MHz	Sn(CH ₃) ₄
FX 90 Q		
Kern	Frequenz	Referenz
¹ H	89.55 MHz	TMS
¹⁹ F	84.25 MHz	CFCl ₃
³¹ P	36.23 MHz	70% H ₃ PO ₄

Infrarotspektren wurden mit einem 5 SXC Nicolet FT-IR- (KBr-Presslinge) bzw. einem Shimadzu FTIR 8400-Gerät (Gase, Lösungen) erstellt, Raman-Spektren mit einem Bruker RSF 100 - Spektrometer bei einer Einstrahlwellenlänge von 1064 nm (Nd-YAG-Laser). Die Massenspektren wurden in der Abt. Organische Chemie mit MAT 711 - und MAT 112S - Geräten der Firma Varian aufgenommen, das Massenspektrum in Abschnitt 5.7.4. mit einem Balzers Quadstar 421. Schmelzpunkte wurden mit einem Gerät von Gallenkamp bestimmt und sind bezüglich des Druckes unkorrigiert. Die Elementaranalysen wurden in der Abt. Anorganische und Analytische Chemie mit einem VarioEL-Gerät durchgeführt.

5.1.2. Magnetische Messungen

Die magnetischen Messungen wurden von Prof. Dr. F. Meyer und S. Demeshko an der Universität Göttingen mit einem MPMS-5S-SQUID-Magnetometer der Firma Quantum-Design durchgeführt. Die Proben wurden in Pulverform in Gelatinekapseln eingewogen und dann vermessen.

5.1.3. Kristallographische Untersuchungen

Einkristalle wurden wie unten beschrieben gezüchtet und im Stickstoffstrom mit Silikonfett auf einem Glasfaden befestigt. Die Kristalle wurden bei $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Kaltgasstrom (Stickstoff) vermessen. Die Daten für Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden auf einem CCD-Diffraktometer, Modell SMART 1000 der Firma Bruker gewonnen. Zur Datensammlung kam das Programm SMART, zur Datenreduktion das Programm SAINT, beide von Bruker-AXS, zum Einsatz. Absorptionskorrekturen wurden mit dem Programm SADABS vorgenommen. Die Strukturlösungen und –verfeinerungen sowie die Erstellung der Tabellen im Anhang wurden mit dem SHELX-Programmpaket durchgeführt. [93] Die Grafische Darstellung der Strukturen erfolgte mit dem Programm Diamond 3. [94] Die Strukturdaten sind im .CIF – Format bei Prof. Dr. D. Lentz, für die bereits veröffentlichten Verbindungen außerdem beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt (siehe Abschnitt 6.1.8.).

5.1.4. Chemikalien

Lösungsmittel und nicht anders bezeichnete Chemikalien wurden über die Materialverwaltung der Abt. Anorganische und Analytische Chemie bezogen. Tabelle 14 gibt einen Überblick über die im Handel bezogenen Chemikalien. Die genannten Verbindungen wurden wie erhalten verwendet. Lösungsmittel wurden über Natrium / Benzophenon (Ether, Toluol, Alkane), Calciumhydrid (DMF) bzw. Phosphorpentoxid (Chlorkohlenwasserstoffe) absolutiert / getrocknet. Wo nicht anders angegeben wurden die Reaktionen unter Argon als Schutzgas durchgeführt.

Tab.14: Lieferanten für kommerziell erhältliche Chemikalien

Substanz	Lieferant(en)
<i>n</i> -Butyllithium	ACROS Organics
<i>s</i> -Butyllithium	ACROS Organics, Aldrich
1,1-Difluorethen	Fluka
Tri- <i>n</i> -butylzinnchlorid	ACROS Organics
Vinylmagnesiumchlorid	ACROS Organics
1,1,1,2-Tetrafluorethan (Solkane 134a)	Solvay Fluor und Derivate (kostenlos)
1-Chlor-1,1-difluorethan (Solkane 142b)	Solvay Fluor und Derivate (kostenlos)
Iodmonochlorid	ACROS Organics
Iridium(III)chlorid	ChemPur
Carbonylbis(triphenylphosphin)chlororhodium(I)	ACROS Organics
Tricarbonyl(cyclopentadienyl)mangan(I)	ABCR
Tricarbonyl(methylcyclopentadienyl)mangan(I)	Alfa Aesar

5.2. Ausgangssubstanzen – Metallkomplexe

5.2.1. Carbonylbis(triphenylphosphin)chloroiridium(I) (46, Vaskas Komplex)

Vaskas Komplex wurde nach der Methode von Collman und Kang [95] aus Iridium(III)chlorid in DMF hergestellt. Die Ausbeute betrug 82%.

5.2.2. Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)mangan(I) (32, Cymantren)

Ein Teil des verwendeten **32** wurde käuflich erworben, der Rest wurde von Studierenden im anorganisch-chemischen Fortgeschrittenenpraktikum am Institut für Chemie der Freien Universität Berlin hergestellt. [72] Die Verbindung wurde vor der Umsetzung im Vakuum sublimiert.

5.2.3. Tricarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)mangan(I) (33)

33 wurde von Studierenden im anorganisch-chemischen Fortgeschrittenenpraktikum am Institut für Chemie der Freien Universität Berlin hergestellt [72] und vor der Verwendung durch Sublimation gereinigt.

5.3. Ausgangssubstanzen – C₂-Bausteine

5.3.1. 1,1-Difluor-2-iodethen (13)

Zu einer Mischung aus 17.9 g 1-Chlor-1,1-difluor-2-iodethan (79.2 mmol) und 200 ml *tert*-Butanol werden unter Rühren 9.34 g Kalium-*tert*-butoxid (83.1 mmol) in 100 ml *tert*-Butanol getropft. Mit einem Wasserbad wird die Lösung während der exothermen Reaktion auf Raumtemperatur gehalten. Das Produkt wird im Hochvakuum über eine Kühlfalle (–55 °C) in eine zweite Kühlfalle (–196 °C) kondensiert. Die erste Falle hält einen Großteil des Lösungsmittels zurück. Um den Rest *tert*-Butanol zu entfernen, muss der Inhalt der zweiten Falle ein bis drei weitere Male über –55 °C umkondensiert werden. Man erhält 9.35 g **13** (49.2 mmol, 62%) nach der Reinigung.

Physikalische Daten:

¹H NMR (CDCl₃, 20 °C): δ = 4.82 (dd, ³J(H–F) = 22.8 Hz, ³J(H–F) = 2.1 Hz, =CHI);

¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 22 °C): δ = 156.53 (dd, ¹J(C–F) = 295.5 Hz, ¹J(C–F) = 285.5 Hz, =CF₂), 24.19 (dd, ²J(C–F) = 37.0 Hz, ²J(C–F) = 29.2 Hz, =CHI);

¹³C{¹⁹F} NMR (CDCl₃, 22 °C): δ = 156.49 (d, ²J(C–H) = 4.5 Hz, =CF₂), 24.14 (d, ¹J(C–H) = 296.5 Hz, =CHI);

¹⁹F NMR (CDCl₃, 22 °C): δ = –71.36 (dd, ²J(F–F) = 26.2 Hz, ³J(F–*cis*–H) = 2.1 Hz, =CF₂), –75.79 (dd, ²J(F–F) = 26.2 Hz, ³J(F–*trans*–H) = 23.6 Hz, =CF₂);

IR (Gas): ν = 3126, 3117, 2662, 2270, 1726, 1717, 1700, 1469, 1317, 1308, 1144, 1136, 953, 946, 747, 738, 731 cm^{–1}.

5.3.2. Tributylvinylzinn (20)

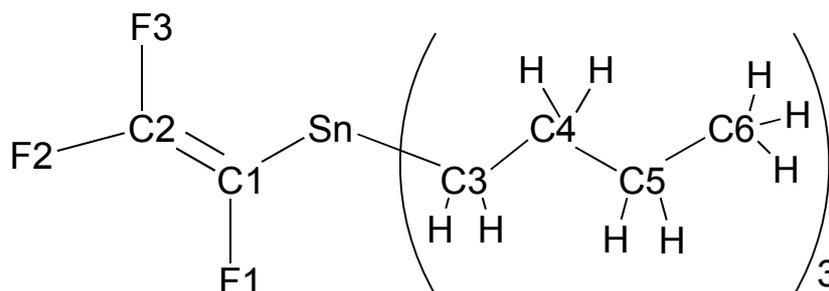
Tributylvinylzinn wurde nach der Methode von Casado und Espinet [42] aus Vinylmagnesiumchlorid und Tributylzinnchlorid in Ausbeuten von 88 bis 92 % dargestellt. Die Eigenschaften entsprechen den dort publizierten Werten.

5.3.3. Tributyl(1,2,2-trifluorvinyl)zinn (**22**)[‡]

An einer Glasvakuumapparatur werden zu 400 ml THF 120 mmol 1,1,1,2-Tetrafluorethan kondensiert. Hierzu tropft man unter ständiger Kühlung mit Ethanol/Trockeneis und Rühren 220 mmol *n*-Butyllithium (als 2.5 M Lösung in Hexan). Nach 1 h Rühren werden 100 mmol **16** in 100 ml THF zugetropft. Die Reaktionsmischung wird über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmt. (Der Überschuss von **18** ist polymerisiert und kann als brauner Feststoff über Kieselgel oder Zeolith abfiltriert werden.) Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird mit Wasser versetzt und 5-mal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Vakuumdestillation ergibt das Produkt in 60 – 92% Ausbeute (22 – 29 g) als farblose Flüssigkeit.

Das Produkt scheidet bei längerer Lagerung langsam Tributylzinnfluorid ab.

Physikalische Daten (Zuordnung der NMR-Signale nach Schema 30):



Schema 30: Zuordnung der NMR-Signale in **22**

Siedepunkt: 62 °C (0.2 Pa)

¹H NMR (CDCl₃, 20 °C): δ = 1.53 (tt, ³J(H–H) = 7 – 8 Hz, 6H, C5H₂), 1.32 (tq, ³J(H–H) = 7.3 Hz, 6Hz, C4H₂), 1.08 (t, ³J(H–H) = 8 Hz, ²J(H–Sn) = 27 Hz, 6H, C3H₂), 0.89 (t, ³J(H–H) = 7.3 Hz, 9H, C6H₃);

[‡] Die Synthese von **22** wurde von Stone et al. erstmals publiziert [96] (Grignard-Reaktion mit F₂C=CFBr) und in der Arbeitsgruppe Lentz von Moritz Kühnel unter Verwendung von F₂C=CFLi [97] optimiert. [98] Sie wird im Praktikum „Präparative Anorganische Chemie“ mit Erfolg durchgeführt. Die Vorschrift gibt den optimierten Ablauf wieder.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 22 °C): $\delta = 161.50$ (td, $^1J(\text{C}-\text{F}) = 268$ Hz, $^2J(\text{C}-\text{F}) = 35$ Hz, **C2**), 133.11 (d, $^1J(\text{C}-\text{F}) = 205$ Hz, **C1**), 28.59 (s, $^3J(\text{C}-\text{Sn}) = 11$ Hz, **C5**), 27.00 (s, $^2J(\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 31$ Hz, $^2J(\text{C}-^{117}\text{Sn}) = 29$ Hz, **C4**), 13.45 (s, **C6**), 9.80 (s, $^2J(\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 182$ Hz, $^2J(\text{C}-^{117}\text{Sn}) = 175$ Hz, **C3**);

$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ NMR (CDCl_3 , 22 °C): $\delta = 161.46$ (s, **C2**), 133.13 (s, **C1**), 28.62 (t, $^1J(\text{C}-\text{H}) = 120$ Hz; **C5**), 27.03 (t, $^1J(\text{C}-\text{H}) = 133$ Hz, **C4**), 13.47 (q, $^1J(\text{C}-\text{H}) = 126$ Hz, **C6**), 9.81 (t, $^1J(\text{C}-\text{H}) = 127$ Hz, **C3**);

^{19}F NMR (CDCl_3 , 22 °C): $\delta = -88.49$ (dd, $^2J(\text{F}-\text{F}) = 72$ Hz, $^3J(\text{F}-\text{cis}-\text{F}) = 34$ Hz, 1F, **F2**), -123.11 (dd, $^3J(\text{F}-\text{trans}-\text{F}) = 115$ Hz, $^2J(\text{F}-\text{F}) = 72$ Hz, 1F, **F3**), -193.23 (dd, $^3J(\text{F}-\text{trans}-\text{F}) = 115$ Hz, $^3J(\text{F}-\text{cis}-\text{F}) = 34$ Hz, 1F, **F1**);

MS (70 eV, EI): m/z : 372 ($[\text{M}^+]$, 5%), 315 ($[\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_9]$, 100%), 291 ($[\text{M}^+-\text{C}_2\text{F}_3]$, 2%), 259 ($[\text{M}^+-2\text{C}_4\text{H}_9]$, 61%), 201 ($[\text{M}^+-3\text{C}_4\text{H}_9]$, 40%), 177 ($[\text{M}^+-\text{C}_2\text{F}_3-2\text{C}_4\text{H}_9]$, 8%), 139 ($[\text{SnC}_4\text{H}_8^+]$, 10%), 121 ($[\text{SnH}^+]$, 8%), 57 ($[\text{C}_4\text{H}_9^+]$, 33%), 41 ($[\text{C}_3\text{H}_7^+]$, 49%);

5.3.4. Tributyl(2,2-difluorvinyl)zinn (23)

Methode A (aus 1,1-Difluorethen (2)):

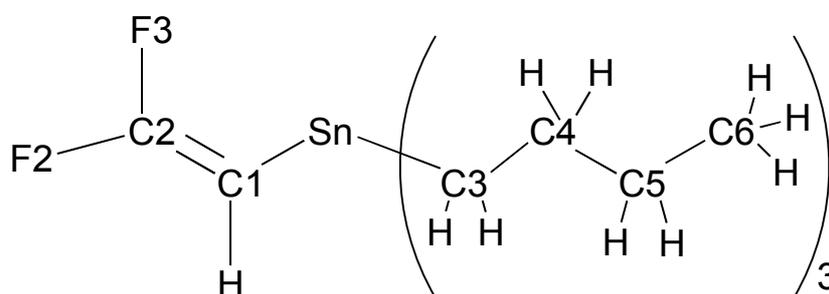
In einem 500-ml-Schlenkkolben mit Tropftrichter und Magnetrührstab werden 200 ml einer Mischung aus vier Teilen THF und einem Teil Diethylether vorgelegt. Das Lösemittel wird mit flüssigem Stickstoff eingefroren und der Kolben wird evakuiert. Dann werden 3.05 g **2** (47.6 mmol) über die Vakuumapparatur aufkondensiert. Die Lösung wird auf -110 °C erwärmt und der Unterdruck mit Argon ausgeglichen. Im Argon-Gegenstrom wird der Kolben mit einem Septum versehen und über eine Spritze werden innerhalb von 45 min 36 ml einer 1.3-molaren Lösung (46.8 mmol) von *sec*-Butyllithium in Hexan/ Cyclohexan (92:8) zugegeben. Nach einer Stunde Rühren bei -100 °C werden 13.13 g (40.4 mmol) Tri-*n*-butylzinnchlorid im Argon-Gegenstrom in den Tropftrichter gefüllt und innerhalb von 45 min zu der Lösung von Difluorvinylolithium (**19**) getropft. Nach Ende der Reaktion wird die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt, während weiterhin langsam Argon über die Lösung strömt, um Spuren von Fluoracetylen zu entfernen (Dieses bildet sich bei Temperaturen über -90 °C aus **19**. [99]). Die Lösung wird über Nacht dunkelbraun.

Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand wird in Diethylether aufgenommen. Die Lösung wird mit ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und danach über eine kurze Kieselgel-Säule filtriert. Der Diethylether wird im Membranpumpenvakuum entfernt, dann wird das Produkt im Ölpumpenvakuum über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne destilliert. Man erhält 11.41 g **23** (32.9 mmol, 78 %) als farbloses Öl. Die NMR-Spektren des Destillats zeigen nur Signale von **23**.

Methode B (aus 1-Chlor-1,1-difluorethan):

6.08 g 1-Chlor-1,1-difluorethan (60.5 mmol) werden in einer Apparatur wie in Methode A auf eine Mischung von 200 ml THF und 50 ml Diethylether kondensiert. Nach Erwärmen auf $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ werden 77 ml einer 1.4 M Lösung von *sec*-Butyllithium in Hexan/ Cyclohexan 92:8 (108 mmol) binnen einer Stunde zugetropft. Nach 20 min Rühren bei $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ werden innerhalb von 25 min 16.20 g Tri-*n*-butylzinnchlorid (49.8 mmol) zugegeben. Die bräunliche Lösung wird über Nacht weiter gerührt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Dabei fällt Lithiumchlorid aus, welches abfiltriert wird. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand wird im Ölpumpenvakuum destilliert. Man erhält 13.49 g **23** (38.2 mmol, 77%) als farbloses Öl, das keine im NMR-Spektrum sichtbaren Verunreinigungen enthält. Größere Ansätze (100 mmol, 400 ml Lösemittel) ergeben Ausbeuten von 66 bis 82%. Das Produkt scheidet bei längerer Lagerung langsam Tributylzinnfluorid ab.

Physikalische Daten (Zuordnung der NMR-Signale nach Schema 31):



Schema 31: Zuordnung der NMR-Signale in **23**

Die spektroskopischen Daten sind in guter Übereinstimmung mit [100].

Siedepunkt: $48\text{ }^{\circ}\text{C}$ (0.4 Pa)

^1H NMR (CDCl_3 , 20 °C): δ = 3.87 (dd, $^3J(\text{H-F}) = 47.5$ Hz, $^3J(\text{H-F}) = 9.8$ Hz, 1H, C1H), 1.62-1.40 (m, 6H, C5H₂), 1.38-1.28 (m, 6H, C4H₂), 0.98 (t, $^3J(\text{H-H}) = 8$ Hz, 6H, C3H₂), 0.86 (t, $^3J(\text{H-H}) = 8$ Hz, 9H, C6H₃);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 21 °C): δ = 157.84 (dd, $^1J(\text{C-F}) = 277$ Hz, $^1J(\text{C-F}) = 311$ Hz, C2), 63.73 (m, C1), 29.92 (s, $^3J(\text{C-Sn}) = 11$ Hz, C5), 27.19 (s, $^2J(\text{C-}^{119}\text{Sn}) = 30$ Hz, $^2J(\text{C-}^{117}\text{Sn}) = 28$ Hz, C4), 13.62 (s, C6), 10.00 (s, $^2J(\text{C-}^{119}\text{Sn}) = 182$ Hz, $^2J(\text{C-}^{117}\text{Sn}) = 174$ Hz, C3);

^{19}F NMR (CDCl_3 , 21 °C): δ = -61.29 (dd, $^2J(\text{F-F}) = 36.7$ Hz, $^3J(\text{F-cis-H}) = 9.8$ Hz, 1F, F2), -73.43 (dd, $^3J(\text{F-trans-H}) = 47.5$ Hz, $^2J(\text{F-F}) = 36.7$ Hz, 1F, F3);

MS (70 eV, EI): m/z: 354 ($[\text{M}^+]$, 2%), 297 ($[\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9^+]$, 100%), 253 (98%), 213 (21%), 197 (13%), 177 (31%), 139 (22%), 121 (14%), 103 (7%), 57 ($[\text{C}_4\text{H}_9^+]$, 38%), 41 ($[\text{C}_3\text{H}_7^+]$, 49%), 29 ($[\text{C}_2\text{H}_5^+]$, 64%).

5.3.5. 1,2,2-Trifluorvinylzinkbromid (12)

12 wurde nach Burton [8] in situ aus 11 und aktiviertem Zinkstaub in DMF dargestellt.

5.4. Butadiene

5.4.1. Experimente zur Katalysatoroptimierung

5.4.2. Hexafluorbutadien (5)

Methode A (Negishi-Kupplung):

In den in Abbildung 4 gezeigten Reaktor werden 9.8 g aktivierter Zinkstaub (150.0 mmol) eingewogen. Auf das Zink gibt man 50 ml abs. DMF und kühlt das verschlossene Gefäß auf -196 °C. 16.1 g 11 (100.0 mmol) werden dazu kondensiert, dann wird der Kolben langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Bei der nun einsetzenden exothermen Bildung von 12 kann eine zwischenzeitliche Kühlung (Wasserbad) erforderlich werden. Nach 30 min Rühren bei 60 °C wird die Lösung durch die eingebaute Fritte in den zweiten Kolben filtriert, in dem sich bereits 1.73 g

$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (1.5 mmol, 1.5 Mol-%) befinden. Der zweite Kolben wird durch Schließen des Hahns von der Fritte getrennt und auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. 14.8 g **11** (91.9 mmol) werden einkondensiert und der Kolben wird wieder verschlossen und langsam erwärmt. Nach 16 h bei $75\text{ }^\circ\text{C}$ wird das Produkt durch fraktionierende Kondensation isoliert (Kühlfallen bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$, $-130\text{ }^\circ\text{C}$ (Produkt), $-196\text{ }^\circ\text{C}$). Man erhält 4.50 – 12.07 g (28 – 75%) **5**. Das Produkt ist häufig mit nicht umgesetztem **11** verunreinigt, das wie in Methode B beschrieben entfernt werden kann.

Methode B (Stille-Kupplung):

In einen 50-ml-Kolben mit PTFE-Hahn werden 4.05 g **11** (25 mmol) zu einer Mischung von 11.13 g **22** (30 mmol), 14 mg $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.0625 mmol, 0.25 Mol-%), 114 mg **25** (0.3125 mmol, 1.25 Mol-%) und 12 ml DMF kondensiert. Der Kolben wird verschlossen und unter Rühren 40 h auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt.

Das Produkt wird durch fraktionierende Kondensation isoliert. Dabei kondensiert das Lösemittel bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$, **5** bei $-130\text{ }^\circ\text{C}$ und als Nebenprodukt **21** bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$.

Mit **11** verunreinigte Chargen von **5** können durch Reaktion mit Zink in DMF gereinigt werden. **11** reagiert zum nicht flüchtigen **12** und wird von diesem und evtl. entstandenem **21** durch fraktionierende Kondensation abgetrennt.

Physikalische Daten:

^{19}F NMR (CDCl_3 , $20\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = -93.3$ (m, 2F, = CF_2), -107.8 (m, 2F, = CF_2), -180.2 (m, 2F, = CF -);

$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ NMR (CDCl_3 , $20\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 116.0$ (s, $\text{CF}=\text{CF}_2$), 152.3 (s, $\text{CF}=\text{CF}_2$);

IR (Gas): $\nu = 1795$ m, 1765 vs, 1330 vs, 1191 s, 1141 vs, 1136 vs, 972 vs cm^{-1}

5.4.3. 1,1-Difluorbutadien (**6**)

10.10 g **13** (53.4 mmol) werden mit 17.46 g **20** (55.1 mmol) und 0.40 g $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.34 mmol, 0.65 Mol-%) in 30 ml abs. DMF nach Entgasen 23 h bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Fraktionierende Kondensation ergibt 4.23 g **6** (47.0 mmol, 88%).

Physikalische Daten:

^1H NMR (CDCl_3 , 24 °C): $\delta = 6.24$ (dddddd, $^3J(\text{H-trans-H}) = 17.2$ Hz, $^3J(\text{H-cis-H}) = 11$ Hz, $^3J(\text{H-H}) = 11$ Hz, $^4J(\text{H-F}) = 1$ Hz, $^4J(\text{H-F}) = 1$ Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.15 (m, $^3J(\text{H-trans-H}) = 17.2$ Hz, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.02 (m, $^3J(\text{H-cis-H}) = 11$ Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.96 (m, $^3J(\text{H-H}) = 11$ Hz, $^3J(\text{H-trans-F}) = 24$ Hz, 1H, $-\text{CH}=\text{CF}_2$);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 24 °C): $\delta = 156.68$ (dd, $^1J(\text{C-F}) = 296.5$ Hz, $^1J(\text{C-F}) = 290.7$ Hz, $\text{CH}=\text{CF}_2$), 126.13 (dd, $^4J(\text{C-F}) = 5.0$ Hz, $^4J(\text{C-F}) = 1.3$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 116.40 (dd, $^3J(\text{C-F}) = 11.0$ Hz, $^3J(\text{C-F}) = 2.7$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 82.75 (dd, $^2J(\text{C-F}) = 26.7$ Hz, $^2J(\text{C-F}) = 16.8$ Hz, $\text{CH}=\text{CF}_2$);

^{19}F NMR (CDCl_3 , 24 °C): $\delta = -86.09$ (dd, $^2J(\text{F-F}) = 26$ Hz, $^3J(\text{F-trans-H}) = 24$ Hz, 1F, $=\text{CF}_2$), -88.61 (d, $^2J(\text{F-F}) = 26$ Hz, 1F, $=\text{CF}_2$);

IR (gas): $\nu = 3110$ w, 3097 w, 1734 vs, 1731 vs, 1725 vs, 1437 m, 1425 m, 1339 s, 1327 s, 1215 s, 1210 s, 1205 s, 990 m, 904 s, 895 m, 658 w cm^{-1} ;

5.4.4. 1,1,2-Trifluorbutadien (7)

7 wurde aus Arbeitsgruppenbeständen entnommen (dargestellt nach [52, 49]).

Die Darstellung durch palladiumkatalysierte Kupplung gelang nicht zufrieden stellend (siehe Abschnitt 3.2.6.).

Physikalische Daten:

^1H NMR (CDCl_3 , 22 °C): $\delta = 6.21$ (dddddd, $^3J(\text{H-F}) = 25.8$ Hz, $^3J(\text{H-trans-H}) = 17.4$ Hz, $^3J(\text{H-cis-H}) = 11.5$ Hz, $^4J(\text{H-F}) = 3.6$ Hz, $^4J(\text{H-F}) = 1.7$ Hz, 1H, $=\text{CH}-$), 5.50 (m, $^3J(\text{H-trans-H}) = 17.4$ Hz, 1H, $=\text{CH}_2$), 5.25 (m, $^3J(\text{H-cis-H}) = 11.5$ Hz, 1H, $=\text{CH}_2$);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 23 °C): $\delta = 152.58$ (ddd, $^1J(\text{C-F}) = 294$ Hz, $^1J(\text{C-F}) = 283$ Hz, $^2J(\text{C-F}) = 45$ Hz, $=\text{CF}_2$), 128.28 (m, $=\text{CF}-$), 121.02 (dd, $^2J(\text{C-F}) = 19$ Hz, $^3J(\text{C-F}) = 5.4$ Hz, $=\text{CH}-$), 114.27 (m, $=\text{CH}_2$);

$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ NMR (CDCl_3 , 23 °C): $\delta = 152.44$ (s, = CF_2), 127.96 (s, = CF-), 120.88 (dd, $^1J(\text{C-H}) = 162$ Hz, $^2J(\text{C-H}) = 3.8$ Hz, = CH-), 114.12 (td, $^1J(\text{C-H}) = 162$ Hz, $^2J(\text{C-H}) = 2.9$ Hz, = CH_2);

^{19}F NMR (CDCl_3 , 23 °C): $\delta = -103.31$ (dd, $^2J(\text{F-F}) = 64.5$ Hz, $^3J(\text{F-F}) = 28.4$ Hz, 1F, = CF_2), -119.23 (ddd, $^3J(\text{F-F}) = 107.1$ Hz, $^2J(\text{F-F}) = 64.5$ Hz, $^4J(\text{F-H}) = 1.5$ Hz, 1F, = CF_2), -183.87 (dddd, $^3J(\text{F-trans-F}) = 107.1$ Hz, $^3J(\text{F-F}) = 28.4$ Hz, $^3J(\text{F-H}) = 25.6$ Hz, $^4J(\text{F-H}) = 1.4$ Hz, 1F, = CF-);

IR (Gas): $\nu = 1761$ vs, 1334 vs, 1286 vs, 1101 vs, 979 m, 916 w cm^{-1} ;

5.4.5. 1,1,4,4-Tetrafluorbutadien 8

Methode A (Negishi-Kupplung):

8 wurde von Mona Patzschke aus 1,1-Difluor-2-iodethen und aktiviertem Zink in DMF unter Palladiumkatalyse (2.5 Mol-% $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) hergestellt. Man erhält Ausbeuten von ca. 65 %. [23]

Methode B (Stille-Kupplung):

30.0 g **23** (85.0 mmol) werden mit 25 ml DMF und 0.30 g **24** (0.5 Mol-%) gemischt. Die Mischung wird mit flüssigem Stickstoff eingefroren und der Kolben wird evakuiert. Dann werden über die Vakuumapparatur 13.72 g **13** (72.6 mmol, 0.85 Äq.) aufkondensiert, der Kolben wird verschlossen und unter Rühren 48 h lang auf 70 °C erhitzt. Zweifache fraktionierende Kondensation ergibt 6.78 g **8** (54.5 mmol, 75%, weitere Ansätze: 74 – 78%).

Physikalische Daten:

^1H NMR (CDCl_3 , 22 °C): $\delta = 4.52$ (m, 1H, = CH-);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 20 °C): $\delta = 155.6$ (m, = CF_2), 72.3 (m, = CH-);

^{19}F NMR (CDCl_3 , 20 °C): $\delta = -86.77$ (m, 1F, = CF_2), -88.09 (m, 1F, = CF_2);

IR (Gas): $\nu = 3122, 1740, 1715, 1321, 1172, 1140, 949, 922, 826, 739, 548 \text{ cm}^{-1}$;

5.4.6. 1,1,2,4,4-Pentafluorbutadien (9)

Methode A (Negishi-Kupplung)[‡]:

3.0 g (46 mmol) aktiviertes Zinkpulver und 20 ml trockenes DMF werden in einen Kolben des in Abbildung 4 gezeigten Reaktors gefüllt und mit flüssigem Stickstoff eingekühlt. Nach dem Entgasen der Lösung durch wiederholtes Evakuieren und Auftauen werden 4.9 g **11** (30 mmol) dazu kondensiert. Die Mischung wird auf Raumtemperatur erwärmt und eine exotherme Reaktion findet statt, während derer sich die vorher klare Lösung tiefbraun färbt. Die Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und dann über die eingebaute Fritte in den zweiten Kolben filtriert, in dem bereits 300 mg Pd(PPh₃)₄ (0.26 mmol, 0.87 Mol-%) vorgelegt sind. Der erste Kolben wird durch Schließen des Ventils vom zweiten Kolben getrennt und in den zweiten Kolben werden unter Stickstoffkühlung 3.8 g **13** (20 mmol) auf die Lösung kondensiert. Der zweite Kolben wird dann in einem Ölbad unter Rühren 24 h lang auf 75 °C erhitzt. Nach fraktionierender Kondensation, Reaktion der –130 °C-Fraktion mit Zink und erneuter destillativer Trennung erhält man 0.89 g **9** (6 mmol, 30%).

Methode B (Stille-Kupplung):

Zu einer Mischung von 3.20 g (9.06 mmol) **23**, 5 mg Pd(OAc)₂ (0.022 mmol, 0.25 Mol-%) und 54 mg **27** (0.11 mmol, 1.26 Mol-%) in 3 ml DMF werden 1.288 g **11** (8.00 mmol) kondensiert. Die Mischung wird 39 h bei 60 °C gerührt und dann durch fraktionierende Kondensation aufgetrennt. Man erhält 1.12 g **9** (7.78 mmol, 97%) mit ca. 5 Mol-% **11**.

Physikalische Daten:

Siedepunkt: 19 °C (aus der Dampfdruckkurve) [51]

Schmelzpunkt: –110 °C (bei 0.1 MPa)

[‡] durchgeführt von R. Kickbusch [51]

^{19}F NMR (CDCl_3 , 20°C): $\delta = -179.3$ (m, 1F, =CF-), -118.8 (m, 1F, =CF₂), -101.9 (m, 1F, =CF₂), -79.5 (m, 1F, =CF₂), -78.4 (m, 1F, =CF₂);

^1H NMR (CDCl_3 , 20°C): $\delta = 4.9$ (m, -CH=);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 20°C): $\delta = 155.6$ (m, =CF₂), 152.5 (m, =CF₂), 121.8 (m, CF=CF₂), 70.2 (m, CH=CF₂);

IR (Gas): $\nu = 1790$ w, 1728 vs, 1389 m, 1323 s, 1300 m, 1246 m, 1184 m, 1146 m, 1084 m, 935 s, 845 w, 789 w cm^{-1} ;

5.5. Tetrafluorbutatrien

5.5.1. 1,4-Dibrom-1,1,4,4-tetrafluorbut-2-en und 3,4-Dibrom-1,1,4,4-tetrafluorbut-1-en (31)

31 wurde nach der Methode von Lentz und Patzschke dargestellt. [23] Die Eigenschaften stimmen gut mit den publizierten Werten überein.

5.5.2. Tetrafluorbutatrien (4)

4 wurde ebenfalls nach der Methode von Lentz und Patzschke dargestellt. [23] Die Ausbeuten schwanken zwischen 10% und 60%. In einigen Fällen wurde das Produkt durch fraktionierende Kondensation gereinigt (-140°C -Falle für nicht umgesetztes **31** und Zersetzungsprodukte, **4** kondensiert bei -196°C).

5.6. *Mangankomplexe der Butadiene*

5.6.1. Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^4 -hexafluorbutadien)- Mangan(I) (**35**)

In einen Photoreaktor mit wassergekühltem Pyrex-Lampenkolben, Zirkulationsrohr und Magnetrührstab werden 213 mg **32** (1.05 mmol) eingewogen. Der Reaktor wird verschlossen, für einige Minuten evakuiert und dann mit flüssigem Stickstoff eingekühlt. Über die Vakuumapparatur werden ca. 140 ml abs. Pentan in den Reaktor kondensiert, die genaue Menge richtet sich nach der erforderlichen Füllhöhe. Das Lösungsmittel wird durch Auftauen und Evakuieren nochmals entgast, dann wird der Reaktor wieder eingekühlt. Über die Vakuumapparatur werden 0.50 g **5** (3.08 mmol) einkondensiert. Der Reaktor wird verschlossen und auf Raumtemperatur erwärmt. Nach dem Anschließen der Wasserkühlung wird eine Quecksilber-Hochdrucklampe (Philips HPK-125) in den Lampenkolben eingesetzt und die Lösung wird unter Rühren 1 h lang bestrahlt. Während der Bestrahlung verfärbt sich die leicht gelbliche Lösung bräunlich und ein flockiger, brauner Niederschlag fällt aus. Die Lösung wird unter strengem Luftausschluss über eine G4-Fritte in einen Schlenkkolben überführt, dabei wird der Niederschlag abgetrennt. Es wird am Vakuum bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt, die bei Raumtemperatur wieder klare Lösung wird über Nacht bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt. Am nächsten Tag können 89 mg **35** (0.29 mmol, 27%) als bräunliche Plättchen isoliert werden. Die Kristalle zersetzen sich langsam an der Luft, Lösungen der Verbindung werden durch Luftsauerstoff zu **43** oxidiert. Ansätze mit höherer Konzentration führen zu geringeren Ausbeuten.

Physikalische Daten:

Schmelzpunkt: $88.3\text{ }^\circ\text{C}$ (zers.)

$^1\text{H NMR}$ ($[\text{D}_8]$ -Toluol, $21\text{ }^\circ\text{C}$) : $\delta = 3.98$ (m, 5H, C_5H_5);

Experimenteller Teil

^{19}F NMR ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 21 °C) : $\delta = -78.00$ (m, $^2J(\text{F-F}) = 168$ Hz, 2F, =CF₂), -99.25 (m, $^2J(\text{F-F}) = 168$ Hz, 2F, =CF-);

IR (KBr) : 3124 w, 2023 vs, 1501 m, 1440 w, 1420 w, 1392 s, 1367 w, 1351 s, 1150 m, 1120 m, 1111 s, 1072 m, 1062 m, 1019 s, 1003 w, 904 s, 868 w, 849 s, 776 m, 765 s, 729 w, 715 w, 621 m, 600 m, 562 w, 548 m, 528 m, 502 w, 468 w, 429 w cm^{-1} ;

IR (Pentan): $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ 2031 m cm^{-1} ;

Raman (Substanz, 200 mW) : 3130 m, 2946 br, 2018 s, 1419 w, 1365 w, 1117 s, 1064 m, 1020 w, 619 m, 604 w, 545 w, 502 w, 466 w, 393 vs, 385 s, 363 s, 340 m, 324 w, 303 m, 268 m, 221 s, 209 w, 192 w, 152 s, 131 s, 121 m cm^{-1} ;

MS (80 eV, 50 °C) : $m/z = 310$ (M^+ , 8%), 282 ($[\text{M}^+ - \text{CO}]$, 1%), 263 ($[\text{M}^+ - \text{CO} - \text{F}]$, 1%), 148 (29%), 120 ($[\text{CpMn}]^+$, 100%), 74 ($[\text{C}_3\text{F}_2]^+$, 29%), 55 ($[\text{Mn}]^+$, 50%);

5.6.2. Carbonyl-(η^5 -methylcyclopentadienyl)(η^4 -hexafluorbutadien)-mangan(I) (41)

41 wurde mit derselben Methode wie **35** aus 220 mg $[\text{MnCp}'(\text{CO})_3]$ (1.02 mmol) und 810 mg **5** (5 mmol) dargestellt. Die Verbindung wurde nur IR- und NMR-spektroskopisch untersucht und nicht isoliert, sondern sofort zu **44** weiter verarbeitet.

Spektroskopische Daten:

^1H NMR ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 21 °C) : $\delta = 3.92$ (br, 3H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$), 1.39 (br, 3H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$);

^{19}F NMR ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 21 °C) : $\delta = -80.51$ (d, $^2J(\text{F-F}) = 175$ Hz, 2F, =CF₂), -99.39 (d, $^2J(\text{F-F}) = 175$ Hz, 2F, =CF₂), -187.14 (s, 2F, =CF-);

IR (Pentan): $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ 2025 s cm^{-1} .

5.6.3. Carbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(η^4 -hexafluorbutadien)-mangan(I) (**40**)

Analog zur Synthese von **35** werden 280 mg **33** (1.03 mmol) mit 810 mg **5** (5.0 mmol) photochemisch umgesetzt. Die Lösung wird unter Argon über eine G4-Fritte filtriert und im Vakuum eingengt. Das Produkt kristallisiert als orange-rote, verwachsene Nadeln bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ über Nacht aus. Die Ausbeute beträgt 92 – 129 mg (22 – 26 %). Die Verbindung zersetzt sich langsam an der Luft, Lösungen werden von Luftsauerstoff zu **45** oxidiert.

Physikalische Daten:

Schmelzpunkt: $97.5\text{ }^\circ\text{C}$ (zers.);

^1H NMR ($[\text{D}_8]$ -Toluol, $21\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 1.397$ (15 H, s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$);

$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ NMR ($[\text{D}_8]$ -Toluol, $21\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 229.13$ (m, **CO**), 145.61 (s, **=CF₂**), 110.83 (s, **=CF-**), 100.53 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 9.05 (q, $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 128\text{ Hz}$, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$);

^{19}F NMR ($[\text{D}_8]$ -Toluol, $21\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = -91.50$ (2F, m, **=CF₂**), -99.17 (2F, m, **=CF₂**) -200.62 (2F, m, **=CF-**);

IR (Pentan) : $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ 2010 s cm^{-1} ;

IR (KBr) : 2998 w , 2975 w , 2928 w , 2861 vw , 1995 vs , 1953 m , 1909 m , 1508 m , 1478 w , 1464 w , 1429 w , 1390 s , 1379 vs , 1334 vs , 1130 s , 1096 vs , 1075 m , 1053 m , 1028 s , 1004 vs , 903 vs , 866 vw , 770 vs , 717 vw , 633 w , 616 m , 600 s , 548 m , 540 m , 531 vs , 498 m , 473 w , 443 vw , 430 vw cm^{-1} ;

Raman (Substanz, 150 mW) : 2998 w , 2974 w , 2928 m , 1993 vs , 1507 vw , 1449 vw , 1430 w , 1406 vw , 1390 vw , 1368 vw , 1332 vw , 1082 vw , 1027 vw , 1009 w , 913 vw ,

766 vw, 614 m, 592 m, 539 m, 499 vw, 473 vw, 443 w, 403 vs, 368 m, 332 w, 311 w, 275 w, 245 m, 207 m, 182 m, 166 s, 154 s, 130 vs cm^{-1} ;

MS (80 eV, 40 °C): $m/z = 380$ ($[\text{M}^+]$, 7%), 352 ($[\text{M}-\text{CO}]^+$, 1%), 333 ($[\text{M}-\text{CO}-\text{F}]^+$, 1%), 312 (1%), 274 (1%), 244 ($[\text{M}-\text{Cp}^*+\text{H}]^+$, 1%), 218 ($[\text{M}-\text{C}_4\text{F}_6]^+$, 22%), 190 ($[\text{M}-\text{C}_4\text{F}_6-\text{CO}]^+$, 58%), 176 (3%), 135 ($[\text{Cp}^*]^+$, 100%), 119 ($[\text{Cp}^*-\text{CH}_2]^+$, 29), 107 (12%), 105 (18%), 91 (15%), 28 ($[\text{CO}]^+$, 15%);

5.6.4. Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^4 -1,1-difluorbutadien)-mangan(I) (**36**)

220 mg **32** (1.08 mmol) werden wie für **35** beschrieben mit ca. 7 mmol (volumetrisch) **6** in abs. Pentan umgesetzt. Die Reaktionslösung wird nach der Bestrahlung eingedampft. Der braun-rote Rückstand wird mit Pentan extrahiert. Nach Abkühlen der erhaltenen Lösung auf -35 °C kristallisieren über Nacht 103 mg **36** (0.43 mmol, 40 %).

Physikalische Daten:

Schmelzpunkt: 82 °C (zers.);

^1H NMR ($[\text{D}_8]$ Toluol): $\delta = 4.45$ (ddd, $^3J(\text{H}-\text{H}) = \sim 7$ Hz, $^3J(\text{H}-\text{F}) = \sim 7$ Hz, $^3J(\text{H}-\text{F}) = \sim 3$ Hz, 1 H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 3.80 (s, 5 H, C_5H_5), 3.67 (ddd, $^3J(\text{H}-\text{H}) = \sim 7$ Hz, $^3J(\text{H}-\text{H}) = \sim 7$ Hz, $^3J(\text{H}-\text{H}) = \sim 10$ Hz, 1 H, $\text{CF}_2=\text{CH}$), 2.37 (d, $^3J(\text{H}-\text{H}) = \sim 7$ Hz 1 H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), -0.12 (d, $^3J(\text{H}-\text{H}) = \sim 10$ Hz, 1 H, $\text{CH}=\text{CH}_2$);

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR ($[\text{D}_8]$ Toluol): $\delta = 239.18$ (s, CO), 156.96 (t, $^1J(\text{C}-\text{F}) = 313$ Hz, CF_2), 82.11 (dd, $^3J(\text{C}-\text{F}) = 7.8$ Hz, $^3J(\text{C}-\text{F}) = 2.9$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 81.77 (s, C_5H_5), 44.45 (dd, $^2J(\text{C}-\text{F}) = 21.5$ Hz, $^2J(\text{C}-\text{F}) = 15.2$ Hz, $\text{CH}=\text{CF}_2$), 41.09 (s, $\text{CH}=\text{CH}_2$);

^{19}F NMR ($[\text{D}_8]$ Toluol): $\delta = -71.03$ (dd, $^2J(\text{F}-\text{F}) = 147$ Hz, $^3J(\text{F}-\text{H}) = 6.5$ Hz, 1 F, $=\text{CF}_2$), -104.07 (dd, $^2J(\text{F}-\text{F}) = 147$ Hz, $^3J(\text{F}-\text{H}) = 3.3$ Hz, 1 F, $=\text{CF}_2$);

IR (Pentan): $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1974 \text{ s cm}^{-1}$;

IR (KBr): $\nu = 3112 \text{ w}, 3056 \text{ w}, 3006 \text{ w}, 2962 \text{ w}, 2530 \text{ vw}, 1929 \text{ vs}, 1912 \text{ vs}, 1482 \text{ m}, 1449 \text{ s}, 1411 \text{ s}, 1384 \text{ m}, 1367 \text{ m}, 1125 \text{ s}, 1063 \text{ m}, 1017 \text{ s}, 1006 \text{ s}, 885 \text{ s}, 833 \text{ s}, 819 \text{ vs}, 668 \text{ m}, 643 \text{ s}, 597 \text{ s}, 569 \text{ s}, 554 \text{ s}, 531 \text{ s}, 423 \text{ m cm}^{-1}$;

Raman (Substanz, 150 mW): $\nu = 3120 \text{ m}, 3099 \text{ m}, 3055 \text{ m}, 3010 \text{ w}, 2944 \text{ w}, 1916 \text{ s}, 1484 \text{ w}, 1434 \text{ w}, 1418 \text{ w}, 1365 \text{ w}, 1237 \text{ w}, 1214 \text{ w}, 1117 \text{ s}, 1064 \text{ w}, 1022 \text{ w}, 954 \text{ w}, 884 \text{ w}, 840 \text{ w}, 818 \text{ w}, 787 \text{ w}, 667 \text{ w}, 643 \text{ w}, 605 \text{ w}, 595 \text{ w}, 568 \text{ w}, 554 \text{ w}, 534 \text{ w}, 494 \text{ m}, 435 \text{ w}, 386 \text{ s}, 374 \text{ s}, 358 \text{ s}, 317 \text{ vs}, 270 \text{ vs}, 231 \text{ m}, 205 \text{ s}, 172 \text{ m}, 130 \text{ s cm}^{-1}$;

MS (80 eV, 50 °C): $m/z = 238$ ($[\text{M}^+]$, 6%), 210 ($[\text{M}^+ - \text{CO}]$, 25%), 191 ($[\text{M} - \text{CO} - \text{F}]^+$, 2%), 139 (5%), 120 ($[\text{CpMn}]^+$, 100%), 74 ($[\text{Mn} + \text{F}]^+$, 18%), 55 ($[\text{Mn}^+]$, 57%).

5.6.5. Carbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(η^4 -1,1-difluorbutadien)-mangan(I) (**48**)

274 mg (1.0 mmol) **33** werden wie für **35** beschrieben mit ca. 5 mmol (volumetrisch) **6** in abs. Pentan umgesetzt. Die Reaktionslösung wird nach der Bestrahlung über eine G4-Fritte filtriert und im Hochvakuum eingengt. Nach Kristallisation über Nacht bei -35 °C erhält man 189 mg **48** (0.75 mmol, 75%) als orange-rote Plättchen.

Physikalische Daten:

Schmelzpunkt: 128 °C (zers.);

$^1\text{H NMR}$ ($[\text{D}_8]$ Toluol): $\delta = 3.7$ (br, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 3.1 (br, $\text{CF}_2=\text{CH}$), 2.1 (br, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 1.3 (br, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$) 0.1 (br, $\text{CH}=\text{CH}_2$);

Experimenteller Teil

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 21 °C): $\delta = 241.55$ (s, **CO**), 156.36 (t, $^1J(\text{C-F}) = 311$ Hz, **CF₂**), 92.71 (s, **C₅(CH₃)₅**), 87.07 (s, **CH=CH₂**), 51.19 (t, $^2J(\text{C-F}) = 18$ Hz, **CH=CF₂**), 42.87 (s, **CH₂**), 8.83 (s, **C₅(CH₃)₅**);

$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ NMR ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 22 °C): $\delta = 241.55$ (s, **CO**), 155.33 (s, **CF₂**), 92.70 (s, **C₅(CH₃)₅**), 87.08 (d, $^1J(\text{C-H}) = 173$ Hz, **CH=CH₂**), 51.18 (d, $^1J(\text{C-H}) = 165$ Hz, **CH=CF₂**), 42.87 (t, $^1J(\text{C-H}) = 180$ Hz, **CH=CH₂**), 8.83 (qr, $^1J(\text{C-H}) = 127$ Hz, **C₅(CH₃)₅**);

^{19}F NMR ($[\text{D}_8]$ -Toluol): $\delta = -86.22$ (d, $^2J(\text{F-F}) = 149$ Hz, 1 F, =**CF₂**), -98.27 (d, $^2J(\text{F-F}) = 149$ Hz, 1 F, =**CF₂**);

IR (Pentan): $\nu(\text{C=O}) = 1955$ s cm^{-1} ;

IR (KBr): $\nu = 3060$ vw, 3028 vw, 3003 vw, 2983, vw, 2961 w, 2910 w, 2859 vw, 1929 vs, 1889 m, 1880 m, 1495 w, 1480 w, 1441 m, 1409 m, 1387 m, 1382 m, 1368 w, 1261vw, 1233 m, 1211 m, 1113 m, 1072 w, 1030 w, 1018 m, 9997 m, 933 vw, 870 s, 821 s, 797 w, 6767 w, 646 m, 602 m, 574 m, 558 m, 544 m, 533 m, 496 w, 430 w, 419 w cm^{-1} ;

Raman (Substanz, 50 mW): ν 3045 w, 3029 w, 3004 w, 2962 w, 2912 m, 2868 w, 2751 w, 2728 w, 1934 m, 1920 w, 1882 w, 1494 w, 1479 w, 1465 w, 1446 w, 1433 m, 1408 w, 1385 w, 1367 w, 1232 w, 1113 w, 1026 w, 1011 m, 941 w, 868 vw, 819 w, 795 w, 694 w, 666 w, 634 w, 592 s, 574 m, 556 w, 543 m, 534 m, 495 m, 456 m, 434 m, 418 m, 377 s, 349 m, 307 s, 281 m, 247 m, 216 s, 204 vs, 177 vs, 147 m, 131 vs cm^{-1} ;

MS (80 eV, 30 °C): m/z (%) = 308 ($[\text{M}]^+$, 9%), 280 ($[\text{M-CO}]^+$, 38%), 266 (5%), 209 (3%), 190 ($[\text{MnCp}^*]^+$, 68%), 176 (7%), 135 ($[\text{Cp}^*]^+$, 100%), 119 (21%), 105 (11%), 91 (8%), 55 ($[\text{Mn}]^+$, 4%).

5.6.6. Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^4 -1,1,2-trifluorbutadien)-mangan(I) (37)

38 wurde analog zu **35** aus 6 mmol (volumetrisch) **7** und 260 mg **32** (1.27 mmol) dargestellt. Man erhält 144 mg **37** (0.56 mmol, 44%), kristallisiert aus der filtrierten und eingeeengten Reaktionslösung bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$. Die Verbindung wurde bereits von Mona Patzschke beschrieben, aber nicht vollständig charakterisiert. [101]

Physikalische Daten:

Schmelzpunkt: $131\text{ }^\circ\text{C}$ (zers.);

^1H NMR ($[\text{D}_8]$ -Toluol): $\delta = 4.95$ (br, 1 H, $\text{CH}_2=\text{CH}$), 3.89 (s, 5 H, C_5H_5), 2.13 (d $^2J(\text{H}-\text{H}) = 7$ Hz, 1 H, $=\text{CH}_2$), -0.39 (d, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$ Hz, 1 H, $=\text{CH}_2$);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): $\delta = 236.2$ (s, CO), 153.2 (t, $^1J(\text{C}-\text{F}) = 319\text{ Hz}$, $=\text{CF}_2$), 114.3 (d, $^1J(\text{C}-\text{F}) = 284$ Hz, $=\text{CF}-$), 83.5 (s, C_5H_5), 76.9 (d, $^1J(\text{C}-\text{F}) = 164$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 31.6 (s, $\text{CH}=\text{CH}_2$);

$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ NMR (CDCl_3): $\delta = 153.2$ (s, $=\text{CF}_2$), 114.3 (m, $\text{CF}=\text{CF}_2$), 84.4 (s, C_5H_5), 76.9 (m, $\text{CH}=\text{CH}_2$) 31.6 (t, $^1J(\text{C}-\text{H}) = 164$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}_2$);

^{19}F NMR ($[\text{D}_8]$ -Toluol): $\delta = -82.6$ (dd, $^3J(\text{F}-\text{F}) = 22$ Hz, $^2J(\text{F}-\text{F}) = 174$ Hz, 1 F, $=\text{CF}_2$), -104.7 (dd, $^3J(\text{F}-\text{F}) = 47$ Hz, $^2J(\text{F}-\text{F}) = 174$ Hz, 1 F, $=\text{CF}_2$), -180.4 (dd, $^3J(\text{F}-\text{F}) = 22$ Hz, $^3J(\text{F}-\text{F}) = 47$ Hz, 1 F, $=\text{CF}$);

IR (Pentan): $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1985\text{ s cm}^{-1}$;

IR (KBr): $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1970\text{ s cm}^{-1}$;

MS (80eV): $m/z = 256$ [M^+], 228 [M^+-CO], 148 [CpMnCO^+], 120 [CpMn^+], 108 [$\text{C}_4\text{H}_3\text{F}_3$] $^+$.

5.6.7. Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^4 -1,1,4,4-tetrafluorbutadien)-mangan(I) (38)

38 wurde von Mona Patzschke aus **8** und **32** dargestellt (Ausbeute 40 mg (0.15 mmol, 15%). [71]

Physikalische Daten:

Schmelzpunkt: 141°C (zers.);

^{19}F NMR (CDCl_3): $\delta = -64.3$ (d^a), 2J (F-F) = 140 Hz, $2F, =\text{CF}_2$), -101.4 (d^a), 2J (F-F) = 140 Hz, $2F, =\text{CF}_2$);

a): weitere Kopplungen sichtbar, aber nicht eindeutig zuzuordnen

IR (KBr): $\nu = 3114$ w, 3059 w, 2954 w, 1978 vs ($\text{C}\equiv\text{O}$), 1938 s, 1672 w, 1586 w, 1470 m, 1435 s, 1384 w, 1277 s, 1215 s, 1168 w, 1122 w, 1094 s, 1046 s, 930 w, 887 m, 873 m, 842 s, 795 s, 705 s, 667 w, 629 s, 594 m, 566 m, 541 s, 531 s, 497 m, 411 w cm^{-1} ;

Raman (Substanz, 150mW): $\nu = 3122$ w, 3103 w, 3057 w, 1981 w, 1971 m ($\text{C}\equiv\text{O}$), 1922 w, 1500 w, 1467 w, 1437 w, 1420 w, 1365 w, 1275 w, 1218 vw, 1151 w, 1117 s (Cp), 1065 w, 1045 w, 1004 vw, 934 vw, 884 w, 840 w, 791 w, 704 w, 678 w, 627 w, 603 w, 590 m, 560 w, 547 w, 532 w, 517 m, 481 m, 472 m, 416 vs, 373 s, 346 w, 331 vs, 290 m, 272 vs, 213 w, 193 m, 181 m, 138 vs cm^{-1} ;

MS (80eV): $m/z = 274$ [M^+], 246 [M^+-CO], 204 [$\text{CpMn}(\text{CO})_3^+$], 148 [$\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_2\text{F}_4$], 120 [CpMn^+], 55 [Mn^+].

5.6.8. Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^4 -1,1,2,4,4-pentafluorbutadien)mangan(I) (39)

200 mg **32** (0.99 mmol) werden analog zur Synthese von **35** mit 890 mg **9** (6.18 mmol) bestrahlt. Man erhält 87 mg **39** (0.30 mmol, 30%) nach Kristallisation aus der Reaktionslösung bei -84 °C.

Physikalische Daten:

Schmelzpunkt : 94.4 °C (zers.);

^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 4.81$ (br, 5 H; C_5H_5), 4.72 (br, 1 H, CH);

$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ NMR ($[\text{D}_8]$ -Toluol): $\delta = 228.3$ (s, CO), 152.0 (s, CF_2), 147.6 (s, CF_2), 113.1 (s, CF), 87.0 (d, 1J (C-H) = 180 Hz, C_5H_5), 45.6 (d, 1J (C-H) = 171 Hz, CH);

^{19}F NMR (CDCl_3): $\delta = -64.90$ (d, 2J (F-F) = 147 Hz, 1 F, $\text{CH}=\text{CF}_2$), -77.97 (dd, 2J (F-F) = 168 Hz, 3J (F-*cis*-F) = 19 Hz, 1 F, $\text{CF}=\text{CF}_2$), -98.15 (dd, 2J (F-F) = 147 Hz, 5J (F-F) = 11 Hz, 1 F, $\text{CH}=\text{CF}_2$), -103.34 (ddd, 2J (F-F) = 168 Hz, 3J (F-*trans*-F) = 48 Hz, 5J (F-H, TS) = 11 Hz, 1 F, $\text{CF}=\text{CF}_2$), -170.07 (dd, 3J (F-*trans*-F) = 48 Hz, 3J (F-*cis*-F) = 19 Hz, 1 F, $\text{CF}=\text{CF}_2$);

IR (Pentan): $\nu(\text{C}\equiv\text{O}) = 2019 \text{ cm}^{-1}$

IR (KBr): $\nu = 3120$ w, 3053 w, 2962 w, 1999 vs, 1653 br, 1488 m, 1437 w, 112 s, 1366 w, 1303 m, 1275 vw, 1262 w, 1186 m, 1110 s, 1093 s, 1061 m, 1034 s, 1020 m, 1005 w, 897 m, 884 m, 844 s, 803 w, 777 s, 701 w, 646 m, 602 m, 574 m, 551 m, 541 m, 519 m, 464 w, 420 vw, 409 vw cm^{-1} ;

Raman (Substanz, 150 mW): 3128 m, 3110 w, 3053 w, 1990 s, 1487 w, 1437 w, 1419 w, 1364 w, 1295 w, 1184 w, 1117 s (Cp), 1081 w, 1063 w, 1031 w, 1004 w, 851 w, 776 w, 701 w, 644 w, 601 m, 573 w, 542 w, 527 w, 499 m, 463 w, 407 vs, 379 s, 352 s, 331 m, 286 m, 269 s, 216 m, 194 m, 179 m, 153 m, 133 s cm^{-1} ;

MS (80 eV, °C): $m/z = 292$ ($[\text{M}^+]$, 7%), 264 ($[\text{M}^+-\text{CO}]$, 6%), 245 ($[\text{M}^+-\text{CO}-\text{F}]$, 1%), 148 (23%), 120 ($[\text{CpMn}^+]$, 100%), 74 ($[\text{Mn}+\text{F}]$, 19%), 55 ($[\text{Mn}^+]$, 33%).

5.7. Oxo-verbrückte zweikernige Mangankomplexe von Hexafluorbutadien

5.7.1. μ -Oxo-bis[(η^5 -cyclopentadienyl)(η^1 - η^1 -1,1,2,3,4,4-hexafluorbut-2-en-1,4-diyl)mangan(IV)] (43)

23.4 mg **35** (0.075 mmol) werden in einem NMR-Rohr in ca. 0,7 ml [D₈]-Toluol gelöst. Mittels ¹H- und ¹⁹F-NMR Spektroskopie wird die Reaktion verfolgt. Die Signale der Ausgangsverbindung werden schwächer, man beobachtet neue Signale des Produktes, die durch paramagnetische Effekte stark verbreitert und verschoben sind. Als Referenz für die Peakflächen dient das Lösungsmittelsignal. Nach einiger Zeit ist nur noch der Verbrauch der Ausgangsverbindung zu sehen, da das Produkt auskristallisiert (Das Produktsignal bleibt konstant, während die Ausgangssignale kleiner werden.). Alle zwei Tage wird das Rohr geöffnet, um frische Luft hineinzulassen. Nach einer Woche ist das Edukt nicht mehr nachweisbar. Die Lösung wird in einen Schlenkkolben überführt, die Kristalle werden in Dichlormethan gelöst und so ebenfalls in den Kolben überführt. Die Lösung wird im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen und auf eine 25-cm-Kieselgelplatte aufgetragen. Dann wird mit Dichlormethan chromatographiert. Die durch die dunkelrote Färbung leicht erkennbare Produktzone wird von der Glasplatte abgehoben und mit Dichlormethan extrahiert. Die Lösung wird im Argonstrom eingedampft. Man erhält 15.9 mg **43** (0.027 mmol, 73 %) nach Umkristallisieren aus Hexan/ Dichlormethan 1:1. Das Produkt kann auch durch mehrmaliges Umkristallisieren gereinigt werden.

Physikalische Daten:

Schmelzpunkt: 129 °C (zers.);

¹H NMR ([D₈]-Toluol, 20 °C): δ = 10.24 (s, 5H, C₅H₅);

¹⁹F NMR ([D₈]-Toluol, 20 °C) : δ = -66.20 (br, 4F, =CF₂), -95.01 (br, 4F, =CF₂), -140.84 (br, 4F, -CF=);

^{13}C $\{^{19}\text{F}\}$ NMR ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 22 °C): δ = 85.3 (s, CF_2), 125.7 (m, C_5H_5), 172.4 (s, CF);

IR (KBr) : 3941 w, 3136 m, 3144 m, 2286 vw, 2273 vw, 2179 vw, 2133 vw, 1863 w, 1786 w, 1745 s, 1714 w, 1682 w, 1436 m, 1424 m, 1384 w, 1351 m, 1327 m, 1320 m, 1300 vs, 1285 vs, 1267 m, 1158 w, 1113 s, 1066 m, 1008 vs, 973 vs, 941 s, 932 s, 896 vs, 861 m, 856 m, 851 m, 837 s, 820 vs, 683 w, 609 w, 594 w, 585 w, 574 w, 436 w, 426 w cm^{-1} ;

Raman (Substanz, 100 mW): 3135 w, 3122 w, 1862 w, 1743 w, 1435 w, 1423 w, 1351 w, 1286 w, 1183 w, 1117 m, 1106 w, 1067 w, 1031 w, 1002 w, 968 w, 935 w, 896 w, 860 w, 850 w, 836 w, 829 w, 801 w, 683 w, 609 w, 591 w, 574 w, 467 w, 425 w, 398 w, 355 m, 326 w, 287 m, 265 m, 255 m, 226 m, 209 vs, 179 w, 120 w, 107 m cm^{-1} ;

5.7.2. μ -Oxo-bis[(η^5 -methylcyclopentadienyl)(η^1 - η^1 -1,1,2,3,4,4-hexafluorbut-2-en-1,4-diyl)mangan(IV)] (44)

Die Reaktionslösung von **41** wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand wird in 50 ml Toluol aufgenommen. Die Lösung wird 24 h an der Luft gerührt, das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Dichlormethan extrahiert. Der Extrakt wird über einen 5 μm -Spritzenfilter filtriert, eingeeengt und langsam auf -35 °C abgekühlt. Über Nacht kristallisieren 36 mg **44** (0.06 mmol, 6%) als dunkelrote Prismen.

Physikalische Daten:

Zersetzungsbereich: ca. 130-140 °C;

^1H NMR ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 21 °C): δ = 11.04 (4H, br, $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$), 3.11 (3H, br, $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$);

^{19}F NMR ($[\text{D}_8]$ -Toluol, 21 °C): δ = -66.33 (br, 2F, $=\text{CF}_2$), -100.60 (br, 2F, $=\text{CF}_2$) -140.13 (br, 2F, $=\text{CF}-$);

IR (KBr) : 3944 w, 3120 m, 2976 vw, 2287 vw, 2255 vw, 2173 vw, 1810 vw, 1741 s, 1710 vw, 1662 vw, 1479 s, 1458 w, 1422 w, 1390 w, 1369 w, 1336 m, 1295 vs, 1282 vs, 1242 w, 1111 vs, 1067 w, 1050 w, 1007 s, 977 vs, 939 vs, 916 vs, 894 vs, 888 vs, 839 m, 825 vs, 632 vw, 607 w, 603 w, 594 w, 584 w, 577 vw, 440 w, 426 w cm^{-1} ;

Raman (Substanz, 70 mW): 3123 w, 3111 w, 2941 w, 1849 w, 1742 w, 1479 w, 1422 w, 1386 w, 1338 w, 1284 w, 1263 vw, 1244 m, 1100 w, 1071 w, 1046 m, 1021 m, 1005 w, 968 w, 924 w, 901 w, 889 w, 835 m, 801 m, 686 w, 630 m, 603 s, 576 m, 465 m, 424 w, 398 w, 363 s, 347 m, 325 m, 264 s, 255 m, 227 vs, 199 s, 178 s, 117 m, 104 s cm^{-1} ;

MS (70 eV, 100 °C): m/z = 608 ($[\text{M}]^+$, 1%), 446 ($[\text{M}^+-\text{C}_4\text{F}_6]$, 1%), 367 ($[\text{M}^+-\text{C}_4\text{F}_6-\text{C}_6\text{H}_7]$, 1%), 325 (2%), 287 (30%), 274 ($[\text{MnCp}'(\text{C}_4\text{F}_4)\text{O}]^+$, 6%), 246 (80%), 224 (12%), 213 (100%), 181 (13%), 162 ($[\text{C}_4\text{F}_6]^+$, 4%), 153 ($[\text{MnCp}'\text{F}]^+$, 56%), 146 (23%), 145 (15%), 143 ($[\text{C}_4\text{F}_5]^+$, 2%), 134 (37%), 133 (39%), 127 (11%), 124 ($[\text{C}_4\text{F}_4]^+$, 27%), 93 ($[\text{MnF}_2]^+$, 16%), 79 ($[\text{C}_6\text{H}_7]^+$, 50%), 78 ($[\text{C}_6\text{H}_6]^+$, 57%), 77 ($[\text{C}_6\text{H}_5]^+$, 61%), 74 ($[\text{C}_3\text{F}_2]^+$, 19%), 62 ($[\text{C}_2\text{F}_2]^+$, 2%), 55 (Mn^+ , 19%), 51 ($[\text{C}_4\text{H}_3]^+$, 16%), 50 ($[\text{CF}_2]^+$, 8%);

5.7.3. μ -Oxo-bis $[(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^1\text{-}\eta^1\text{-1,1,2,3,4,4\text{-hexafluorbut-2-en-1,4-diyl)mangan(IV)]$ (**45**)

Analog zur Synthese von **43** werden 23 mg **40** (0.06 mmol) in Toluol mit Luftsauerstoff oxidiert. Nach Umkristallisation aus Dichlormethan erhält man 6 mg **45** (0.008 mmol, 28%) als dunkelrote, hexagonal-prismatische Kristalle.

Physikalische Daten:

Schmelzpunkt: 134 – 135 °C (zers.);

^1H NMR ($[\text{D}_2]$ -Dichlormethan): δ = 1.26 (br, $-\text{CH}_3$);

^{19}F NMR ($[\text{D}_2]$ -Dichlormethan): $\delta = -69.68$ (br, 2F, $=\text{CF}_2$), -134.66 (br, 2F, $=\text{CF}-$), -139.07 (br, 2F, $=\text{CF}_2$);

IR (KBr): 3005 w, 2972 w, 2927 w, 2880 vw, 1779 vw, 1746 m, 1715 vw, 1631 br, 1491 w, 1479 m, 1457 w, 1427 m, 1385 m, 1362 vw, 1323 m, 1299 vs, 1280 vs, 1159 vw, 1136 w, 1107 s, 1071 w, 1030w, 1021 w, 970 vs, 957 s, 889 vs, 857 w, 825 s, 809 m, 802 m, 682 vw, 616 w, 586 w, 569 w, 541 w, 454 w, 429 w cm^{-1} ;

Raman (Substanz, 40 mW): 3008 vw, 2975 vw, 2928 m, 1848 vw, 1773 vw, 1708 w, 1690 w, 1634 w, 1486 w, 1455 w, 1426 m, 1384 m, 1362 m, 1278 m, 1155 w, 1104 m, 1072 vw, 1029 s, 989 w, 972 w, 955 w, 891 m, 820 w, 798 m, 612 m, 594 s, 566 m, 541 s, 426 m, 388 m, 378 m, 360 s, 336 w, 323 w, 310 vw, 293 w, 280 m, 267 w, 240 w, 218 m, 163 vs, 118 w, 109 m cm^{-1} ;

MS : $m/z = 720$ ($[\text{M}]^+$, 0.3 %), 390 (1%), 352 ($[\text{MnCp}^*(\text{C}_4\text{F}_6)]^+$, 0.4%), 270 (10%), 209 ($[\text{MnCp}^*\text{F}]^+$, 2%), 162 ($[\text{C}_4\text{F}_6]^+$, 7%), 144 (31%), 136 (62%), 135 ($[\text{Cp}^*]^+$, 65%), 134 ($[\text{Cp}^*-\text{H}]^+$, 74%), 124 ($[\text{C}_4\text{F}_4]^+$, 7%), 121 (33%), 120 ($[\text{Cp}^*-\text{CH}_3]^+$, 19%), 119 ($[\text{Cp}^*-\text{CH}_4]^+$, 100%), 117 (11%), 115 (12%), 105 (34%), 93 (43%), 91 (25%), 77 (12%), 75 (37%), 41 (12%);

5.7.4. Synthese von ^{18}O -markiertem μ -Oxo-bis $[(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^1\text{-}\eta^1\text{-1,1,2,3,4,4\text{-hexafluorbut-2-en-1,4-diyl})\text{mangan(IV)}]$ (45)

In ein NMR-Rohr mit Young-Hahn werden 29 mg **40** eingewogen. Das Rohr wird an eine Edelstahl-Vakuumanlage angeschlossen und unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff evakuiert. Dann werden 0.7 ml $[\text{D}_8]$ -Toluol einkondensiert. Das Rohr wird wiederholt eingekühlt, evakuiert und wieder aufgewärmt, um letzte Spuren von Luft zu entfernen. Dann wird ein aus einem Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff so lange der überstehende gasförmige Stickstoff mit einer Membranpumpe abgepumpt (Druck am Ende ca. 80 mbar), bis die Temperatur auf -203 °C abgesunken ist. Das NMR-Rohr wird nun mit diesem „unterkühlten“ Stickstoff gekühlt. Die Vakuumanlage wird mit ca. 65 mbar $^{18}\text{O}_2$ gefüllt, dann wird der Hahn am Rohr geöffnet. Der Druck

sinkt dabei um etwa 25 mbar. Bei einem Gesamtvolumen der Vakuumapparatur (inkl. Rohr) von 34.9 ml (Restdruck 40 mbar) und einem Volumen des Rohrs (über der Füllhöhe) von ca. 2.6 ml wird nach dem Auftauen im Rohr ein Druck von ca. 300 mbar herrschen (hauptsächlich $^{18}\text{O}_2$). Das Rohr wird auf Raumtemperatur gebracht und die Lösung färbt sich binnen Minuten rot. Nach 14 und 46 Tagen werden jeweils erneut 300 mbar $^{18}\text{O}_2$ aufkondensiert. Nach einer Reaktionszeit von insgesamt 49 Tagen ist im NMR-Spektrum kein **40** mehr zu sehen. Das Rohr wird an eine Vakuumapparatur angeschlossen und auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Die bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ flüchtigen Bestandteile werden durch Öffnen des Hahns in die Vakuumapparatur expandiert, dann wird von diesem Gas ein Massenspektrum aufgenommen. Die Lösung wird eingedampft und wie oben beschrieben aufgearbeitet. Die isolierte kristalline Verbindung wird Massen- und IR-spektroskopisch untersucht.

Physikalische Daten:

45, ^{18}O -markiert

IR (KBr) : Im IR-Spektrum lässt sich, auch aufgrund der Vielzahl an Banden im Bereich um 1000 cm^{-1} , kein Unterschied der Bandenlagen feststellen, der eine Isotopenmarkierung zweifelsfrei belegen könnte. Der Isotopenshift beim Austausch von ^{16}O durch ^{18}O in einem verbrückenden Oxoliganden müsste in der Größenordnung von wenigen Wellenzahlen liegen.

MS (70 eV, $110\text{ }^\circ\text{C}$) : $m/z = 722$ ($[\text{M}^{\text{b}}]^+$, 2.1%) 720 ($[\text{M}^{\text{a}}]^+$, 0.7 %);

a) ^{16}O -verbrückter Komplex b) ^{18}O -verbrückter Komplex

Gasphase über der Reaktionslösung:

MS (EI): $m/z = 162$ ($[\text{C}_4\text{F}_6]^+$), 143 ($[\text{C}_4\text{F}_5]^+$), 124 ($[\text{C}_4\text{F}_4]^+$), 112 ($[\text{C}_3\text{F}_4]^+$), 93 ($[\text{C}_3\text{F}_3]^+$), 74 ($[\text{C}_3\text{F}_2]^+$), 48 ($[\text{C}^{12}\text{O}_2^+]$), 46 ($[\text{C}^{12}\text{O}^{18}\text{O}]^+$), 44 ($[\text{C}^{12}\text{O}_2^+]$), 32 ($[\text{O}_2^+]$), 30 ($[\text{C}^{12}\text{O}^+]$), 28 ($[\text{C}^{16}\text{O}]^+$, $[\text{N}_2^+]$).

5.8. Koordinationsverbindungen von Tetrafluorbutatrien

5.8.1. Carbonyl-bis(triphenylphosphin)-(tetrafluorbutatrien)-chloro-iridium(I) 49

Methode A:

83 mg Vaskas Komplex (**46**, 0.107 mmol) werden in einem ausgeheizten Schlenkkolben mit Magnetrührstab eingewogen. Unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff werden über die Vakuumapparatur 8 ml abs. Toluol und ca. 0.5 mmol (volumetrisch) Tetrafluorbutatrien aufkondensiert. Beim Aufwärmen auf Raumtemperatur löst sich der gelbe Komplex vollständig und nach ca. 10 min ist die zunächst gelbe Lösung klar und fast farblos. Es wird weitere drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die nun etwas dunklere Lösung enthält einen farblosen Niederschlag. Sie wird im Hochvakuum eingedampft, der Rückstand wird zusammen mit dem Niederschlag in Dichlormethan aufgenommen, über einen 5- μ m-Spritzenfilter filtriert und nach Zugabe der etwa dreifachen Menge *n*-Hexan langsam auf $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Die Verbindung kristallisiert innerhalb von sieben Tagen als feine Nadeln und Plättchen der Zusammensetzung $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{C}_4\text{F}_4)(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, die beim Trocknen das eingelagerte Lösemittel verlieren. Ausbeute 70 mg (0.077 mmol, 72 %).

Methode B (zufällige Synthese):

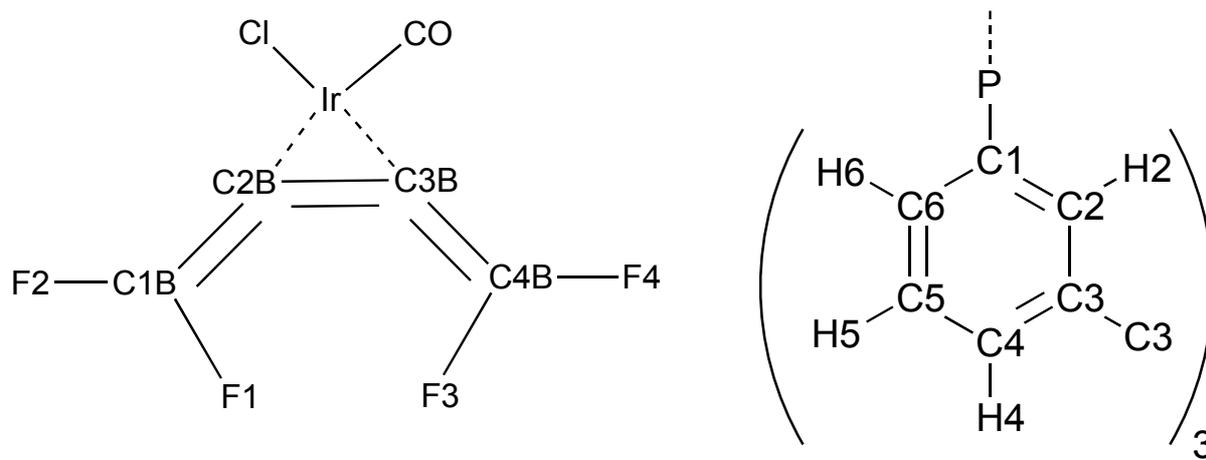
In einem 50-ml Schlenkkolben wurden 50 mg Tetrakis(η^2 -*cis*-cycloocten)- μ -dichloro-diiridium(I) (0.05 mmol) in 10 ml abs. Toluol gelöst und mit 27 mg Triphenylphosphin (0.1 mmol) versetzt. Die Lösung wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, dann wurde der Kolben mit flüssigem Stickstoff gekühlt und evakuiert. Über die Vakuumapparatur wurden 230 mg **4** (1.85 mmol, 37 Äq.) aufkondensiert. Die vorher gelbliche Lösung wurde beim Erwärmen auf Raumtemperatur orange. Es wurde weitere 18 Stunden gerührt, das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand auf Kieselgelplatten mit Dichlormethan/ Hexan (1:1) chromatographiert. Die dritte Zone wurde isoliert und die Substanz wird mit Dichlormethan vom Kieselgel eluiert. Die Fraktion wurde im Vakuum eingedampft und in CDCl_3 aufgenommen. Nach Verdampfen eines Teils des Lösemittels und Zugabe einer etwa gleichen Menge *n*-Pentan wurde bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ kristallisiert. Das Produkt fiel in farblosen

Experimenteller Teil

Plättchen und Prismen an, die nach dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalysen aus derselben Verbindung (**49** · 3 CDCl₃) bestanden. Ausbeute ca. 3 mg (0.0024 mmol, ca. 5%).

Elementaranalyse: (IrP₂F₄OC₄₁H₃₀) C 54.95 (ber. 54.46); H 3.01 (ber. 3.34) %.
(dargestellt nach Methode A, 16 h im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet)

Physikalische Daten (Zuordnung der NMR-Signale nach Schema 32):



Schema 32: Zuordnung der NMR-Signale von **49**, links: äquatoriale Ebene, rechts: Triphenylphosphinliganden

Schmelzpunkt: 239-241 °C (zers., getrocknetes Produkt);

¹H NMR ([D₂]-Dichlormethan, 21 °C): δ = 7.67-7.62 (m, 12 H, H3/H5), 7.49-7.39 (m, 18H, H2/H4/H6);

¹³C{¹H} NMR^b) ([D₂]-Dichlormethan, 20 °C): δ = 134.69 (t, ²J(C-P) = 5.7 Hz, C2/C6), 131.83 (s, C4), 129.09 (t, ¹J(C-P) = 29.4 Hz, C1), 128.43 (t, ⁴J(C-P) = 5.4 Hz, C3/C5);

¹³C{¹⁹F} NMR ([D₂]-Dichlormethan, 20 °C): δ = 175.84 (t, ²J(C-P) = 9 Hz, CO), 148.03 (s, C1B/C4B), 134.35 (d^a, ²J(C-H) = 162 Hz, C3/C5), 130.95 (d^a, ²J(C-H) = 161 Hz, C4), 128.77 (tt^a, ¹J(C-P) = 29.5 Hz, ³J(C-H) = 7.6 Hz, C1), 127.98 (dt^a, ²J(C-H) = 162 Hz, ²J(C-P) = 7 Hz, C2/C6), 66.66 (t, ²J(C-P) = 3.6 Hz, C2B/C3B), 59.06 (t, ²J(C-P) = 7.6 Hz, C3B/C2B);

^{19}F NMR ($[\text{D}_2]$ -Dichlormethan, 20 °C): $\delta = -68.03$ (d^a), $^2J(\text{F2-F1}) = 65.2$ Hz, 1F, F2/F4), -81.48 (d^a), $^2J(\text{F4-F3}) = 74.1$ Hz, 1F, F4/F2), -91.21 (ddtd, $^2J(\text{F1-F2}) = 65.2$ Hz, $^5J(\text{F1-F3, TS}) = 32.1$ Hz, $^4J(\text{F-P}) = 4.0$ Hz, $^5J(\text{F1-F4}) = 3.5$ Hz, 1F, F1/F3), -96.90 (dddt, $^2J(\text{F3-F4}) = 74.1$ Hz, $^5J(\text{F3-F1, TS}) = 32.1$ Hz, $^5J(\text{F3-F2}) = 7.0$ Hz, $^4J(\text{F-P}) = 2.1$ Hz, 1F, F3/F1);

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR ($[\text{D}_2]$ -Dichlormethan, 21 °C): $\delta = 0.49$ (m, PPh_3);

a): weitere Kopplungen sichtbar, aber nicht eindeutig zuzuordnen

b): nicht aufgeführte Signale aufgrund geringer Intensität nicht beobachtet

IR (CHCl_3) : $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ 2018 s cm^{-1} ;

IR (CH_2Cl_2) : $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ 2015 s cm^{-1} ;

IR (KBr) : 3057 w, 2012 vs, 1960 w, 1870 vw, 1820 s, 1700 vs, 1588 vw, 1573 w, 1482 m, 1435 s, 1383 w, 1332 vw, 1315 w, 1289 vw, 1265 vw, 1237 m, 1204 m, 1189 m, 1159 w, 1096 s, 1074 w, 1028 w, 999 w, 974 m, 849 vw, 815 m, 743 m, 723 w, 710 m, 694 s, 618 vw, 605 vw, 581 w, 559 vw, 536 w, 520 vs, 506 m, 456 vw, 424 vw cm^{-1} ;

Raman (Substanz, 90 mW) : 3172 w, 3146 w, 3060 vs, 3006 w, 2957 w, 2006 s, 1821 m, 1586 m, 1573 w, 1482 vw, 1436 w, 1188 w, 1159 w, 1097 m, 1074 w, 1028 m, 1000 vs, 722 vw, 710 w, 688 w, 616 m, 604 w, 558 w, 537 m, 517 w, 472 w, 455 vw, 435 vw, 424 vw, 382 vw, 304 w, 276 s, 258 m, 230 m, 203 m, 161 s cm^{-1} ;

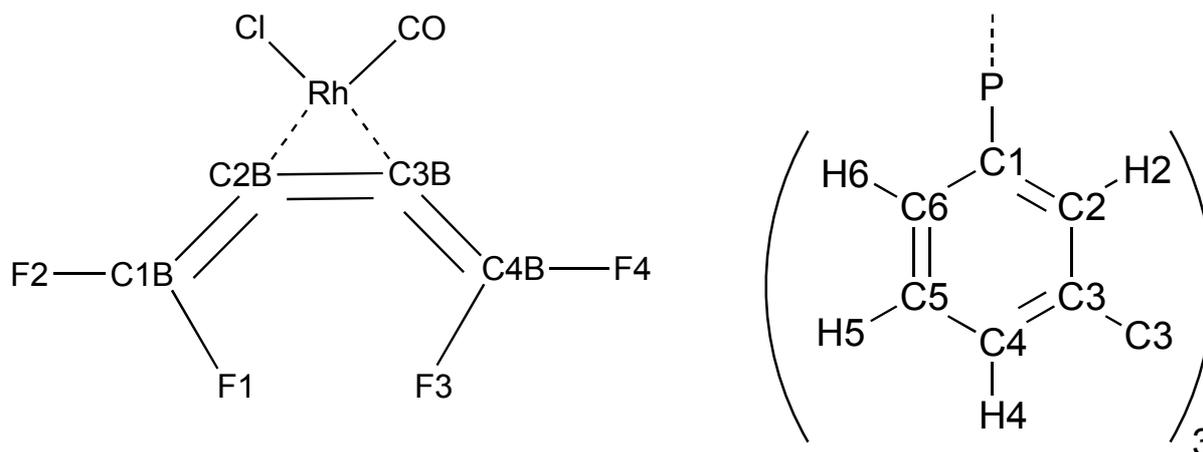
MS (EI, 100 °C) : $m/z = 904$ (0.1%, $[\text{M}]^+$), 876 (10%, $[\text{M} - \text{CO}]^+$), 780 (2%, $[\text{M} - \text{C}_4\text{F}_4]^+$), 752 (4%, $[\text{M} - \text{CO} - \text{C}_4\text{F}_4]^+$), 716 (2%, $[\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2]^+$), 637 (3%), 387 (6%), 365 (4%), 336 (2%), 262 (100%, $[\text{PPh}_3]^+$), 183 (33%, $[\text{PPh}_2]^+$), 108 (13%, $[\text{PPh}]^+$);

5.8.2. Carbonyl-bis(triphenylphosphin)(tetrafluorbutatrien)chloro- rhodium(I) **50**

Analog zur Synthese von **49**, Methode A werden 60 mg **47** (0.085 mmol) mit 0.26 mmol **4** (volumetrisch) umgesetzt. Man erhält **50** · CH₂Cl₂ als gelbe Nadeln durch Umkristallisieren aus Dichlormethan/ Hexan 1:2. Nach dem Trocknen im Hochvakuum verbleiben 25 mg (0.032 mmol, 38%).

Elementaranalyse: (RhP₂F₄OC₄₁H₃₀) C 59.41 (ber. 60.42); H 3.48 (ber. 3.71) %
(3 h am Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet).

Physikalische Daten (Zuordnung der NMR-Signale nach Schema 33):



Schema 33: Zuordnung der NMR-Signale von **50**, links: äquatoriale Ebene, rechts: Triphenylphosphinliganden

Schmelzpunkt: 218-220 °C (zers., getrocknetes Produkt);

¹H NMR ([D₂]-Dichlormethan, 21 °C): δ = 7.67-7.62 (m, 12 H, **H3/H5**), 7.49-7.39 (m, 18H, **H2/H4/H6**);

¹³C{¹H} NMR ^{b)} ([D₂]-Dichlormethan, 24 °C): δ = 134.68 (t, ²J(C-P) = 5.9 Hz, **C2/C6**), 131.27 (s, **C4**), 130.46 (t, ¹J(C-P) = 26.1 Hz, **C1**), 128.44 (t, ⁴J(C-P) = 5.1 Hz, **C3/C5**);

$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ NMR ($[\text{D}_2]$ -Dichlormethan, 24 °C): $\delta = 190.87$ (s, **CO**), 150.13 (s, **C1B/C4B**), 149.98 (s, **C4B/C1B**), 134.77 (m, $^1J(\text{C-H}) = 163$ Hz, **C3/C5**), 131.37 (dt, $^1J(\text{C-H}) = 162$ Hz, $^2J(\text{C-H}) = 7$ Hz, **C4**), 130.43 (m, **C1**), 128.49 (m, **C2/C6**), 86.26 (m, **C2B/C3B**), 72.45 (m, **C3B/C2B**);

^{19}F NMR ($[\text{D}_2]$ -Dichlormethan, 20 °C): $\delta = -66.14$ (d^a), $^2J(\text{F1-F2}) = 65.5$ Hz, 1F, **F2/F4**), -79.87 (dd^a), $^2J(\text{F4-F3}) = 76.2$ Hz, $^3J(\text{F-Rh}) = 8.5$ Hz, 1F, **F4/F2**), -90.61 (dd^a), $^2J(\text{F1-F2}) = 65.5$ Hz, $^5J(\text{F1-F3, TS}) = 34.3$ Hz, 1F, **F1/F3**), -95.93 (dd^a), $^2J(\text{F3-F4}) = 76.2$ Hz, $^5J(\text{F3-F1, TS}) = 34.3$ Hz, 1F, **F3/F1**);

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR ($[\text{D}_2]$ -Dichlormethan, 26 °C): $\delta = -30.91$ (d^a), $^1J(\text{P-Rh}) = 86.5$ Hz; **PPh₃**);

a): weitere Kopplungen sichtbar, aber nicht eindeutig zuzuordnen

b): nicht aufgeführte Signale aufgrund geringer Intensität nicht beobachtet

IR (CH_2Cl_2) : $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ 2044 s cm^{-1} ;

IR (KBr) : 3143 vw, 3089 vw, 3058 w, 3024 vw, 3005 vw, 2989 vw, 2960 vw, 2045 vs, 2006 m, 2000 m, 1984 m, 1909 vw, 1887 vw, 1778 vw, 1854 m, 1843 s, 1745 vw, 1703 vs, 1587 w, 1574 w, 1541 vw, 1483 m, 1436 s, 1398 vw, 1385 vw, 1332 w, 1314 w, 1289 vw, 1261 m, 1248 s, 1208 s, 1191 m, 1178 m, 1157 m, 1093 s, 1090 s, 1071 m, 1028 m, 999 w, 960 s, 168 vw, 852 vw, 790 m, 755 m, 746 m, 739 m, 619 w, 604 w, 569 m, 519 vs, 506 s, 475 m, 451 w, 439 w, 429 w, 419 w cm^{-1} ;

Raman (Substanz, 70 mW) : 3173 vw, 3143 vw, 3089 w, 3061 m, 3005 vw, 2990 vw, 2959 vw, 2906 vw, 2047 w, 2005 vw, 1842 vw, 1586 m, 1573 w, 1437 w, 1190 m, 1072 vw, 1029 m, 1001 vs, 751 vw, 707 w, 686 w, 617 w, 604 w, 533 m, 527 m, 518 w, 510 w, 473 vw, 449 m, 441 m, 428 w, 416 w, 406 w, 384 vw, 324 w, 283 w, 263 s, 224 m, 194 m, 173 m, 153 vs cm^{-1} ;

MS (EI, 170 °C) : $m/z = 786$ ($[\text{M-CO}]^+$, 0.2%), 663 ($[\text{M-CO-C}_4\text{F}_4]^+$, 1%), 626 ($[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{-H}]^+$, 0.1%), 400 ($[\text{Rh}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]^+$, 0.1%), 364 ($[\text{Rh}(\text{PPh}_3)]^+$, 0.1%), 262 ($[\text{PPh}_3]^+$, 100%), 183 ($[\text{PPh}_2\text{-2H}]^+$, 37%), 108 ($[\text{PPh}]^+$, 7%).

5.8.3. Umsetzung von **4** mit Enneacarbonyldieisen

In einem 8-mm-Glasrohr wurden 24 mg (0.065 mmol) Enneacarbonyldieisen vorgelegt. 1 ml abs. CH_2Cl_2 und ca. 5 mmol (volumetrisch) **4** wurden nacheinander aufkondensiert. Die Mischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach einer Stunde war kein festes Enneacarbonyldieisen mehr zu sehen. Nach drei Tagen wurden neben einem mikrokristallinen grauen Feststoff zwei farblose Kristalle in der Lösung gefunden, von denen einer mittels Röntgenstrukturanalyse, der andere spektroskopisch untersucht wurde. Die Ausbeute liegt bei ca. 2 mg der Verbindung **51**. Das Produkt löst sich mit gelber Farbe in Diethylether und THF. Die Lösung verfärbt sich bei Luftzutritt binnen weniger Minuten grün. Die massenspektroskopische Untersuchung einer Probe, die zwei Wochen an der Luft gelegen hatte, zeigte keine Hinweise auf **51**. Erneute Versuche unter den gleichen Bedingungen brachten keine Kristalle und keine NMR-Signale von **51** hervor.

Spektroskopische Daten:

Kristallines Produkt (**51**):

^{19}F NMR ($[\text{D}_8]$ -Tetrahydrofuran, 20 °C): $\delta = -52$ (1F, = CF_2), -74 (1F, = CF_2), -109 (1F, - CF_2 -), -110 (1F, - CF_2 -);

IR (Diethylether): 2139 s, 2090 s, 2072 s cm^{-1} ;

Oxidiertes Produkt (grün):

^{19}F NMR ($[\text{D}_8]$ -Tetrahydrofuran, 20 °C): $\delta = -50$ (1F, = CF_2), -83 (1F, = CF_2), -113 (1F, - CF_2 -), -114 (1F, - CF_2 -);

IR (Diethylether): 2125 s, 2078 s, 2061 s cm^{-1} .